### UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

# SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO, CHUMBO E COBRE EM SOLOS CONTAMINADOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fábio Joel Kochem Mallmann

Santa Maria, RS, Brasil 2009

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

# SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO, CHUMBO E COBRE EM SOLOS CONTAMINADOS

por

# Fábio Joel Kochem Mallmann

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Processos Químicos e Ciclagem de Elementos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência do Solo**.

#### **Orientador: Prof. Danilo Rheinheimer dos Santos**

Santa Maria, RS, Brasil

2009

Mallmann, Fábio Joel Kochem, 1983-

Simulação do transporte vertical de zinco, chumbo e cobre em solos contaminados. / por Fábio Joel Kochem Mallmann ; orientador Danilo Rheinheimer dos Santos. - Santa Maria, 2009.

148 f. ; il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, RS, 2009.

 Ciência do solo 2. Elementos traços metálicos 3. Hydrus-2D 4. Poluição do lençol freático 5. Deposição atmosférica 6. Dejeto líquido de suínos I. Santos, Danilo Rheinheimer dos, orient. II. Título

CDU: 631.4

Ficha catalográfica elaborada por Luiz Marchiotti Fernandes – CRB 10/1160 Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Rurais/UFSM

#### ©2009

M254s

Endereço: Universidade Federal de Santa Maria / Centro de Ciências Rurais / Departamento de Solos / Av. Roraima, nº 1000, Cidade Universitária, Bairro Camobi, Santa Maria, RS, 97105-900.

Fone: (55) 3220-8108; End. Eletr. fabiojkmallmann@yahoo.com.br

Todos os direitos autorais reservados a Fábio Joel Kochem Mallmann. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

#### Universidade Federal de Santa Maria Centro de Ciências Rurais Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

### SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO, CHUMBO E COBRE EM SOLOS CONTAMINADOS

elaborada por Fábio Joel Kochem Mallmann

como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo

## COMISÃO EXAMINADORA:

Danilo Rheinheimer dos Santos, Dr. (Presidente/Orientador)

Adroaldo Dias Robaina, Dr. (UFSM)

Rodrigo Josemar Seminoti Jacques, Dr. (UNIPAMPA)

Santa Maria, 27 de fevereiro de 2009.

Aos meus pais, Jacinta e João, que através de seu apoio afetivo, moral e financeiro sempre me incentivaram a continuar estudando.

Aos meus irmãos, Etiane e Adriano, que me deram muitas alegrias, força e ajuda durante esta caminhada, reforçando cada vez mais os laços de união da nossa família.

À minha namorada, a Rô (Rosana Guma), que desde que nos conhecemos, sempre esteve ao meu lado, ajudando nos trabalhos de laboratório, dando forças para encarar novos desafios e, acima de tudo, me fazendo muito feliz...

#### ...dedico este trabalho!

#### AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Maria, ao Departamento de Solos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela possibilidade de realização do curso de mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Danilo Rheinheimer dos Santos, devo os mais sinceros agradecimentos pela confiança em mim depositada, pela sua ajuda incondicional, principalmente nos momentos mais críticos da execução deste trabalho, e também pela amizade e orientação desde 2004, que muito contribuíram na minha formação técnica, profissional e humana.

Aos professores Dalvan José Reinert e Adroaldo Dias Robaina, pela coorientação durante esses dois anos.

À banca examinadora, pela sua disponibilidade e empenho na correção, orientação e proposição de melhorias.

Aos professores João Kaminski, Maria Alice Santanna e José Miguel Reichert, pelas conversas, conselhos e importantes ajudas na realização deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Solos, pelo seu profissionalismo, coleguismo e empenho na transmissão do conhecimento, que muito contribuíram na minha formação.

Je remercie beaucoup au chercheur Folkert van Oort de l'Unité PESSAC (Physicochimie et Ecotoxicologie des Sols d'Agrosystèmes Contaminés) do Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) pour permet l'utilisation des donnés de la dynamic des eléments trace métalliques des sols de Mortange-du-Nord à fin de modéliser la transfert vers la nappe phréatique avec Hydrus-2D.

Ao professor Carlos Alberto Ceretta, pela disponibilização dos dados e oportunidade concedida à realização de um estudo sobre o experimento de doses de dejeto líquido de suínos conduzido por ele e sua equipe.

Ao professor Reimar Carlesso, à Mirta Petry e ao Sistema Irriga, pela concessão dos dados atmosféricos de Santa Maria e pelo cálculo das evapotranspirações diárias.

I'm very grateful to the researcher Jirka Simunek, for your attention, availability and important contributions to the adjustment of the Hydrus-2D simulations. Aos colegas de pós-graduação, em especial ao Alcione Miotto, Ricardo Bergamo Schenato, Paulo Ivonir Gubiani, Eduardo Lorensi de Souza, Gabriel de Franceschi dos Santos e Leandro Dalbianco, pelo coleguismo, estudos em grupo, discussões e, principalmente, amizade.

Aos funcionários Alex, Finamor, Tarcísio e Flávio, que sempre se mostraram atenciosos e dispostos a ajudar.

Ao Gustavo Brunetto, que foi um dos principais responsáveis da minha inserção no ramo da pesquisa, sempre dando conselhos e ajudando no que fosse preciso.

Aos colegas e amigos de laboratório, Jaderson, Diego, Henrique, Tales, Rodrigo, Felipe, e principalmente ao César, Marcelo, Rogério e Renan, pela ajuda na realização das coletas e análises laboratoriais.

Aos Water Boys João Pellegrini e André Copetti, fiéis companheiros e amigos desde os tempos de atividades na microbacia do Arroio Lino, em Agudo.

Ao grupo de pesquisa do professor Carlos Alberto Ceretta, em especial ao Eduardo e ao Cledimar, pela ajuda na coleta das amostras de solo e pela troca de dados e idéias.

Ao Flávio Fontinelli e aos pesquisadores do laboratório de Física do Solo, em especial ao Paulo Gubiani, Douglas Kaiser, Marcelo Kunz e Miriam Rodrigues, pela acolhida, atenção e ajuda na realização das análises.

Aos amigos e colegas de graduação Gerson Kurrle e Jaime Daniel Dunke, que não hesitaram em me ajudar num momento crucial do andamento dos trabalhos.

Aos meus amigos e amigas, em especial aos quase-irmãos Paulo, Marcos, Emerson, Ernane, Ana Paula, Michelle e Mirian, pela convivência, festas, chimarrão, futebol e muitos momentos de descontração.

Às Guma's Cleusa, Juliana e Mariana e seus respectivos namorados Nésio, Guilherme e Bruno, pelos almoços, jantas, festas, jogos de canastra, caronas, reformas, cortes de grama, enfim, ao apoio e agradável convívio em família, essenciais ao bem estar e disposição no enfrentamento das atividades do dia a dia.

#### RESUMO

Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo Universidade Federal de Santa Maria

#### SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO, CHUMBO E COBRE EM SOLOS CONTAMINADOS

Autor: Fábio Joel Kochem Mallmann Orientador: Danilo Rheinheimer dos Santos Local e Data da Defesa: Santa Maria, 27 de fevereiro de 2009.

A contaminação do ambiente por elementos traços metálicos é um problema que vem se agravando em todo o mundo. Ela é decorrente do crescimento e do desenvolvimento tecnológico da humanidade, que apresenta, entre as principais fontes, as contaminações oriundas da deposição atmosférica de partículas aos solos localizados no entorno de complexos industriais e da aplicação concentrada e prolongada de resíduos orgânicos. Uma vez presentes na superfície do solo, esses elementos migrarão em profundidade, podendo atingir os corpos de água subsuperficiais e contaminá-los. Este trabalho teve por objetivo principal usar o programa computacional Hydrus-2D para simular a redistribuição vertical de zinco, chumbo e cobre no perfil de solos contaminados por poluição atmosférica ou pela aplicação de dejeto líquido de suínos e a transferência desses elementos traços metálicos rumo ao lençol freático. Para tal, foram usados modelos químicos sob diferentes premissas de reatividade dos elementos com as partículas do solo e as características físico-hídricas e químicas de cada perfil de solo. Buscou-se validar estes modelos, simulando os transportes verticais de zinco e chumbo, entre 1900 e 2000, em três usos de um solo do norte da França e de zinco e cobre, entre 2000 e 2008, num perfil de solo localizado em Santa Maria - RS, Brasil. Utilizando um modelo químico de dois sítios com a constante cinética diminuída a 1% do valor medido em laboratório, as simulações do transporte vertical dos elementos traços metálicos foram validadas em todos os perfis de solo. Esse modelo foi capaz de redistribuir eficientemente estes elementos no perfil, conforme suas concentrações determinadas in situ. Ele também previu que a transferência destes contaminantes não representou, até o momento, nenhum risco de poluição da água do lençol freático. Mesmo com a manutenção da aplicação de altas doses de dejeto líguido de suínos até 2058, o aumento na concentração de zinco e cobre na solução do solo previsto não representará risco à poluição das águas subsuperficiais. Porém, o modelo estimou que o cobre se acumulará na superfície deste perfil em maior quantidade que o zinco, elevando sua concentração para níveis acima do valor de intervenção para áreas agrícolas. Dessa forma, o Hydrus-2D apresentou-se como uma ferramenta muito útil na detecção e/ou previsão de problemas ambientais decorrentes do acúmulo de elementos traços metálicos no solo e da sua lixiviação para os corpos de água subsuperficiais.

Palavras-chave: elementos traços metálicos; Hydrus-2D; poluição do lençol freático; deposição atmosférica; dejeto líquido de suínos.

## ABSTRACT

Master Dissertation Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo Universidade Federal de Santa Maria

#### SIMULATION OF THE VERTICAL TRANSPORT OF ZINC, LEAD AND COPPER IN CONTAMINATED SOILS

Author: Fábio Joel Kochem Mallmann Advisor: Danilo Rheinheimer dos Santos Place and Date of Defense: Santa Maria, February 27, 2009.

The environmental contamination by metallic trace elements is a problem that is getting worse around the world due to the growth and the technologic development of the humanity. Among the main sources of this kind of contamination are the atmospheric deposition of particles in soils located around industrial complexes and the prolonged and concentrated application of organic wastes in the soil. When present at the soil surface, these elements will migrate in depth and may reach the subsurface water bodies, causing their contamination. This study aimed to use the software Hydrus-2D to simulate the vertical redistribution of zinc, lead and copper in soil profiles contaminated by air pollution or by the application of swine liquid manure as well the transfer of these metallic trace elements into the groundwater. Chemical models were used under different hypotheses of reactivity of these elements with the soil particles and the physical, hidric and chemical characteristics of each soil profile. In the attempt to validate these models, it was simulated the vertical transports of zinc and lead, between 1900 and 2000, at three uses of a soil in northern France and of zinc and copper, between 2000 and 2008, at a soil profile located in Santa Maria -RS, Brazil. Using a two sites chemical model with the kinetic constant decreased to 1% of the value measured in the laboratory, the simulations of the vertical transport of the metallic trace elements were validated in all soil profiles. This model was able to redistribute efficiently these elements in the profile, according their concentrations determined in situ. It was also predicted that the transfer of these contaminants do not represent, until now, any risk of pollution of the groundwater. Even with the continued application of high doses of swine liquid manure until 2058, the predicted increasing of zinc and copper concentrations in soil solution will not represent a risk of subsurface waters pollution. However, the model estimated that copper will be accumulated on the surface of this profile in greater quantities than zinc, increasing its concentration to levels above the value of intervention to agricultural areas. It was concluded that Hydrus-2D was a useful tool in detecting and/or forecasting environmental problems arising from the accumulation of metallic trace elements in soil and its leaching to the subsurface water bodies.

Key words: metallic trace elements; Hydrus-2D; groundwater pollution, atmospheric deposition; swine liquid manure.

#### LISTA DE FIGURAS

FIGURA 6.1 - Localização do complexo industrial de fundição de zinco, do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) e dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados, na região norte da França (FERNANDEZ-CORNUDET, 2006)......59 FIGURA 6.2 – Produção anual e acumulada de zinco pelo complexo industrial de fundição de zinco, localizado na região norte da França, entre os anos de 1902 e 1963 - adaptado por Rheinheimer (2006) de Hardy (1970)......63 FIGURA 6.3 – Teores de zinco em solução e na fase sólida do horizonte Ap no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois FIGURA 6.4 – Concentrações de zinco na solução e total nos quatro horizontes do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>), de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo FIGURA 6.5 - Distribuição dos teores de zinco na solução ao longo do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989)......75 FIGURA 6.6 – Teores de chumbo em solução e na fase sólida do horizonte Ap no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo

FIGURA 6.8 – Distribuição dos teores de chumbo na solução ao longo do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo guímico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989). A figura interna FIGURA 6.9 - Teores de zinco em solução e na fase sólida do horizonte Ap nos perfis de solo agrícola ( $CA^{(+)}$ ) e sob pastagem permanente ( $PP^{(+)}$ ) pouco contaminados entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e FIGURA 6.10 – Concentrações de zinco na solução e total nos cinco horizontes dos perfis de solo agrícola ( $CA^{(+)}$ ) e sob pastagem permanente ( $PP^{(+)}$ ) pouco contaminados, de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para gualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo (FRANÇA, 1997)......89 FIGURA 6.11 – Distribuição dos teores de zinco na solução ao longo dos perfis de solo agrícola  $(CA^{(+)})$  e sob pastagem permanente  $(PP^{(+)})$  pouco contaminados em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água 

FIGURA 6.12 – Teores de chumbo em solução e na fase sólida do horizonte Ap nos perfis de solo agrícola ( $CA^{(+)}$ ) e sob pastagem permanente ( $PP^{(+)}$ )

FIGURA 6.13 - Concentrações de chumbo na solução e total nos cinco horizontes dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados, de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo (FRANÇA, 1997)......96 FIGURA 6.14 – Distribuição dos teores de chumbo na solução ao longo dos perfis de solo agrícola ( $CA^{(+)}$ ) e sob pastagem permanente ( $PP^{(+)}$ ) pouco contaminados em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989). As figuras internas representam essa distribuição nos 10 cm FIGURA 7.1 – Quantidades de zinco e cobre adicionadas ao solo em cada aplicação e acumuladas, usadas no programa computacional Hydrus-2D para FIGURA 7.2 – Teores de zinco em solução e na fase sólida do solo da camada superficial do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos entre os anos de 2000 e 2008, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de FIGURA 7.3 – Concentrações de zinco na solução e total no solo das seis camadas do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos, de 2000 a

FIGURA 7.4 – Teores de cobre em solução e na fase sólida do solo da camada superficial do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos entre os anos de 2000 e 2008, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas

FIGURA 7.6 – Estimativa dos teores de zinco na solução e totais no solo das seis camadas, entre 2008 e 2058, sob duas situações: (i) suspensão e (ii) manutenção da aplicação de dejeto líquido de suínos, utilizando um modelo de dois sítios com a constante cinética  $\alpha$  diminuída, pelo programa computacional Hydrus-2D.

perfil do solo em 2000, 2008 e, 2058 sob duas situações: (i) suspensão e (ii) manutenção da aplicação de dejeto líquido de suínos, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído. ... 130

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – Concentração de alguns elementos traços metálicos na crosta	
terrestre, em rochas e em solos de diferentes regiões do mundo, derivados de	
diferentes materiais de origem	28
TABELA 4.2 – Características de alguns elementos traços metálicos	. 30
TABELA 6.1 – Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo agrícola	
moderadamente contaminado (CA <sup>(++)</sup> ) requeridos para as simulações pelo	
Hydrus-2D.	. 64
TABELA 6.2 – Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo agrícola pouco	
contaminado (CA <sup>(+)</sup> ) requeridos para as simulações pelo Hydrus-2D	.65
TABELA 6.3 – Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo sob pastagem	
permanente pouco contaminado (PP <sup>(+)</sup> ) requeridos para as simulações pelo	
Hydrus-2D.	. 66
TABELA 6.4 – Quantidades de zinco e chumbo encontradas em cada horizonte	
e em todo perfil no solo moderadamente contaminado (CA(++)) e nos solos	
agrícola (CA <sup>(+)</sup> ) e sob pastagem permanente (PP <sup>(+)</sup> ) pouco contaminados,	
estimadas pelo fundo geoquímico local para o ano de 1900, e medidas em	
2000	. 67
TABELA 6.5 – Concentração total de zinco no perfil de solo agrícola	
moderadamente contaminado (CA <sup>(++)</sup> ) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000	
medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100%	
adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois	
sítios – valores de $lpha$ medidos e diminuídos)	. 69
TABELA 6.6 – Concentração total de chumbo no perfil de solo agrícola	
moderadamente contaminado (CA <sup>(++)</sup> ) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000	
medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100%	

adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois TABELA 6.7 - Concentração total de zinco no perfil de solo agrícola pouco contaminado (CA<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de  $\alpha$  medidos e diminuídos)......83 TABELA 6.8 – Concentração total de zinco no perfil de solo sob pastagem permanente pouco contaminado (PP<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois TABELA 6.9 - Concentração total de chumbo no perfil de solo agrícola pouco contaminado (CA<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores TABELA 6.10 – Concentração total de chumbo no perfil de solo sob pastagem permanente pouco contaminado (PP<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100%) adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois TABELA 7.1 – Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo da parcela sem aplicação de dejeto líquido de suínos requeridos para as simulações pelo TABELA 7.2 – Quantidades de zinco e de cobre encontradas em cada camada e em todo perfil de solo nas parcelas sem e com aplicação de dejeto líquido de suínos......111 TABELA 7.3 – Concentração total de zinco no perfil de solo do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos em 2000 (parcela sem aplicação), e em 2008 medido (parcela com aplicação) e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e 

# LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Precipitação diária e acumulada para Santa Maria – RS, de 2000 a 2008, com a quantidade de água perdida por escoamento superficial já APÊNDICE B – Evapotranspiração diária e acumulada dos cultivos conduzidos no experimento com aplicação de doses de dejeto líquido de suínos em Santa APÊNDICE C – Umidade volumétrica residual ( $\theta_r$ ) e na saturação ( $\theta_s$ ), condutividade hidráulica de solo saturado ( $K_s$ ) e parâmetros  $\alpha$  e n da curva de retenção de água no solo das parcelas sem (0 m<sup>3</sup> aplicação<sup>-1</sup>) e com (80 m<sup>3</sup> aplicação<sup>-1</sup>) aplicação de dejeto líquido de suínos......147 APÊNDICE D – Densidade do solo  $(D_s)$  e de partículas  $(D_p)$ , porosidade total (*PT*) e teores de argila, silte e areia no solo das parcelas sem ( $0 \text{ m}^3$  aplicação<sup>-1</sup>) APÊNDICE E – Matéria orgânica (MO), pH em água ( $pH_{H2O}$ ), capacidade de troca de cátions efetiva ( $CTC_{ef}$ ) e capacidade de troca de cátions a pH 7,0  $(CTC_{ph7})$  no solo das parcelas sem  $(0 \text{ m}^3 \text{ aplicação}^{-1})$  e com  $(80 \text{ m}^3 \text{ aplicação}^{-1})$ aplicação de dejeto líquido de suínos. ......148

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	constante cinética dianteira						
αvg	parâmetro da curva de retenção de água						
β	coeficiente de partição entre os sítios em equilíbrio e cinéticos						
λ	constante cinética retrógrada						
θ	conteúdo de água volumétrica						
θr	conteúdo de água residual no solo						
$\theta_{s}$	conteúdo de água no solo saturado						
ρ	densidade do solo						
Ψ	potencial matricial						
A	Área						
AFES	Association Française pour l'Etude du Sol						
ASE	área superficial específica						
b	quantidade máxima adsorvida						
С	concentração na solução do solo						
CA <sup>(+)</sup>	perfil de solo sob cultivo agrícola convencional, pouco contaminado						
CA <sup>(++)</sup>	perfil de solo sob cultivo agrícola convencional, moderadamente contaminado						
CD-MUSIC	charge distribuition-multi site complexation						
CEC	Council of the European Communities						
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental						
CO	carbono orgânico						
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente						
CRA	curva de retenção de água						
CTC <sub>ef</sub>	capacidade de troca de cátions efetiva						
CTC <sub>ph7</sub>	capacidade de troca de cátions a pH 7,0						
D	fluxo hidrodinâmico dispersivo						
DL	dispersividade longitudinal						

DLS	dejeto líquido de suínos							
Dp	densidade de partículas							
Ds	densidade do solo							
DT	dispersividade transversal							
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético							
Eh	potencial redox							
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária							
ETM	elemento traço metálico							
ETm	evapotranspiração máxima							
ET₀	evapotranspiração potencial							
F.G.	fundo geoquímico local							
FAO	Food and Agriculture Organization							
h	pressão na superfície							
Н	potencial hidráulico							
$h_1 - h_2$	diferença de carga piezométrica							
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique							
<b>Κ</b> (θ)	condutividade hidráulica de solo não saturado							
Kc	coeficiente de cultura							
K <sub>d</sub>	coeficiente de partição							
K <sub>F</sub>	coeficiente de partição da isoterma de adsorção de Freundlich							
K <sub>ij</sub> A	componentes de um tensor de anisotropia adimensional							
Kr	condutividade hidráulica relativa							
Ks	condutividade hidráulica de solo saturado							
L	comprimento da coluna de solo							
М	metal							
M <sub>ads</sub>	metal adsorvido							
MO	matéria orgânica							
n	parâmetro da isoterma de adsorção de Freundlich							
n <sub>1</sub>	parâmetro da curva de retenção de água							
PESSAC	Physicochimie et Écotoxicologie des Sols d'Agrsystèmes Contamines							
рН	potencial de hidrogênio							
PP <sup>(+)</sup>	perfil de solo sob pastagem permanente, moderadamente contaminado							
PT	porosidade total							
Q	vazão da solução							

q	fluxo de água
S	termo extrator
S	distância transportada
S <sub>eq</sub>	sítios ao equilíbrio químico instantâneo
S <sub>non</sub>	sítios cinéticos
S <sub>T</sub>	sítios totais
SWRC	Soil Water Retention Curve
t	tempo
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VMP	valor máximo permitido
Х	quantidade do íon adsorvida
Xi	coordenadas espaciais

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	.23
2 HIPÓTESES	.26
3 OBJETIVO GERAL	.27
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.28
4.1 Elementos traços metálicos no ambiente	.28
4.2 Características de elementos traços metálicos	.29
4.3 Dinâmica de elementos traços metálicos no solo	.32
4.4 Modelos de adsorção	.42
4.5 Fluxo de água no solo	.44
4.6 Modelos para simular o transporte de elementos traços metálicos no solo	46
5 ESTRATÉGIA DE ESTUDO	51
6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	.53
6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	.53
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA</li></ul>	.53 .53 .57
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA</li></ul>	.53 .53 .57 .57
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA</li></ul>	.53 .53 .57 .57 .57
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.</li> <li>6.1 Introdução.</li> <li>6.1.1 Hipóteses</li> <li>6.1.2 Objetivo geral</li> <li>6.1.3 Objetivos específicos.</li> <li>6.2 Material e métodos</li> <li>6.2 1 Localização e características dos perfis de solo</li> </ul>	.53 .57 .57 .57 .57 .57
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.</li> <li>6.1 Introdução.</li> <li>6.1.1 Hipóteses</li> <li>6.1.2 Objetivo geral</li> <li>6.1.3 Objetivos específicos.</li> <li>6.2 Material e métodos</li> <li>6.2.1 Localização e características dos perfis de solo</li> <li>6.2.2 Fluxo de água e simulação do transporte de solutos</li> </ul>	.53 .57 .57 .57 .57 .58 .58 .60
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.</li> <li>6.1 Introdução.</li> <li>6.1.1 Hipóteses .</li> <li>6.1.2 Objetivo geral .</li> <li>6.1.3 Objetivos específicos.</li> <li>6.2 Material e métodos .</li> <li>6.2.1 Localização e características dos perfis de solo .</li> <li>6.2.2 Fluxo de água e simulação do transporte de solutos .</li> <li>6.3 Resultados e discussão.</li> <li>6.3 1 Transferência vertical de zinco no perfil de solo agrícola moderadamente .</li> </ul>	.53 .57 .57 .57 .57 .57 .58 .60 .60
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA</li></ul>	.53 .57 .57 .57 .57 .57 .58 .60 .68
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.</li> <li>6.1 Introdução.</li> <li>6.1 Introdução.</li> <li>6.1.2 Objetivo geral</li> <li>6.1.3 Objetivos específicos.</li> <li>6.2 Material e métodos.</li> <li>6.2.1 Localização e características dos perfis de solo</li> <li>6.2.2 Fluxo de água e simulação do transporte de solutos</li> <li>6.3 Resultados e discussão.</li> <li>6.3.1 Transferência vertical de zinco no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>).</li> <li>6.3.2 Transferência vertical de chumbo no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>).</li> </ul>	.53 .57 .57 .57 .57 .58 .60 .68 .68 .76
<ul> <li>6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA.</li> <li>6.1 Introdução</li></ul>	- 53 - 57 - 57 - 57 - 57 - 58 - 60 - 68 - 68 - 68 - 68 - 76 - 82

6.4 Conclusões	97
7 ESTUDO 2: SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA VERTICAL DE ZINCO E COBRE EM SOLO CONTAMINADO PELA APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS	99
7.1 Introdução	99
7.1.1 Hipótese	101
7.1.2 Objetivo geral	102
7.1.3 Objetivos específicos	102
7.2 Material e métodos	103
7.2.1 Caracterização e histórico do experimento	103
7.2.2 Coleta e processamento das amostras de solo	104
7.2.3 Analises fisicas	104
7.2.5 Simulações do transporte de solutos	107
7.3 Resultados e discussão	113
7.3.1 Transferência vertical de zinco	113
7.3.2 Transferência vertical de cobre	117
7.3.3 Previsão da transferência vertical de zinco e cobre até 2058	123
7.4 Conclusões	131
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	133
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
10 APÊNDICES	146

#### **1 INTRODUÇÃO GERAL**

As águas mundiais encontram-se cada vez mais contaminadas, seja em função das atividades agrícolas, industriais, extrativistas, ou pela elevada geração de resíduos pela população. O que se pode afirmar com certeza é que a atividade antrópica é a principal responsável pela diminuição acelerada da qualidade das águas superficiais e subsuperficiais, e se não forem tomadas medidas preventivas, em pouco tempo será difícil encontrar água potável em ambiente natural. Os elementos traços metálicos (ETMs) estão entre os vários contaminantes possíveis de ser encontrados nas águas, que podem chegar até ela pelo lançamento direto aos seus corpos, ou pela lixiviação e escoamento superficial a partir de solos contaminados. Entre as principais fontes desse tipo de contaminação está a emissão de partículas pela atividade industrial à atmosfera, com posterior deposição na superfície dos solos, e a aplicação de resíduos orgânicos ao solo, com destaque ao dejeto líquido de suínos.

Uma alternativa cada vez mais utilizada mundialmente e que auxilia na avaliação ou previsão de impactos ambientais decorrentes da adição e/ou transporte de ETMs no perfil dos solos é a modelização destes fenômenos. Um modelo é a representação em pequena escala ou uma representação simplificada da realidade, com o objetivo de entender e estimar a evolução do fenômeno. Ele é desenvolvido a partir de conhecimentos teóricos e construído a partir de alguns parâmetros chave relacionados ao solo tais como densidade, curva de retenção de água e condutividade hidráulica, e ao elemento químico, como a concentração total no solo, concentração na solução do solo e curvas de adsorção e dessorção. Porém, antes de serem utilizados com segurança nas suas previsões, esses modelos devem passar por testes de validação dos seus resultados.

Assim, a previsão da contaminação dos recursos hídricos por ETMs pode ser baseada em modelos matemáticos. Para isso, utilizam-se programas computacionais fundamentados em modelos matemáticos de fluxo de água e de reatividade química dos ETMs, que prevêem tanto o transporte de solutos dentro de um perfil de solo, como a sua posterior transferência para os corpos de água em contato. Esses dois fenômenos serão dependentes principalmente da quantidade de água que se desloca no perfil e da disponibilidade de ETMs na solução do solo.

Os modelos teóricos, a partir dos quais são elaborados esses programas computacionais, já foram bastante estudados e são muito bem fundamentados tanto para o fluxo de água como para a dinâmica dos ETMs no solo. O fluxo de água no solo é controlado pela distribuição e tamanho dos poros, e nos modelos físicos, os movimentos de água são divididos em duas zonas: a zona convectiva e a zona estagnada. Essas zonas são representadas pela água móvel (movimento entreagregados) e pela água imóvel (movimento intra-agregados), respectivamente. A disponibilidade de ETMs na solução do solo é regida predominantemente por três fenômenos: adsorção/dessorção, precipitação/dissolução е mineralização/imobilização. A reação de adsorção/dessorção ocorre na interface da partícula com a solução do solo e é considerada o principal processo químico no controle da biodisponibilidade dos ETMs no solo. A precipitação/dissolução dos minerais é regida principalmente pelo pH do meio e concentração dos produtos na solução. A mineralização/imobilização dos ETMs é um processo controlado pelos microrganismos do solo. Dependendo da população de microrganismos predominantes e do tipo de resíduo presente no solo, eles podem manter determinado elemento na biomassa microbiana (imobilização), ou liberá-lo para a solução (mineralização).

A representação do fluxo de água no solo pode ser feita a partir de modelos matemáticos já existentes, já validados, e grande parte dos parâmetros necessários às simulações são de fácil obtenção. Mas nem sempre os modelos matemáticos são baseados na teoria. Para simular a dinâmica de ETMs, os modelos teóricos necessitam de muitos parâmetros e características da reatividade dos ETMs com as partículas, havendo poucos modelos matemáticos que consideram todos os complexos processos que afetam o transporte dos ETMs. Na maioria das vezes são utilizados os modelos empíricos, que não levam em consideração a influência eletrostática das superfícies carregadas eletricamente na solução, nem a influência das mudanças nas cargas da superfície devido à composição da solução do solo. Eles não têm fundamentação no modelo teórico da reatividade físico-química. Eles não passam de um simples ajuste de dados de adsorção/dessorção para um determinado local, não possibilitando a sua reprodução em condições diferentes daquelas onde foram obtidos. O processo de adsorção/dessorção é regido por

vários parâmetros difíceis de serem mensurados individualmente e que freqüentemente apresentam erros analíticos, em função da sensibilidade dos resultados e da dependência de um controle rígido do meio.

Portanto, medindo-se algumas características físicas do solo, principalmente aquelas relacionadas com a dinâmica da água, e alguns parâmetros de adsorção/dessorção dos ETMs ao solo, obtidos facilmente em laboratórios, mas considerando dois tipos de reação: adsorção/dessorção ao equilíbrio químico instantâneo e a adsorção/dessorção aos sítios cinéticos (dependentes do tempo), obtêm-se os principais dados necessários para utilização do programa computacional Hydrus-2D. Esse programa computacional é baseado em modelos matemáticos de fluxo de água e de transporte de solutos, sendo assim uma ferramenta capaz de estimar o transporte de ETMs dentro do perfil do solo. Assim, será possível esclarecer qual a real capacidade de retenção de ETMs de um solo, além de prever sua redistribuição, no longo prazo, dentro do perfil, e em quanto tempo as concentrações de determinado elemento atualmente encontradas no solo contaminado podem ser transferidas para profundidades maiores, a níveis que possam causar prejuízo às águas subsuperficiais.

### 2 HIPÓTESES

A dinâmica dos elementos traços metálicos no solo é altamente complexa e dependente de inúmeros fatores e processos de ordem química, física e biológica. Porém, os modelos matemáticos de transporte de solutos envolvem o acoplamento de um modelo de transporte de água com um modelo de reatividade dos ETMs no solo. A maioria dos modelos de reatividade dos íons com o solo é baseada somente em isotermas de adsorção/dessorção, e por isso chamados de simplistas ou empíricos. A parte do programa computacional Hydrus-2D relacionada ao transporte de solutos é baseada nesse tipo de modelo. Este mesmo programa necessita de poucos parâmetros físicos e químicos para suas simulações. A determinação dos parâmetros químicos diretamente no perfil de estudo, apesar de não fundamentados no modelo teórico, geram resultados empíricos que englobam grande parte dos processos e fenômenos que interferem na dinâmica da disponibilidade dos ETMs na solução. Por isso, esse programa computacional é uma ferramenta que apresenta potencial para estimar, a longo prazo, o transporte e redistribuição vertical de ETMs no perfil de um solo, mesmo usando modelos químicos simples.

Fundamentado no conhecimento disponível na literatura e considerando que a simulação do fluxo de água pelo Hydrus-2D já está calibrada, foram elaboradas duas hipóteses gerais para este trabalho, baseadas apenas na reatividade dos ETMs com os colóides do solo:

- O modelo considerando 100% do elemento adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo, utilizando apenas equações do tipo Langmuir ou Freundlich não é adequado para prever o transporte e redistribuição de ETMs no perfil de um solo; e
- O modelo químico de dois sítios, por separar a quantidade total do elemento adsorvida na fase sólida numa fração em equilíbrio e noutra cinética, que envolve uma transferência mais lenta do ETM da solução para a fase sólida, é mais adequado para estimar a redistribuição futura dos ETMs no perfil do solo e a sua transferência ao lençol freático.

## **3 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo principal usar o programa computacional Hydrus-2D para simular a redistribuição vertical de zinco, chumbo e cobre no perfil de solos contaminados por poluição atmosférica ou pela aplicação de dejeto líquido de suínos e a transferência desses elementos traços metálicos rumo ao lençol freático.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 4.1 Elementos traços metálicos no ambiente

Elementos traços metálicos (ETMs) são todos aqueles elementos presentes no solo em quantidades menores que 1,0 mg kg<sup>-1</sup>. Receberam este nome porque no passado quando um elemento era detectado em concentração não possível de ser quantificada, em função das limitações instrumentais, era dito que estava presente em "quantidade traça" (MARQUES et al., 2002). Os ETMs são constituintes naturais das rochas e dos solos. Normalmente encontram-se em baixas concentrações, não representando assim riscos para o homem, animais e plantas (COSTA et al., 2004). A sua concentração natural no solo, também chamada de fundo geoquímico local, é derivada principalmente do material de origem associado aos processos e fatores que atuaram na sua formação (BURNOL et al., 2004). Alguns dados da concentração de Cu, Pb e Zn no solo e material de origem são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Concentração de alguns elementos traços metálicos na crosta terrestre, em rochas e em solos de diferentes regiões do mundo, derivados de diferentes materiais de origem<sup>(1)</sup>.

Elomonto	Crosta terrestre	Rocha ígnea			Rocha sedimentar		Solos do	
Liemento		Ultramáfica	Máfica	Granítica	Calcária	Arenito	mundo <sup>(2)</sup>	
				mg kg <sup>-1</sup>				
Cu	50	42	90	13	6	30	6-24-80	
Pb	14	14	3	24	6	10	8-29-67	
Zn	75	58	100	52	20	30	17-67-236	

<sup>(1)</sup> valores expressos como médias, adaptado de Guilherme et al. (2005), extraído de Alloway (1990) e Kabata Pendias; Pendias (2001);

<sup>(2)</sup> valores expressos como mínimo-média-máximo.

Porém, atividades antropogênicas podem adicionar ETMs ao solo e aumentar seus teores, contaminando-o e, em algumas situações, até poluindo-o, aumentando assim o risco da transferência desses elementos aos corpos de água. A diferença entre contaminação e poluição é esclarecida por Pierzynski et al. (1994), que

comentam que um solo é considerado contaminado quando o teor de algum elemento químico encontra-se acima da sua concentração natural, e quando esta contaminação ocorre em quantidades que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade, usa-se o termo poluído. Há vários exemplos de atividades que poluem e/ou contaminam o ambiente com ETMs: a deposição atmosférica, a adição de dejetos animais e lodos de esgoto, a aplicação de fertilizantes, corretivos e pesticidas, a mineração e refinaria de minérios metálicos, a combustão de carvão e outros combustíveis fósseis, aterros sanitários, entre outros (PETERS, SHEM, 1995; SILVEIRA et al., 2003; ALLEONI et al., 2005; GUILHERME et al., 2005).

A maioria dos ETMs ocorre geralmente em associação com a fase sólida, podendo estar ligados à superfície dos sólidos do solo, estar precipitada com vários minerais ou coprecipitada dentro de diversas formas. Além disso, para a maioria dos ETMs somente uma pequena porção está dissolvida na solução do solo, e o restante distribuído como pares iônicos inorgânicos e íons livres, que é a fração mais reativa química e biologicamente, mas geralmente apresenta concentração bastante pequena em relação às outras. As frações solúveis e facilmente dessorvíveis dos ETMs no solo são as mais importantes na contaminação dos corpos de água (CARRILO-GONZÁLEZ et al., 2006). Quando as quantidades de ETMs adicionados excedem a capacidade de sorção pelos solos e sedimentos, aumenta a disponibilidade desses elementos na solução do solo, dando-lhes maior mobilidade e potencial poluente às águas subterrâneas. Atualmente, a poluição das águas subterrâneas com íons de ETMs dissolvidos a partir de dejetos (materiais de descarte) e a sua migração para a biosfera está se tornando uma grande preocupação (TAMURA; FURUICHI, 1997).

#### 4.2 Características de elementos traços metálicos

A maioria dos ETMs pertencem aos metais de transição, nos quais o subnível de maior energia dos seus elétrons, segundo diagrama de Linus Pauling, é o *d*. Como exemplo, a configuração eletrônica de alguns dos que pertencem ao quarto período: Mn 4s<sup>2</sup> 3d<sup>5</sup>, Fe 4s<sup>2</sup> 3d<sup>6</sup>, Co 4s<sup>2</sup> 3d<sup>7</sup>, Ni 4s<sup>2</sup> 3d<sup>8</sup>, Cu 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup> e Zn 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup>. O

Cd pertence ao quinto período e, como o Zn, ao grupo 2B, e sua configuração é 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup>, o que indica que a reatividade do Zn e do Cd devem ser semelhantes. Uma das principais exceções é o Pb, que apresenta uma distribuição eletrônica normal dos últimos níveis de energia (6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup>). A reatividade dos ETMs é função da distribuição eletrônica, da eletronegatividade (1,55; 1,83; 1,88; 1,91; 1,90 e 1,65 para os ETMs do quarto período reportados acima, respectivamente), da energia da primeira ionização (6171, 182, 181, 176, 178 e 216 para os mesmos elementos mencionados), do raio atômico, entre outros (Tabela 4.2). Quando eles estão ionizados, são carregados positivamente e, conseqüentemente, suscetíveis de serem adsorvidos por forças eletrostáticas às cargas negativas dos colóides do solo. Eles podem, assim, receber um par de elétrons de uma base de Lewis e por isso são considerados como ácidos de Lewis.

Elemento	Série / Grupo	Número atômico	Massa molar	Raio atômico	Configuração eletrônica	Eletro- negatividade	Energia 1ª ionização	Oxidação
			g	Å		Pauling	kcal mol <sup>-1</sup>	
Mn	4 <sup>a</sup> / 8B	25	54,938	1,79	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	1,55	6171	7, 4, 3 e 2
Fe	4 <sup>a</sup> / 8B	26	55,847	1,42	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	1,83	182	3 e 2
Со	4 <sup>a</sup> / 8B	27	58,933	1,67	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	1,88	181	3 e 2
Ni	4 <sup>a</sup> / 8B	28	58,700	1,62	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	1,91	176	3 e 2
Cu	4 <sup>a</sup> / 1B	29	65,546	1,57	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	1,90	178	2 e 1
Zn	4 <sup>a</sup> / 2B	30	65,380	1,53	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	1,65	216	2
Cd	5 <sup>a</sup> / 2B	48	112,411	1,71	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>	1,69	207	2
Pb	6 <sup>a</sup> / 4A	82	207,190	1,81	[Xe] 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	2,33	171	4 e 2

Tabela 4.2 – Características de alguns elementos traços metálicos.

Os cátions (ácidos de Lewis) que apresentam dimensões relativamente grandes, baixo estado de oxidação, eletronegatividade baixa e alta polarização (capacidade de deformar os orbitais na presença de um campo elétrico) são ditos ácidos moles. Os outros são considerados como ácidos duros, embora exista também uma classe intermediária (ALLEONI et al., 2005). O Cu<sup>+</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>(+,+2)</sup> são ácidos moles típicos; Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup> e Pb<sup>+2</sup> são intermediários e Mn<sup>(+2,+3,+4)</sup>, Fe<sup>+3</sup> e Cr<sup>(+3,+6</sup>) são ácidos duros. Similarmente, as bases podem ser classificadas como moles, duras ou intermediárias. Os grupos funcionais tiol e amino

são exemplos de bases moles ou intermediárias. A cavidade siloxana pode ser considerada como uma base mole ou dura, dependendo do local da substituição isomórfica. Por exemplo, na vermiculita, onde a substituição se dá preferencialmente dentro das camadas tetraedrais, ela é considerada mais dura que na montmorilonita, na qual ela ocorre nas camadas octaedrais. Por outro lado, os grupos funcionais aluminol, silanol, carboxílico e fenólico são considerados duros (ALLEONI et al., 2005). Os ácidos moles reagem preferencialmente com as bases moles, sob as mesmas condições (SPOSITO, 1994), e formam ligações com maior grau de covalência (complexos de esfera interna), enquanto que as reações entre ácidos duros e bases duras apresentam menor grau de covalência, predominando as atrações eletrostáticas (complexos de esfera externa).

Praticamente todas as reações entre os íons da solução do solo e dos íons com os colóides do solo podem ser consideradas como reações ácido-básicas de Lewis (solvatação dos metais, hidrólise, protonação de oxi-ânions e formação de complexos de esfera interna com os grupos funcionais) (SPOSITO, 1994).

A dinâmica dos ETMs entre a solução e as partículas do solo é amplamente dependente das condições do meio, como por exemplo pH e Eh. Porém, num contexto agrícola geral, a condição mais freqüentemente encontrada é de solos ácidos em ambientes oxidados. Nessa condição, o Zn encontra-se unicamente sob a forma divalente catiônica  $(Zn^{+2})$  e é retido predominantemente pelas argilas e pela matéria orgânica, em formas lábeis (complexo de esfera interna com baixa energia ou complexo de esfera externa). Ele apresenta média mobilidade, sendo um dos mais móveis e solúveis ETMs catiônicos (McBRIDE, 1994) que, segundo Citeau et al. (2003) migra para dentro do perfil do solo como um íon livre. O Zn também pode formar associações de complexos de esfera interna, que apresentam menor energia e menor intensidade a pH mais baixo (WEBER et al., 1991).

O Cu ocorre na solução e nos sólidos do solo quase que exclusivamente na forma de cátion divalente. A maioria dos materiais do solo adsorve o Cu<sup>+2</sup> duramente, podendo formar complexos de esfera interna com os grupos funcionais da matéria orgânica, e aumenta sua adsorção à medida que aumenta o pH. Por causa disso ele é considerado um elemento de baixa mobilidade (McBRIDE, 1994). O Pb também existe no solo principalmente sob estado de oxidação +2. À medida que o pH do solo aumenta, o íon Pb<sup>+2</sup> diminui sua solubilidade. Apresenta uma alta afinidade pelos óxidos de Mn e grupos funcionais sulfidril. O Pb é o ETM de menor

mobilidade nos solos, especialmente sob condições reduzidas ou não-ácidas (McBRIDE, 1994), acumulando-se preferencialmente na superfície do solo. Porém, segundo Citeau et al. (2003) há evidências de que pequena parte desse ETM pode migrar no perfil, mas que esta ocorre, em grande parte, associado aos colóides de ferro.

O Pb e o Cu são, portanto, elementos muito semelhantes quanto a sua mobilidade no solo, apresentando alta afinidade pelas cargas variáveis do solo, especialmente as da matéria orgânica (McBRIDE, 1994), principalmente em alto pH (WEBER et al., 1991). Os seus mecanismos de retenção são similares e segundo Wakatsuti et al. (1975) são retidos principalmente em sítios específicos. Além disso, no processo da retenção de Zn, Pb e Cu ao solo estão envolvidos os mecanismos de adsorção e precipitação, em óxidos e carbonatos, e talvez também em aluminossilicatos (HARTER, 1991).

Embora esses três ETMs apresentem características diferenciadas, principalmente o Zn em relação ao Cu e ao Pb, eles podem competir pelos mesmos grupos funcionais do solo, mas com diferentes graus de afinidade. Quando quantidades iguais de Cu e Zn são adicionadas ao solo, o Cu é adsorvido em maior quantidade, e somente pequena quantia é retida por sítios não específicos. Além disso, na interação entre os dois, o Zn é mais afetado pelo Cu do que o contrário (MESQUITA; SILVA, 1996). Kuo; Baker (1980) reforçam essa idéia afirmando que a presença de Cu<sup>2+</sup> no sistema diminui a adsorção de Zn<sup>2+</sup>, mas limitam esse fenômeno para as condições onde o pH se encontra menor que 6,5.

#### 4.3 Dinâmica de elementos traços metálicos no solo

O solo pode ser caracterizado por uma mistura heterogênea de materiais bióticos, como os microrganismos e plantas, e abióticos, como os minerais aluminossilicatos e óxidos, resíduos orgânicos e matéria orgânica (CARRILLO-GONZÁLEZ et al., 2006). Dependendo da composição e quantidade desses compostos no solo, a reatividade dos ETMs entre as fases líquida e sólida é significativamente afetada. Assim, a transferência dos ETMs da solução para a fase sólida do solo e vice-versa é regida por processos físicos, químicos e biológicos,

envolvendo os mecanismos de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e mineralização/imobilização (RHEINHEIMER et al., 2007).

A utilização correta dos termos envolvidos nas reações de troca entre os elementos da solução e as partículas do solo é de extrema importância para o real entendimento dos fenômenos. Um dos termos mais genéricos é a sorção, que significa a transferência de um material da fase líquida para a fase sólida e não considera nenhum mecanismo em específico, apenas serve para descrever uma observação. Sorção inclui também a adsorção, que significa que o material sorvido encontra-se do lado de fora da partícula. Especificamente sorvido significa que o solo apresenta uma preferência para a referida substância. Desse modo, cátions como Cu e Zn podem ser sorvidos apesar da presença de concentrações muito mais altas de Ca ou Na, bem como ânions como selenito ou molibdato podem ser sorvidos na presença de concentrações muito mais altas de cloreto ou nitrato. Novamente, nenhum mecanismo está implícito por este termo, sendo também a simples descrição de uma observação (BARROW, 1999).

Adsorção é o acúmulo de matéria na interface sólido/solução, diferindo da precipitação por não incluir desenvolvimento de uma estrutura molecular tridimensional. A matéria que acumula nesse arranjamento molecular bidimensional (na interface sólido/solução) é chamada de adsorbato e a superfície sólida onde existe o acúmulo do adsorbato é chamada de adsorvente. A adsorção na superfície das partículas do solo pode acontecer via três mecanismos: adsorção específica, na qual o íon perde a água de solvatação formando ligações covalentes (complexo de esfera interna), adsorção eletrostática, na qual o íon não perde a água de solvatação (complexo de esfera externa), e a adsorção do íon na camada iônica difusa, onde ele permanece solvatado e neutraliza as cargas da superfície sem a formação de um complexo com os grupos funcionais (SPOSITO, 1989). Alleoni et al. (2005) destacam também que a adsorção engloba outros mecanismos como a troca iônica (ligação eletrostática, sem compartilhamento de elétrons e sem perda da água de hidratação), a complexação com material orgânico e a adsorção específica (ligação covalente, com compartilhamento de elétrons e perda da água de hidratação). Enfim, a adsorção é o processo mais importante relacionado à disponibilidade dos ETMs pois controla suas concentrações na solução do solo.

Dentro da solução do solo, a qualquer momento um elemento químico excede sua solubilidade para um dado composto e este mineral poderá precipitar, formando

uma nova fase sólida ligada à matriz do solo (ALLEONI et al., 2005). Da mesma forma, quando a concentração da solução de um dado componente da fase mineral está abaixo de sua concentração de equilíbrio químico, ele poderá dissolver até que a concentração aumente e atinja sua concentração de equilíbrio. Outra possibilidade de interação dos ETMs é a sua complexação com a matéria orgânica dissolvida, tanto em sistemas aquáticos como terrestres (GUILHERME et al., 2005). Essa complexação pode ser subdividida em ligações fracas de pares iônicos (complexos de esfera externa – interação eletrostática), complexos (complexos de esfera interna – certo grau de covalência) e ligações duras (formação de quelatos).

Os microrganismos e invertebrados são responsáveis pela imobilização temporária ou mineralização dos ETMs no solo. Durante a decomposição de materiais orgânicos a concentração de determinado elemento nos resíduos pode ser maior que a sua necessidade pelos processos metabólicos envolvidos, havendo assim liberação do ETM à solução. Por outro lado, se a necessidade dos organismos for maior que a disponibilizada pelos resíduos, os microrganismos retirarão o ETM do solo e, em função da acumulação biológica, reduzirão a disponibilidade deste elemento no solo. Os microrganismos podem também dissolver minerais por ação direta, em que óxidos metálicos atuam como aceptores finais de elétrons, ou ainda por ação indireta, onde a atividade microbiana está ligada à produção de ácidos orgânicos e inorgânicos e agentes oxidantes que podem influenciar nas condições do solo, incluindo mudanças no pH e Eh (CARRILO-GONZÁLEZ et al., 2006). As raízes das plantas também representam um papel vital na transformação e especiação química dos ETMs no solo (KOO et al., 2005), influenciando três mecanismos: modificação do ambiente na rizosfera, transformação da forma química dos ETMs e biossorção.

A intensidade da atividade biológica e, conseqüentemente, dos processos de imobilização e mineralização são amplamente dependentes das condições do meio, e em solos não contaminados geralmente apresentam grande importância na dinâmica dos ETMs (CARRILO-GONZÁLEZ et al., 2006). Porém, em solos severamente contaminados a toxicidade dos ETMs limita a importância dos organismos, diminuindo seu crescimento tanto em tamanho como em número de espécies que compõem a população. Por outro lado, quando corretivos são adicionados ao solo para criar um ambiente mais favorável ao crescimento destes, os processos biológicos podem assumir importância maior, interferindo

significativamente na disponibilidade dos ETMs às plantas, aos próprios microrganismos e à lixiviação, em função da alteração nas suas concentrações na solução do solo (ALLEONI et al., 2005).

A atividade da macrofauna do solo, em especial das minhocas, também pode interferir na dinâmica e na translocação dos ETMs no perfil do solo. Pelo fenômeno chamado de bioturbação, esses organismos promovem o revolvimento e homogeneização do solo e tendem a uniformizar a concentração destes elementos nos primeiros horizontes do perfil do solo (ZORN et al., 2005).

A matéria orgânica é um dos constituintes da fase sólida do solo que apresenta alta afinidade com os ETMs, atuando na retenção e diminuição da toxidez destes ao meio. Essa característica é resultante da sua elevada área superficial específica (ASE), da mudança de conformação, do grande número e diversidade de grupos funcionais e da alta afinidade da maioria dos ETMs por alguns desses grupos funcionais. Croué et al. (2003) comentam a variabilidade das características dos compostos orgânicos e citam que as ligações dos grupos funcionais das substâncias húmicas com os ETMs podem ser fracas, por exemplo nos grupos carboxílicos, ou fortes, com grupos fenólicos, nitrogenados e sulfurados. O Cu e o Pb apresentam alta afinidade com os grupos -SH da matéria orgânica, enquanto que a maior afinidade do Zn se dá com os grupos carboxílicos (AIKEN et al., 2003). Além disso, grupos funcionais nitrogenados podem apresentar papel importante na retenção dos ETMs em ambientes onde os poluentes se encontram em baixas concentrações (CROUÉ et al., 2003). Pode-se destacar também a influência do tamanho do composto orgânico na mobilidade dos ETMs. Aqueles que apresentam grande ASE, principalmente as partículas de tamanho coloidal, expõem grande número de grupos funcionais reativos, o que aumenta a sua reatividade com a solução do solo (RHEINHEIMER et al., 2007). Além disso, os compostos orgânicos que apresentam alto peso molecular podem se ligar aos ETMs da solução, tornando-os imóveis, enquanto que alguns compostos orgânicos de baixo peso molecular, como ácidos húmicos, quando se ligam aos ETMs podem aumentar a solubilidade destes (SPARKS et al., 1997). Burton et al. (2003) em seu trabalho destacam essa idéia mostrando que, a partir de uma coluna de solo que recebeu aplicação de lodo de esgoto e usando o programa computacional MINTEQA2, do total de Cu e Zn lixiviados, 97 e 63%, respectivamente, estavam associados com a matéria orgânica
dissolvida, enquanto que as perdas na forma livre foram de apenas 1,5 e 25%, respectivamente.

Em decorrência dessa grande heterogeneidade e composição química variável das substâncias orgânicas a modelagem da complexação dos ETMs com a matéria orgânica dissolvida é bastante complicada. Segundo Merdy et al. (2006) os modelos de interação entre os ETMs e a matéria orgânica são diferentes dos modelos de interação com os minerais. Além disso, é observada uma grande diversidade de modelos existentes, que é decorrente da magnitude da importância das condições da solução que são consideradas nas simulações, como por exemplo, o pH, a força iônica e a presença de outros elementos. Os modelos de ligação de íons com as substâncias húmicas descritos na literatura podem ser divididos em dois grupos: aqueles que assumem uma distribuição discreta dos ligantes, que descrevem eficientemente a ligação do ETM na ausência de íons competidores; e aqueles que assumem uma distribuição contínua dos ligantes heterogêneos (BENEDETTI et al., 1995). Apesar da grande complexidade envolvida nas reações entre os ETMs e a matéria orgânica, Croué et al. (2003) conseguiram dados satisfatórios utilizando o modelo NICA-Donnan, para o qual simularam as ligações do H<sup>+</sup> e do Cu<sup>+2</sup> à diferentes frações da matéria orgânica e constataram que os dados estimados ficaram de acordo com os dados experimentais.

A adsorção dos ETMs à fase sólida depende também da quantidade e dos tipos de argilominerais e óxidos presentes no solo. Cabe ressaltar que, à semelhança do que foi discutido para a matéria orgânica, há diferentes graus de afinidade na adsorção entre os ETMs e os grupos funcionais presentes na fração inorgânica do solo. Os minerais mais importantes da fase sólida do solo, considerando a reação de adsorção de ETMs, são os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio, manganês, e os grupos funcionais localizados nas periferias dos argilominerais silicatados (McBRIDE, 1994). A importância dos constituintes da fase mineral do solo na adsorção de ETMs em termos quantitativos também é comentada por Bradl (2004), que destaca que para o Cu a adsorção máxima decresce na seguinte ordem: óxidos de Mn > óxidos de Fe > argilominerais. Em termos gerais, quanto maior o grau de intemperismo de um solo, maior sua especificidade na adsorção, pois solos mais jovens adsorvem maior número e tipos de cátions (GOMES et al., 2001).

Entre os constituintes inorgânicos do solo, os argilominerais apresentam um papel importante no acúmulo, adsorção/dessorção e nos processos de trocas dos ETMs. Argilas podem adsorver ETMs por reações de troca iônica e pela formação de complexos de esfera-interna nos grupos =Si-O<sup>-</sup> e =Al-O<sup>-</sup> localizados nas bordas das suas partículas (McBRIDE, 1994). Além disso, também é mencionada a formação de complexos de esfera interna nos sítios de carga permanente encontrados nas superfícies basais de esmectitas, vermiculitas, cloritas e micas, decorrentes da substituição isomórfica que ocorre nos argilominerais 2:1 (KÄMPF; CURI, 2003). A maior quantidade de cargas permanentes nos argilominerais 2:1 lhes confere maior capacidade de adsorção de ETMs em relação aos 1:1. Bradl (2004) cita que a montmorilonita e a ilita apresentam maiores capacidades de adsorção de Zn em relação aos argilominerais 1:1, como a caulinita.

Os íons de Cu estão ligados às superfícies dos minerais em quantidades muito maiores que as de Zn e Cd, conferindo-lhe menor mobilidade no solo (LAIR et al., 2007). Rybicka et al. (1995) compararam as capacidades de adsorção de ETMs entre esmectita, beidelita e ilita e detectaram que as maiores quantidades foram adsorvidas na beidelita e na esmectita, que são minerais com alta ASE e alta capacidade de troca de cátions. Do total de ETM adicionado aos solos, as quantidades de Pb e Cu adsorvidas foram de 80 e 75%, enquanto que a de Zn foi de aproximadamente 50%, com maior enriquecimento de Cu e de Zn nas esmectitas e o de Pb na ilita. Os autores acreditam que isso é decorrente da diferente hidrólise dos ETMs em solução e a forte ligação química dos complexos hidroxila na superfície dos argilominerais. Sob as condições de pH do experimento, o Cu e o Pb apresentaram maiores quantidades na forma de complexos hidroxila, comparado ao Zn. Por outro lado, diminuindo o pH, a beidelita e a esmectita liberaram os ETMs com maior facilidade que a ilita. O Pb pode estar ligado predominantemente na forma de complexos hidroxila na superfície básica externa dos argilominerais e o Zn, por apresentar menor grau de disponibilidade para a troca de íons com o H<sup>+</sup>, pode estar adsorvido principalmente nos sítios de troca de cátions das entrecamadas. Bradl (2004) destaca também que sob condições de diferentes concentrações salinas, quanto maior a força iônica da solução, menor tende a ser a adsorção de Pb às esmectitas, o que reforça a teoria apresentada pelos autores anteriores.

Os óxidos têm como característica apresentar partículas de tamanho coloidal e, segundo Bradl (2004), as partículas coloidais do solo apresentam grandes

interface e ASE, que tem papel muito importante na regulação da concentração dos ETMs no solo. Além disso, quanto mais desorganizada for a estrutura de um óxido, maior será a ASE, a quantidade de bordas expostas e, consequentemente, a exposição de grupos funcionais por esta partícula. Entre os óxidos de Fe, a ferrihidrita (precursor obrigatório da hematita e ocasional da goethita), seguida da goethita, apresentam estruturas mais desorganizadas e menos densas (maior ASE), expondo assim maior quantidade de oxigênios monocoordenados e. consequentemente, apresentam maior reatividade que a hematita (KÄMPF; CURI, 2000). Os óxidos de Mn normalmente são considerados os óxidos de maior reatividade com os ETMs, pois apresentam estrutura tubular de baixa cristalinidade, o que lhes confere grande ASE, valor de ponto de carga zero < 4,0, alta carga negativa e forte adsorção específica com os cátions. Porém, normalmente são encontradas em baixas concentrações nos solos (KÄMPF et al., 2000). De ocorrência muito mais freqüente e em quantidades maiores que os óxidos de Mn, os óxidos de Fe e Al podem ser considerados os componentes do solo que apresentam maior importância, em termos quantitativos, na adsorção de cátions metálicos e, ao lado da matéria orgânica, estão entre os principais inativadores de ETMs no solo (COSTA et al., 2004).

Em trabalho comparando a adsorção de Pb e Cd em diferentes óxidos, Dong et al. (2000) verificaram que a adsorção de Pb predominou nos óxidos de Mn, havendo também pequena adsorção aos óxidos de Fe, enquanto que a contribuição dos óxidos de Al foi insignificante. Comparando a adsorção de Cu e Zn à óxidos de Fe sintéticos, Li et al. (2008) verificaram que a máxima adsorção de Cu e Zn ocorreu na ferrihidrita devido a sua estrutura amorfa. A menor capacidade de adsorção ocorreu na hematita, enquanto que a goethita apresentou capacidade intermediária. Destacaram também que a quantidade total de Zn adsorvida pela ferrihidrita foi duas vezes maior a dos dois outros óxidos. Além disso, a quantidade de Cu adsorvida foi maior que a de Zn nos três óxidos de Fe em estudo. Estudando a interferência da matéria orgânica na adsorção de Pb, Sauvé et al. (2000a) mostraram que os óxidos de Fe, em relação à matéria orgânica, apresentaram maior tendência em retirar o Pb da solução do solo. Porém, quando se trata da adsorção de Cu, a matéria orgânica ganha maior importância. Ela e os óxidos de Mn foram os constituintes do solo que se ligaram mais facilmente, na forma não-trocável, com o Cu (Bradl, 2004).

A adsorção dos ETMs à superfície dos óxidos pode ser descrita por vários modelos analíticos (RHEINHEIMER et al., 2007). Merdy et al. (2006) comentam que uma aproximação mais clássica é o modelo 2-pK-EDL (SVERJENSKY, 2005), no qual apenas um tipo de grupo funcional de superfície está presente, mas que pode protonar e deprotonar em duas etapas, cada uma caracterizada por um valor de pK. Uma aproximação mais moderna é o modelo CD-MUSIC (Charge Distribuition-MUlti SIte Complexation) (HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 1999), no qual podem estar presentes mais de um tipo de grupos funcionais e, dentro da janela normal de variação de pH, as reações de protonação de cada tipo de grupo são dadas por um valor de pK. Este modelo é baseado em atrações eletrostáticas e ligações covalentes, onde os íons são considerados apenas como pontos de carga (sem ocupar espaço) com discretização na distribuição da afinidade, e os minerais apresentam diferentes superfícies reativas, cada qual com sua reatividade e capacidade de adsorção máxima (RHEINHEIMER et al., 2007). Weerasooriya et al. (2001) quantificaram a adsorção de Pb<sup>+2</sup> em gibbsita, na presença de cloreto, utilizando o modelo CD-MUSIC. Incluíram também algumas variações experimentais na força iônica, no pH e na concentração inicial de Pb. Eles verificaram que a adsorção de Pb à gibbsita ocorre na forma de complexos de esfera interna, de maneira rápida e completamente reversível (sem histerese), não apresentando interferência do cloreto sob nenhuma das condições experimentais. Comparando os dados experimentais com os resultados das simulações, concluíram que o modelo CD-MUSIC combinado com o modelo básico de Stern foi uma escolha apropriada para a modelização da adsorção do Pb à gibbsita.

De maneira geral, o fator mais importante na dinâmica da reatividade dos ETMs entre a solução e a fase sólida do solo é o pH (ALLOWAY, 1990; BRADL, 2004). Com o aumento do pH, diminui a solubilidade e a atividade iônica dos ETMs, enquanto que a diminuição do pH promove a liberação de ETMs para a solução seguindo a tendência Mn > Fe > Ni > Zn > Cd > Al > Pb > Cu (BUYKS et al., 2002). Em solos ácidos o Cu apresenta maior mobilidade se comparado a condições de pH maiores, e quando este passa de 6,0 favorece sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes (SODRÉ et al., 2001). A disponibilidade de Pb e Zn na solução do solo também tende a diminuir com a elevação do pH. Utilizando solo contaminado da beira de uma estrada

asfaltada, Hanna et al. (2009) detectaram que o aumento do pH modificou drasticamente os teores de Pb e Zn mobilizados, passando de aproximadamente 70% em pH 2,0 para 20% (Zn) e quase 0% (Pb) em pH 4,0 e quase 0% para o Zn em pH 6,3. Arias et al. (2005) em seu trabalho de adsorção e dessorção de Cu e Zn em 27 camadas superficiais de solos ácidos, utilizando regressões múltiplas, sugeriram que as adsorções destes dois ETMs tem alta dependência do pH e da capacidade de troca de cátions do solo. Esses dois parâmetros foram responsáveis por mais de 80% da variação do parâmetro pré-exponencial K<sub>F</sub> da isoterma de Freundlich para os dois elementos, e somente o pH proporcionou variância de 57% do expoente n da isoterma para o Zn, e junto com o conteúdo de carbono, 41% da variância de n para o Cu. Porém, dependendo das condições do meio e do tipo de solo, outros fatores podem tomar importância maior. Fazendo análises de correlação Gomes et al. (2001) mostraram que para a adsorção competitiva, as propriedades do solo que mais interferem na adsorção de Cu são os teores de C orgânico, argila e gibbsita, enquanto que para o Pb foram a capacidade de troca de cátions e o pH.

O transporte vertical de ETMs no solo não ocorre somente na forma solúvel usual (fluxo de massa e difusão). Ele pode ser complementado pelo fluxo preferencial em macroporos e/ou fissuras que facilitam o transporte devido à mobilização dos ETMs na forma particulada, especialmente fazendo parte de colóides. Keller; Domergue (1996) verificaram que, a partir da análise da solução do solo coletada durante dois anos em lisímetros instalados sob os vários horizontes de um solo classificado como Podzol (AFES, 1992), em torno de 40% da transferência de Al, Fe, Cu, Zn e Cd através dos horizontes do perfil ocorreu na forma particulada. Em outro trabalho, Citeau et al. (2003) determinaram a transferência particulada de ETMs a partir de coletadas de água gravitacional in situ por lisímetros de tensão zero instalados na parte de baixo dos horizontes pedológicos de dois Luvisols (um sob uso agrícola e outro sob pastagem) e de um Podzol (sob floresta) durante dois anos. No Podzol, as frações de Pb, Zn e Cd encontradas na forma coloidal não passaram de 10% do total lixiviado. Nos Luvisols, esse valor foi de 70 a 77% para o Pb, enquanto que para o Zn e o Cd foram em torno de 15% para o solo sob uso agrícola e de 30% para o solo sob pastagem.

A especiação química também está entre os fatores determinantes da disponibilidade, solubilidade e mobilidade dos ETMs. Segundo Gao et al. (2003) a distribuição das espécies metálicas é governada por condições geoquímicas como potencial redox, pH e solubilidade de hidróxidos, carbonatos, óxidos e sulfatos, e o tipo de complexos solúveis formados podem ser pares iônicos, complexos de ligantes ETM-orgânicos solúveis e quelatos. O pH afeta a especiação dos ETMs tanto na relação fase sólida/solução quanto nas espécies do mesmo ETM na solução do solo. Com o aumento do pH, as espécies metálicas M<sup>+2</sup> hidrolisam-se (MOH<sup>+</sup>) facilitando sua adsorção pela superfície das partículas de óxido, argilas e matéria orgânica, que também alteram sua característica pela deprotonação dos seus grupos funcionais, o que diminui a disponibilidade dos ETMs na solução (SPOSITO, 1989). Porém, quando o objetivo de algum trabalho é estudar a contaminação do lençol freático o potencial contaminante dos ETMs está diretamente associado com sua habilidade de migrar através do perfil do solo, independente se for na forma solúvel ou particulada (KELLER; DOMERGUE, 1996), pois estas apresentam o mesmo risco ambiental. Portanto, nessa situação, a importância da relação do ETM entre as concentrações das fases sólida/líquida do solo apresenta importância muito maior do que a especiação do elemento dentro da solução do solo.

A quantidade total de ETMs na solução do solo, independente da sua espécie, pode ser alterada em função de algumas práticas agrícolas realizadas no solo. Fertilizantes e corretivos da acidez aplicados aos solos, de maneira geral, são considerados como fontes de ETMs (ADRIANO et al., 2004). Mas, muitas vezes, as quantidades de ETMs adicionados são insignificantes quando comparadas às alterações que promovem nas propriedades do solo, principalmente no pH. A calagem, por exemplo, eleva o pH do solo, diminuindo a disponibilidade dos ETMs na solução, enquanto que a aplicação de fertilizantes nitrogenados amoniacais diminui o pH do solo, elevando as sua concentrações na solução e, consequentemente, sua mobilidade.

Outro processo que pode modificar a mobilidade e biodisponibilidade de um poluente químico visando a diminuição do seu potencial de risco é a estabilização *in situ*, que transforma um poluente tóxico num contaminante incapaz de reagir ou intoxicar os organismos alvos, mas que ainda está presente no solo (BERTI; RYAN, 2003; ADRIANO et al., 2004). Este é um dos processos utilizados na remediação de solos contaminados. Para seqüestrar contaminantes metálicos no solo, pode-se adicionar corretivos para precipitar e/ou sorver os ETMs, diminuindo sua solubilidade e mobilidade, mas não o conteúdo total. Assim, ocorre um fenômeno de

solubilização-precipitação que promove aumento do ETM sorvido em relação ao ETM em solução, induzindo sua atenuação e tornando-os menos ameaçadores ao ambiente e à biota (CARRILO-GONZÁLEZ et al., 2006). Alguns materiais que induzem a estabilização dos ETMs incluem fosfato, óxidos de ferro e manganês, e biossólidos alcalinos estáveis (ADRIANO et al., 2004). Sebastia et al. (2008) cita que, nas amostras de solo utilizadas em seu trabalho, a matéria orgânica particulada apresentou concentração de Cu de duas a oito vezes maior que a do solo, e quanto menor a fração da matéria orgânica, maior a concentração do ETM. Além disso, ao adicionar material orgânico fresco nestas amostras de solo contaminadas, as frações frescas apresentaram concentração de Cu menor, o que pode ter ocorrido devido ao efeito de diluição. Portanto, a adição de material orgânico no solo leva à introdução de novos grupos funcionais que podem promover significativa adsorção e imobilização, pelo menos temporária, de parte dos ETMs presentes neste solo, diminuindo a sua toxicidade.

### 4.4 Modelos de adsorção

Os modelos de adsorção de ETMs ao solo podem ser separados em dois tipos: empíricos (fenomenológicos) e mecanísticos. Os modelos empíricos são baseados em hipóteses de equilíbrio termodinâmico local e os mecanismos da reação não são identificados. A sua utilização tem sido amplamente empregada em estudos relacionados à adsorção dos ETMs ao solo, mas eles não levam em conta a influência eletrostática das superfícies carregadas eletricamente, nem a influência da alteração da superfície devido a composição da solução do solo. Geralmente, o estudo dessa adsorção de ETMs no solo está associado ao uso de isotermas de adsorção (FONTES; ALLEONI, 2006). Uma forma bastante simples de representar o grau de associação ou dissociação de UM ETM na fase sólida é o seu simples particionamento, que é a razão do ETM adsorvido na fase sólida relativo à quantia de ETM dessorvido, representada pela expressão:

$$K_{d} = \frac{metal_{adsorvido}}{metal_{dessorvido}} \tag{1}$$

Quanto maior o valor do coeficiente de partição ( $K_d$ ), maior a adsorção na fase sólida e menor a dessortividade do ETM, mantendo assim menor quantidade do elemento em solução (SILVEIRA et al., 2003). Esse parâmetro é muito útil na comparação da capacidade de adsorção de diferentes solos ou materiais para qualquer íon, desde que medidos sob as mesmas condições (ALLOWAY, 1990).

Rheinheimer et al. (2007) também destacam a possibilidade da utilização de outras isotermas de adsorção/dessorção que descrevem melhor o fenômeno da reatividade dos ETMs entre as fases líquida e sólida do solo, em função da introdução de novos parâmetros. Entre as principais estão as equações de Langmuir (2) e de Freundlich (3).

$$M_{ads} = \frac{(KCb)}{(1+KC)} \tag{2}$$

onde:  $M_{ads}$  é a quantidade de ETM adsorvido por unidade de adsorbato; *K* é uma constante relacionada à energia de ligação; *C* é a atividade do íon; e *b* é a máxima quantidade de adsorbato que será adsorvida para um dado sorbato. Este modelo não foi proposto para superfícies heterogêneas tais como o solo, podendo apenas ser utilizado para propósitos qualitativos e descritivos (SPARKS, 1995).

 $x = k C^n \tag{3}$ 

onde: x é a quantidade do íon adsorvido por unidade de adsorbato à determinada concentração C do adsorbato, e k e n são parâmetros de regressão. A principal desvantagem da utilização desse modelo é que ele não inclui um máximo de adsorção como o modelo anterior (SILVEIRA et al., 2003).

Os modelos mecanísticos representem melhor o fenômeno de adsorção dos ETMs com as partículas do solo. Isso porque consideram os mecanismos de retenção e as constantes de equilíbrio, a carga do adsorvente e a carga do adsorbato, e a especiações dos ETMs na fase líquida e sólida do solo, representando um significativo avanço em relação aos modelos teóricos (FONTES; ALLEONI, 2006). Mas, contrariamente aos modelos empíricos, são muito pouco utilizados. Isso porque a sua determinação implica na determinação de inúmeros parâmetros e variáveis que interferem ou regem as reações, enquanto que os modelos empíricos necessitam de poucas variáveis, são menos trabalhosos e que para locais específicos apresentam resultados satisfatórios. Como exemplo de um modelo de adsorção mecanístico tem-se o modelo NICA-Donnan. Ele combina o

sub-modelo eletrostático de Donan, que descreve a interação eletrostática entre íons e a matéria orgânica, com as equações de NICA, que são isotermas de adsorção competitiva não ideal que descrevem as ligações com o material heterogêneo (MILNE et al., 2003).

> Para usar o modelo NICA-Donnan são necessários dados experimentais de: (i) o conteúdo de ácidos húmicos e fúlvicos; (ii) a curva de titulação de prótons para cada tipo de ácido; (iii) o conteúdo de sítios fenólicos e carboxílicos em cada tipo de ácido; (iv) a curva de titulação do ETM para cada tipo de sítio; e (v) os parâmetros da solução do solo. Então, deve-se ajustar matematicamente vários parâmetros. Para modelar a adsorção de prótons pela matéria orgânica (sítios carboxílicos e fenólicos), por exemplo, seis parâmetros são necessários: duas densidades de sítios, duas constantes médias de complexação ( $\aleph_H$ ) e dois valores de m<sub>H</sub>. Para a descrição da primeira adsorção do ETM deve-se adicionar seis parâmetros: duas constantes médias de complexação do ETM aos sítios ( $\aleph_i$ ), dois valores de p<sub>i</sub>, e dois valores de n<sub>i</sub>. Para a adsorção de um segundo ETM, quatro parâmetros devem ser adicionados: duas constantes médias de complexação do ETM aos sítios ( $\aleph_j$ ) e dois valores de n<sub>j</sub> (RHEINHEIMER et al., 2007).

# 4.5 Fluxo de água no solo

Num sistema em equilíbrio, o potencial total da água é constante em qualquer local, e o fluxo de água não acontece. Por outro lado, quando dois pontos apresentam diferença de potencial, o movimento de água se dará da região com maior potencial para aquela com menor potencial, com uma taxa dependente da resistência hidráulica do meio (JURY et al., 1991).

O fluxo de água no solo pode ser calculado matematicamente tanto em solos saturados como nos solos não saturados. Além disso, os modelos podem partir da pressuposição que esta água não reage com os elementos químicos do solo, considerando apenas o fluxo físico da água no solo, ou assumir que esta água em movimento reage com a fração química e carrega solutos, necessitando do acoplamento de modelos químicos aos modelos físicos.

No fluxo não reativo da água, em solos saturados é bastante utilizada a equação de Darcy (1):

$$Q = K_s A \frac{(h_1 - h_2)}{L}$$
(4)

na qual a vazão da solução (Q), que é o volume que se desloca no perfil do solo num determinado tempo é proporcional à condutividade hidráulica saturada ( $K_s$ ), à área de sua secção transversal (A), à diferença de carga piezométrica entre os dois pontos ( $h_1$ - $h_2$ ) e inversamente proporcional ao comprimento da coluna de solo (L), que é a distância a ser percorrida pela água (LIBARDI, 1995). Quando se divide ambos os membros por A, esta equação pode ser escrita assim:

$$q = -K_s \frac{\left(h_1 - h_2\right)}{L} \tag{5}$$

onde: q representa o fluxo de água.

Nos solos saturados, as forças que causam o fluxo saturado da água são os gradientes de potencial gravitacional e de pressão e a mudança no conteúdo de água volumétrica em relação ao tempo é zero, com conteúdo de água igual à porosidade do meio (TINDALL; KUNKEL, 1999).

Para a representação matemática do fluxo de água em solos não saturados, Buckingham modificou a equação 5, reescrevendo-a assim:

$$q = -K(\theta) \frac{(h_1 - h_2)}{t}$$
(6)

onde  $K(\theta)$  é a condutividade hidráulica em solo não saturado, e *t* é o tempo (LIBARDI, 1995).

Mas a equação utilizada para a representação do fluxo de água em solo não saturado é a equação de Richard (7), representada a seguir:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ K \left( K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A \right) \right] - S$$
(7)

onde  $\theta$  é o conteúdo de água volumétrica, *h* é a pressão na superfície, *S* é o termo extrator,  $x_i$  são as coordenadas espaciais, *t* é o tempo,  $K_{ij}^A$  são componentes de um tensor de anisotropia adimensional **K**<sup>A</sup>, e *K* é a função de condutividade hidráulica não saturada, dada por:

$$K(h, x, z) = K_{s}(x, z)K_{r}(h, x, z)$$
(8)

onde  $K_r$  é a condutividade hidráulica relativa e  $K_s$  a condutividade hidráulica em solo saturado.

Em solos não saturados os fatores que interferem na condutividade hidráulica são a porosidade, a distribuição do tamanho de poros, a tortuosidade e a área específica do solo e a massa específica e viscosidade do líquido. Conseqüentemente, a presença de ar no solo diminui o fluxo de água quando comparado a um solo saturado. Em solo não saturado a água encontra-se envolta por superfícies sólidas e uma interface gasosa e a pressão (negativa) de água dentro da fase líquida é causada pela elevação da água, atração às superfícies sólidas, e à tensão superficial na interface água-ar. A uma mesma elevação, esta pressão é mais baixa que a pressão do líquido de referência (JURY et al., 1991). Quando o conteúdo de água volumétrica diminui, o fluído é obrigado a passar por canais com fluxo menor e a condutividade hidráulica não saturada decresce rapidamente. Os canais não somente se estreitam, mas o caminho do fluxo se torna mais tortuoso, e o fluído pode literalmente fluir de uma posição à outra como um filme de hidratação (TINDALL; KUNKEL, 1999).

Dentro do perfil do solo, o fluxo de água ainda pode ser distinguido como laminar ou turbulento. Se cada partícula do fluído flui ao longo de um caminho liso e os caminhos de cada partícula não se cruzam, o fluxo é denominado laminar. Como resultado, a velocidade do fluído em qualquer ponto ao longo do caminho do fluxo permanece constante no tempo. Porém, acima de certa velocidade crítica, o fluxo do fluído se torna turbulento. O fluxo turbulento é um fluxo irregular frequentemente caracterizado por pequenas regiões com remoinhos de água, e ocorre com maior intensidade em solos bem estruturados (TINDALL; KUNKEL, 1999).

#### 4.6 Modelos para simular o transporte de elementos traços metálicos no solo

Carrilo-González et al. (2006) destacam que atualmente já existe um grande número de modelos numéricos desenvolvidos para simular o transporte de ETMs no solo, possibilitando a previsão de processos de transferência de água e/ou solutos entre a superfície do solo e o lençol freático. A maioria destes não considera toda a complexidade dos processos envolvidos nesse fenômeno, chamados assim de empíricos. Por outro lado, aqueles mais complexos, os mecanísticos, por serem baseados nos modelos teóricos são tão complexos que sua utilização é restrita (RHEINHEIMER et al., 2007). Os modelos mais populares são a equação de Richards para o fluxo de água e a equação de convecção-dispersão de Fickian*based* para o transporte de solutos (KUTÍLEK; NIELSEN, 1994; SIMUNEK et al., 1999).

Segundo Rheinheimer et al. (2007) as equações que regem a reatividade dos ETMs no solo podem compor um modelo de equilíbrio químico instantâneo, um modelo químico cinético, ou ainda um modelo químico de dois sítios (frações ao equilíbrio e cinética). Além disso, podem ser divididos quanto aos mecanismos envolvidos na avaliação da reatividade do ETM com o solo. Os modelos baseados somente na hipótese de equilíbrio termodinâmico local, em que os mecanismos da reação não são identificados, são chamados de fenomenológicos ou empíricos. Por outro lado, aqueles modelos que requerem a especiação do ETM na solução e na fase sólida do solo, bem como os processos de transferência da fase líquida para a (adsorção/dessorção e precipitação/dissolução) sólida são chamados de mecanísticos ou conceituais. Quando os modelos de reatividade de ETMs com o solo são acoplados a modelos de fluxo de água no solo, obtêm-se os modelos de transporte de solutos, que podem ser divididos em dois tipos: não reativo e reativo. O modelo de transporte não reativo de solutos considera os fluxos convectivo, difusivo e dispersivo do soluto. Nos fluxos convectivo e dispersivo, a solução do solo é transportada sem reagir com a fase sólida, e o soluto e a água são transportados com a mesma velocidade. São resultantes da variação local da velocidade do fluxo em função das diferenças nas características dos poros. Já o fluxo difusivo depende da diferença de concentração entre dois pontos, e atinge maior importância quando não há, ou quando o movimento da solução do solo é lento. O outro tipo de modelo, o de transporte reativo de solutos, é o acoplamento de um modelo de reatividade de ETMs a um modelo de transporte não reativo.

O modelo mais simples é a junção de um modelo funcional de fluxo de água em solo saturado com um coeficiente de partição química (modelo de equilíbrio químico fenomenológico), enquanto que o mais complexo é a união de um modelo de fluxo de água estocástico tridimensional em solo não saturado com um modelo de complexação de superfície em equilíbrio geoquímico ou com um modelo físicoquímico-biológico sem equilíbrio (RHEINHEIMER et al., 2007).

Em seu trabalho de revisão bibliográfica sobre modelização do transporte de ETMs no solo, Rheinheimer et al. (2007) concluem que os modelos mecanísticos da reatividade de ETMs no solo seguem mecanismos físico-químicos, mas a sua utilização requer muitos parâmetros relacionados ao ETM em questão, ao solo e à

solução do solo. Ainda, que a determinação destes parâmetros é feita de forma isolada para cada um dos constituintes, não representando a reatividade real do ETM no solo. Por outro lado, muito mais simples, os modelos fenomenológicos utilizam poucos parâmetros, e quase todas as equações se ajustam aos dados experimentais. Além disso, são relativamente fáceis de usar e podem estimar razoavelmente os teores de ETMs nos solos sob várias condições.

Os modelos matemáticos muitas vezes estão embutidos dentro de um programa computacional, desenvolvidos a partir de um conjunto de equações já publicadas e muito utilizadas. No mercado há disponibilidade de vários programas computacionais desse tipo, como por exemplo, o HP1, o Phreeqc-1D e o Hydrus-2D.

O programa computacional HP1 é resultado do acoplamento entre o Hydrus-1D e o PHREEQC, e conta com uma vasta gama de reações biológicas e químicas (instantânea ou cinética), incluindo complexação, troca de cátions, complexações de superfície, precipitação/dissolução e reações redox (SIMUNEK et al., 2006).

Delolme et al. (2004) modelaram a transferência de Zn em coluna de areia pouco reativa na presença de acetato, utilizando o programa computacional PHREEQC. Com ele é possível considerar o fluxo de água em duas regiões: fase de água móvel e imóvel, acoplado ao transporte de soluto pela equação de convecçãodispersão. Este programa computacional também permite introduzir constantes de dissociação e complexação, necessário para a especiação dos íons em solução. Nos resultados, verificaram que há diferença na concentração de soluto entre as fases da água móvel e imóvel, com ótima previsão da transferência de Zn. Porém, relataram que a principal dificuldade foi a descrição química das superfícies da areia para a elaboração das hipóteses da reação dos elementos entre a solução e a fase sólida.

O Hydrus-2D é um programa computacional baseado em modelos químicos fenomenológicos, e acopla o modelo de transporte não reativo de soluto a um modelo de reatividade de ETMs ao solo. Considerando-se a reatividade química dos ETMs com os constituintes do solo deve-se primeiramente fazer um estudo visando a validação local deste modelo antes de se estimar, com segurança, o transporte de solutos no longo prazo. Neste programa computacional, o transporte de solutos pode ser realizado considerando tanto o transporte na fase líquida como a difusão na fase gasosa. As equações de transporte também prevêem as reações não lineares de não equilíbrio entre as fases sólida e líquida, reações de equilíbrio linear entre as

fases líquida e gasosa, além de reações de degradação de ordem zero e de primeira ordem. Também pode ser assumido que o transporte de água se dá por duas regiões, com tamanho de poros diferentes, particionando a fase líquida em regiões móveis e imóveis. As condições de entorno como as atmosféricas e de drenagem também são consideradas nas simulações desse programa (SIMUNEK et al., 1999).

Segundo SIMUNEK et al. (1999), o modelo numérico Hydrus-2D utiliza a equação de Richards (7) para o fluxo de água em ambiente com saturação variável e a equação para o transporte não reativo de solutos (*J*) do tipo convecção-dispersão (9):

$$J = -C \left[ K(\theta) \frac{\partial H}{\partial ds} \right] - \theta D \frac{\partial C}{\partial s}$$
(9)

onde C é a massa de solução dissolvida,  $K(\theta)$  é a condutividade hidráulica não saturada, H é o potencial hidráulico da água, D é o fluxo hidrodinâmico dispersivo e *s* é a distância transportada.

O modelo de reatividade do ETM com o solo, acoplado ao modelo não reativo de transporte de solutos, é dado pelas equações que compõem o balanço de massas (10) para um modelo de dois sítios:

$$S_T = S_{eq} + S_{non} \tag{10}$$

onde:  $S_T$  são os sítios totais,  $S_{eq}$  é a fração de ETMs retida pela fase sólida ao equilíbrio químico instantâneo, e  $S_{non}$  é a fração de ETMs retida cineticamente pela fase sólida. O balanço de massas também pode ser descrito assim:

$$S_T = \beta S_T + (1 - \beta) S_T \tag{11}$$

em que  $\beta$  é o coeficiente de partição entre os sítios em equilíbrio e os cinéticos. As duas frações que compõem os sítios totais são demonstradas nas equações 12 e 13:

$$S_{eq} = \frac{KC^n}{1 + mC^n} \tag{12}$$

onde: C é a concentração de ETMs na solução do solo, K, m e n são parâmetros ajustáveis que variam com o tipo e concentração do ETM, e com a natureza dos constituintes do solo.

$$\rho \frac{\partial S_{non}}{\partial t} = \alpha C \theta - \lambda \rho S_{non} \tag{13}$$

onde:  $\rho$  é a densidade do solo,  $\theta$  é o conteúdo de umidade do solo,  $\alpha$  é uma constante cinética dianteira,  $\lambda$  é uma constante cinética retrógrada, e *t* é o tempo.

Uma grande dificuldade de se usar o modelo de dois sítios é a determinação dos parâmetros  $\beta \in \alpha$ , que descrevem a proporção de ETMs adsorvidos em sítios ao equilíbrio e cinéticos, e a velocidade de adsorção nos sítios cinéticos, respectivamente. Para a determinação de  $\beta$  existem várias metodologias, porém, a determinação de  $\alpha$  necessitaria de experimentos de muito longa duração. Como alternativa pode-se fazer a extração dos ETMs usando EDTA, fazendo um ajuste na constante de tempo para introduzir no modelo de dois sítios.

# **5 ESTRATÉGIA DE ESTUDO**

Procurando responder às hipóteses e atender aos objetivos propostos por esta dissertação, foi adotada como estratégia a divisão do trabalho em dois estudos, que serão apresentados na seqüência.

O primeiro estudo foi realizado para três perfis de solo de uma região agrícola contaminada por Zn, Pb e Cd, situada na região norte da França. Essa contaminação foi decorrente da deposição atmosférica de partículas emitidas por um antigo complexo industrial de produção de liga de Zn e Pb e ácido sulfúrico. Um desses perfis, sob manejo agrícola convencional, é locado bem próximo ao complexo industrial e apresenta contaminação moderada por Zn e Pb. Os outros dois perfis de solo, um sob cultivo agrícola convencional e outro sob pastagem permanente estão localizados a aproximadamente 3 km do complexo industrial e, conseqüentemente, receberam menor quantidade de contaminantes. A partir da concentração natural desses ETMs (fundo geoquímico local), da quantidade total de Zn e Pb depositada na superfície do solo ao longo da atividade industrial e da distribuição dessa poluição segundo a produção anual de Zn pelo complexo industrial simulou-se o movimento dos dois ETMs nos três perfis de solo, de 1900 até 2000, utilizando-se o programa computacional Hydrus-2D. Para tal, foram testados três modelos sob premissas diferentes de adsorção/dessorção dos ETMs, buscando prever a redistribuição de Zn e Pb nos perfis e as suas transferências ao lençol freático.

O segundo estudo foi realizado sobre o solo de um experimento de aplicação de dejeto líquido de suínos, localizado na área experimental do departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Santa Maria. Durante a condução deste experimento, entre os anos de 2000 e 2008, foram realizadas 19 aplicações de dejetos, aumentando consideravelmente os teores de Cu e Zn no perfil do solo. Os parâmetros de fluxo de água e de solutos exigidos pelo Hydrus-2D foram medidos no solo do tratamento testemunha. A quantidade dos dois ETMs aportada ao solo foi estimada pela diferença entre o total presente no solo na referida dose de dejeto menos o total no tratamento testemunha. A distribuição da adição do total de Cu e Zn antrópico seguiu as aplicações de dejetos. A redistribuição de Cu e Zn no perfil do solo perfil do solo e a quantidade que saiu do perfil monitorado foram simuladas pelo

programa computacional Hydrus-2D e comparadas com os valores medidos em laboratório. Após a validação do modelo, foram realizadas previsões da redistribuição de Cu e Zn no perfil do solo no longo prazo, entre 2008 e 2058, simulando dois cenários distintos. No primeiro, a aplicação de dejeto líquido de suínos foi suspensa e, no segundo, foi mantida, na mesma intensidade e freqüência observada entre 2000 e 2008.

# 6 ESTUDO 1: SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE VERTICAL DE ZINCO E CHUMBO EM PERFIS DE SOLO CONTAMINADOS VIA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

# 6.1 Introdução

A contaminação do ambiente por elementos traços metálicos (ETMs) é um problema que vem se intensificando cada vez mais no planeta. Essa contaminação pode ser proveniente de várias fontes, como a aplicação de insumos na agricultura, atividades de mineração, aterros sanitários, lançamento direto de efluentes nos corpos de água e deposição atmosférica (SILVEIRA et al., 2003; CARRILLO-GONZÁLEZ et al., 2006). A deposição de ETMs, provenientes da atmosfera, sobre a superfície do solo normalmente é resultante da atividade industrial e tende a aumentar em função do tempo e intensidade da atividade dessas indústrias e da proximidade do solo considerado (FERNANDEZ-CORNUDET, 2006).

Como provável reflexo dessa contaminação do solo tem-se a transferência dos ETMs para os lençóis freáticos, principalmente quando considerados locais onde o seu nível encontra-se próximo à superfície. As características físicas e químicas do solo também têm grande influência na velocidade e magnitude com que o ETM se desloca dentro do perfil. Textura mais grosseira resulta em menor quantidade de grupos funcionais por unidade de volume, bem como a quantidade e a interconectividade de macroporos aumenta o fluxo de água, diminuindo o tempo de reação do soluto com as partículas do solo e aumentando seu transporte em profundidade. A constituição mineralógica e orgânica do solo determina a afinidade dos seus grupos funcionais para com os ETMs (SPOSITO, 1989), e assim, também influencia no movimento de solutos rumo ao lençol freático.

Na região norte da França, na cidade de Mortagne du Nord, entre os anos de 1902 e 1963 esteve em atividade um complexo industrial de extração e transformação de Zn e Pb e produção de ácido sulfúrico. Ele foi responsável pela emissão de partículas para a atmosfera contendo Zn, Pb e Cd, que se depositaram, com intensidade variada, sobre o solo de toda região. O solo dessa região, de textura arenosa e com nível do lençol freático oscilando em torno de um metro de profundidade, já foi bastante estudada pelos pesquisadores da Unidade de Pesquisa PESSAC (Physicochimie et Écotoxicologie des Sols d'Agrsystèmes Contamines) do INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) e d'Ecole des Mines de Paris-Fontainenbleau.

Fernandez-Cornudet (2006) em sua tese de doutorado estudou a distribuição espacial da concentração total de Zn e Pb no horizonte superficial do solo, sob usos agrícola e florestal, nas proximidades do complexo industrial de fundição de zinco, usando modelos geoestatísticos. Ela constatou que os modelos de deposição atmosférica baseados somente na direção predominante dos ventos não foram eficientes em prever a distribuição espacial de Zn e Pb e que para isso há necessidade de se considerar também o tipo de uso do solo. Destacou que o Zn pode ser encontrado a profundidades maiores que o Pb, estando de acordo com a menor energia de adsorção do primeiro em relação ao segundo. Os principais fatores que influenciam nas suas mobilidades são o pH e o Eh, respectivamente para Zn e Pb, além da textura do solo. Segundo van Oort et al. (2002) e Fernandez et al. (2007) a perda de Zn em solos de floresta, devido às condições de forte acidez ativa (pH < 4,0) pode chegar a mais de 80% do total estocado no horizonte superficial, comparativamente a menos de 60% em solos sob pastagem permanente, atribuído à atividade biológica, e apenas 40% nos solos agrícolas.

A quantificação de ETMs na solução do solo e a forma sob a qual nela se encontravam foi estudada por Citeau et al. (2003) em três solos diferentes e sob usos distintos (cultivo agrícola convencional, pastagem permanente e floresta). O Pb foi encontrado predominantemente na forma coloidal, com ligações estáveis, enquanto que o Zn e o Cd predominam na forma dissolvida, como íons livres ou complexos lábeis. Segundo os autores, a ligação estável do Pb aos colóides facilitaria o seu transporte em profundidade no perfil, enquanto que o Zn e o Cd teriam maior facilidade de interagir com os constituintes reativos do solo durante a migração descendente, carregados ou diluídos na água percolada. Porém, o monitoramento de alguns ETMs na água gravitacional (filtrada em 5  $\mu$ m) coletada no horizonte superficial dos três solos durante dois anos mostrou que as concentrações médias de Zn (8100, 13900 e 400  $\mu$ g l<sup>-1</sup>, respectivamente para os solos sob cultivo agrícola, pastagem permanente e floresta) foram muito maiores que as de Pb (17,1,

528,6 e 136,0 μg l<sup>-1</sup>, respectivamente). Como na modelização da migração de ETMs utilizando modelos químicos empíricos a quantidade total do elemento em solução é muito mais importante que a sua especiação, nesses solos estima-se que o Zn pode ser transportado a profundidades e em quantidades maiores que o Pb.

Fernandez et al. (2007) estudaram mais detalhadamente a dinâmica e distribuição de Zn e Pb nos perfis do solo sob pastagem permanente e sob cultivo agrícola convencional. Utilizando-se da descrição detalhada das principais características morfológicas e químicas dos dois perfis e da estimativa dos valores do fundo geoquímico locais de Zn e Pb para cada horizonte, concluíram que o uso distinto do solo por 100 anos causou diferenciação significativa entre as características dos dois perfis, embora fossem originados de um mesmo material de origem e no passado (até 1900) cultivados sob as mesmas práticas agrícolas. Essa diferença foi considerada conseqüência da intensidade da atividade biológica já quantificada por Nahmani et al. (2003), que detectou densidade de 392 e 52 minhocas m<sup>-2</sup>, respectivamente no perfil de solo sob pastagem permanente e cultivo agrícola convencional, levando à incorporação mais profunda dos ETMs no perfil sob pastagem. Além disso, pela estimativa do fundo geoquímico, os autores inferiram que a quantidade de cada ETM adicionada via deposição atmosférica nos dois perfis foi muito semelhante.

Em outro artigo, Fernandez et al. (2008) fizeram um estudo da distribuição do Pb antrópico nesses mesmos dois perfis, utilizando técnicas isotópicas. Concluíram que no solo sob pastagem permanente foi encontrado Pb antrópico até um metro de profundidade, enquanto que no solo sob cultivo agrícola convencional, a sua migração se restringiu aos primeiros 60 cm, com a maior parte acumulada no horizonte arável. Novamente essa diferença no padrão de distribuição entre os dois perfis de solo foi atribuída à atividade biológica. Outra característica também afetada pela atividade biológica foi a estabilidade dos agregados em água, e a quantidade de ETMs neles incorporada (FERNANDEZ-CORNUDET, 2006). Ela afirma que a maior atividade biológica do solo sob pastagem permanente, comparado ao solo sob cultivo agrícola convencional, levou-o a apresentar maior estabilidade dos agregados em água em todos os seus horizontes, maior quantidade de Zn e Pb encontrada em agregados maiores e à maior disponibilidade desses ETMs. No solo sob pastagem, o Zn e o Pb predominam nos agregados de 2 a 20 µm e de 50 a 100

μm, enquanto que no solo agrícola a maior quantidade dos dois ETMs está contida nos agregados menores que 2 μm. Além disso, a maior disponibilidade de ETMs no solo sob pastagem, determinada por extrações com EDTA, favoreceu migração mais profunda de Zn e Pb, resultando em maior homogeneização dentro do perfil quando comparada ao solo agrícola, que os manteve no horizonte superficial (FERNANDEZ-CORNUDET, 2006).

A partir de amostras de solo coletadas no horizonte superficial de outro solo da região, de contaminação moderada, Labanowski et al. (2008) aprofundaram os estudos relacionados à cinética de extração de Zn, Pb, Cu e Cd. Eles verificaram a ocorrência de duas frações distintas do ETM, uma de equilíbrio mais rápido, e outra com cinética mais lenta. Além disso, o citrato é um extrator com menor afinidade com os ETMs, extraindo quantidades inferiores às do EDTA, principalmente de Pb e Cu. Por fim, o citrato foi considerado um bom indicador da mobilidade de ETMs no curto prazo, enquanto que o EDTA, por prover resultados relacionados ao potencial máximo de extração, é muito útil na previsão de riscos no longo prazo.

Mas todos esses resultados estão dispersos, dificultando a interpretação e a tomada de decisão por parte das autoridades públicas na previsão da contenção de riscos ambientais ainda maiores. Ainda persiste a dúvida do comportamento futuro dos ETMs nos perfis desse solo. Não se sabe qual a capacidade de retenção dos ETMs, nem como ocorrerá a seu transporte no perfil e/ou uma possível transferência para o lençol de água. Ferramentas muito úteis e cada vez mais usadas em estudos relacionados ao solo, principalmente na detecção de pontos críticos na previsão de danos ambientais causados pela atividade humana, são os modelos matemáticos. Charbeneau et al. (2003) cita que o uso de modelos reativos de transporte de solutos tem o potencial de prever o destino de ETMs em perfis de solo, bem como a sua transferência para o lençol freático. No entanto, a modelização exige muitos parâmetros, que na maioria das vezes estão dispersos, como é o caso dos resultados disponíveis sobre o solo contaminado do norte francês.

Entre os modelos disponíveis, o programa computacional Hydrus-2D é baseado em modelos de transporte reativo de solutos, apresentando inclusive a possibilidade de introdução de modelos químicos de dois sítios (SIMUNEK et al., 1999), e por isso será utilizado neste estudo para estimar o transporte vertical dos ETMs dentro de alguns perfis de solo contaminados.

### 6.1.1 Hipóteses

A cinética de dessorção de zinco e chumbo estimada pelo extrator EDTA é adequada para separar a fração do elemento traço metálico da fase sólida que está adsorvida ao equilíbrio, mas o valor da constante cinética ( $\alpha$ ) é superestimado.

Partindo-se do fundo geoquímico local e da quantidade do elemento traço metálico depositado na superfície do solo a partir da poluição atmosférica, somente um modelo de dois sítios e com o valor da constante cinética diminuído será capaz de estimar a atual distribuição vertical de zinco e chumbo no perfil do solo.

# 6.1.2 Objetivo geral

Simular o transporte vertical de zinco e chumbo em três perfis de solo localizados na França, entre os anos 1900 e 2000, contaminados via deposição atmosférica, utilizando o programa computacional Hydrus-2D.

# 6.1.3 Objetivos específicos

Usando o programa computacional Hydrus-2D, simular a redistribuição vertical de zinco e chumbo adicionado ao solo via deposição atmosférica, de 1900 a 2000, e comparar com a distribuição real no perfil do solo:

- Testando um modelo de reatividade dos ETMs da solução do solo totalmente em equilíbrio com a fase sólida, em solo agrícola moderadamente contaminado;
- Testando um modelo de dois sítios, em que as frações em equilíbrio e cinética são determinadas por extrações com EDTA, e a fração adsorvida cineticamente reage com a solução do solo de acordo com a constante α, em solo agrícola moderadamente contaminado;
- Testando um modelo de dois sítios com 1% do valor da constante cinética (α), em solo agrícola moderadamente contaminado;

 Testando os mesmos três modelos anteriormente descritos para dois solos pouco contaminados, um sob cultivo agrícola convencional e outro sob pastagem permanente.

### 6.2 Material e métodos

# 6.2.1 Localização e características dos perfis de solo

O estudo foi realizado com três perfis de um solo de uma área agrícola contaminada por ETMs e localizada em Mortagne du Nord, na região norte da França (50°30'14"N – 3°27'30"L). Os perfis de solo apresentam textura silto-arenosa e são classificados como Eutric Cambisols (FAO, 1998). Esses perfis de solo se desenvolveram a partir de materiais de origem comparáveis derivados de depósitos marinhos Ostricourt de areia do período Terciário, contendo predominantemente grãos de quartzo, feldspato e glauconita. A composição mineralógica da argila é constituída predominantemente por ilita e esmectita, apresentando também minerais interestratificados de ilita-montmorilonita e um pouco de caulinita. Um estudo micromorfológico (VAN OORT et al., 2002) mostrou a presença moderada a freqüente de partículas finas e grossas de carvão e a ocorrência ocasional de fragmentos (resíduos) industriais do tamanho de areia com estrutura vesicular, incluindo minerais de alta temperatura tais como mulita e hardystonita, frequentemente visíveis na periferia secundária de óxidos de Fe e Zn.

Os três perfis de solo encontram-se numa área agrícola a distâncias crescentes, mas próximas, a um já desativado complexo industrial de fundição de Zn e Pb e produção de ácido sulfúrico (Figura 6.1), sob influência da direção dominante dos ventos. Esse complexo industrial esteve em funcionamento entre os anos de 1902 e 1963, lançando partículas contendo precipitados de Pb, Zn e Cd na atmosfera, que acabaram se depositando sobre os solos da região (VAN OORT et al., 2002; FERNANDEZ et al., 2007).

O primeiro perfil de solo, designado como CA<sup>(++)</sup>, é atualmente caracterizado por uma contaminação moderada (445 mg kg<sup>-1</sup> de Zn e 97 mg kg<sup>-1</sup> de Pb no horizonte superficial), manejado sob uso convencional para a produção de milho-

trigo-centeio, e localizado a aproximadamente 750 metros da metalúrgica de fundição. O seu perfil de solo apresenta quatro horizontes distintos: Ap (0 – 33 cm de profundidade), B1 (33 – 45 cm), B2 (45 – 80 cm) e C (80 – 100 cm). Para todos os horizontes deste perfil de solo se dispõem de características físicas necessárias para determinar dados de fluxo de água via funções de pedotransferência, características químicas como concentração total de Zn e Pb, carbono orgânico, pH, e dados de extrações cinéticas por EDTA (CITEAU et al., 2003; CITEAU, 2004; FERNANDEZ-CORNUDET, 2006; FERNANDEZ et al., 2007; FERNANDEZ et al., 2008; LABANOWSKI et al., 2008).



Figura 6.1 – Localização do complexo industrial de fundição de zinco, do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) e dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados, na região norte da França (FERNANDEZ-CORNUDET, 2006).

O segundo e o terceiro perfil de solo, designados como  $CA^{(+)}$  e  $PP^{(+)}$ , respectivamente, estão locados a 3100 e 2750 metros do complexo industrial, apresentando 111 e 75 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, e 59 e 47 mg kg<sup>-1</sup> de Pb nos seus horizontes superficiais, respectivamente. Características macro e micro morfológicas, dados

físico-químicos e distribuição dos ETMs nesses dois perfis foram extensivamente estudados por Fernandez et al. (2007). Estes dois solos receberam cargas de poluentes atmosféricos equivalentes, mas tem comportamentos diferentes, que resultaram em padrões distintos de distribuição dos poluentes nos seus perfis (VAN OORT et al., 2002; FERNANDEZ-CORNUDET, 2006; FERNANDEZ et al., 2007). O solo CA<sup>(+)</sup> estava sob rotação de milho-trigo-centeio e vinha sendo manejado sob cultivo convencional por aproximadamente 100 anos. O primeiro metro do perfil do solo mostrou cinco horizontes característicos: Ap, B1, B2, Cg1 e Cg2, com camadas de 0 a 26, 26 a 44, 44 a 72, 72 a 87 e 87 a 100 cm de profundidade, respectivamente. O solo PP<sup>(+)</sup> esteve sob pastagem permanente desde o começo do século 20 e também mostrou cinco horizontes dentro do primeiro metro de perfil: A11, A12, AB, ACg e Cg2, sendo assim divididos, respectivamente: 0 a 6, 6 a 26, 26 a 53, 53 a 76 e 76 a 100 cm de profundidade. Para cada um dos horizontes pedológicos, as concentrações totais de Zn e Pb e os parâmetros chave que guiam o fluxo de água no solo (conteúdos de argila, silte, areia e carbono orgânico e densidade do solo) foram obtidos de van Oort et al. (2002), Fernandez-Cornudet (2006) e Fernandez et al. (2007). O solo PP<sup>(+)</sup> mostrou conteúdo de matéria orgânica maior (Tabela 6.3) e incorporado profundamente nos horizontes subsuperficiais pela atividade biológica (minhocas), quantificada por Nahmani et al. (2003).

### 6.2.2 Fluxo de água e simulação do transporte de solutos

Usando o programa computacional Hydrus-2D para simular o fluxo de água associado ao transporte de Zn e Pb, considerou-se o fluxo bi-dimensional no plano vertical e o domínio do fluxo retangular. Foram usados os modelos de retenção de água de van Genuchten e o modelo de condutividade hidráulica de van Genuchten – Mualem.

Para cada horizonte, o conteúdo residual de água ( $\theta_r$ ), o conteúdo de água no solo saturado ( $\theta_s$ ), os parâmetros  $\alpha_{VG}$  e n em função da curva de retenção de água no solo, como também a condutividade hidráulica do solo saturado ( $K_s$ ) foram estimados com o programa computacional Rosetta Lite, e deduzidos a partir dos conteúdos de argila, silte e areia, densidade do solo, e conteúdo de água em potencial de -33 e -1500 kPa. Os conteúdos de água foram estimados por funções

de pedotransferência usando o conteúdo de argila, silte e carbono orgânico e a densidade do solo (BRUAND et al., 2004). O fator "conectividade de poros" usado para as simulações foi de 0,5 e considerado similar para todos os horizontes.

Os teores totais de Zn e Pb encontrados em cada horizonte dos três perfis do solo em 1900, denominados de fundos geoquímicos locais, foram estimados por Fernandez et al. (2007). Para tal, eles utilizaram relações Zn/Fe e Pb/Fe determinadas por Gaultier et al. (2002) em solos não contaminados e similares aos solos CA<sup>(++)</sup>, CA<sup>(+)</sup> e PP<sup>(+)</sup>. Comparando-se essas relações, agrupadas segundo classes de teor de ferro e de argila, aos teores de Fe e argila de cada horizonte dos três perfis contaminados foram obtidos os valores de Zn e Pb apresentados na Tabela 6.4.

Para a determinação dos teores de Zn e Pb na solução do solo em cada um dos horizontes dos três perfis foram testadas diversas equações lineares já publicadas. Optou-se pela adoção das equações de regressão múltipla (14 e 15) propostas por Sauvé et al. (2000b), por terem sido as que melhor se ajustaram aos dados de concentração na solução medidos para o solo CA<sup>(++)</sup> por Citeau (2004):

$$\log Zn_{solução}(\mu g l^{-1}) = 3,68 - 0,55 pH + 0,94 \log Zn(mg kg^{-1}) - 0,34 \log CO(\%)$$
(14)

$$\log Pb_{solucão}(\mu g l^{-1}) = 1,81 - 0,37 \, pH + 0,56 \log Pb \, (mg \, kg^{-1})$$
(15)

As equações do transporte de solutos seguem a isoterma não linear de Freundlich. De publicações apontando a estimação dos parâmetros de Freundlich para Zn, utilizou-se n = 0,65 (ARIAS et al., 2005; LAIR et al., 2006). Para Pb, usou-se n = 0,85, que é o valor médio obtido por Buchter et al. (1989) em 8 solos. Desse modo foi possível estimar o valor de K<sub>F</sub> pela equação 16.

$$S_{eq} = K_F C^n \tag{16}$$

Para introduzir a cinética na troca solo-solução, amostras de cada horizonte foram submetidas a extrações cinéticas segundo Bermond et al. (1998). Extrações com EDTA (0,05 M, com uma relação solo:solução de 1:10, e pH 6,6) foram realizadas em amostras de todos os horizontes dos três perfis do solo (LABANOWSKI et al., 2008). Foi determinado o teor total de Zn e Pb extraível após 5, 15, 30, 60, e 120 minutos, 8, 16 e 24 horas. Os dados do ETM dessorvido em cada tempo foram ajustados ao modelo cinético descrito por Fangueiro et al. (2005), apresentado na equação 17:

$$Q = Q_1(1 - e^{-kt}) + Q_2(1 - e^{-\alpha t})$$
(17)

onde Q (mg kg<sup>-1</sup>) = ETM dessorvido no tempo *t*;  $Q_1$  = fração do ETM facilmente extraível, associada a taxa cinética constante *k*;  $Q_2$  = fração do ETM lentamente extraível, associada a constante cinética  $\alpha$ . A fração do ETM não extraível por EDTA ( $Q_3$ ) é obtida por diferença entre o total do ETM ( $Q_7$ ) e Q no *t* = 24 h.

Na simulação do transporte vertical de Zn e Pb, através do Hydrus-2D, a fração  $Q_1$  foi considerada ao equilíbrio instantâneo por causa do alto valor de *k*, a partir da qual foi calculado o valor de  $\beta$  (fração do ETM adsorvido instantaneamente aos grupos funcionais – ao equilíbrio), equação 18, exigido pelo programa computacional Hydrus-2D:

$$\beta = \frac{Q_1}{Q_T} \tag{18}$$

O restante do ETM ( $Q_2 + Q_3$ ) foi considerado adsorvido a grupos funcionais regido por um modelo de adsorção/dessorção cinético, seguindo a constante cinética ( $\alpha$ ). Como a determinação do valor real de  $\alpha$  a campo é impossível, considerou-se que um minuto de extração com EDTA corresponde a um dia na escala de simulação do Hydrus-2D.

Todos as características iniciais dos três perfis de solo necessárias aos cálculos acima descritos e à alimentação do programa computacional Hydrus-2D estão listadas em Tabela 6.1, Tabela 6.2 e Tabela 6.3.

A umidade do solo no limite superior do perfil foi considerada variável em função do tempo. A precipitação diária e a evapotranspiração potencial (baseada na evapotranspiração de referência da grama) foram estimadas a partir de dados meteorológicos locais entre 01/01/1995 e 31/12/2004, providos pela Météo France. A precipitação média foi de 867 mm ano<sup>-1</sup> e a evapotranspiração potencial média de 740 mm ano<sup>-1</sup>. A média das temperaturas mínima e máxima foi de 7,0 e 15,1 °C, respectivamente. Para os 100 anos de simulação usou-se uma repetição de 10 períodos, supostos meteorologicamente idênticos a 1995-2004. Foi usada uma pressão constante de -10 kPa para a condição do limite inferior. As condições de fluxo de água inicial foram de -330 kPa e -10 kPa no topo e no fundo do perfil de solo, respectivamente.

As quantidades de Zn e Pb depositadas sobre a superfície dos três perfis do solo foram calculadas considerando-se: fundo geoquímico local, ETM antropogênico, que é a diferença entre o teor determinado no perfil do solo em 2000 menos o fundo

geoquímico local, e por fim, considerando-se que a transferência de ETM ao lençol freático foi desprezível durante o período da simulação (FERNANDEZ et al., 2007). O solo mais contaminado ( $CA^{(++)}$ ) recebeu adição de 256,03 e 44,24 g m<sup>-2</sup> de Zn e Pb, respectivamente. Os dois solos com baixa contaminação,  $CA^{(+)}$  e PP<sup>(+)</sup>, receberam 51,63 e 50,95 g m<sup>-2</sup> de Zn, e 19,41 e 17,27 g m<sup>-2</sup> de Pb, respectivamente.

A distribuição temporal da deposição de Zn e Pb nos perfis de solo seguiu a produção de Zn processada pelo complexo industrial (Figura 6.2) proposta por Rheinheimer (2006) e adaptada de Hardy (1970). Isso foi possível uma vez que o tipo de minério processado e a tecnologia utilizada no processamento não se alteraram durante todo o período da atividade do complexo industrial. Cabe ressaltar que o complexo industrial iniciou suas atividades em 1902, foi praticamente destruído durante as duas grandes guerras mundiais, reduziu drasticamente a produção após 1931, e encerrou suas atividades em 1963.



Figura 6.2 – Produção anual e acumulada de zinco pelo complexo industrial de fundição de zinco, localizado na região norte da França, entre os anos de 1902 e 1963 - adaptado por Rheinheimer (2006) de Hardy (1970).

O Zn e o Pb depositados na superfície dos perfis do solo via deposição atmosférica, nas simulações do Hydrus-2D, foram introduzidos no topo do perfil

diluídos na água da chuva, considerando solubilidade instantânea de 100%. A partir de 1963, a entrada de Zn no solo foi considerada desprezível, enquanto que para Pb foi utilizada uma concentração de 2,7  $\mu$ g l<sup>-1</sup> (CITEAU, 2004).

	Horizontes (cm)					
Parâmetro *	Ар	B1	B2	С		
	(0-33)	(33-45)	(45-80)	(80-100)		
Solo:						
pH	6,51	6,06	6,16	6,22		
Argila, g kg	98	121	172	116		
Silte, g kg⁻′	367	366	246	297		
Areia, g kg⁻′	535	513	582	587		
CO, g kg <sup>-1</sup>	14,5	3,6	2,0	1,0		
$D_s$ , g cm <sup>-3</sup>	1,43	1,53	1,55	1,65		
K <sub>s</sub> , cm dia⁻¹	51,8	37,1	42,6	37,5		
$\theta_{s}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,391	0,364	0,373	0,333		
$\theta_{\rm r}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,053	0,062	0,085	0,060		
$\alpha_{VG}$ , cm <sup>-1</sup>	0,0412	0,0477	0,0512	0,0519		
n <sub>1</sub>	1,3690	1,4334	1,5141	1,5478		
L	0,5	0,5	0,5	0,5		
DL, cm	2,5	5,0	2,5	5,0		
DT, cm	0,2	0,5	0,2	0,5		
Zinco:						
Total, mg kg <sup>-1 b</sup>	35,0	21,0	21,0	32,0		
Solução, μg l <sup>-1</sup>	27,07	25,75	22,69	37,88		
β	0,41	0,37	0,07	0,01		
α, 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	1,4	8,5	7,6	10,6		
K <sub>F</sub>	7,54	4,68	5,08	5,54		
n	0,65	0,65	0,65	0,65		
Chumbo:						
Total, mg kg <sup>-1 b</sup>	16,0	7,0	7,0	12,0		
Solução, μg l⁻¹	1,19	0,69	0,64	0,79		
β	0,51	0,10	0,06	0,05		
α, 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	0,5	2,0	4,7	1,1		
K <sub>F</sub>	780,55	540,23	580,80	828,20		
n	0,85	0,85	0,85	0,85		

Tabela 6.1 – Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) requeridos para as simulações pelo Hydrus-2D.

<sup>a</sup> CO = carbono orgânico; D<sub>s</sub> = densidade do solo; K<sub>s</sub> = condutividade hidráulica;  $\theta_s$  = conteúdo de água no solo saturado;  $\theta_r$  = conteúdo de água residual do solo;  $\alpha_{VG}$  e n<sub>1</sub> = parâmetros da curva de retenção de água no solo; L = fator de conectividade entre poros; DL e DT = dispersividade longitudinal e dispersividade transversal, respectivamente;  $\beta$  = fração do elemento traço metálico adsorvida ao equilíbrio químico instantâneo;  $\alpha$  = constante cinética de tempo para 1- $\beta$ ; K<sub>F</sub> e n = parâmetros da isoterma de adsorção de Freundlich para os sítios  $\beta$ , calculada com o teor total e na solução em mol g<sup>-1</sup> e mol l<sup>-1</sup>, respectivamente.

<sup>b</sup> Fundo geoquímico local estimado para 1900 (FERNANDEZ et al., 2007).

_	Horizontes (cm)					
Parâmetro <sup>a</sup>	Ар	B1	B2	Cg1	Cg2	
	(0-26)	(26-44)	(44-72)	(72-87)	(87-100)	
Solo:						
рН	6,4	6,3	6,6	6,6	6,7	
Argila, g kg⁻¹	59	57	45	52	280	
Silte, g kg⁻¹	179	206	188	202	103	
Areia, g kg⁻¹	762	737	767	746	618	
CO, g kg⁻¹	9,5	2,6	1,7	1,2	1,6	
D₅, g cm⁻³	1,43	1,68	1,55	1,64	1,78	
K <sub>s</sub> , cm dia⁻¹	36,59	15,16	19,79	13,25	6,47	
$\theta_{s}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,3940	0,3262	0,3573	0,3366	0,3263	
$\theta_{\rm r}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,0293	0,0217	0,0245	0,0236	0,0304	
$\alpha_{VG}$ , cm <sup>-1</sup>	0,0104	0,0124	0,0075	0,0077	0,0018	
n <sub>1</sub>	1,4023	1,3952	1,4644	1,4571	1,9034	
L	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
DL, cm	2,5	5,0	2,5	5,0	5,0	
DT, cm	0,2	0,5	0,2	0,5	0,5	
Zinco:						
Total, mg kg <sup>-1 b</sup>	35,0	21,0	21,0	21,0	32,0	
Solução, μg Γ <sup>1</sup>	41,59	45,37	35,85	40,36	47,91	
β	0,27	0,36	0,22	0,13	0,01	
α, 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	3,1	3,8	4,0	4,6	1,2	
K <sub>F</sub>	5,71	3,24	3,77	3,49	4,76	
n	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	
Chumbo:						
Total, mg kg <sup>-1 b</sup>	16,0	7,0	7,0	7,0	9,7	
Solução, μg l⁻¹	1,31	0,90	0,69	0,69	0,76	
β	0,18	0,11	0,12	0,15	0,04	
α, 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	5,5	4,9	4,0	4,2	6,6	
K <sub>F</sub>	720,8	434,7	540,2	540,2	689,1	
n	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	

Tabela 6.2 - Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo agrícola pouco contaminado (CA<sup>(+)</sup>) requeridos para as simulações pelo Hydrus-2D.

CO = carbono orgânico; D<sub>s</sub> = densidade do solo; K<sub>s</sub> = condutividade hidráulica;  $\theta_s$  = conteúdo de água no solo saturado;  $\theta_r$  = conteúdo de água residual do solo;  $\alpha_{VG}$  e n<sub>1</sub> = parâmetros da curva de retenção de água no solo; L = fator de conectividade entre poros; DL e DT = dispersividade longitudinal e dispersividade transversal, respectivamente;  $\beta$  = fração do elemento traço metálico adsorvida ao equilíbrio químico instantâneo;  $\alpha$  = constante cinética de tempo para 1- $\beta$ ; K<sub>F</sub> e n = parâmetros da isoterma de adsorção de Freundlich para os sítios  $\beta$ , calculada com o teor total e na solução em mol g<sup>-1</sup> e mol l<sup>-1</sup>, respectivamente. <sup>b</sup> Fundo geoquímico local estimado para 1900 (FERNANDEZ et al., 2007).

_	Horizontes (cm)					
Parâmetro <sup>a</sup>	A11	A12	AB	ACg	Cg2	
	(0-6)	(6-26)	(26-53)	(53-76)	(76-100)	
Solo:						
рН	5,6	5,7	5,7	5,9	6,3	
Argila, g kg⁻¹	89	86	67	64	184	
Silte, g kg⁻¹	209	213	214	201	118	
Areia, g kg⁻¹	702	701	719	735	698	
CO, g kg⁻¹	22,3	14,3	4,5	1,4	2,2	
D <sub>s</sub> , g cm⁻³	1,15	1,48	1,45	1,46	1,65	
K <sub>s</sub> , cm dia⁻¹	84,58	24,57	25,07	20,91	8,10	
$\theta_{s}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,4825	0,3880	0,3882	0,3866	0,3675	
$\theta_{\rm r}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,0476	0,0356	0,0327	0,0340	0,0431	
$\alpha_{VG}$ , cm <sup>-1</sup>	0,0099	0,0112	0,0065	0,0047	0,0115	
n <sub>1</sub>	1,3751	1,3777	1,4719	1,5409	1,3162	
L	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
DL, cm	2,5	5,0	2,5	5,0	5,0	
DT, cm	0,2	0,5	0,2	0,5	0,5	
Zinco:						
Total, mg kg <sup>-1 b</sup>	35,0	21,0	21,0	21,0	32,0	
Solução, μg Ι <sup>-1</sup>	85,70	90,17	80,50	92,94	71,35	
β	0,36	0,33	0,39	0,39	0,02	
$\alpha$ , 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	1,9	2,5	4,7	1,8	0,3	
K <sub>F</sub>	3,57	2,07	2,23	2,03	3,67	
n	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	
Chumbo:						
Total, mg kg⁻ <sup>1 b</sup>	16,0	16,0	7,0	7,0	4,4	
Solução, μg l <sup>⁻1</sup>	2,76	3,34	1,49	1,26	0,69	
β	0,68	0,48	0,28	0,27	0,21	
$\alpha$ , 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	4,2	3,92	10,1	8,7	1,4	
K <sub>F</sub>	381,8	325,0	281,5	325,4	340,8	
n	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	

Tabela 6.3 - Parâmetros físicos e químicos do perfil do solo sob pastagem permanente pouco contaminado (PP<sup>(+)</sup>) requeridos para as simulações pelo Hydrus-2D.

CO = carbono orgânico; D<sub>s</sub> = densidade do solo; K<sub>s</sub> = condutividade hidráulica;  $\theta_s$  = conteúdo de água no solo saturado;  $\theta_r$  = conteúdo de água residual do solo;  $\alpha_{VG}$  e n<sub>1</sub> = parâmetros da curva de retenção de água no solo; L = fator de conectividade entre poros; DL e DT = dispersividade longitudinal e dispersividade transversal, respectivamente;  $\beta$  = fração do elemento traço metálico adsorvida ao equilíbrio químico instantâneo;  $\alpha$  = constante cinética de tempo para 1- $\beta$ ; K<sub>F</sub> e n = parâmetros da isoterma de adsorção de Freundlich para os sítios  $\beta$ , calculada com o teor total e na solução em mol g<sup>-1</sup> e mol l<sup>-1</sup>, respectivamente. <sup>b</sup> Fundo geoquímico local estimado para 1900 (FERNANDEZ et al., 2007).

Tabela 6.4 – Quantidades de zinco e chumbo encontradas em cada horizonte e em todo perfil no solo moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) e nos solos agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados, estimadas pelo fundo geoquímico local para o ano de 1900, e medidas em 2000.

		Zn,	g m <sup>-2</sup>	Pb, g	g m <sup>-2</sup>
SOLO	HORIZONTE	F.G.ª	Medido	F.G. <sup>a</sup>	Medido
		1900	2000	1900	2000
CA <sup>(++)</sup>	Ар	16.52	210.23	7.55	45.82
	B1	3.86	44.45	1.29	3.18
	B2	11.39	30.60	3.80	7.70
	С	10.56	13.07	3.96	4.13
	Total	42.32	298.35	16.59	60.83
CA <sup>(+)</sup>	Ар	13.01	41.23	5.95	21.86
	B1	6.35	19.32	2.12	3.69
	B2	9.11	16.32	3.04	4.47
	Cg1	5.17	6.64	1.72	2.21
	Cg2	7.40	9.16	2.24	2.24
	Total	41.05	92.68	15.07	34.48
PP <sup>(+)</sup>	A11	2.42	5.14	1.10	3.21
	A12	6.22	23.50	4.74	15.42
	AB	8.22	22.98	2.74	6.85
	ACg	7.05	18.60	2.35	2.72
	CgŽ	12.67	17.31	1.74	1.74
	Total	36.58	87.53	12.67	29.94

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

Usando esses conjuntos de parâmetros e o modelo Hydrus-2D, foi simulado o transporte vertical de Zn e Pb para um período de 100 anos (31/12/1900 a 31/12/2000) nos três perfis do solo (cultivado moderadamente contaminado –  $CA^{(++)}$ , cultivado baixa contaminação –  $CA^{(+)}$  e pastagem permanente baixa contaminação –  $PP^{(+)}$ ), seguindo três premissas para a reatividade dos ETMs com os grupos funcionais dos colóides do solo:

- a) 100% da concentração total do ETM em cada horizonte está em equilíbrio químico instantâneo com a solução do solo;
- b) o total de ETM no solo foi dividida em uma fração ao equilíbrio químico instantâneo e uma fração cinética, definidas por extrações com EDTA; a fração cineticamente adsorvida foi suposta a reagir com a solução de acordo com a constante α, definida pela equação cinética de dois sítios proposta por FANGUEIRO et al. (2005); e
- c) o total de ETM no solo foi dividida em uma fração ao equilíbrio químico instantâneo e uma fração cinética, definidas por extrações com EDTA; a fração cineticamente adsorvida foi suposta a reagir com a solução de acordo com o valor de α igual a 1% do valor medido.

#### 6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Transferência vertical de zinco no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>)

A distribuição da concentração de Zn no perfil do solo  $CA^{(++)}$  após as simulações, para cada uma das três premissas, está apresentada na Tabela 6.5. As quantidades de Zn simuladas para os quatro horizontes diferiram muito pouco entre as premissas a e b (modelos 100% ao equilíbrio e dois sítios com valor de  $\alpha$  medido, respectivamente), mas estas apresentaram uma grande diferença em relação à distribuição medida do Zn no perfil do solo em 2000. Além disso, as quantidades de Zn estimadas para o ano de 2000 nos horizontes B1, B2 e C continuam semelhantes às de 1900, inferindo que todo ETM adicionado ao solo ficou retido no horizonte superficial.

O valor de α real é impossível de ser obtido no laboratório, pois a metodologia proposta por Fangueiro et al. (2005) utilizando extrações com EDTA, além de considerar um curto intervalo de tempo, utiliza um complexante com força de extração muito maior que a solução do solo encontrada naturalmente nas condições de campo (LABANOWSKI et al., 2008). Mesmo com a alteração da constante cinética obtida em laboratório de minutos para dias, na premissa b, a distribuição estimada do Zn no perfil do solo para 2000 não foi representativa da estimada. Por isso, foi proposta a diminuição do valor da constante cinética da premissa b, utilizando agora apenas 1% deste valor, que compõem as simulações com o modelo sob a premissa c.

Na simulação do modelo sob a premissa c houve uma melhor distribuição de Zn no perfil do solo, com valores muito semelhantes aos medidos (Tabela 6.5). Pôde ser detectado inclusive incremento de Zn no horizonte B2, 21,0 para 46,2 mg kg<sup>-1</sup> de 1900 a 2000, diferindo pouco do valor medido (56,4 mg kg<sup>-1</sup>, que corresponde a - 18%). Nos horizontes Ap e B1 esta diferença foi de apenas 3,2 mg kg<sup>-1</sup> (0,7%) e 30,2 mg kg<sup>-1</sup> (12,5%). Assim, pode-se afirmar que apenas a premissa c foi eficiente na previsão do transporte vertical e redistribuição do Zn no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>). Corroborando com essa constatação, Cerník et al. (1995) também conseguiram prever com eficiência a redistribuição do Zn no

perfil de um solo contaminado por uma indústria de fundição de metais, para a qual utilizaram um modelo de advecção-dispersão seguindo isotermas de adsorção lineares. Isso reforça o pressuposto inicial de que a modelização do transporte de ETMs no solo é viável e apresenta-se como uma ferramenta muito útil na previsão de fenômenos relacionados ao solo.

Tabela 6.5 – Concentração total de zinco no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa /	Camada	F.G. <sup>ª</sup> (1900)	Medido (2000)	Simulado (2000)	Difere	ença <sup>b</sup>	
nonzonte	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%	
100% ao equi	ilíbrio						
А	0 - 33	35,0	445,5	577,1	131,6	29,5	
B1	33 - 45	21,0	242,1	21,0	-221,1	-91,3	
B2	45 - 80	21,0	56,4	19,8	-36,6	-64,8	
С	80 - 100	32,0	39,6	30,2	-9,4	-23,6	
Modelos de d	lois sítios:						
valor de o	ι medido						
А	0 - 33	35,0	445,5	575,1	129,6	29,1	
B1	33 - 45	21,0	242,1	21,1	-221,0	-91,3	
B2	45 - 80	21,0	56,4	21,1	-35,3	-62,5	
С	80 - 100	32,0	39,6	30,8	-8,8	-22,2	
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)							
А	0 - 33	35,0	445,5	448,7	3,2	0,7	
B1	33 - 45	21,0	242,1	272,3	30,2	12,5	
B2	45 - 80	21,0	56,4	46,2	-10,2	-18,2	
С	80 - 100	32,0	39,6	30,7	-8,9	-22,5	

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

<sup>b</sup> do simulado (2000) em relação ao medido (2000).

A melhor redistribuição de Zn no perfil do solo apresentada pela terceira premissa (c) ocorreu porque há um retardamento da saída do ETM da solução do solo (Figura 6.3). Quanto maior a fração em equilíbrio, mais rapidamente o ETM será adsorvido ou dessorvido, à ou da fase sólida (FANGUEIRO et al., 2005). Na primeira premissa (a) a concentração de Zn na solução do solo do horizonte Ap rapidamente entra em equilíbrio com a fase sólida (valor máximo de 2,82 mg l<sup>-1</sup>, em 1930). Na segunda premissa (b), apesar de ter sido introduzida uma fase cinética ao modelo, a concentração da solução (valor máximo de 2,97 mg l<sup>-1</sup>, em 1929) foi muito semelhante à da premissa a. Isso acontece porque a constante cinética apresenta

valor muito elevado, que resulta numa velocidade de adsorção da fração cinética muito próxima da velocidade de adsorção da fração em equilíbrio, retirando rapidamente da solução o Zn adicionado ao solo. O modelo dois sítios com valor de  $\alpha$  diminuído a 1% do medido (premissa c) apresentou, ao longo dos 100 anos simulados, uma concentração de Zn na solução do horizonte Ap maior àquela estimada pelos outros dois modelos (valor máximo de 6,98 mg l<sup>-1</sup>, em 1930), principalmente durante o período de adição de Zn ao solo. Isso se deve à menor velocidade de adsorção por parte da fração cinética, que promove a manutenção do ETM na solução do solo por muito mais tempo.

A partir de 1963, quando foi cessada a adição de ETM ao solo, a diferença na concentração de Zn em solução no horizonte superficial entre a premissa c e as premissas a e b diminuiu. Ao mesmo tempo, de 1963 a 2000, ocorreu diminuição significativa do Zn da fase sólida, mais especificamente da fração em equilíbrio, que vai tamponando a concentração da solução à medida que o ETM vai sendo transferido para os horizontes subjacentes. Além da transferência para a solução e posterior migração do Zn para profundidades maiores, também houve, paulatinamente, transferência deste para a fração cinética, a qual sempre apresentou concentração crescente ao longo do período simulado (tendência de ajustar o valor de  $\beta$ ).

Os modelos de dois sítios pressupõem que a adsorção e a dessorção dos ETMs ao solo, na fração cinética, é dependente do tempo (VAN GENUCHTEN; WAGENET, 1989). Porém, na premissa b o valor de  $\alpha$  não interferiu no parâmetro  $\beta$  (Figura 6.3), que se manteve próximo da proporção inicial (0,41) durante todo período simulado. Por outro lado, na premissa c, na qual o valor de  $\alpha$  foi diminuído, o valor de  $\beta$  variou bastante durante os 100 anos da simulação, chegando a atingir valor máximo de 0,89 em 1929, e decresceu lentamente até 0,57 em 2000. A variação do parâmetro  $\beta$  na premissa c ocorreu porque a concentração da fração cinética aumentou muito lentamente de 1900 a 2000, enquanto que a fração em equilíbrio acompanhou a tendência da concentração na solução do solo. Assim, como a velocidade de adsorção do ETM na fração cinética foi muito mais lenta que na fração em equilíbrio, principalmente no modelo sob a premissa c, ele foi mantido por mais tempo na solução e potencializou sua transferência para os horizontes subsuperficiais.



Figura 6.3 – Teores de zinco em solução e na fase sólida do horizonte Ap no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).
Na seqüência serão detalhados apenas os resultados da simulação pelo modelo sob a premissa c, que foi o único que se adequou à distribuição de Zn medida no solo CA<sup>(++)</sup> em 2000. A Figura 6.4 apresenta os teores de Zn na solução e na fase sólida do solo ao longo dos 100 anos da simulação. A concentração de Zn na solução do horizonte Ap mostrou um comportamento semelhante à Figura 6.2, correspondente à proporção de Zn depositada anualmente sobre a superfície do solo, e atingiu valor máximo de 6,98 mg l<sup>-1</sup> em 1930. A partir de 1963, quando cessou a atividade industrial da usina, essa concentração diminuiu drasticamente até 2000 (de 5,03 para 2,35 mg l<sup>-1</sup>). Pode ser observado também que a partir de 1954 a concentração na solução do horizonte B1 aumentou continuamente, passando de 0,05 até 2,15 mg l<sup>-1</sup> em 2000. Da mesma forma, no horizonte B2 também houve um leve aumento a partir de 1972, passando de 0,04 para 0,28 mg l<sup>-1</sup>, em 2000. Esses aumentos na concentração de Zn na solução dos horizontes B1 e B2 foram resultantes principalmente da dessorção de Zn total encontrado na fração em equilíbrio do horizonte superficial (Figura 6.3) a partir de 1963.

A concentração de Zn na fase sólida acompanhou as oscilações da concentração na solução do solo. O horizonte Ap atingiu concentração total de Zn máxima em 1963 (559,5 mg kg<sup>-1</sup>), decrescendo quase linearmente até o ano de 2000 (448,8 mg kg<sup>-1</sup>). Conseqüentemente, houve aumentos de 24,2 até 272,3 mg kg<sup>-1</sup> entre os anos de 1954 e 2000 no horizonte B1, e de 21,8 até 46,2 mg kg<sup>-1</sup> entre 1972 e 2000 no horizonte B2. Portanto, até o ano 2000 os horizontes B1 e B2 foram capazes de reter todo Zn transferido pelo horizonte superficial, impedindo a sua chegada ao horizonte C. É importante destacar também que a partir de 1924 a concentração total de Zn no horizonte Ap ultrapassou o valor máximo permitido (VMP) deste ETM no solo (300 mg kg<sup>-1</sup>), estabelecido pela legislação francesa (FRANÇA, 1997), permanecendo acima deste até o final da simulação. Porém, observa-se que há uma tendência de inversão da contaminação. Para projeções futuras, a partir de 2000, provavelmente a contaminação de Zn no solo CA<sup>(++)</sup> estará concentrada no horizonte B1.



Figura 6.4 – Concentrações de zinco na solução e total nos quatro horizontes do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>), de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo (FRANÇA, 1997).

Apesar da adição de Zn ao solo ter se iniciado em 1902, e que a maior parte foi adicionada antes de 1931 (Figura 6.2), somente em 1954 foi observado um aumento significativo no teor do ETM no horizonte B1 (Figura 6.4). Entre os ETMs o Zn é considerado um ETM móvel (CITEAU et al., 2003), porém, a sua disponibilidade na solução é altamente dependente do pH. Fazendo análises de regressão múltipla, Arias et al. (2005) detectaram que nas isotermas de adsorção seguindo modelo de Freundlich, em torno de 80% e 57% da variância dos valores de K<sub>F</sub> e n, respectivamente, são decorrentes do pH e da capacidade de troca de cátions do solo, e que, quanto maior o pH, menor a sua dessorção. Hanna et al. (2009), em simulações utilizando o programa computacional PHREEQC, concluíram que a concentração de ETMs lixiviada é altamente dependente do pH, e muito mais baixa que a concentração total. Em estudo realizado a campo, Fernandez-Cornudet (2006) também destacou a importância do pH na mobilidade do Zn, mostrando que num solo de floresta próximo a um antigo complexo industrial de fundição de Zn, com pH menor que 4,5, 40 anos após encerrada a atividade industrial 80% do Zn adicionado ao solo via deposição atmosférica foi transferido para os horizontes subsuperficiais. Assim, visto que foram necessários mais de 50 anos para que ocorresse migração de Zn para profundidades maiores que 33 cm, pode-se inferir que a grande

capacidade de retenção do ETM pelos grupos funcionais do horizonte Ap do solo CA<sup>(++)</sup> é decorrente do alto valor de pH deste solo (6,51).

A concentração de Zn na solução do solo do horizonte C apresentou pouca variação ao longo dos 100 anos da simulação, permanecendo sempre próximo a 0,04 mg l<sup>-1</sup>. Este é o horizonte responsável pela transferência dos elementos químicos para a água, pois se encontra em contato direto com o lençol freático, que está localizado a aproximadamente 100 cm de profundidade. A concentração de Zn da solução deste horizonte não apresentou, em nenhum momento, potencial poluente, pois seu valor é muito inferior (0,04 mg l<sup>-1</sup>) ao valor máximo permitido pela legislação francesa de qualidade de água (FRANÇA, 1989), que é de 5,0 mg l<sup>-1</sup>.

Na Tabela 6.5 é possível observar que houve pequena diminuição da concentração total de Zn no horizonte C (de 32,0 mg kg<sup>-1</sup> em 1900 para 30,7 mg kg<sup>-1</sup> em 2000) que representa a transferência do ETM para camadas de solo abaixo de um metro de profundidade, decorrente do fluxo de água que atravessa o horizonte C e da concentração natural do elemento na solução do solo. A quantidade total de Zn que saiu do perfil nesses 100 anos foi de apenas 14,24 kg ha<sup>-1</sup>, representando uma transferência aproximada de 0,5 % do total de Zn armazenado nesse perfil. Esse dado concorda com a premissa adotada por Fernandez et al. (2007), na qual pressupõem que de 1900 a 2000 a perda do estoque de ETMs contidos em todo perfil foi insignificante, não havendo transferência para o lençol freático.

Ainda em relação ao VMP, apenas foram estimadas concentrações de Zn na solução maiores que 5,0 mg l<sup>-1</sup> nos períodos de 1926 a 1944 e de 1960 a 1963, mas estas localizadas no horizonte superficial. Por estarem muito distantes do nível do lençol freático, as camadas do solo que apresentaram valor maior que 5,0 não apresentam nenhum risco de poluição das águas pela lixiviação do Zn.

O potencial de contaminação do lençol freático pela lixiviação do Zn a partir do solo CA<sup>(++)</sup> pode ser interpretado, ainda, sob outro ponto de vista. Enquanto que as Figuras 6.3 e 6.4 mostram a concentração média de Zn em solução ao longo dos 100 anos da simulação para cada horizonte, a Figura 6.5 apresenta os resultados detalhados da distribuição vertical deste ETM em todo perfil do solo em 1900 (ponto de partida), 1930 (momento da máxima taxa de adição de Zn), 1963 (encerramento da produção de Zn pelo complexo industrial e cessamento da adição do ETM ao solo) e 2000 (final da simulação). Em 1930 a concentração de Zn na solução alcançou valores maiores que 5,0 mg l<sup>-1</sup>, que é o VMP pela legislação francesa, até

13 cm de profundidade, chegando a atingir concentrações acima de 25,0 mg l<sup>-1</sup> nos dois primeiros cm do perfil. Em 1963 essa concentração sofreu diminuição drástica, não ultrapassando 6,18 mg l<sup>-1</sup>, mas com valores acima de 5,0 mg l<sup>-1</sup> nos primeiros 24 cm de profundidade. Em 2000 não foi observado nenhum valor maior que 5,0 mg l<sup>-1</sup> na solução do solo, que atingiu concentração máxima de Zn de apenas 3,40 mg l<sup>-1</sup> a 27 cm de profundidade. Além disso, até os anos de 1930, 1963 e 2000 foi detectado aumento do teor inicial de Zn na solução do solo até 23, 42 e 66 cm de profundidade, respectivamente.



Figura 6.5 – Distribuição dos teores de zinco na solução ao longo do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989).

Apesar da pluma de contaminação de Zn na solução estar descendo no perfil do solo, à medida que vai alcançando camadas mais profundas o Zn contido na solução é adsorvido pela fase sólida do solo, atingindo valores menores que 5,0 mg I<sup>-1</sup> na fase líquida em 2000. Dessa forma, no momento em que a pluma de contaminação atingir o horizonte C as concentrações de Zn na solução já estarão muito baixas. O deslocamento em profundidade, acompanhado da redução gradual dos valores na concentração da pluma de contaminação ao longo do tempo também foi uma tendência observada por Cerník et al. (1994), que estimaram, em solo contaminado via deposição atmosférica, a migração de Zn dentro do perfil de um solo para um período de 300 anos utilizando um modelo matemático de transporte reativo. Assim, pode-se inferir com segurança que o solo CA<sup>(++)</sup>, apesar de apresentar alta concentração de Zn na fase sólida, não irá contribuir com a poluição do lençol freático pelo fenômeno da lixiviação deste ETM.

# 6.3.2 Transferência vertical de chumbo no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>)

Os resultados das simulações de Pb no solo CA<sup>(++)</sup> são apresentados na Tabela 6.6. As simulações foram realizadas utilizando modelos seguindo as mesmas premissas das simulações para o Zn. A distribuição do Pb no perfil do solo em 2000 e a quantidade que foi transferida ao lençol freático, simuladas pelas diferentes premissas, foram semelhantes.

Nas três premissas quase toda quantidade de Pb (99,9%) adicionada ao solo via deposição atmosférica ficou retida no horizonte superficial. A concentração de Pb total estimada pelo modelo para o ano 2000 chegou bem próximo de 110 mg kg<sup>-1</sup> no horizonte Ap, valor este 13% maior que o medido (97,1 mg kg<sup>-1</sup>). Nos horizontes B1, B2 e C as quantidades de Pb ficaram aproximadamente 58, 51 e 5 %, respectivamente, menores que aquelas medidas em 2000, e muito semelhantes aos valores do fundo geoquímico local (1900). Essa diferença em porcentagem é relativamente alta, porém, quando considerados os valores em mg kg<sup>-1</sup>, a diferença entre o valor simulado e o medido fica em torno de 10 mg kg<sup>-1</sup> nos três horizontes subsuperficiais. Nas três premissas houve perda de apenas 0,30 kg ha<sup>-1</sup> para profundidade maior que um metro após os 100 anos de simulação. Da mesma forma que para o Zn, essa perda é decorrente do fluxo de água através do perfil, e da concentração do Pb na solução do solo do horizonte C. Como a concentração de Pb na solução do solo do horizonte C. a sua perda foi insignificante.

Tabela 6.6 – Concentração total de chumbo no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa /	Camada	F.G. <sup>ª</sup> (1900)	Medido (2000)	Simulado (2000)	Diferença <sup>b</sup>			
nonzonte	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%		
100% ao equi	líbrio							
А	0 - 33	16,0	97,1	109,6	12,5	12,9		
B1	33 - 45	7,0	17,3	7,3	-10,0	-57,6		
B2	45 - 80	7,0	14,2	7,0	-7,2	-50,6		
С	80 - 100	12,0	12,5	11,8	-0,7	-5,2		
Modelos de dois sítios:								
valor de α	, medido							
А	0 - 33	16,0	97,1	109,8	12,7	13,1		
B1	33 - 45	7,0	17,3	7,3	-10,0	-58,0		
B2	45 - 80	7,0	14,2	7,0	-7,2	-50,9		
С	80 - 100	12,0	12,5	11,7	-0,8	-6,1		
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)								
А	0 - 33	16,0	97,1	109,6	12,5	12,9		
B1	33 - 45	7,0	17,3	7,3	-10,0	-57,9		
B2	45 - 80	7,0	14,2	7,0	-7,2	-50,7		
С	80 - 100	12,0	12,5	11,9	-0,6	-5,1		

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

<sup>b</sup> do simulado (2000) em relação ao medido (2000).

As três premissas sob as quais foram utilizados os modelos foram eficientes na previsão da distribuição do Pb dentro do perfil e na sua transferência para profundidades maiores que um metro. Houve retenção quase total do Pb adicionado, via deposição atmosférica, no horizonte superficial. Essa distribuição confirma o comportamento normal deste elemento em solos contaminados e concorda com dados obtidos por Costa et al. (2007), que detectaram mobilidade muito baixa do Pb em seus estudos, o que lhe confere menor risco, em relação ao Zn, de poluição do lençol freático. Pode-se inferir também que as equações dos modelos sob as três premissas funcionaram bem. O valor do coeficiente de partição (K<sub>F</sub>) da fração em equilíbrio para o Pb (780,55) é muito maior que o do Zn (7,54), e a proporção do total de Pb em equilíbrio ( $\beta$  - 0,51) é também superior à do Zn (0,41). Esses dados refletem muito bem a reatividade química diferenciada dos dois elementos, pois o Pb apresenta maior afinidade aos grupos funcionais da matéria orgânica e dos minerais 1:1 e 2:1 do solo, mantendo sua concentração na solução, na forma livre, muito menor à do Zn (CITEAU et al., 2003). Também é relatada uma maior afinidade do

EDTA pelo Pb, o que lhe dá maior poder de extração, importante no momento da determinação das frações do ETM em equilíbrio e cinética (FANGUEIRO et al., 2005; LABANOWSKI et al., 2008). As diferenças entre esses dois parâmetros da reatividade dos ETMs resultaram, durante as simulações, numa quantidade em solução muito menor para o Pb (na ordem de  $\mu g l^{-1}$ ) em comparação à de Zn, e são responsáveis pela baixa migração do Pb no perfil do solo. Além disso, o modelo estimou perda quase nula do elemento para fora do perfil, o que reforça a idéia defendida por Fernandez et al. (2007) de que, de 1900 até os dias atuais, a perda de Pb nos solos contaminados da região norte da França, mesmo guando estes apresentavam pH ácido (em torno de 4,5), foi insignificante. Provavelmente as pequenas diferenças na distribuição vertical do Pb verificada entre os dados medidos e os simulados, no ano de 2000 (Tabela 6.6), foram decorrentes de fenômenos que o modelo não é capaz de prever, como a migração do ETM na forma coloidal (CITEAU et al., 2003), e/ou a atividade biológica, principalmente de minhocas (NAHMANI et al., 2003), que promovem uma incorporação física dos ETMs em profundidade.

As diferenças da concentração de Pb na fase sólida e na solução do horizonte Ap do solo CA<sup>(++)</sup> entre os modelos sob as três premissas estão apresentadas na Figura 6.6. Houve maior concentração na solução quando o transporte do Pb foi estimado pelo modelo sob a premissa c, que apresentou valores correspondentes a aproximadamente duas vezes aos das duas primeiras premissas. Para esta mesma premissa, a concentração de Pb na solução foi máxima em 1963 (29,73 µg l<sup>-1</sup>), diminuindo até 26,32 µg l<sup>-1</sup> em 2000. Porém, embora maiores que as das duas primeiras premissas, essas concentrações de Pb na solução não foram altas o suficiente para promover transferência significativa do ETM aos horizontes subsuperficiais. A ausência de migração de Pb no perfil deste solo pode ser melhor entendida quando se compara as estimativas das concentrações deste ETM às do Zn estimadas pela simulação sob a premissa c (Figura 6.3), que apresentou valores em torno de 500 vezes maiores que os de Pb.



Figura 6.6 – Teores de chumbo em solução e na fase sólida do horizonte Ap no perfil de solo agrícola moderadamente contaminado ( $CA^{(++)}$ ) entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de  $\alpha$  medidos e diminuídos).

Na Figura 6.6 também é possível observar que a proporção entre as concentrações da fração sólida ao equilíbrio químico instantâneo e da fração cinética apresentaram grande modificação da proporção inicial (β igual a 0,51) durante o período simulado. Esta observação é condizente com a simulação sob a mesma premissa para o Zn no horizonte superficial do solo CA<sup>(++)</sup>. Porém, para o Pb a fração em equilíbrio foi capaz de reter todo ETM adicionado ao solo, retirando-o rapidamente da solução do solo, e que aos poucos está sendo transferido para a fração cinética.

A Figura 6.7 mostra a ausência de variação na concentração de Pb na solução dos horizontes B1, B2 e C e a conseqüente manutenção dos seus teores totais iniciais (fundo geoquímico local, em 1900) durante todo período simulado, com o modelo sob a premissa c. Isso demonstra claramente que não houve transferência de Pb para os horizontes subsuperficiais deste perfil de solo, reiterando as conclusões retiradas da Tabela 6.6 e Figura 6.6.



Figura 6.7 – Concentrações de chumbo na solução e total nos quatro horizontes do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>), de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo (FRANÇA, 1997).

A parti de 1963, quando a atividade industrial do complexo foi encerrada, a entrada de Pb via atmosfera continuou sendo significativa (2,7  $\mu$ g l<sup>-1</sup> de água da chuva) e foi considerada nas simulações. Essa concentração equivale a mais de três vezes a concentração do ETM que está sendo transferida para o lençol freático (0,8

 $\mu$ g l<sup>-1</sup>). Por outro lado, ela é muito inferior à concentração estimada na solução do horizonte Ap em 2000 (26,3  $\mu$ g l<sup>-1</sup>). Assim, a tendência futura é o aumento da quantidade de Pb armazenado no perfil, mas a diminuição muito lenta da concentração total deste elemento no horizonte Ap, que irá se acumular no horizonte logo abaixo (B1). Vale ressaltar que 1963 também foi o momento da máxima concentração total de Pb (109,83 mg kg<sup>-1</sup>) estimada pelo modelo sob a premissa c, e que para 2000 (109,72 mg kg<sup>-1</sup>) previu diminuição muito pequena desse valor. A norma francesa que estabelece o VMP da concentração dos elementos no solo (FRANÇA, 1997) prevê valor de 100 mg kg<sup>-1</sup> para o Pb. Sendo assim, desde 1953 a concentração de Pb no horizonte Ap encontra-se acima deste limite, podendo trazer prejuízos ao ambiente.

Procurando saber mais detalhadamente como o Pb ficou distribuído ao longo do perfil do solo  $CA^{(++)}$ , foi elaborada a Figura 6.8, que mostra a concentração do Pb em relação à profundidade nos anos 1900, 1930, 1963 e 2000. A partir desta vê-se que em 1930, no primeiro cm do perfil, ocorreu a máxima concentração de Pb na solução (960 µg l<sup>-1</sup>), mas que decresce muito rapidamente com o aumento da profundidade do solo. Em 1963 e 2000 essa quantidade de Pb na solução apresentou a mesma tendência, mas já se diluiu um pouco mais no solo, com valores máximos de 446 e 214 µg l<sup>-1</sup>, respectivamente, no mesmo cm superficial. Além disso, a alteração da concentração inicial de Pb na solução, até o término da simulação (2000), está restrita aos primeiros 10 cm de profundidade. Assim, pode-se concluir que o Pb adicionado até o momento, via deposição atmosférica, no solo  $CA^{(++)}$  não migrará para profundidades maiores que um metro e, portanto, não poluirá o lençol freático.

A partir da Figura 6.8 também puderam ser detectadas concentrações de Pb na solução maiores que 50  $\mu$ g l<sup>-1</sup>, que é o VMP de concentração deste elemento estabelecido pela legislação francesa de qualidade de água (FRANÇA, 1989). Em 2000 é estimada uma concentração na solução maior que o VMP apenas nos primeiros cinco centímetros de profundidade. Pode-se observar também, na Figura 6.7, que as concentrações médias de Pb na solução dos horizontes do solo CA<sup>(++)</sup> sempre se mantiveram, durante o período simulado, abaixo do VMP. Assim, neste solo a migração de Pb não apresenta grandes riscos de poluição do lençol freático.



Figura 6.8 – Distribuição dos teores de chumbo na solução ao longo do perfil de solo agrícola moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>) em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989). A figura interna representa essa distribuição nos 10 cm superficiais deste perfil de solo.

6.3.3 Transferência vertical de zinco nos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) com baixa contaminação

As simulações de Zn e Pb para os dois perfis de solo com baixos níveis de contaminação seguiram as mesmas premissas dos modelos usados nas simulações no solo moderadamente contaminado. As distribuições verticais de Zn dentro dos perfis, após os 100 anos das simulações, estão apresentadas na Tabela 6.7 (solo  $CA^{(+)}$ ) e na Tabela 6.8 (solo  $PP^{(+)}$ ).

As concentrações totais de Zn estimadas para o ano de 2000 para as premissas a e b (modelos ao equilíbrio químico instantâneo e de dois sítios com valor de  $\alpha$  medido, respectivamente) no solo CA<sup>(+)</sup> foram muito semelhantes, retendo todo o ETM adicionado, via deposição atmosférica, no horizonte superficial (Tabela

6.7). Após 100 anos, os teores de Zn estimados no horizonte Ap ficaram próximos de 172 mg kg<sup>-1</sup>, valor este muito maior ao da concentração medida em 2000, que foi de 100,9 mg kg<sup>-1</sup>, superestimando-o em torno de 55%. Conseqüentemente, a concentração de Zn total dos horizontes B1, B2, Cg1 e Cg2 foram subestimadas em torno de 67, 42, 23 e 31%, respectivamente, quando comparadas às medidas em 2000.

Tabela 6.7 – Concentração total de zinco no perfil de solo agrícola pouco contaminado (CA<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa /	Camada	F.G. <sup>ª</sup> (1900)	Medido (2000)	Simulado (2000)	Diferença <sup>b</sup>			
nonzonte	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%		
100% ao equi	líbrio							
Ар	0 - 26	35,0	110,9	171,9	61,0	55,0		
B1	26 - 44	21,0	63,9	20,8	-43,1	-67,4		
B2	44 - 72	21,0	37,6	21,9	-15,7	-41,7		
Cg1	72 - 87	21,0	27,0	20,9	-6,1	-22,5		
Cg2	87 - 100	32,0	39,6	27,5	-12,1	-30,7		
Modelos de dois sítios:								
valor de o	, medido							
Ар	0 - 26	35,0	110,9	171,8	60,9	54,9		
B1	26 - 44	21,0	63,9	21,0	-42,9	-67,1		
B2	44 - 72	21,0	37,6	21,9	-15,7	-41,7		
Cg1	72 - 87	21,0	27,0	20,9	-6,1	-22,6		
Cg2	87 - 100	32,0	39,6	27,2	-12,4	-31,3		
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)								
Ap	0 - 26	35,0	110,9	156,1	45,2	40,8		
B1	26 - 44	21,0	63,9	38,1	-25,8	-40,4		
B2	44 - 72	21,0	37,6	23,4	-14,2	-37,8		
Cg1	72 - 87	21,0	27,0	20,4	-6,6	-24,3		
Cg2	87 - 100	32,0	39,6	29,3	-10,3	-26,1		

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

<sup>b</sup> do simulado (2000) em relação ao medido (2000).

Na simulação com o modelo sob a premissa c (de dois sítios com valor de α diminuído a 1% do medido) o Zn depositado na superfície do solo foi transferido até o horizonte B2, e a concentração estimada para o horizonte superficial (156,1 mg kg<sup>-1</sup>) ficou inferior à das outras duas premissas. Comparada com a distribuição de Zn medida no perfil, o modelo superestimou sua concentração no horizonte Ap em 45,2 mg kg<sup>-1</sup>, e subestimou-a nos horizontes B1 (25,8 mg kg<sup>-1</sup>), B2 (14,2 mg kg<sup>-1</sup>), Cg1

(6,6 mg kg<sup>-1</sup>) e Cg2 (10,3 mg kg<sup>-1</sup>). Nos horizontes Cg1 e Cg2 verificou-se a diminuição dos teores simulados em relação ao fundo geoquímico local (1900), indicando pequena perda de Zn por lixiviação, em torno de 11,9 kg ha<sup>-1</sup> (1,28% do total de Zn armazenado). Essa distribuição estimada do ETM no perfil não ficou idêntica, mas foi bastante lógica e se aproximou da distribuição medida em 2000. Observa-se que houve a retenção da maior parte do Zn adicionado ao solo no horizonte superficial, resultado do seu pH elevado (6,4) que diminui bastante a mobilidade do elemento (ARIAS et al., 2005), e que a perda do elemento em profundidade, ao longo dos 100 anos, foi muito baixa, concordando com Fernandez et al. (2007).

No solo PP<sup>(+)</sup> também não houve diferença na distribuição de Zn no perfil entre as simulações regidas pelas duas primeiras premissas (Tabela 6.8). Porém, neste solo os modelos regidos pelas premissas a e b foram capazes de simular a incorporação deste ETM até camadas mais profundas (horizonte AB), diferindo das simulações nos perfis de solo CA<sup>(++)</sup> e CA<sup>(+)</sup> que, sob as mesmas premissas, mantiveram todo Zn adicionado ao solo no horizonte superficial. Isso se deve ao valor do coeficiente de partição da fração em equilíbrio (K<sub>F</sub>) do solo PP<sup>(+)</sup>, que é menor nos dois primeiros horizontes (3,57 e 2,07, respectivamente) quando comparado aos dos perfis de solo CA<sup>(++)</sup> (7,54 e 4,68, respectivamente) e CA<sup>(+)</sup> (5,71 e 3,24, respectivamente). Assim, com menor proporção do ETM na fase sólida, têmse maior concentração de Zn na solução e maior transporte para as camadas subsuperficiais (SAUVÉ et al., 2000b; ARIAS et al., 2005). Além disso, o horizonte superficial do perfil PP<sup>(+)</sup> é menos espesso que os demais perfis e, portanto, menor é a distância a ser percorrida pelo ETM até atingir o horizonte subsuperficial.

A simulação pelo modelo sob a premissa c, no perfil de solo PP<sup>(+)</sup>, incorporou o Zn a profundidades ainda maiores, inclusive chegando ao horizonte inferior (Cg2). Isso porque os horizontes A11, A12, AB e ACg tiveram suas concentrações aumentadas em relação às do fundo geoquímico local. Mesmo que a quantidade de Zn armazenada no horizonte Cg2 não tenha se alterado, pois não adsorveu nem dessorveu quantidade significativa do ETM e por isso considerado como camada inerte, passaram por ele 18,9 kg ha<sup>-1</sup> (2,16 % do total) deste elemento que foram transferidos para o lençol freático. Essa simulação subestimou os teores totais de Zn nos horizontes ACg e Cg2 em apenas 23,3 e 11,7 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, mantendo a maior parte dele nos primeiros 53 cm. Porém, verificou-se no horizonte

superficial que a concentração total de Zn foi superestimada em 54,8 mg kg<sup>-1</sup>, que corresponde a uma quantidade 73,5% maior que a medida em 2000. Portanto, podese afirmar que o modelo não foi capaz de prever o transporte vertical e a redistribuição do Zn neste perfil de solo.

Tabela 6.8 – Concentração total de zinco no perfil de solo sob pastagem permanente pouco contaminado ( $PP^{(+)}$ ) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de  $\alpha$  medidos e diminuídos).

Premissa /	Camada	F.G. <sup>ª</sup> (1900)	Medido (2000)	Simulado (2000)	Diferença <sup>b</sup>			
nonzonte	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%		
100% ao equi	líbrio							
A11	0-6	35,0	74,5	163,3	88,8	119,2		
A12	6 – 26	21,0	79,4	105,6	26,2	33,0		
AB	26 – 53	21,0	58,7	61,6	2,9	5,0		
ACg	53 – 76	21,0	55,4	20,1	-35,3	-63,7		
Cg2	76 – 100	32,0	43,7	30,8	-12,9	-29,6		
Modelos de dois sítios:								
valor de o	ι medido							
A11	0-6	35,0	74,5	162,6	88,1	118,3		
A12	6 – 26	21,0	79,4	105,0	25,6	32,3		
AB	26 – 53	21,0	58,7	62,1	3,4	5,8		
ACg	53 – 76	21,0	55,4	20,2	-35,2	-63,5		
Cg2	76 – 100	32,0	43,7	30,5	-13,2	-30,3		
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)								
A11	0-6	35,0	74,5	129,3	54,8	73,5		
A12	6 – 26	21,0	79,4	80,5	1,1	1,4		
AB	26 – 53	21,0	58,7	75,1	16,4	28,0		
ACg	53 – 76	21,0	55,4	32,1	-23,3	-42,0		
Cg2	76 – 100	32,0	43,7	32,0	-11,7	-26,7		

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

<sup>b</sup> do simulado (2000) em relação ao medido (2000).

Se no perfil de solo PP<sup>(+)</sup> os dois horizontes superficiais fossem considerados como uma única camada, os resultados estimados pelo modelo sob a premissa c seriam mais próximos dos medidos e poderiam ser validados. Fernandez et al. (2007) estimaram a distribuição percentual do Zn antrópico em cada horizonte dos perfis de solo CA<sup>(+)</sup> e PP<sup>(+)</sup> com base no fundo geoquímico local. Concluíram que no perfil CA<sup>(+)</sup> mais de 85% desse ETM ainda se encontra nos dois horizontes superficiais, enquanto que no perfil PP<sup>(+)</sup> esse valor se reduziu a aproximadamente metade (40%). Esses dados são muito semelhantes aos estimados com os modelos

sob a premissa c, que para o ano 2000, indicaram retenção de 97% do Zn antrópico nos dois primeiros horizontes do perfil de solo CA<sup>(+)</sup>, e no perfil PP<sup>(+)</sup>, 47%.

Contrariando parcialmente a afirmação de Cerník et al. (1995), que supõem que em locais de baixa contaminação seria muito mais difícil de estimar a distribuição dos ETMs no perfil, pela maior importância da sua migração devido ao fluxo preferencial, ao transporte coloidal e à atividade biológica, utilizando um modelo químico relativamente simples (de dois sítios com o valor da constante cinética  $\alpha$  diminuído) foi estimada satisfatoriamente a atual distribuição vertical de Zn no perfil de solo sob cultivo agrícola convencional. Mas, por outro lado, a atual distribuição vertical de Zn no perfil de solo sob pastagem permanente não pôde ser reproduzida por este modelo. Isso se justifica pela distribuição vertical da concentração total de Zn entre os horizontes do perfil de solo PP<sup>(+)</sup> medida em 2000 (Tabela 6.8) ser muito mais uniforme que a dos outros dois (CA<sup>(++)</sup> e CA<sup>(+)</sup>, Tabelas 6.5 e 6.7, respectivamente). Ela já foi descrita por Fernandez et al. (2007) e atribuída à atividade biológica, em especial de minhocas. Nahmani et al. (2003) quantificaram essa diferença, destacando que no solo PP<sup>(+)</sup> foi detectada a presença de 392 indivíduos de minhocas m<sup>-2</sup>, enquanto que no solo CA<sup>(+)</sup> esse contagem foi de apenas 52 indivíduos m<sup>-2</sup>.

O programa computacional Hydrus-2D, apesar de não considerar a atividade biológica no transporte de solutos, foi alimentado com parâmetros cinéticos do Zn determinados por extrações com EDTA. Sabe-se que a atividade de minhocas aumenta a disponibilidade de ETMs e, conseqüentemente, a proporção destes extraída pelo EDTA (CHENG; WONG, 2002; WEN et al., 2004). Por isso, a atividade biológica está incluída em partes, e de forma indireta, nas simulações no modelo de dois sítios. No caso do perfil de solo PP<sup>(+)</sup>, esta influência indireta da atividade biológica considerada nas simulações não foi suficiente para acelerar a incorporação do Zn, demonstrando que há grande importância dos efeitos diretos da atividade das minhocas na incorporação deste ETM. Porém, nos perfis de solo CA<sup>(++)</sup> e CA<sup>(+)</sup>, considerando-se apenas a influência indireta da atividade biológica na dinâmica do Zn no solo, o modelo foi capaz de reproduzir a sua distribuição vertical no perfil.

As principais diferenças nas simulações seguindo as três premissas, para os perfis de solo CA<sup>(+)</sup> e PP<sup>(+)</sup>, estão representadas na Figura 6.9, que apresenta os teores de Zn na solução e na fase sólida dos horizontes superficiais dos perfis entre 1900 e 2000. A concentração de Zn em solução no horizonte superficial para as

simulações com o modelo sob a premissa c, nos dois usos do solo, é superior à das outras duas premissas, concordando com as simulações do solo CA<sup>(++)</sup> (Figura 6.3). Isso possibilita uma maior transferência do ETM para os horizontes subsuperficiais do solo. Porém, nesses dois perfis a adição de Zn por deposição atmosférica foi menor que no CA<sup>(++)</sup>, não ocorrendo assim um aumento tão grande na concentração total deste ETM. Correlacionando-se esses dados à isoterma de Freundlich, que rege a adsorção química do ETM da fração sólida em equilíbrio nos modelos do Hydrus-2D utilizados neste trabalho, nota-se que a diminuição da concentração total leva a uma diminuição proporcional ainda maior na fase líquida, em função do expoente n da equação (0,65). Quimicamente isso acontece porque em baixas concentrações de determinado ETM no solo ainda há grupos funcionais livres aos quais poderá ser adsorvido. À medida que se adiciona este ETM ao solo, esses sítios vão saturando e dificultando nova adsorção à fase sólida, permanecendo maior concentração na solução (SPOSITO, 1989). Assim, pode-se inferir que esses dois perfis de solo em relação ao CA<sup>(++)</sup>, por se encontrarem em níveis de contaminação menores, apresentam boa parte dos grupos funcionais aos quais o Zn é adsorvido ainda livres, facilitando a retenção do ETM à fase sólida e retardando sua descida no perfil.

A proporção entre as concentrações das frações em equilíbrio e cinética da fase sólida (parâmetro  $\beta$ ) no modelo sob a premissa c variou durante o período de simulação. No perfil de solo CA<sup>(+)</sup> a proporção inicial em equilíbrio era de 0,27 do total, resultado este obtido a partir da curva de dessorção com EDTA. Ao longo da simulação esta proporção atingir valor máximo de 0,65 em 1929 (ano da maior produção anual de Zn pela usina – Figura 6.2), e em 2000 diminuiu até valor próximo do inicial (0,28). O perfil de solo PP<sup>(+)</sup> apresentou resultados semelhantes, com valor de  $\beta$  inicial de 0,36, atingindo valor máximo em 1913 (0,84), que também foi um ano de alta produtividade pela usina, voltou à sua proporção inicial em 1990 (0,36), mas que em 2000 reduziu para 0,33. Esses valores de  $\beta$  estão em situação distinta nos três perfis de solo. Enquanto no perfil CA<sup>(++)</sup> ele ainda está na fase de ajuste (em 2000 foi de 0,57, e o inicial era 0,41), com transferência de Zn da fração em equilíbrio para a cinética, no perfil CA<sup>(+)</sup> este valor está bem próximo do inicial (0,27), e no PP<sup>(+)</sup> já está ocorrendo a transferência do Zn da fração cinética para a solução do solo, embora com velocidade mais lenta que a da fração em equilíbrio.



Figura 6.9 – Teores de zinco em solução e na fase sólida do horizonte Ap nos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

A importância do coeficiente de partição (K<sub>F</sub>) nas simulações pode ser compreendida pela Figura 6.10, que mostra a concentrações na solução e total de Zn nos cinco horizontes dos perfis de solo  $CA^{(+)}$  e  $PP^{(+)}$ . Considerando a influência desses valores até a mesma profundidade (26 cm) vê-se que o K<sub>F</sub> no primeiro

horizonte do perfil de solo CA<sup>(+)</sup> é 5,71 e nos dois primeiros do perfil PP<sup>(+)</sup> são 3,57 e 2,07, respectivamente. Embora a concentração de Zn total seja semelhante nos horizontes superficiais dos dois perfis, a concentração de Zn na solução do PP<sup>(+)</sup> é muito maior, chegando a atingir 7,02 mg l<sup>-1</sup> em 1930 no horizonte A11 e 3,24 mg l<sup>-1</sup> em 1932 no horizonte A12, enquanto que no CA<sup>(+)</sup> o valor máximo é de apenas 1,81 mg l<sup>-1</sup>, em 1930. Além disso, o perfil PP<sup>(+)</sup> apresenta valores de  $\alpha$  para Zn inferiores aos do CA<sup>(+)</sup> (Tabelas 6.3 e 6.2), o que retarda a adsorção da sua fração cinética (LABANOWSKI et al., 2008), aumentando a permanência na solução e potencializando a migração em profundidade. Isso resultou numa transferência muito maior de Zn para os horizontes subsuperficiais no solo PP<sup>(+)</sup>, tanto na solução como na fase sólida do solo.



Figura 6.10 – Concentrações de zinco na solução e total nos cinco horizontes dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados, de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo (FRANÇA, 1997).

A transferência do Zn em profundidade, embora esteja acontecendo, é de baixa magnitude, pois as concentrações médias de Zn na solução dos cinco horizontes dos dois perfis de solo (Figura 6.10) estimadas para 2000 estão com valores bem abaixo do VMP pela legislação francesa de qualidade de água (FRANÇA, 1989), que é de 5,0 mg l<sup>-1</sup>. Da mesma forma, a concentração total do elemento não ultrapassou, em nenhum momento da simulação, o VMP (300 mg kg<sup>-1</sup>) estabelecido para o solo (FRANÇA, 1997). Foi previsto apenas um período, durante toda simulação, em que o limite máximo de Zn na solução foi ultrapassado. Ele ocorreu no perfil de solo PP<sup>(+)</sup> entre 1925 e 1932, período este de máxima intensidade de produção pela indústria, e conseqüentemente maior taxa de deposição atmosférica. Na Figura 6.11 as estimativas da concentração na solução do solo foram detalhadas em profundidade, para cada perfil, em quatro datas (1900, 1930, 1963 e 2000).



Figura 6.11 – Distribuição dos teores de zinco na solução ao longo dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989).

Observa-se que somente em 1930, até 3,1 e 6,1 cm de profundidade nos perfis  $CA^{(+)}$  e  $PP^{(+)}$ , respectivamente, a concentração de Zn na solução esteve maior do que 5,0 mg l<sup>-1</sup> (Figura 6.11). O que se percebe, também, é que com o passar dos

anos a concentração original da solução está sendo alterada em profundidades cada vez maiores, com maior intensidade no perfil de solo PP<sup>(+)</sup>. Porém, vale ressaltar que esse aumento é muito pequeno e não traz nenhum risco à poluição do lençol freático.

# 6.3.4 Transferência vertical de chumbo nos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) com baixa contaminação

Os resultados da simulação para Pb no perfil de solo CA<sup>(+)</sup> (Tabela 6.9) foram muito semelhantes aos do perfil CA<sup>(++)</sup> (Tabela 6.6), tanto para o modelo sob a premissa do equilíbrio químico instantâneo (a) como para os modelos sob as premissas de dois sítios (valores de  $\alpha$  medido e diminuído – b e c).

Tabela 6.9 – Concentração total de chumbo no perfil de solo agrícola pouco contaminado (CA<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa /	Camada	F.G. <sup>ª</sup> (1900)	Medido (2000)	Simulado (2000)	Diferença <sup>b</sup>			
nonzonte	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%		
100% ao equi	líbrio							
Ар	0 - 26	16,0	58,8	68,2	9,4	15,9		
B1	26 - 44	7,0	12,2	7,1	-5,1	-41,9		
B2	44 - 72	7,0	10,3	7,1	-3,2	-31,4		
Cg1	72 - 87	7,0	9,0	7,0	-2,0	-22,4		
Cg2	87 - 100	9,7	9,7	9,4	-0,3	-3,0		
Modelos de dois sítios:								
valor de o	ι medido							
Ар	0 - 26	16,0	58,8	68,0	9,2	15,7		
B1	26 - 44	7,0	12,2	7,1	-5,1	-42,0		
B2	44 - 72	7,0	10,3	7,1	-3,2	-31,1		
Cg1	72 - 87	7,0	9,0	7,1	-1,9	-21,7		
Cg2	87 - 100	9,7	9,7	9,5	-0,2	-2,1		
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)								
Ар	0 - 26	16,0	58,8	68,1	9,3	15,8		
B1	26 - 44	7,0	12,2	7,1	-5,1	-42,2		
B2	44 - 72	7,0	10,3	7,1	-3,2	-31,2		
Cg1	72 - 87	7,0	9,0	7,0	-2,0	-22,1		
Cg2	87 - 100	9,7	9,7	9,5	-0,2	-2,4		

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

<sup>b</sup> do simulado (2000) em relação ao medido (2000).

Também não foi detectada diferença significativa entre as simulações sob as três premissas realizadas neste solo. Todo Pb foi retido em superfície (99,8% do adicionado), a diferença na concentração entre os valores medido e estimado não passou de 10 mg kg<sup>-1</sup>, nos cinco horizontes, e não apresentou perdas significativas (0,09% do total armazenado no perfil) para profundidade maior que um metro. Seguindo essas constatações e os argumentos utilizados na validação do modelo para a simulação de Pb no perfil de solo CA<sup>(++)</sup>, pode-se afirmar que os três modelos foram eficientes na previsão da distribuição do Pb no perfil CA<sup>(+)</sup>, bem como na sua transferência em profundidade (maior que um metro).

No perfil de solo  $PP^{(+)}$ , as simulações de Pb sob as três premissas (Tabela 6.10) apresentaram pequena incorporação do ETM nos horizontes A12 e AB, diferindo um pouco das simulações deste elemento nos outros dois perfis (CA<sup>(++)</sup> e CA<sup>(+)</sup>).

Tabela 6.10 – Concentração total de chumbo no perfil de solo sob pastagem permanente pouco contaminado (PP<sup>(+)</sup>) em 1900 (fundo geoquímico), e em 2000 medido e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa /	Camada	F.G. <sup>a</sup> (1900)	Medido (2000)	Simulado (2000)	Diferença <sup>b</sup>			
nonzonte	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%		
100% ao equi	líbrio							
A11	0-6	16,0	46,5	247,7	201,2	432,6		
A12	6 – 26	16,0	52,1	19,8	-32,3	-62,0		
AB	26 – 53	7,0	17,5	7,3	-10,2	-58,1		
ACg	53 – 76	7,0	8,1	7,0	-1,1	-14,2		
Cg2	76 – 100	4,4	4,4	4,4	0,0	1,0		
Modelos de dois sítios:								
valor de α	, medido							
A11	0 - 6	16,0	46,5	247,6	201,1	432,4		
A12	6 – 26	16,0	52,1	19,5	-32,6	-62,5		
AB	26 – 53	7,0	17,5	7,5	-10,0	-57,4		
ACg	53 – 76	7,0	8,1	7,0	-1,1	-13,5		
Cg2	76 – 100	4,4	4,4	4,5	0,1	2,3		
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)								
A11	0 - 6	16,0	46,5	235,0	188,5	405,3		
A12	6 – 26	16,0	52,1	22,8	-29,3	-56,3		
AB	26 – 53	7,0	17,5	7,3	-10,2	-58,0		
ACg	53 – 76	7,0	8,1	7,0	-1,1	-13,8		
Cg2	76 – 100	4,4	4,4	4,4	0,0	0,6		

<sup>a</sup> F.G.: fundo geoquímico local (FERNANDEZ et al., 2007);

<sup>b</sup> do simulado (2000) em relação ao medido (2000).

O modelo sob a premissa c também diferiu um pouco dos modelos sob as premissas a e b, estimando teor de Pb maior para o horizonte A12 (22,8 mg kg<sup>-1</sup>), mas que não atingiu a concentração medida neste horizonte (52,1 mg kg<sup>-1</sup>). Além disso, neste mesmo modelo a quantidade de Pb que permaneceu na superfície (235,0 mg kg<sup>-1</sup>) é muito maior que a medida (46,5 mg kg<sup>-1</sup>).

A distribuição do Pb antrópico estimado pelos três modelos para cada horizonte ficou muito distante dos valores medidos. Fernandez et al. (2007) calcularam que de todo Pb antropogênico (via deposição atmosférica) 12% estaria armazenado no horizonte A11, 61% no A12, e 18% no AB, destacando a ocorrência da inversão da concentração total do ETM entre os dois horizontes superficiais. Isso difere muito dos resultados estimados pelos modelos, que apresentaram armazenamento de 87% no horizonte A11, 11% no A12 e apenas 1% no AB. A provável causa da não adequação desses resultados estimados aos medidos pode ser atribuída à atividade biológica, também destacada por Fernandez et al. (2007). Nahmani et al. (2003) fizeram um levantamento da população de minhocas, destacando que a quantidade encontrada no perfil PP<sup>(+)</sup> é quase 8 vezes a encontrada no CA<sup>(+)</sup>, 392 e 52 m<sup>-2</sup>, respectivamente. A maior atividade biológica favorece a migração particulada, pois aumenta a porosidade total, o número de macroporos e a interconectividade entre eles, facilitando o arraste dos colóides para profundidades maiores. Além disso, a atividade das minhocas promove uma homogeneização do solo, chamada também de bioturbação (ZORN et al., 2005), com tendência de uniformizar a concentração dos ETMs nos primeiros horizontes do perfil. Como esses fenômenos não são considerados pelos modelos utilizados e neste solo são os principais agentes da distribuição de Pb no perfil, pode-se afirmar que no perfil de solo PP<sup>(+)</sup> nenhum dos modelos foi eficiente na previsão da distribuição deste ETM.

As concentrações de Pb na solução do horizonte superficial dos perfis de solo  $CA^{(+)}$  e  $PP^{(+)}$  estimadas para 2000 apresentaram valores semelhantes nas três premissas simuladas, em torno de 8,70 e 70,00 µg l<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 6.12). Entretanto, nos modelos sob a premissa c essa concentração se manteve um pouco maior durante o período simulado. Em 1963, quando cessou a produção da usina, no perfil  $CA^{(+)}$  ela foi de 9,14, 8,75 e 12,33 µg l<sup>-1</sup>, e no perfil  $PP^{(+)}$  foi de 76,84, 77,43 e 94,00 µg l<sup>-1</sup>, para as premissas a, b e c, respectivamente. Pela premissa c,

novamente pôde ser observado um maior potencial de deslocamento de Pb para os horizontes subsuperficiais, concordando com o resultado da simulação no solo moderadamente contaminado (CA<sup>(++)</sup>).



Figura 6.12 – Teores de chumbo em solução e na fase sólida do horizonte Ap nos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados entre os anos de 1900 e 2000, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de  $\alpha$  medidos e diminuídos).

A semelhança nos valores da concentração de Pb na solução do horizonte superficial entre as três premissas ocorreu porque em 2000 o valor de  $\beta$  já estava igual (perfil CA<sup>(+)</sup>) ou bem próximo (perfil PP<sup>(+)</sup>) ao seu valor inicial (Figura 6.12). Apesar de  $\beta$  ter atingido valores máximos em 1929 (0,44 no CA<sup>(+)</sup> e 0,92 no PP<sup>(+)</sup>) muito maiores que em 1900 (0,18 no CA<sup>(+)</sup> e 0,68 no PP<sup>(+)</sup>), já retornaram ao normal em 2000 (0,18 no CA<sup>(+)</sup> e 0,72 no PP<sup>(+)</sup>). A tendência é que a partir de 2000 a fração cinética, embora com velocidade muito menor que a fração em equilíbrio, também passe a contribuir com o Pb liberado para a solução do solo. Isso ainda não é observado no horizonte superficial do perfil de solo CA<sup>(++)</sup> (Figura 6.6), que em 2000 está com valor de  $\beta$  estimado em 0,83, bastante distante do inicial (0,51) e, portanto, sua fração cinética ainda está adsorvendo Pb da solução, a qual é tamponada pela fração em equilíbrio.

Os resultados estimados sob a premissa c mostram que a concentração na solução e total de Pb é muito maior no perfil de solo PP<sup>(+)</sup> que no CA<sup>(+)</sup> (Figura 6.13), concordando com os resultados das simulações para Zn (Figura 6.10). No perfil PP<sup>(+)</sup> chegou a haver um pequeno incremento de Pb na solução do horizonte A12, aumentando o seu teor total, enquanto que no perfil CA<sup>(+)</sup> não ocorreu nenhuma alteração nas concentrações deste elemento nos horizontes subsuperficiais. Apesar da adição de Pb nesses dois perfis ter sido bastante semelhante (19,41 g m<sup>-2</sup> no CA<sup>(+)</sup> e 17,27 g m<sup>-2</sup> no PP<sup>(+)</sup>) a concentração na solução do horizonte superficial do PP<sup>(+)</sup> sempre foi mais elevada, em função do seu valor de K<sub>F</sub> (381,8) que é muito inferior ao do CA<sup>(+)</sup> (720,8), indicando que há manutenção de maior concentração de Pb na solução. Além disso, o horizonte superficial do perfil de solo CA<sup>(+)</sup> apresenta um valor de  $\alpha$  para Pb maior, resultando numa adsorção da fração cinética com maior velocidade que a do perfil PP<sup>(+)</sup>. Portanto, nas simulações sob a premissa c, em função dos parâmetros K<sub>F</sub> e  $\alpha$ , o solo CA<sup>(+)</sup> apresentou, respectivamente, maiores capacidade e velocidade de adsorção de Pb em relação ao solo PP<sup>(+)</sup>.



Figura 6.13 – Concentrações de chumbo na solução e total nos cinco horizontes dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados, de 1900 a 2000, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989) e do solo (FRANÇA, 1997).

Nas Figuras 6.13 e 6.14 foram inseridas linhas representando os VMPs de concentração de Pb estabelecidos pelas normas francesas para qualidade de água (FRANÇA, 1989), que é de 50  $\mu$ g l<sup>-1</sup>, e do solo (FRANÇA, 1997), de 100 mg kg<sup>-1</sup>. No perfil de solo CA<sup>(+)</sup> a média das concentrações de Pb estimadas na solução e total de cada horizonte nunca ultrapassaram esses limites. Somente quando a concentração na solução foi descrita detalhadamente foi possível verificar teores mais elevados que o VMP nos primeiros 2,5, 2,3 1,3 cm, nos anos 1930, 1963 e 2000, respectivamente, no perfil CA<sup>(+)</sup>, chegando a atingir até 435  $\mu$ g l<sup>-1</sup> em 1930 (Figura 6.14). O padrão de distribuição de Pb estimado para o perfil de solo CA<sup>(+)</sup> foi muito semelhante ao do CA<sup>(++)</sup>, não apresentando riscos de poluição do lençol freático.



Figura 6.14 – Distribuição dos teores de chumbo na solução ao longo dos perfis de solo agrícola (CA<sup>(+)</sup>) e sob pastagem permanente (PP<sup>(+)</sup>) pouco contaminados em 1900, 1930, 1963 e 2000, estimada pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído, e o valor máximo permitido (VMP) pela legislação francesa para qualidade de água (FRANÇA, 1989). As figuras internas representam essa distribuição nos 10 cm superficiais dos respectivos perfis de solo.

A simulação usando a premissa c para o perfil de solo  $PP^{(+)}$  previu concentrações de Pb maiores que os VMP pela legislação francesa, tanto na solução como na fase sólida (Figura 6.13), apresentando concentrações máximas de 94,0 µg l<sup>-1</sup> em 1930 e 258,1 mg kg<sup>-1</sup> em 1963, respectivamente. Em 1930 a concentração de Pb na solução chegou até 431,9 µg l<sup>-1</sup> no primeiro centímetro do solo, mas em 2000, abaixo dos 5 cm superficiais ela ainda permanecia abaixo do VMP (Figura 6.14). Se estes resultados tivessem sido validados, poder-se-ia afirmar que mesmo que as fases líquida e sólida do horizonte superficial do perfil de solo PP<sup>(+)</sup> estivessem com suas concentrações acima do VMP não apresentariam risco de poluição das águas subterrâneas.

# 6.4 Conclusões

O modelo sob a premissa do equilíbrio químico instantâneo não foi adequado para prever o transporte e redistribuição de zinco nos três perfis do solo.

A extração com EDTA apresentou alta afinidade pelo zinco e pelo chumbo, e os valores da constante cinética determinados em laboratório não representam o tempo real de dessorção e transporte de água no solo. Como esses resultados foram superestimados em relação às condições reais de campo, não foi possível validar, em nenhum dos perfis do solo, a simulações de zinco para o modelo sob a premissa da reatividade química de dois sítios utilizando o valor de constante cinética medido.

O uso de um modelo de dois sítios com o valor da constante cinética diminuído a 1% do valor medido foi eficiente na previsão da distribuição vertical de zinco e chumbo nos perfis de solo sob cultivo agrícola convencional, de baixa e moderada contaminação, bem como na sua transferência por lixiviação para o lençol freático.

No perfil de solo usado com pastagem permanente a mais de 100 anos, de baixa contaminação, não foi possível validar nenhum modelo para as simulações de zinco e de chumbo, pois neste perfil a dinâmica dos elementos traços metálicos é influenciada com maior intensidade pela atividade biológica, a qual o modelo não consegue considerar totalmente.

# 7 ESTUDO 2: SIMULAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA VERTICAL DE ZINCO E COBRE EM SOLO CONTAMINADO PELA APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS

# 7.1 Introdução

O uso de resíduos orgânicos na agricultura é uma prática bastante comum, principalmente em regiões onde a sua disponibilidade é elevada. Essa tendência é ainda mais forte em regiões onde há produção confinada de suínos em larga escala. Essas regiões geralmente são caracterizadas pelo predomínio da agricultura familiar, em que cada agricultor dispõe de pequenas frações de terra para realizar seus cultivos. Além disso, uma das características do dejeto líquido de suínos (DLS) é a baixa concentração de nutrientes, que inviabiliza o seu transporte a longas distâncias. Por isso, muitas vezes o DLS é aplicado às áreas agrícolas em doses muito maiores que as necessárias ao bom desenvolvimento das culturas, deixando de ser uma alternativa de fertilizante e passa a ser encarado como um problema ambiental. Assim, os solos dessas áreas de produção agrícola passam a ser usados como áreas de descarte do DLS. A aplicação concentrada de DLS, representada pelas elevadas cargas anuais e durante vários anos, aumenta a concentração de nutrientes no solo (BASSO, 2003; BERWANGER, 2006; GIROTTO, 2007).

Os elementos traços metálicos (ETMs) estão entre os potenciais contaminantes do solo e da água encontrados no DLS, com destaque ao Zn e ao Cu, que se encontram em altas concentrações. Visando melhores ganhos técnicos, principalmente em função do controle de doenças, esses dois ETMs são adicionados às rações dos suínos em quantidades muito superiores à capacidade de absorção apresentada pelo trato intestinal dos animais. Assim, o aproveitamento do Zn e do Cu pelos suínos é muito baixo, sendo eliminando pelas fezes, o que explica as altas concentrações destes ETMs nos seus dejetos.

Nos dejetos, esses dois ETMs, principalmente o Cu, encontram-se predominantemente ligados aos compostos orgânicos e muito pouco permanece na

forma solúvel. Estudando quais formas de Zn e Cu são encontradas no DLS, Girotto (2007) detectou, através de fracionamento químico por extrações seqüenciais, que 66% do Cu estava ligado à fração orgânica, em torno de 3% à fração mineral e apenas 6% na forma solúvel em água, enquanto que o Zn encontrou-se preferencialmente associada a fração mineral (74%), apenas 13% com a fração orgânica e menos de 1% na forma solúvel em água. Dados semelhantes foram encontrados por Burton et al. (2003), que estudando as formas de Cu e Zn em lodos de esgoto, verificou que 95,6% do Cu e 29,2% do Zn estavam associados à fração orgânica e que apenas 2% destes dois ETMs estava, inicialmente, solúvel em água e, portanto, disponível para a lixiviação. Porém, mesmo que lentamente, ocorrerá aumento da disponibilidade das frações trocáveis, ligadas aos carbonatos, aos óxidos e à matéria orgânica, caracterizando-se como fontes em potencial à biota e aos processos de percolação no perfil do solo (L'HERROUX et al., 1997; BURTON et al., 2003).

Em um experimento com aplicação de doses de DLS, Girotto (2007) monitorou a quantidade de Zn e Cu presentes na água escoada superficialmente e percolada nas parcelas do tratamento sob dose 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> cultivo<sup>-1</sup>, durante o ciclo da cultura do milho (safra 2006/2007). Este autor detectou transferência, via escoamento superficial, de quantidades equivalentes a 2,5 e 2,1% do total de Zn e Cu adicionados ao solo com os DLS na aplicação do dia anterior à semeadura da cultura. Deste montante transferido, 33% do Zn e 28% do Cu ocorreram na forma solúvel, e o restante na forma particulada. Considerando a transferência por percolação, até 60 cm de profundidade, essa transferência equivale a 0,8 e 1,4% do total de Zn e Cu, respectivamente, e desta quantidade, respectivamente 42 e 20% na forma solúvel. Baseado em diversas legislações, Girotto (2007) também determinou o tempo de aplicação necessário para atingir a carga máxima de Zn e Cu a ser aplicada sobre os solos. Essas legislações estabelecem limites à aplicação de ETMs contidos em lodos de esgoto, mas foram tomados como base na estimativa da aplicação de DLS por se tratarem de dois resíduos orgânicos e, portanto, sua dinâmica no solo é semelhante. Dessa forma, o autor verificou que neste experimento, nas parcelas com a dose mais elevada, a carga máxima permitida pela USEPA (1993), pela CETESB (2001), pela União Européia (CEC, 1986) e pelo CONAMA (2006) seriam atingidas após 163, 163, 13 e 15 anos, respectivamente. Percebe-se que há uma grande divergência entre os períodos de aplicação de DLS

permitidos pelos órgãos reguladores, com o CONAMA e a União Européia caracterizando-se como as mais rigorosas.

O comportamento e a dinâmica da adsorção são dependentes da combinação de vários parâmetros do solo e de características do ETM específico. Porém, observa-se que os limites estabelecidos pelas legislações são únicos e não consideram as características específicas de cada solo. Estudando as características de solos envolvidas na retenção de ETMs, quando sob aplicações de lodos de esgoto, Barry et al. (1995) destacaram que a estimativa da carga máxima de resíduos orgânicos suportada por um solo pode ser obtida pelas informações referentes à adsorção dos contaminantes ao solo nos próprios locais de aplicação.

Assim, a utilização de um modelo matemático que possa considerar as características físico-hídricas e a reatividade química dos ETMs com o solo, determinadas *in situ*, seria muito mais eficiente na previsão da carga máxima de DLS possível de ser aplicada sobre um solo do que a simples adoção de limites máximos estabelecidos pelas legislações. Entre os programas computacionais disponíveis e que utiliza tais informações para a realização de estimativas do transporte de solutos no perfil de um solo, destaca-se o Hydrus-2D. Ele é baseado num modelo matemático que representa o fluxo variável de água no solo acoplado a outro que estima a reatividade dos ETMs com as partículas do solo (SIMUNEK et al., 1999).

Através da utilização deste programa computacional será possível prever se as quantidades de cobre e zinco até agora aplicadas na superfície do solo do experimento já representam algum perigo de poluição dos corpos de água subsuperficiais. Suas simulações também permitirão estimar qual é a real quantidade de dejeto líquido de suínos possível de ser aplicada sobre o solo, sem que haja dano ao solo e/ou ao lençol freático.

#### 7.1.1 Hipótese

A disponibilização de elementos traços metálicos à solução depende do equilíbrio químico estabelecido entre as fases sólida e líquida do solo, principalmente pelo fenômeno da adsorção/dessorção. Com a introdução de resíduos orgânicos ao solo, esses elementos adsorvem-se predominantemente aos

grupos funcionais orgânicos. Por isso, a dinâmica dos elementos traços metálicos, nesses solos, se torna ainda mais complexa, dificultando a identificação e quantificação de cada processo envolvido nas reações de troca entre os íons da solução e àqueles adsorvidos à fase sólida. Porém, o uso de isotermas de adsorção empíricas, que fornece uma simples relação entre as fases sólido/solução do solo, embora não retrate individualmente todos os mecanismos envolvidos na disponibilização desses elementos à solução do solo, pode representar a capacidade do solo em fornecer os íons à solução e vice-versa. Assim, utilizando o programa computacional Hydrus-2D, será possível reproduzir a distribuição vertical de elementos traços metálicos na fase sólida do solo contaminado pela aplicação de altas doses de dejeto líquido de suínos. Também será possível o monitoramento temporal da concentração de elementos traços metálicos na solução do solo e na solução que percola rumo ao lençol freático.

# 7.1.2 Objetivo geral

Simular o transporte vertical de zinco e cobre em solo contaminado pela aplicação de dejeto líquido de suínos, utilizando o programa computacional Hydrus-2D.

#### 7.1.3 Objetivos específicos

Usando o programa computacional Hydrus-2D, simular a distribuição vertical de zinco e cobre adicionados ao solo via aplicação de dejeto líquido de suínos, de 2000 a 2008, e compará-la com a distribuição real no perfil do solo:

- Testando um modelo de reatividade dos elementos traços metálicos da solução do solo totalmente em equilíbrio com a fase sólida;
- Testando um modelo de dois sítios, em que as frações em equilíbrio e cinética são determinadas por extrações com EDTA, e a fração adsorvida cineticamente reage com a solução do solo de acordo com a constante α;
- Testando um modelo de dois sítios com valor da constante cinética (α) correspondente a 1% do medido;

Se validado, utilizar o modelo para estimar a migração de zinco e cobre entre 2008 e 2058 no mesmo perfil de solo, sob duas situações:

- (i) suspensão da aplicação de dejeto líquido de suínos;
- (ii) manutenção da aplicação das altas doses de dejeto líquido de suínos.

### 7.2 Material e métodos

## 7.2.1 Caracterização e histórico do experimento

O trabalho foi desenvolvido a partir de um experimento com diferentes doses de aplicação de dejeto líquido de suínos (DLS) conduzido pelo professor Dr. Carlos Alberto Ceretta do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria, e seus orientados de doutorado, mestrado e iniciação científica. O experimento estava locado sobre a área experimental do Departamento de Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Santa Maria, RS, na região fisiográfica da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, num solo classificado como Argissolo Vermelho distrófico arênico (EMBRAPA, 2006). O clima da região é subtropical úmido, tipo Cfa 2, conforme classificação de Köppen. As médias anuais de temperatura, precipitação e umidade relativa do ar são correspondentes a 19,3 °C, 1561 mm e 82%, respectivamente.

O experimento teve seu período de condução compreendido entre maio de 2000 e janeiro de 2008. A área sobre a qual ele foi implantado já vinha sendo cultivada sob sistema plantio direto desde 1992. Seu delineamento experimental era composto de blocos ao acaso com três repetições e parcelas com dimensão de 4,0 x 3,5 m. Os tratamentos do experimento eram quatro doses de DLS: 0 (testemunha), 20, 40 e 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> a cada cultivo, aplicados na superfície, sendo o solo mantido sob sistema plantio direto.

Durante o período de condução do experimento foram realizadas 19 aplicações de DLS, totalizando 1.520 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. O teor médio de matéria seca do DLS foi de 4,6%, equivalente a uma adição de 70.000 kg ha<sup>-1</sup>, na dose de 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. As quantidades totais de cada um dos elementos aplicadas no solo ao longo dos oito anos foram de 67,14 kg de Cu ha<sup>-1</sup> e de 83,40 kg de Zn ha<sup>-1</sup>. As produções totais de

matéria seca de plantas foram de 57.870 e 147.260 kg ha<sup>-1</sup>, para os tratamentos 0 e 80 m<sup>3</sup>, respectivamente (GIROTTO, 2007; CERETTA – informação pessoal).

#### 7.2.2 Coleta e processamento das amostras de solo

Para este estudo, foram utilizadas apenas duas parcelas do experimento: os tratamentos 0 e 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> localizados no bloco 2. Em janeiro de 2008 foram coletadas, nessas duas parcelas, amostras de solo em seis camadas: 0 a 5, 5 a 10, 10 a 25, 25 a 35, 35 a 50 e 50 a 60 cm. Coletaram-se dois conjuntos de amostras: as amostras deformadas, utilizando pá de corte, faca e sacos plásticos, e as amostras com estrutura preservada, utilizando cilindros metálicos de 4,0 cm de altura por 5,72 cm de diâmetro interno (102,8 cm<sup>3</sup>).

Após a coleta, as amostras deformadas foram secas ao ar, destorroadas manualmente utilizando rolo protegido com plástico, tamisadas em peneiras plásticas com abertura de 2,0 mm e armazenadas em potes plásticos com tampas. Estas amostras foram utilizadas para as determinações de densidade de partículas, parte das curvas de retenção de água, textura, pH em água, carbono orgânico e os teores totais e as curvas de dessorção de Cu e Zn. Para a determinação das curvas de dessorção, as amostras foram também pulverizadas manualmente em almofariz de pedra ágata. As amostras com estrutura preservada passaram por toalete, foram embaladas em plástico filme e armazenadas em geladeira até o momento de serem analisadas. Estas amostras foram utilizadas para as determinações de algumas características físicas do solo como condutividade hidráulica de solo saturado, densidade do solo, porosidade total e parte das curvas de retenção de água.

#### 7.2.3 Análises físicas

A condutividade hidráulica de solo saturado foi determinada em permeâmetro de carga decrescente utilizando amostras de solo com estrutura preservada. Para tal utilizaram-se duas repetições por amostra, previamente saturadas e mantidas submersas em água por 48 horas. Ao final do teste, ela foi calculada conforme equação de Hillel (1998):

$$K_{s} = \frac{(2,3 \, a \, L)}{A \, \Delta t} \left( \log H_{n} - \log H_{n+1} \right) \tag{19}$$

em que:  $K_s$  é a condutividade hidráulica de solo saturado (cm h<sup>-1</sup>);  $H_n$  e  $H_{n+1}$  são, respectivamente, a carga hidráulica inicial e final (cm);  $\Delta t = t_1 - t_2$  é o intervalo de tempo para o decréscimo da carga hidráulica de  $H_n$  até  $H_{n+1}$  (h); A é a área da seção transversal da amostra de solo (cm<sup>2</sup>); L é o comprimento da amostra de solo (cm) e; a é a área da seção transversal interna do tubo contendo a coluna de água (cm<sup>2</sup>).

Para a determinação da curva de retenção de água (CRA), amostras com estrutura preservada, duas repetições, foram saturadas e submetidas a sucessivos potenciais matriciais de -1, -4, -6 e -10 kPa em coluna de areia (REINERT; REICHERT, 2006) e -33 e -100 kPa em panela de pressão. Depois de submetidas a cada potencial, as amostras foram pesadas e, após submetidas ao potencial de -100 kPa, secas em estufa a 105 °C por 48 horas. A massa seca de cada amostra foi descontada das suas respectivas massas nos diversos potenciais, para a determinação das umidades gravimétricas. O conteúdo gravimétrico de água no solo nos potenciais matriciais inferiores da CRA (-500, -1000 e -1500 kPa) foi determinado a partir das amostras de solo deformadas, em potenciômetro de ponto de orvalho (*dew point potentiometer*). A umidade gravimétrica na saturação, potencial matricial de 0 kPa, foi estimada a partir da divisão da porosidade total pela densidade do solo.

As CRAs foram ajustadas aos pares de potencial e umidade pelo programa computacional Soil Water Retention Curve - SWRC (DOURADO NETO, 2000), usando o modelo de van Genucthen (VAN GENUCHTEN, 1980), conforme a equação 20:

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{[1 + (\alpha \psi)^n]^m}$$
<sup>(20)</sup>

onde:  $\theta$  é o conteúdo de água (g g<sup>-1</sup>),  $\theta$  é o conteúdo de água residual (g g<sup>-1</sup>),  $\theta$  é o conteúdo de água na saturação (g g<sup>-1</sup>),  $\psi$  é o potencial matricial (kPa) e, *m*, *n* e  $\alpha$  são os parâmetros de ajuste gerados por este modelo.

Os valores de umidade gravimétrica residual ( $\theta_r$ ) e saturada ( $\theta_s$ ) do solo, determinados respectivamente a -1500 e 0 kPa, foram multiplicados pelas densidades do solo para transformá-los em umidade volumétrica (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>). Estes

valores de  $\theta_r \in \theta_s$  (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>) e os parâmetros  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) e *n* são as variáveis extraídas das CRAs requeridas pelo programa computacional Hydrus-2D.

A densidade do solo ( $D_s$ , em g cm<sup>-3</sup>) é outra variável exigida pelo Hydrus-2D. Ela foi obtida pela divisão da massa da amostra seca (estufa a 105 °C por 48 horas) pelo volume do cilindro metálico.

A densidade de partículas ( $D_p$ ) foi determinada segundo metodologia proposta por Gubiani et al. (2006), em g cm<sup>-3</sup>. Este valor, junto com a  $D_s$ , é necessário para o cálculo da porosidade total do solo (PT, em cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup> – equação 21) que é necessária para o cálculo da  $\theta_s$ .

$$PT = 1 - \frac{D_s}{D_p} \tag{21}$$

A textura do solo foi determinada a partir das amostras deformadas, segundo o método da pipeta (USDA, 1972), visando quantificar cada uma das três frações granulométricas que compõem cada uma das amostras de solo.

# 7.2.4 Análises químicas

Os valores de pH em água e os teores de carbono orgânico no solo foram determinados nas amostras deformadas, segundo metodologias propostas por Tedesco et al. (1995) e EMBRAPA (1997), respectivamente.

As concentrações totais de Cu e Zn foram determinadas a partir de digestões totais das amostras, segundo procedimento descrito por Tessier et al. (1979). Para tal, pesou-se 0,500 g de solo seco em tubos de teflon e adicionou-se 2 ml de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30%, colocando-os sobre uma chapa pré-aquecida (110 °C). Após as amostras estarem secas adicionou-se 10 ml de HF concentrado aos tubos de teflon e esperou-se as amostras secarem, mantendo sempre a temperatura em 110 °C. Após esta etapa, adicionou-se 3 ml de HClO<sub>4</sub> concentrado, mantendo as amostras sobre a chapa até secarem. Após a digestão, adicionou-se 5 ml de HCl concentrado e aproximadamente 10 ml de água deionizada, transferiu-se os extratos para balões volumétricos de 50 ml, passando-os através de papeis filtro Whatman nº 40, e aferiu-se os balões com água deionizada. Duas provas em branco foram realizadas para eventuais correções de contaminações. Antes de realizar as leituras em espectrofotômetro de absorção atômica (chama de ar-acetileno) a acidez

dos extratos foi corrigida até aproximadamente 0,1 N, utilizando NaOH 10 mol l<sup>-1</sup>. Na condução dos trabalhos, toda a vidraria utilizada foi submetida à limpeza com HNO<sub>3</sub> 10%, sendo mantida neste ácido por um período de no mínimo 24 horas e depois realizada uma lavagem tripla com água deionizada. Para a elaboração das curvas utilizadas nas determinações de Cu e Zn foram utilizados padrões Merck de 1000 mg l<sup>-1</sup>, que foram diluídos em água de milli-Q e acidificados com HCl até 0,1 mol l<sup>-1</sup>.

Os teores de cobre e zinco dessorvidos do solo, curvas de dessorção, foram extraídos com EDTA 0,05 mol l<sup>-1</sup> com uma relação solo:solução de 1:10 e pH 6,0 (BERMOND et al., 1998) mantendo-se diferentes tempos de contado (5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600 e 1440 minutos).

#### 7.2.5 Simulações do transporte de solutos

Usando o programa computacional Hydrus-2D para simular o fluxo de água associado ao transporte de Zn e Cu, considerou-se o fluxo bi-dimensional no plano vertical e o domínio do fluxo retangular. Foram usados os modelos de retenção de água de van Genuchten e o modelo de condutividade hidráulica de van Genuchten – Mualem.

Os valores de  $\theta_r$ ,  $\theta_s$ ,  $K_s$  e os parâmetros  $\alpha$  e *n* em função da CRA usados nas simulações foram os determinados em laboratório para o solo de cada camada do perfil sem aplicação de DLS. O fator "conectividade de poros" usado para as simulações foi de 0,5 e considerado similar para todas as camadas.

Os teores de Zn e Cu total e em solução introduzidos no programa computacional (ponto de partida – 01/01/2000) foram baseados nas características da parcela sem aplicação de DLS. Para o teor total, foram utilizadas as concentrações totais medidas em laboratório. Para a concentração dos dois ETMs em solução, foram testadas diversas equações lineares já publicadas. Optou-se pela adoção das equações de regressão múltipla (22 e 23) propostas por Sauvé et al. (2000b):

$$\log Zn_{solucão}(\mu g l^{-1}) = 3,68 - 0,55 pH + 0,94 \log Zn(mg kg^{-1}) - 0,34 \log CO(\%)$$
(22)

$$\log Cu_{solucão} (\mu g l^{-1}) = 1,37 - 0,21 \, pH + 0,93 \log Cu (mg \, kg^{-1}) - 0,21 \log CO(\%)$$
(23)
A partir dos teores totais e na solução, as equações do transporte de solutos seguem a isoterma não linear de Freundlich. De publicações apontando a estimação dos parâmetros de Freundlich para Zn, utilizou-se n = 0,65 (ARIAS et al., 2005; LAIR et al., 2006). Partindo-se da premissa de que o Pb e o Cu apresentam reatividade com os constituintes do solo e, conseqüentemente, mobilidade muito semelhantes no solo, usou-se n = 0,85, que é o valor médio obtido por Buchter et al. (1989) em 8 solos para o Pb. Assim, foi possível estimar os valores de K<sub>F</sub> pela equação 24.

$$S_{eq} = K_F C^n \tag{24}$$

Os dados dos ETMs dessorvidos em cada tempo, nas curvas de dessorção, foram ajustados ao modelo cinético descrito por Fangueiro et al. (2005), apresentado na equação 25, visando introduzir uma fração cinética na troca solo-solução:

$$Q = Q_1(1 - e^{-kt}) + Q_2(1 - e^{-\alpha t})$$
(25)

onde: Q (mg kg<sup>-1</sup>) = ETM dessorvido no tempo *t*;  $Q_1$  = fração do ETM facilmente extraível, associada a taxa cinética constante *k*;  $Q_2$  = fração do ETM lentamente extraível, associada a constante cinética  $\alpha$ . A fração do ETM não extraível por EDTA ( $Q_3$ ) é obtida por diferença entre o total do ETM ( $Q_7$ ) e Q no *t* = 24 h.

Na simulação do transporte vertical de Zn e Cu, através do Hydrus-2D, a fração  $Q_1$  foi considerada ao equilíbrio instantâneo por causa do alto valor de k, a partir da qual foi calculado o valor de  $\beta$  (fração do ETM adsorvido instantaneamente aos grupos funcionais – ao equilíbrio), equação 26, exigido pelo programa computacional Hydrus-2D:

$$\beta = \frac{Q_1}{Q_T} \tag{26}$$

O restante do ETM ( $Q_2 + Q_3$ ) foi considerado adsorvido a grupos funcionais regido por um modelo de adsorção/dessorção cinético, seguindo a constante cinética ( $\alpha$ ). Como a determinação do valor real de  $\alpha$  a campo é impossível, considerou-se que um minuto de extração com EDTA corresponde a um dia na escala de simulação do Hydrus-2D.

Todos as características iniciais do solo da parcela sem aplicação de DLS, necessárias aos cálculos acima descritos e à alimentação do programa computacional Hydrus-2D, estão listadas na Tabela 7.1.

_	Camada (cm)					
Parâmetro <sup>a</sup>	1	2	3	4	5	6
<u>.</u>	(0-5)	(5-10)	(10-25)	(25-35)	(35-50)	(50-60)
Solo:						
pH	5,29	5,34	5,50	5,50	5,42	5,42
Argila, g kg⁻'	141	163	165	179	177	188
Silte, g kg <sup>-1</sup>	365	349	347	356	368	371
Areia, g kg <sup>-1</sup>	494	488	488	465	455	441
CO, g kg⁻¹	12,3	9,4	8,7	9,4	7,8	6,1
D <sub>s</sub> , g cm⁻³	1,53	1,61	1,69	1,49	1,46	1,41
K <sub>s</sub> , cm dia⁻¹	81,1	20,3	12,5	32,8	205,6	250,8
$\theta_{s}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,367	0,404	0,405	0,419	0,365	0,410
$\theta_{r}$ , cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	0,116	0,137	0,139	0,147	0,144	0,128
α <sub>vg</sub> , cm <sup>-1</sup>	0,0696	0,3564	0,0708	0,2716	0,1809	0,4989
n <sub>1</sub>	1,4297	1,3249	1,4455	1,3330	1,3297	1,3603
L	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
DL, cm	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
DT, cm	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Zinco:						
Total, mg kg⁻¹	15,30	15,30	15,15	20,04	22,08	18,91
Solução, µg l <sup>-1</sup>	71,32	73,44	61,33	77,78	100,13	93,73
β	0,56	0,29	0,14	0,04	0,04	0,02
α, 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	4,29	4,13	3,04	1,82	1,44	2,82
K <sub>F</sub>	1,76	1,72	1,92	2,18	2,03	1,82
n	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Cobre:						
Total, mg kg⁻¹	5,33	5,33	9,04	10,89	12,01	14,23
Solução, μg l <sup>-1</sup>	9,27	9,58	15,31	18,15	21,59	26,91
β	0,61	0,46	0,21	0,13	0,07	0,06
α, 10 <sup>-3</sup> dia <sup>-1</sup>	6,87	4,17	2,61	2,49	1,83	3,10
K <sub>F</sub>	54,28	52,78	60,05	62,61	59,53	58,52
n	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85

Tabela 7.1 - Parâmetros físicos e químicos do solo da parcela sem aplicação de dejeto líquido de suínos requeridos para as simulações pelo Hydrus-2D.

<sup>a</sup> CO = carbono orgânico; D<sub>s</sub> = densidade do solo; K<sub>s</sub> = condutividade hidráulica; θ<sub>s</sub> = conteúdo de água no solo saturado; θ<sub>r</sub> = conteúdo de água residual do solo; α<sub>VG</sub> e n<sub>1</sub> = parâmetros da curva de retenção de água no solo; L = fator de conectividade entre poros; DL e DT = dispersividade longitudinal e dispersividade transversal, respectivamente; β = fração do elemento traço metálico adsorvida ao equilíbrio químico instantâneo; α = constante cinética de tempo para 1-β; K<sub>F</sub> e n = parâmetros da isoterma de adsorção de Freundlich para os sítios β, calculada com o teor total e na solução em mol g<sup>-1</sup> e mol l<sup>-1</sup>, respectivamente.

A umidade do solo no limite superior do perfil foi considerada variável em função do tempo. Os dados de precipitação diária, entre 01/01/2000 e 01/01/2008, foram cedidos pelo Sistema Irriga<sup>®</sup> da Universidade Federal de Santa Maria. Além

disso, durante os oito anos de condução do experimento foram medidas, em todas as suas parcelas, as quantidades de água perdidas por escoamento superficial (CERETTA – informação pessoal). Assim, antes de introduzir os dados de precipitação no Hydrus-2D, a quantidade de água perdida por escoamento superficial na parcela sem aplicação de DLS foi descontada da quantidade de água precipitada em cada um dos eventos pluviométricos (Apêndice A). A evapotranspiração diária durante cada ciclo da cultura do milho (cultivado em cinco períodos: 08/10/00 a 13/02/01, 11/10/01 a 20/02/02, 11/10/03 a 10/03/04, 26/10/04 a 06/03/05 e 10/10/06 a 08/02/07), do feijão preto (cultivado em dois períodos: 18/01 a 30/04/03 e 26/10/05 a 20/01/06) e da aveia preta (cultivada em oito períodos: 19/05 a 17/09/00, 26/05 a 29/08/01, 10/07 a 30/10/02, 22/05 a 30/09/03, 30/05 a 15/10/04, 02/06 a 15/10/05, 25/05 a 20/09/06 e 22/03 a 30/08/07) foi determinada com base no programa de manejo da irrigação do Sistema Irriga<sup>®</sup> (PETRY – informação pessoal), que segue o cálculo da evapotranspiração máxima (*ET<sub>m</sub>*) das culturas estimada pelo método de Penman-Monteith (ALLEN et al., 1998), representado pela equação 27:

$$ET_m = ET_o \times Kc \tag{27}$$

onde:  $ET_o$  é a evapotranspiração de referência, estimada segundo método de Penman-Monteith (ALLEN et al., 1998); e *Kc* são os coeficientes de cultura, retirados de Doorenbos; Kassam (1979). Segundo Carlesso et al. (2007), o cálculo da  $ET_o$ pelo método de Penman-Monteith gera valores muito próximos aos da evapotranspiração de referência da grama observados no local da avaliação, possui embasamento físico e incorpora tanto os parâmetros fisiológicos da cultura como os parâmetros aerodinâmicos, e por isso é recomendado pela FAO (Food and Agriculture Organization).

Para os períodos em que o experimento encontrava-se em pousio (intervalo entre os cultivos) ou sob cultivo de nabo forrageiro (dois períodos: 19/02 a 25/04/01 e 16/03 a 25/05/02) foi atribuída uma evapotranspiração diária correspondente à evapotranspiração média estimada para os períodos sob a cultura da aveia preta (1,98 mm dia<sup>-1</sup>); e para os cultivos de milheto (03/11/02 a 12/01/03) e crotalária (09/02 a 18/05/06), correspondente à evapotranspiração média estimada para os períodos sob as culturas de milho e feijão preto (3,50 mm dia<sup>-1</sup>). Os valores diários de evapotranspiração, de 2000 a 2008, estão apresentados no Apêndice B. As médias de precipitação, escoamento superficial e evapotranspiração foram de 1678,

548 e 921 mm ano<sup>-1</sup>, respectivamente. Foi usada uma pressão constante de -10 kPa para a condição do limite inferior do perfil. As condições de fluxo de água inicial foram de -330 kPa e -10 kPa no topo e no fundo do perfil do solo, respectivamente.

As quantidades de Zn e Cu adicionadas ao solo nas simulações foram determinadas pela diferença entre os estoques dos ETMs, até 60 cm de profundidade, da parcela com e da parcela sem aplicação de DLS (Tabela 7.2).

Camada	Zinco,	kg ha⁻¹	Cobre, kg ha <sup>-1</sup>		
(cm)	sem dejeto	com dejeto	sem dejeto	com dejeto	
1 (0 – 5)	11,7	53,0	4,1	45,4	
2 (5 – 10)	12,4	32,2	4,3	18,4	
3 (10 – 25)	38,4	57,6	22,9	30,4	
4 (25 – 35)	30,0	24,4	16,3	11,6	
5 (35 – 50)	48,4	41,6	26,3	26,4	
6 (50 - 60)	26,7	30,4	20,1	17,0	
Total (0 – 60)	167,6	239,2	94,0	149,2	

Tabela 7.2 – Quantidades de zinco e de cobre encontradas no solo de cada camada nas parcelas sem e com aplicação de dejeto líquido de suínos.

Além disso, nos resultados das simulações foi verificada uma perda significativa dos ETMs para fora do perfil (abaixo de 60 cm de profundidade) por lixiviação, por isso, para manter o balanço entre os resultados das simulações com a parcela que recebeu aplicação de DLS, essa quantidade também foi acrescentada no montante adicionado ao solo nas simulações. Assim, as quantidades totais de Zn e Cu depositadas sobre o perfil de solo nas simulações foram de 76,50 e 56,50 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 7.1). Esses valores diferem um pouco das quantidades totais de Zn e Cu adicionadas ao perfil de solo nas 19 aplicações de DLS (83,40 e 67,14 kg ha<sup>-1</sup>, respectivamente). Essa diferença pode ser atribuída às perdas dos ETMs por escoamento superficial e às exportações pela produção de grãos.

A distribuição temporal da deposição de Zn e Cu na superfície do perfil do solo, nas simulações, seguiu as datas da aplicação de DLS a campo e a quantidade adicionada em cada aplicação foi na mesma proporção dos dois ETMs no DLS de cada aplicação em relação ao total. As quantidades adicionadas ao solo em cada uma das aplicações, nas simulações, estão apresentadas na Figura 7.1. As

quantidades de Zn e Cu, nas simulações do Hydrus-2D, foram introduzidos no topo do perfil diluídos na água da chuva, considerando solubilidade instantânea de 100%.



Figura 7.1 – Quantidades de zinco e cobre adicionadas ao solo em cada aplicação e acumuladas, usadas no programa computacional Hydrus-2D para proceder as simulações.

Usando esses conjuntos de parâmetros e o modelo Hydrus-2D, foram simulados os transportes verticais de Zn e Cu para um período de oito anos (01/01/2000 a 01/01/2008), a partir dos dados do perfil da parcela sem aplicação de DLS, seguindo três premissas para a reatividade dos ETMs com os grupos funcionais dos colóides do solo:

- a) 100% da concentração total do ETM em cada camada está em equilíbrio químico instantâneo com a solução do solo;
- b) o total de ETM no solo foi dividida em uma fração ao equilíbrio químico instantâneo e uma fração cinética, definidas por extrações com EDTA; a fração cineticamente adsorvida foi suposta a reagir com a solução de acordo com a constante α, definida pela equação cinética de dois sítios proposta por FANGUEIRO et al. (2005); e
- c) o total de ETM no solo foi dividida em uma fração ao equilíbrio químico instantâneo e uma fração cinética, definidas por extrações com EDTA; a fração cineticamente adsorvida foi suposta a reagir com a solução de acordo com o valor de α igual a 1% do valor medido.

### 7.3 Resultados e discussão

#### 7.3.1 Transferência vertical de zinco

Os resultados das simulações de Zn com os modelos sob as três premissas de reatividade estão apresentados na Tabela 7.3. As simulações sob as premissas a e b (modelos 100% ao equilíbrio e de dois sítios com valor de  $\alpha$  medido, respectivamente) apresentaram distribuição de Zn muito semelhante entre as camadas do perfil, concordando com as simulações sob as mesmas premissas nos perfis do solo franceses (Tabelas 6.7, 6.9 e 6.10, respectivamente). Observa-se que houve migração de Zn até 25 cm de profundidade. Porém, o aumento mais significativo de Zn ocorreu até os primeiros 10 cm e a concentração deste ETM na camada superficial ficou aproximadamente 20% superior ao seu valor medido na parcela que recebeu aplicação de DLS.

Tabela 7.3 – Concentração total de zinco no perfil de solo do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos em 2000 (parcela sem aplicação), e em 2008 medido (parcela com aplicação) e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa / Nº camada	Camada	Inicial (2000)	Final (2008)	Simulado (2008)	Diferençaª		
	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%	
100% ao equi	líbrio						
1	0 – 5	15,3	69,4	83,6	14,2	20,53	
2	5 – 10	15,3	39,9	38,7	-1,2	-2,94	
3	10 – 25	15,2	22,7	16,0	-6,8	-29,73	
4	25 – 35	20,0	16,3	19,7	3,4	20,60	
5	35 – 50	22,1	19,0	21,5	2,5	13,23	
6	50 – 60	18,9	21,5	19,1	-2,4	-11,18	
Modelos de dois sítios:							
valor de $\alpha$ medido							
1	0 – 5	15,3	69,4	82,0	12,6	18,23	
2	5 – 10	15,3	39,9	39,1	-0,8	-1,94	
3	10 – 25	15,2	22,7	16,3	-6,4	-28,22	
4	25 – 35	20,0	16,3	19,7	3,4	20,65	
5	35 – 50	22,1	19,0	21,5	2,5	13,32	
6	50 – 60	18,9	21,5	19,0	-2,4	-11,31	
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)							
1	0-5	15,3	69,4	65,4	-4,0	-5,70	
2	5 – 10	15,3	39,9	39,2	-0,7	-1,68	
3	10 – 25	15,2	22,7	20,7	-2,1	-9,15	
4	25 – 35	20,0	16,3	20,4	4,1	24,90	
5	35 – 50	22,1	19,0	21,9	2,9	15,29	
6	50 – 60	18,9	21,5	18,7	-2,8	-12,88	

<sup>a</sup> do simulado (2008) em relação ao final (2008).

A diminuição de  $\alpha$  no modelo de dois sítios para 1% do seu valor medido (premissa c) diminuiu a diferença na concentração entre o medido e simulado para apenas 5,7% no solo da camada superficial. Este modelo também previu incorporação mais profunda do Zn, que migrou até 35 cm, mas o aumento mais significativo continuou ocorrendo até os 10 cm de profundidade. Sob essa mesma premissa, a diferença entre as concentrações medidas (2008) e simuladas (2008) não passaram de 4,1 mg kg<sup>-1</sup> em nenhuma das camadas, mostrando que este modelo foi eficiente na previsão do transporte vertical de Zn num solo contaminado pela aplicação de DLS.Durante os oito anos de simulação com o modelo sob a premissa c também foram detectadas perdas de Zn para camadas abaixo de 60 cm de profundidade, equivalentes a 4,01 kg ha<sup>-1</sup>, o que corresponde a apenas 1,68% de todo ETM armazenado no perfil e a 5,24% do total deste elemento adicionado ao solo. A transferência de Zn para fora do perfil foi decorrente apenas do fluxo de água através do perfil e da concentração natural de Zn na solução da última camada. Isso pode ser constatado nas Figuras 7.3 e 7.7, onde a concentração de Zn na solução do solo das camadas 35 a 50 e 50 a 60 cm não aumentou entre os anos de 2000 e 2008, inferindo que não chegou, até essas duas camadas, ETM oriundo das camadas acima. Esses dados concordam com os resultados obtidos por Girotto (2007), que avaliando as quantidades de Zn e Cu percoladas até 60 cm de profundidade nas parcelas com adição de 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> por cultivo, neste mesmo experimento, detectou transferência média de Zn, durante o ciclo da cultura do milho, equivalente a aproximadamente 1% do ETM adicionado no dia anterior ao da implantação desta cultura.

A Figura 7.2 apresenta as quantidades de Zn na solução e na fase sólida (total e frações em equilíbrio e cinética) do solo da camada superficial estimadas pelos modelos sob as três premissas, ao longo dos oito anos da simulação. A maior incorporação do ETM ao solo pela premissa c, quando comparada com as outras duas premissas, foi decorrente da maior concentração de Zn na solução do solo durante todo período simulado. Esse comportamento foi o mesmo observado para as simulações nos diferentes usos do solo francês (CA<sup>(++)</sup>, CA<sup>(+)</sup> e PP<sup>(+)</sup>) e se deve à menor velocidade de adsorção do ETM da fração cinética do solo, prolongando sua permanência na solução e potencializando as transferências para as camadas mais profundas.



Figura 7.2 – Teores de zinco em solução e na fase sólida do solo da camada superficial do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos entre os anos de 2000 e 2008, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

As concentrações de Zn na solução e total nas seis camadas deste perfil estimadas com o modelo sob a premissa c, entre 2000 e 2008, estão na Figura 7.3. A concentração máxima deste ETM na solução do solo da camada superficial ocorreu no final do mês de maio de 2006 (2,14 mg l<sup>-1</sup>), coincidindo com a data de maior adição de Zn ao solo (14,67 kg ha<sup>-1</sup>). Além disso, a transferência do ETM para as camadas subsuperficiais não demorou em acontecer. As concentrações na solução do solo das camadas 5 a 10 e 10 a 25 cm começaram a aumentar já em 2001, apresentando um incremento mais significativo a partir de 2002 e 2003, respectivamente. Como a camada 10 a 25 cm é muito mais espessa que as duas primeiras, a concentração na solução do solo da camada 25 a 35 cm apresentou aumento mais significativo apenas em 2007.



Figura 7.3 – Concentrações de zinco na solução e total no solo das seis camadas do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos, de 2000 a 2008, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído.

O comportamento do Zn em solução refletiu-se, conseqüentemente, sobre a sua concentração total nas respectivas camadas do perfil de solo, que apresentaram a mesma tendência. A maior concentração total de Zn no solo da camada superficial também ocorreu em maio de 2006 (80,24 mg kg<sup>-1</sup>) e a partir de meados de 2001 e 2003 passou a ocorrer incremento nas camadas 5 a 10 e 10 a 25 cm, atingindo seus valores máximos em 2008 (39,92 e 20,66 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente).

Segundo os resultados das simulações do transporte vertical de Zn, a aplicação de DLS a este perfil de solo durante os oito anos de condução do experimento não representou, até o momento, nenhum risco ao ambiente. A concentração de Zn na solução do solo sempre se manteve abaixo de 5,0 mg l<sup>-1</sup>, que é o valor máximo permitido para a água de consumo humano pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), não apresentando assim risco de poluição do lençol freático. Os teores totais de Zn no solo das seis camadas permaneceram, durante quase todo tempo, abaixo do valor de referência de qualidade estabelecido pela CETESB (2005), de 60 mg kg<sup>-1</sup>, que é a concentração que define um solo como limpo, determinada com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos do Estado de São Paulo. Este mesmo órgão define uma concentração total de Zn de 300 mg kg<sup>-1</sup> como valor de prevenção e de 450 mg kg<sup>-1</sup> como valor de intervenção para áreas agrícolas. Portanto, os teores atuais de Zn, principalmente os totais, estão muito abaixo de serem considerados prejudiciais ao ambiente.

### 7.3.2 Transferência vertical de cobre

A distribuição da concentração de Cu no solo das camadas do perfil após as simulações com o programa computacional Hydrus-2D, sob as mesmas três premissas das simulações para o Zn, consta na Tabela 7.4. Conforme as comparações entre as premissas nas simulações para o Zn, nas simulações para o Cu as premissas a e b distribuíram o ETM de forma muito semelhante no perfil. Quase todo ETM adicionado ao solo foi retido na camada 0 a 5 cm (97%), transferindo uma quantidade muito pequena até a camada 5 a 10 cm. A premissa c reteve quantidade um pouco inferior na camada superficial (92%) e, conseqüentemente, transferência maior para a segunda camada. Assim, pode-se inferir que esta premissa foi a que melhor se ajustou à distribuição final das concentrações de Cu em 2008, referente aos valores medidos na parcela que recebeu aplicação de DLS. Pela premissa c também ocorreu, após os oito anos de simulação, perda de 1,21 kg ha<sup>-1</sup> de Cu para camadas abaixo de 60 cm de profundidade, equivalente a 0,81% do total armazenado no perfil. Esta perda foi

decorrente apenas de fluxo de água que atravessou o perfil e da concentração natural do ETM na solução do solo da sexta camada (Figuras 7.5 e 7.9).

Tabela 7.4 – Concentração total de cobre no solo do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos em 2000 (parcela sem aplicação), e em 2008 medido (parcela com aplicação) e simulado pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Premissa / Nº camada	Camada	Inicial (2000)	Final (2008)	Simulado (2008)	Diferença <sup>a</sup>		
	cm	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	%	
100% ao equi	líbrio						
1	0 – 5	5,3	59,4	77,1	17,8	29,89	
2	5 – 10	5,3	22,8	6,9	-15,9	-69,66	
3	10 – 25	9,0	12,0	8,9	-3,1	-26,14	
4	25 – 35	10,9	7,7	10,9	3,2	40,86	
5	35 – 50	12,0	12,0	12,0	-0,1	-0,51	
6	50 – 60	14,2	12,0	13,9	1,8	15,30	
Modelos de dois sítios:							
valor de o	ι medido						
1	0 – 5	5,3	59,4	76,8	17,4	29,30	
2	5 – 10	5,3	22,8	7,1	-15,6	-68,71	
3	10 – 25	9,0	12,0	8,9	-3,1	-26,09	
4	25 – 35	10,9	7,7	10,9	3,2	40,78	
5	35 – 50	12,0	12,0	12,0	-0,1	-0,48	
6	50 – 60	14,2	12,0	13,9	1,9	15,43	
valor de $\alpha$ diminuído (1% do medido)							
1	0-5	5,3	59,4	73,6	14,2	23,91	
2	5 – 10	5,3	22,8	9,9	-12,9	-56,51	
3	10 – 25	9,0	12,0	8,9	-3,1	-25,89	
4	25 – 35	10,9	7,7	10,9	3,2	40,77	
5	35 – 50	12,0	12,0	12,0	-0,1	-0,57	
6	50 – 60	14,2	12,0	14,0	2,0	16,31	

<sup>a</sup> do simulado (2008) em relação ao final (2008).

As concentrações de Cu na solução do solo estimadas para a camada superficial pelo modelo sob a premissa c mantiveram-se maiores que as das outras duas premissas (Figura 7.4). Conseqüentemente, houve predição de maior transferência do ETM para camadas inferiores. Porém, essas concentrações, na ordem de  $\mu$ g l<sup>-1</sup>, são significativamente inferiores às concentrações de Zn na solução, na ordem de mg l<sup>-1</sup>, estimada pelo modelo sob a mesma premissa.



Figura 7.4 – Teores de cobre em solução e na fase sólida do solo da camada superficial do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos entre os anos de 2000 e 2008, estimados pelo Hydrus-2D sob as três premissas (modelo 100% adsorvido ao equilíbrio químico instantâneo e modelos de adsorção de dois sítios – valores de α medidos e diminuídos).

Assim, pode-se afirmar que os resultados apresentados pela simulação do transporte de Cu pelo modelo sob a premissa c foram bastante coerentes. A retenção da maior parte do ETM em superfície concorda com as citações de McBride (1994), que comenta que ele é um elemento pouco móvel no solo, acumulando preferencialmente em superfície. As equações do modelo funcionaram bem, pois os valores do coeficiente de partição ( $K_F$ ) da fração em equilíbrio e a proporção do total do ETM em equilíbrio ( $\beta$ ) do Cu são superiores aos do Zn (Tabela 7.1), indicando que a proporção do Cu em solução é muito inferior à de Zn. Essa menor concentração de Cu em solução concorda com os resultados de Tack et al. (2006), que submetendo as amostras de solo a diferentes graus de umidade, verificaram que a concentração de Zn em solução sempre foi maior à de Cu.

Sendo assim, a baixa migração do Cu no perfil de solo, estimada durante os oito anos da simulação, pode ser atribuída aos valores mais altos dos dois parâmetros da reatividade (K<sub>F</sub> e  $\beta$ ) do Cu em relação aos do Zn. A baixa migração de Cu por percolação, neste mesmo experimento com aplicação de DLS, também foi observada por Girotto (2007). Ele detectou a transferência, durante o ciclo da cultura do milho, de quantidade de Cu equivalente a apenas 1,24% do total aplicado antes da implantação da cultura, através da medição das concentrações deste ETM na solução coletada por lisímetros instalados a 60 cm de profundidade.

A pequena diferença observada entre os valores finais (medidos na parcela que recebeu aplicação de DLS) e os valores simulados (a partir da parcela sem aplicação de DLS) pode ser atribuída, em parte, à transferência de Cu na forma particulada. Girotto (2007), estudando as quantidades de Cu e Zn solúveis e totais das soluções coletadas por lisímetros, neste experimento, constatou que do total de Cu percolado até 60 cm de profundidade durante todo cultivo do milho (safra 06/07), em média, 74% ocorreu na forma particulada. Grande parte deste transporte particulado de Cu se deve ao fluxo preferencial de água no perfil, que em decorrência do seu fluxo turbulento, promove também o arraste de partículas. Entre as características físicas do solo que interferem no fluxo de água pode-se citar a densidade do solo, a porosidade total e, principalmente, a condutividade hidráulica. Quanto menor a densidade do solo e maior a porosidade total, maior é a condutividade hidráulica de solo saturado e junto com a interconectividade de poros, propiciada pela atividade da macrofauna, especialmente das minhocas, aumentam a ocorrência do fluxo preferencial no perfil de solo.

No experimento, as parcelas com e sem aplicação de DLS apresentaram grandes diferenças entre suas características biológicas e físicas. A parcela que recebeu aplicação de DLS apresentava, em função da aplicação de compostos orgânicos, atividade biológica, principalmente de minhocas, superior à da testemunha (parcela sem DLS). A maior atividade biológica resultou em maior porosidade total, menor densidade do solo e maior condutividade hidráulica de solo saturado nas duas primeiras camadas da parcela com aplicação de DLS (Apêndices C e D). A alteração de características físicas do solo em função da aplicação de compostos orgânicos também foi verificada em vários outros trabalhos. Barbosa et al. (2004), em experimento com diferentes doses de lodo de esgoto, conduzido durante dois anos, detectou aumento da condutividade hidráulica de solo saturado. Melo et al. (2004), utilizando diferentes doses de biossólidos, verificaram, em relação à testemunha, diminuição da densidade do solo e aumento do teor de matéria orgânica na camada superficial da parcela onde foi aplicada dose acumulada de 50 Mg ha<sup>-1</sup>. Mathan (1994), em estudo conduzido numa propriedade que realizava irrigações com efluentes de esgoto durante 15 anos, concluiu que quanto maior o período de irrigação, menor a densidade do solo, maior a porosidade total e maior a condutividade hidráulica.

A alteração da concentração de matéria orgânica, decorrente da aplicação de DLS, observada no experimento (Apêndice E) pode ter aumentado a mobilidade do Cu neste perfil do solo. Isso porque a mobilidade do Cu também é afetada pelos teores de matéria orgânica no solo, podendo aumentá-la ou diminuí-la. Solos com maiores teores de matéria orgânica geralmente apresentam-se melhor estruturados, com maior macroporosidade, o que potencializa o fluxo preferencial de água e o transporte de ETMs na forma particulada. A adição de resíduos orgânicos também pode aumentar a solubilidade dos ETMs pela exposição de grupos funcionais que podem formar quelatos com os estes elementos, bloqueando a sua adsorção ao solo e promovendo sua lixiviação pela formação de complexos metálicos solúveis (MADRID; DÍAZ-BARRIENTOS, 1998). Mas, por outro lado, a matéria orgânica pode retê-lo fortemente nos seus compostos de alto peso molecular, decorrente da sua alta afinidade pelo ETM, aumentando sua retenção na camada superficial (McBRIDE, 1994). Porém, o aumento do teor de matéria orgânica e a conseqüente alteração das características químicas, físicas e biológicas nas diferentes camadas do perfil de solo, em função da aplicação de DLS, são fenômenos que o programa computacional Hydrus-2D não é capaz de reproduzir durante suas simulações, mantendo os valores inicias dessas características até o final da simulação.

A concentração de Cu na solução do solo praticamente só se alterou na camada 0 a 5 cm, que atingiu valor máximo de 353  $\mu$ g l<sup>-1</sup>, no início de 2007 (Figura 7.5). Foi verificada também pequena alteração na concentração deste ETM na camada 5 a 10 cm, que passou de 10  $\mu$ g l<sup>-1</sup> em 2000 para 33  $\mu$ g l<sup>-1</sup> em 2008. Nas demais camadas, a concentração desse elemento não aumentou durante a simulação, apresentando inclusive um pequeno decréscimo. As concentrações de Cu estimadas pelo modelo sob a premissa c são muito menores do que o seu valor máximo permitido na água para consumo humano pelo Ministério da Saúde, que é de 2,0 mg l<sup>-1</sup> (BRASIL, 2004). Dessa forma, as 19 aplicações de DLS não apresentam, até o momento, nenhum risco de poluição das águas subterrâneas pelo Cu encontrado na solução do solo, concordando com os resultados estimados para o Zn.



Figura 7.5 – Concentrações de cobre na solução e total no solo das seis camadas do experimento com aplicação de dejeto líquido de suínos, de 2000 a 2008, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído.

Ao considerar a concentração total de Cu (Figura 7.5), o modelo sob a premissa c estimou, para a camada superficial, um aumento significativo na sua concentração, que partiu de 5,36 mg kg<sup>-1</sup> em 2000 e atingiu valor máximo de 75,10 mg kg<sup>-1</sup> em 2007. Pelos critérios da CETESB (2005), essa concentração de Cu já

ultrapassou, desde 2006, o valor de prevenção (60 mg kg<sup>-1</sup>), que se refere à capacidade de um solo em sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas, além de indicar que acima desta concentração podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Esse mesmo órgão regulamenta que, se forem adicionadas novas cargas deste elemento, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis proceder o monitoramento dos impactos decorrentes. Vale lembrar que esses valores de Cu total só foram estimados para os primeiros cinco centímetros do perfil, enquanto nas demais camadas essa concentração não passou de 15,0 mg kg<sup>-1</sup>, que se classifica como um valor de referência de qualidade (até 35 mg kg<sup>-1</sup>), não apresentando nenhum risco ao ambiente (CETESB, 2005).

O revolvimento mecânico do solo pode ser uma alternativa eficiente para diminuir a concentração do cobre no solo da camada superficial, pois promove a homogeneização entre as camadas e incorpora os ETMs até profundidades maiores no perfil. Assim, o manejo dos solos utilizados como áreas de descarte de resíduos orgânicos deverá ser diferente do tradicional manejo do solo usado no sistema plantio direto somente para a produção agrícola. É possível usufruir das vantagens do sistema plantio direto, como o controle efetivo da erosão e as melhorias físicas, químicas e biológicas do solo, e do sistema de cultivo convencional, especialmente na eliminação do gradiente químico dos elementos traços metálicos no perfil do solo. Mesmo em sistemas unicamente de produção agropecuária, o revolvimento temporário do solo sob sistema plantio direto é uma alternativa a não ser descartada (MARCOLAN et al., 2007).

## 7.3.3 Previsão da transferência vertical de zinco e cobre até 2058

A validação das simulações de Zn e Cu sob o modelo de dois sítios com o valor da constante cinética diminuído (premissa c) permite a realização de previsões futuras do transporte vertical dos dois ETMs no perfil do solo, estimando, inclusive, a quantidade do ETM transferida para camadas abaixo de 60 cm de profundidade. Para realizar essas simulações, os dados de precipitação, escoamento superficial e evapotranspiração utilizados para as simulações entre 2000 e 2008 foram repetidos

sucessivamente até completar o período de 50 anos desejado (01/01/2008 a 01/01/2058). Quanto à aplicação de DLS ao solo, foram consideradas duas situações distintas: (i) suspensão da aplicação de DLS e; (ii) manutenção da aplicação da alta dose de DLS antecedendo todos os cultivos durante as simulações (2008 até 2058). Assim, nas simulações sob a situação (ii) foram adicionados ao solo 477,5 e 352,8 kg ha<sup>-1</sup> de Zn e Cu, respectivamente. Seutjens (2002) também fez estimativas futuras do transporte de um ETM no perfil de um solo contaminado, simulando dois cenários de intervenção no manejo do solo distintos. Ele concluiu que, na simulação prevendo a adição de material orgânico e corretivo da acidez do solo até 40 cm de profundidade, a quantidade total de Cd lixiviada para fora do perfil seria menor do que na simulação que não previu nenhum tipo de manejo no solo. O autor destacou também que, com a adição de material orgânico e de corretivos até 40 cm de profundidade, o período necessário para que o teor de Cd em solução, a um metro de profundidade, se reduzisse até valores inferiores a 0,02 mg l<sup>-1</sup> (valor máximo permissível) seria de 80 anos, enquanto que na simulação sem manejo algum, este período seria significativamente maior (230 anos).

A previsão do transporte vertical de Zn sob a situação (i) indicou que a partir de 2008 ocorrerá diminuição do seu teor na camada 0 a 5 cm e, logo após, na camada 5 a 10 cm (Figura 7.6). Conseqüentemente, aumentarão os teores de Zn na solução das camadas subsuperficiais, que atingirão seus picos de concentração em 2011 (0,79 mg l<sup>-1</sup>), 2013 (0,62 mg l<sup>-1</sup>), 2014 (0,53 mg l<sup>-1</sup>) e 2015 (0,45 mg l<sup>-1</sup>), nas camadas 10 a 25, 25 a 35, 35 a 50 e 50 a 60 cm, respectivamente. Após os picos de concentração, os teores de Zn na solução de cada camada tenderão a voltar a seus teores iniciais (de 2000), com a camada superficial atingindo este valor já em 2026. Os teores de Zn total no solo das camadas do perfil do solo também apresentaram essa tendência, diferindo apenas em relação aos períodos de ocorrência dos picos de concentração e do retorno às concentrações iniciais (2000), que ocorrerão mais tarde. Nesta mesma situação (i), de 2008 a 2058, a perda estimada de Zn para camadas abaixo de 60 cm de profundidade será de 48,37 kg ha<sup>-1</sup>, equivalente a 63% do total do ETM adicionado ao solo entre 2000 e 2008. Isso indica que no longo prazo os contaminantes podem migrar lentamente para maiores profundidades no perfil, com tendência do solo retornar às suas concentrações originais. Han et al. (2003), nos seus estudos baseados em experimentos de campo com aplicação de lodo de esgoto, comentam que quando ETMs são aplicados em baixas doses sobre

os solos, são lentamente transferidos e reparticionados entre os constituintes sólidos do solo e, com o tempo, tendem a retornar ao estado de equilíbrio de solos não alterados.



Figura 7.6 – Estimativa dos teores de zinco na solução e totais no solo das seis camadas, entre 2008 e 2058, sob duas situações: (i) suspensão e (ii) manutenção da aplicação de dejeto líquido de suínos, utilizando um modelo de dois sítios com a constante cinética α diminuída, pelo programa computacional Hydrus-2D.

Com a manutenção da aplicação de DLS, situação (ii), foi estimado que até 2058 ocorressem aumentos das concentrações de Zn na solução e total do solo de todas as camadas do perfil do solo (Figura 7.6). Ao longo dos 50 anos da simulação haverá grande variação dos teores do ETM nas fases sólida e líquida do solo, principalmente na camada 0 a 5 cm, decorrente das quantidades de Zn adicionadas ao solo pelo modelo. A concentração máxima de Zn em solução, observada na

camada superficial, será de 2,55 mg l<sup>-1</sup>. Este valor é bem inferior ao valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde para águas destinadas ao consumo humano (BRASIL, 2004), de 5,0 mg l<sup>-1</sup>. Além disso, a concentração do ETM na solução do solo da camada inferior do perfil do solo (50 a 60 cm de profundidade) não passará de 1,03 mg l<sup>-1</sup>. Isso demonstra que, apesar do modelo ter previsto transferência de 208,28 kg ha<sup>-1</sup> (43,6% do Zn adicionado entre 2008 e 2058) para camadas abaixo de 60 cm de profundidade durante a simulação, a manutenção da aplicação de DLS não apresentará risco ambiental relacionado à poluição do lençol freático.

A distribuição das concentrações de Zn na solução do solo ao longo do perfil do solo, estimadas para os anos de 2000, 2008 e 2058, está apresentada na Figura 7.7. Ela indica que os teores do ETM não ultrapassarão 1,7 mg l<sup>-1</sup> e, portanto, estão muito distantes de 5,0 mg l<sup>-1</sup> (valor máximo permitido). Além disso, nesta mesma figura pode-se observar um aumento significativo na concentração de Zn em solução entre 2000 e 2008, principalmente nos primeiros 20 cm de profundidade. Com a simulação sob a situação (i) os teores do ETM em solução, em 2058, retornarão à sua concentração inicial (em 2000). Porém, com a manutenção da aplicação de DLS haverá considerável aumento, em relação a 2008, da concentração de Zn na solução das camadas abaixo de 20 cm de profundidade. Isso mostra que a aplicação sucessiva e continuada de DLS tende a aumentar a concentração de Zn na solução do solo em todas as camadas do perfil, corroborando com Abollino et al. (2002), que concluíram que em solos contaminados a mobilidade dos ETMs é maior do que nos solos sem contaminação. Porém, apesar destes mesmos autores destacarem que tais contaminantes são potencialmente mais prejudiciais para o ambiente, os resultados estimados pelo modelo, até 2058, mostram que a aplicação de DLS ainda não se apresentará prejudicial à poluição do lençol freático.

Ao analisar as concentrações de Zn estimadas na fase sólida (total) do solo também não foi verificado nenhum problema em relação aos limites estipulados pela norma da CETESB (2005), acima dos quais poderiam ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Ela estabelece para o Zn 300 mg kg<sup>-1</sup> como valor de prevenção e, para áreas agrícolas, 450 mg kg<sup>-1</sup> como valor de intervenção. Esses limites são muito superiores às concentrações do ETM estimadas para todas as camadas do perfil (Figura 7.6), que não passarão de 113 mg kg<sup>-1</sup>, na camada superficial. A concentração de Zn total no perfil do solo (Figura 7.7), entre 2000 e 2008, aumentou principalmente nos primeiros 10 cm do perfil,

concordando com os dados obtidos por Girotto (2007), neste mesmo experimento. 50 anos depois, com a suspensão da aplicação dos DLS, estimou-se que o Zn migrará verticalmente no perfil e elevará, em pequenas quantidades, os seus teores em todas as camadas subsuperficiais. A previsão da transferência de Zn em profundidade com o modelo sob a situação (ii) mostrou que quantidades muito maiores do ETM serão incorporadas no perfil, mas que, até 2058, não ultrapassarão o valor de referência de qualidade determinado pela CETESB (2005) (60 mg kg<sup>-1</sup>) nas camadas abaixo de 20 cm de profundidade, e que na camada superficial se limitarão a 97,6 mg kg<sup>-1</sup>.



Figura 7.7 – Distribuição dos teores de zinco na solução e totais ao longo do perfil do solo em 2000, 2008 e, 2058 sob duas situações: (i) suspensão e (ii) manutenção da aplicação de dejeto líquido de suínos, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído.

A estimativa da migração vertical de Cu através das camadas do perfil do solo apresentou resultados bastante diferentes dos previstos para o Zn (Figura 7.8). Na situação em que se suspendeu a aplicação de DLS, a simulação indicou que os teores de Cu em solução e total do solo na camada superficial diminuirão com velocidade muito menor do que para o Zn e, dentro de 50 anos, não retornarão aos seus valores de 2000. Na camada 10 a 25 cm espera-se incremento na concentração deste ETM em solução apenas a partir de 2016. Além disso, o aumento da concentração total do ETM no solo foi observado somente até 25 cm de profundidade, enquanto que para o Zn esse aumento ocorrerá em todas as camadas do perfil. Na situação (ii) as variações nas concentrações totais e na solução do solo das camadas subsuperficiais previstas pelo modelo serão muito menores que as de Zn e, até 2058, somente foram estimados aumentos dessas concentrações até 35 cm de profundidade.



Figura 7.8 – Estimativa dos teores de cobre na solução e totais no solo das seis camadas, entre 2008 e 2058, sob duas situações: (i) suspensão e (ii) manutenção da aplicação de dejeto líquido de suínos, utilizando um modelo de dois sítios com a constante cinética α diminuída, pelo programa computacional Hydrus-2D.

As simulações prevendo o transporte futuro do Zn e do Cu no solo reproduziram bem os comportamentos diferenciados desses dois elementos no solo. O Cu, de menor mobilidade, teve suas concentrações aumentadas nas camadas superficiais e com intensidade muito maior que o Zn. Porém, o Zn, com mobilidade maior, apresentou maior migração vertical, aumentando seus teores nas camadas mais profundas do perfil, chegando a ser transferido em quantidades significativas para camadas abaixo deste perfil. Comparando a mobilidade entre o Zn e o Cu em solo com adição de compostos orgânicos, Díaz-Barrientos et al. (2003) também destacaram que a retenção de Cu foi maior do que a de Zn, sugerindo que em solos onde há adição de compostos orgânicos, há aumento da afinidade pelo Cu.

A quantidade de Cu transferida para camadas abaixo de 60 cm de profundidade, previsão para 50 anos, será a mesma (7,0 kg ha<sup>-1</sup>) nas duas situações simuladas. Isso indica que, até 2058, o Cu adicionado ao solo via DLS não chegará até as camadas subsuperficiais e, que a transferência do ETM para fora do perfil será decorrente do fluxo de água através do perfil e da concentração natural do elemento na camada inferior do perfil. Essa quantidade é equivalente a 12,4% do total de Cu adicionado ao solo entre os anos de 2000 e 2008, e a 2% da quantidade a ser adicionada entre 2008 e 2058. Porém, na Figura 7.9 pode-se notar que a pluma de contaminação de Cu na solução do solo para a simulação sob a situação (ii), em 2058, tendeu a se aprofundar no perfil do solo, se comparada a sua concentração em 2008. Portanto, se mantida a aplicação de DLS, logo após 2058, as quantidades de Cu transferidas para o lençol freático aumentarão significativamente, mas numa concentração muito abaixo do valor máximo permitido pelo Ministério da Saúde para águas destinadas ao consumo humano (BRASIL, 2004), não representando assim grandes riscos à poluição do lençol freático.

A ausência de risco de poluição ambiental do Cu da fase líquida do solo, quando mantida a aplicação de DLS ao solo, não foi confirmada ao se considerar a fase sólida. A simulação do transporte vertical do Cu entre 2000 e 2008 estimou que a maior parte do Cu aplicada sobre o solo ficaria retida nos primeiros 5 cm do perfil, atingindo, nesta camada, concentração de 73,8 mg kg<sup>-1</sup> em 2008 (Figura 7.9). Com a suspensão da adição de DLS estimou-se que, durante o período de 2008 e 2058, a quantidade de Cu até então acumulada em superfície irá ser incorporada lentamente até profundidades maiores no perfil, o que conseqüentemente diminuirá sua concentração na camada superficial para 23,5 mg kg<sup>-1</sup> até o final da simulação. Por outro lado, se a aplicação de DLS for mantida, a concentração de Cu na camada superficial aumentará ainda mais, chegando a atingir 236,6 mg kg<sup>-1</sup> em 2058. Segundo a CETESB (2005), essa concentração já se encontra acima do valor de

intervenção para áreas agrícolas, que é de 200 mg kg<sup>-1</sup> para o Cu. Quando a concentração de determinado elemento está acima deste valor, este órgão regulador destaca a existência de riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição Agrícola – Área de Proteção Máxima. Estimou-se também que os problemas decorrentes da aplicação de dejetos, em 2058, não se limitariam apenas à camada superficial. A camada 5 a 10 cm também apresentará concentração elevada, 141,4 mg kg<sup>-1</sup>, e com tendência crescente (Figura 7.8), podendo inclusive ultrapassar o valor de intervenção para áreas agrícolas (CETESB, 2005) logo após 2058. Para as demais camadas do solo é previsto, para o final da simulação, que continuem com suas concentrações abaixo do valor de prevenção, que é de 60 mg kg<sup>-1</sup>, não representando nenhum risco ambiental.



Figura 7.9 – Distribuição dos teores de cobre na solução e totais ao longo do perfil do solo em 2000, 2008 e, 2058 sob duas situações: (i) suspensão e (ii) manutenção da aplicação de dejeto líquido de suíno, estimadas pelo Hydrus-2D sob a premissa do modelo químico de dois sítios com valor de α diminuído.

Vale ressaltar também que a distribuição da concentração dos ETMs no perfil estimada para 2058, principalmente na situação (ii), poderá não se reproduzir de forma idêntica a campo, pois a adição de componentes orgânicos poderá modificar outras características do solo, as quais o programa computacional não é capaz de

alterar durante as simulações. Díaz-Barrientos et al. (2003) citam que com a adição de compostos de lixo urbano e efluentes de agroindústria houve aumento do teor de matéria orgânica do solo, que passaria a contribuir com grupos funcionais que atuam na retenção de ETMs, principalmente de Cu. Além disso, os autores comentam que a adição de compostos orgânicos eleva o pH do solo, o que diminui a solubilidade dos ETMs. Essa tendência também foi observada durante a condução do experimento ao longo dos oito anos. A parcela com aplicação de DLS, em relação à testemunha, apresentou elevação dos teores de matéria orgânica e do valor de pH, principalmente na camada superficial (Apêndice E). Portanto, espera-se que no longo prazo as quantidades realmente transferidas dentro e percoladas para fora desse perfil de solo sejam ainda menores do que as previstas pelo modelo, resultando em concentrações nas camadas superficiais ainda maiores que aquelas estimadas. Essas quantidade dos ETMs armazenadas no perfil do solo atuarão como fontes contaminantes em potencial, pois após cessada a aplicação de compostos orgânicos, com o tempo poderá ocorrer a reacidificação do solo e a decomposição de parte da matéria orgânica, aumentando a solubilidade dos ETMs e promovendo sua transferência em profundidade (DÍAZ-BARRIENTOS et al., 2003).

#### 7.4 Conclusões

O programa computacional Hydrus-2D, utilizando um modelo químico de dois sítios com o valor da constante cinética diminuído e alimentado com as características do solo da parcela testemunha, reproduziu a distribuição de zinco e de cobre medida em 2008 no perfil de solo da parcela que recebeu aplicação de altas doses de dejeto líquido de suínos. Ele também estimou, durante os oito anos de aplicação de dejeto líquido de suínos, a transferência de zinco e cobre para camadas abaixo de 60 cm de profundidade.

Vislumbrando um cenário futuro de suspensão da aplicação de dejeto líquido de suínos, o modelo estimou que nos próximos cinqüenta anos os teores dos dois elementos traços metálicos, principalmente do Zn, tenderão a voltar a sua concentração inicial. Num cenário futuro de continuidade da aplicação de altas doses de dejeto (80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> a cada cultivo) nos próximos cinqüenta anos, o modelo estimou que a transferência de zinco para camadas abaixo de 60 cm de profundidade será muito maior do que a do cenário com suspensão da aplicação de dejetos, enquanto que a de cobre será a mesma. Entretanto, as transferências de zinco e cobre por percolação não representam problema à poluição do lençol freático. Por outro lado, nesse cenário foi previsto um acúmulo de cobre no solo da camada superficial, atingindo concentrações maiores que o limite máximo permitido para solos de áreas agrícolas.

# 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo químico de dois sítios com a constante cinética diminuída a 1% do valor medido em laboratório foi validado para as simulações do transporte vertical de zinco e chumbo nos dois perfis de solo franceses sob cultivo agrícola convencional, contaminados por deposição atmosférica, e de zinco e cobre num perfil de solo de Santa Maria, contaminado pela aplicação de altas doses de dejeto líquido de suínos. Além disso, foi capaz de quantificar, nessas mesmas simulações, as transferências dos elementos traços metálicos para o lençol freático.

A validação deste modelo permitiu a realização de simulações a longo prazo e estimar o comportamento futuro dos elementos traços metálicos no perfil do solo de Santa Maria, seguindo duas situações: a manutenção ou a suspensão da aplicação de dejeto líquido de suínos.

Portanto, o programa computacional Hydrus-2D apresentou-se como uma ferramenta muito útil na previsão do transporte vertical de elementos traços metálicos no perfil dos solos contaminados, auxiliando na detecção e/ou previsão de problemas ambientais decorrentes da lixiviação destes elementos para os corpos de água subsuperficiais.

Agora, com o modelo já validado, é possível fazer simulações prevendo o transporte futuro, no longo prazo, dos elementos traços metálicos dentro dos dois perfis de solo franceses sob cultivo agrícola convencional, para verificar se tais contaminações do solo apresentam-se como problema à contaminação do lençol freático.

Será possível quantificar a carga de dejeto líquido de suínos que o perfil do solo de Santa Maria realmente é capaz de suportar e determinar durante quantos anos, mantendo-se um ritmo de aplicação constante, este solo poderá receber tal resíduo orgânico sem transferir, via lixiviação, quantidades de elementos traços metálicos que provoquem a poluição dos corpos de água subsuperficiais.

Também poderá ser feita a previsão de quantos em quantos anos seria recomendado o revolvimento do solo, quando sob aplicação de altas doses de dejeto líquido de suínos, para homogeneizar os teores totais de cobre no perfil do solo e diminuir seu efeito tóxico e potencial poluidor.

# 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFES. Association Française pour l'Etude du Sol. **Référentiel pédologique**: les principaux sols d'Europe. Paris: INRA Publishers, 1992.

ABOLLINO, O. et al. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. **Environmental Pollution**, Barking, v. 119, n. 1, p. 177-193, Jan./apr. 2002.

ADRIANO, D. C. et al., Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2-4, p. 121-142, Oct. 2004.

AIKEN, A. M. et al. Heavy metal-induced inhibition of *Aspergillus niger* nitrate reductase: applications for rapid contaminant detection in aqueous samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 480, n. 1, p. 131-142, Mar. 2003.

ALLEN, R. G. et al. **Crop evapotranspiration**: guidlines for computing crop water requirements. Roma: FAO, 1998. 331 p.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 1-42, 2005.

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. New York: John Wiley & Sons, 1990. 339 p.

ARIAS, M. et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 288, n. 1, p. 21-29, Aug. 2005.

BARBOSA, G. M. C.; TAVARES FILHO, J.; FONSECA, I. C. B. Condutividade hidráulica saturada e não saturada de Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 403-407, mar./abr. 2004.

BARROW, N. J. The four laws of soil chemistry: the Leeper lecture 1998. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, n. 5, p. 787-829, Sept./oct. 1999.

BARRY, A. G. et al. Estimating sludge application rates to land based on heavy metal and phosphorus sorption characteristics of soil. **Water Research**, New York, v. 29, p. 2031-2034, 1995.

BASSO, C. J. **Perdas de nitrogênio e fósforo com aplicação no solo de dejetos líquidos de suínos**. 2003. 125 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

BENEDETTI, M. F. et al. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 29, n. 2, p. 446-457, Feb. 1995.

BERMOND, A.; YOUSFI, I.; GHESTEM, J. P. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. **Analyst**, London, v. 123, p. 785-789, May 1998.

BERTI, W. R.; RYAN, J. A. Inplace inactivation and natural ecological restoration technologies (IINERT). In.: NAIDU, R. et al. **Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems**. Enfield: Science Publishers, 2003. p. 253-269.

BERWANGER, A. L. Alterações e transferências de fósforo do solo para o meio aquático com o uso de dejeto líquido de suínos. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituints. **Journal** of Colloid and Interface Science, New York, v. 277, n. 1, p. 1-18, Sept. 2004.

BRASIL. Portaria Nº 518/GM de 25 de março de 2004. **Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Ministério da Saúde. Disponível em: <a href="http://www.aguaseaguas.ufjf.br/PORTARIA%20518%2025032004.pdf">http://www.aguaseaguas.ufjf.br/PORTARIA%20518%2025032004.pdf</a>>. Acessado em: 02 de fev. 2009.

BRUAND, A.; DUVAL, O.; COUSIN, I. Estimation des propriétés de rétention en eau des sols à partir de la base de données SOLHYDRO: Une première proposition combinant le type d'horizon, sa texture et sa densité apparente. Étude et Gestion des Sols, v. 11, n. 3, p. 323-332, 2004.

BUCHTER, B. et al. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, Baltimore, v. 148, n. 5, p. 370-379, Nov. 1989.

BURNOL, A.; BLANC, P.; GUYONNET, D. **Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines**. 2004. 73 p. (Rapport final).

BURTON, E. D.; HAWKER, D. W.; REDDING, M. R. Estimating sludge loadings to land base don trace metal sorption in soil: effect of dissolved organo-metallic complexes. **Water Research**, New York, v. 37, p. 1394-1400, 2003.

BUYKS, S. E. J.; VAN DE HOOP, M. A. G. T.; LOCH, J. P. G. Dissolution kinetics of heavy metals in Dutch carbonate and sulfide rich freshwater sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 2, p. 573-580, Mar./apr. 2002.

CARLESSO, R. et al. Estimativa do consumo de água das culturas. In: **Usos e benefícios da coleta automática de dados meteorológicos na agricultura**. Santa Maria: EDUFSM, 2007. p. 77-97.

CARRILLO-GONZÁLEZ, R. et al. Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 91, p. 111-178, 2006.

CEC. Council of the European Communities. **Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture**. Official Journal, v. 181, p. 6-18, 1986. Disponível em: < http://www.legaltext.ee/text/en/T71130.htm>. Acessado em: 11 de fev. 2009.

CERNÍK, M. et al. Modelling of heavy metal transport in a contaminated soil. **Journal** of Environmental Quality, Madison, v. 23, n. 6, p. 1239-1248, Nov./dec. 1994.

CERNÍK, M. et al. Calculation of zinc transport in a soil contaminated by a brass foundry. **Groundwater Quality: Remediation and Protection**, n. 225, p. 239-246, 1995.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005**. Disponível em: <a href="http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\_valores\_2005.pdf">http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\_valores\_2005.pdf</a>>. Acessado em: 05 de fev. 2009.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas**. São Paulo, 2001. Disponível em: <a href="http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/publicacoes.asp">http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/publicacoes.asp</a>>. Acessado em: 11 de fev. 2009. CHARBENEAU, R. J. E. et al. Transport of contaminants in soil. In: LANNO, R. P. **Contaminated soil: from soil-chemical interactions to ecosystem management**. Pensacola: SETAC, 2003. p. 217-249.

CHENG, J.; WONG, M. H. Effects of earthworms on Zn fractionation in soils. **Biology** and Fertility of Soils, Berlin, v. 36, n. 1, p. 72-78, Aug. 2002.

CITEAU, L. et al. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 217, n. 1, p. 11-19, Jan. 2003.

CITEAU, L. Etude de colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). 2004. 251 f. Doctoral thesis – INA-PG, Paris.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 375/2006, de 29/8/2006**. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506">http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506</a>>. Acessado em: 9 de fev. 2006.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo.** Porto Alegre: Gênesis, 2004. p. 239-281.

COSTA, C. N. et al. Fracionamento seqüencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1323-1328, set./out. 2007.

CROUÉ, J. P. et al. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 37, n. 2, p. 328-336, Dec. 2003.

DELOLME, C. et al. Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 70, n. 3-4, p. 205-224, Jun. 2004.

DOORENBOS, J.; KASSAN, A. H. **Efectos del água el rendimento de los cultivos**. Roma: FAO, 1979. 212 p. DÍAZ-BARRIENTOS, E. Copper and zinc retention by an organically amendend soil. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 50, n. 7, p. 911-917, Feb. 2003.

DONG, D. et al. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. **Water Research**, New York, v. 34, n. 2, p. 427-436, Feb. 2000.

DOURADO NETO, D. et al. Programa computacional para modelagem de curvas de retenção de água no solo (SWRC, versão 2.00). **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 1, p. 191-192, jan./mar. 2000.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA, 2006. 306 p.

FANGUEIRO, D. et al. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. **Talanta**, London, v. 66, n. 4, p. 844-857, May 2005.

FAO – ISSS – ISRIC. World reference base for soil resources. Roma, 1998.

FERNANDEZ, C. et al. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. **Environmental Pollution**, Barking, v. 156, n. 3, p. 1083-1091, Sept./dec. 2008.

FERNANDEZ, C. et al. Fate of airborne metal pollution is soils as related to agricultural management. 1. Zn & Pb in soil profiles. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, n. 3, p. 547-559, May/jun. 2007.

FERNANDEZ-CORNUDET, C. **Devenir du Zn, Pb, et Cd issus de retombées atmosphériques, à différentes échelles d'étude.** Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. 2006. 185 f. Doctoral thesis – INA-PG, Paris.

FONTES, M. P. F.; ALLEONI, F. R. F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 6, p. 589-608, Nov./dez. 2006.

FRANÇA. Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989. **Relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles** (J.O. du 4 janvier 1989). Disponível em: <a href="http://www.mon-immeuble.com/Lois/decret89-3du3.01.1989.htm">http://www.mon-immeuble.com/Lois/decret89-3du3.01.1989.htm</a>>. Acessado em: 19 jan. 2009.

FRANÇA. Décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997. **Relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées**. Disponível em: <http://www.waternunc.com/fr/dec81297.htm>. Acessado em: 19 jan. 2009.

GAO, Y.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. Critical evaluation of desorption phenomena of heavy metals from natural sediments. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 37, n. 24, p. 5566-5573, Oct. 2003.

GAULTIER, J. P. et al. Mise en place de bases de données géoréférencées pour l'étude du devenir et de l'influence des métaux traces dans les sols. In.: BAIZE, D.; TERCE, M. Les eléments métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales. Versailles: INRA, 2002. p. 299-313.

GIROTTO, E. **Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejeto líquido de suínos**. 2007. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

GOMES, P. C. et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, n. 4, p. 1115-1121, Jul./aug. 2001.

GUBIANI, P. I.; REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. Método alternativo para a determinação da densidade de partículas do solo – exatidão, precisão e tempo de processamento. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 664-668, mar./abr. 2006.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 321-344, 2005.

HAN et al. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 113-120, Oct. 2003.

HANNA, K.; LASSABATERE, L.; BECHET, B. Zinc and lead transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modeling. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, n. 2-3, p. 1499-1505, Jan. 2009.

HARDY, O. Croissance et decline d'une implantation industrielle au XXe siècle: le zinc dans le pays de Saint-Amand. La compagnie franco-belge de Mortagne 1905-1948. 1970. 92 p.

HARTER, R. D. Micronutrient adsorption-desorption reactions in soil. In: **Micronutrients in Agriculture**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: SSSA Book, 1991.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 210, n. 1, p. 182-193, Feb. 1999.

HILLEL, D. Environmental soil physics. San Diego: Academic Press, 1998. 771p.

JURY, W. A.; GARDNER, W. R.; GARDNER, W. H. **Soil physics**. 5<sup>th</sup> ed. Ottawa: John Wiley & Sons, 1991. 328 p.

KABATA PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 3, p.1-54, 2003.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 1, p.107-138, 2000.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A. G.; SCHULZE, D. G. Oxide minerals. In.: SUMMER, M. E. **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. F125-F168. v. 2.

KELLER, C.; DOMERGUE, F. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a Podzol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 71, n. 3-4, p. 263-274, Jun. 1996.

KOO, B. J. et al. Plant root exudates. In.: HILLEL, D. **Encyclopedia of soils in the environment**. Amsterdam: Elsevier, 2005.

KUO, S., BAKER, A. S. Sorption of copper, zinc and cadmium by some acid soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 5, p. 965-974, Sept./oct. 1980.

KUTÍLEK, M.; NIELSEN, D. R. **Soil hydrology**: GeoEcology textbook. Berlin: Catena Verlag, 1994. 370 p.

L'HERROUX, L. et al. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). **Environmental Pollution**, Barking, v. 97, n. 1, p. 119-130, Jan./apr. 1997.

LABANOWSKI, J. et al. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. **Environmental Pollution**, Barking, v. 152, n. 2, p. 693-701, May/aug. 2008.

LAIR, G. J. et al. Response of the sorption behaviour of Cu, Cd, and Zn to different soil management. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 169, n. 1, p. 1-9, Jan. 2006.

LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 5, n. 1, p. 23-27, Jan./mar. 2007.

LI, Y. et al.  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  adsorption to synthetic iron oxides and natural iron ore powder. **IEEE**, p. 2900-2903, 2008.

LIBARDI, P. L. Dinâmica da água no solo. 1. ed. Piracicaba, 1995. 497 p.

MADRID, L.; DÍAZ-BARRIENTOS, E. Release of metals from homogeneous soil columns by wastewater from an agricultural industry. **Environmental Pollution**, Barking, v. 101, n. 1, p. 43-48, Jan./apr. 1998.

MARCOLAN, A. L. et al. Recuperação de atributos físicos de um Argissolo em função do seu revolvimento e do tempo de semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 571-579, maio/jun. 2007.

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SCHULZE, D. G. Trace elements in cerrado soils. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 2, p. 47-102, 2002.

MATHAN, K. K. Studies on the influence of long-term municipal sewage-effluent irrigation on soil physical properties. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 48, n. 3, p. 275-276, 1994.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1994.

MELO, V. P. et al. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 67-72, jan. 2004.

MERDY, P.; HUCLIER, S.; KOOPAL, L. K. Modeling metal–particle interactions with an emphasis on natural organic matter. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 40, n. 24, p. 7459-7466, Dec. 2006.

MESQUITA, M. E.; SILVA, J. M. V. Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper Interaction. **Geoderma**, Amsterdam, v. 69, n. 1-2, p. 137-146, Jan. 1996.

MILNE, C. J. et al. Generic NICA-Donan model parameters for metal-ion binding by humic substances. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 37, n. 5, p. 958-971, Feb. 2003.

NAHMANI, J. et al. Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. **Pedobiologia**, Amsterdam, v. 47, n. 5-6, p. 663-669, Nov./dec. 2003.

PETERS, R. W.; SHEM, L. Treatment of soils contaminated with heavy metals. In.: ALLEN, H. E. et al. **Metal speciation and contamination of soils**. Boca Raton: Lewis, 1995. 358 p.

PIERZYNSKI, G. M. et al. **Soil and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 313 p.

REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. Coluna de areia para medir a retenção de água no solo: protótipos e teste. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1931-1935, nov./dez. 2006.

RHEINHEIMER, D. S. **Dinâmica de metais pesados no solo, com ênfase á modelagem da mobilidade**: relatório técnico. Santa Maria: UFSM, 2006 (Relatório Técnico Licença Capacitação).

RHEINHEIMER, D. S. et al. Heavy metal transport modelling in soil: sorption/desorption phenomena, water fluxes and contaminant fate. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 5, p. 135-180, 2007.

RYBICKA, E. H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental study. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 9, n. 5, p. 369-381, Feb. 1995.

SAUVÉ, S. et al. Adsorption of free lead (Pb<sup>2+</sup>) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 2, p. 595-599, Mar./apr. 2000a.

SAUVÉ, S. et al. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 34, n. 7, p. 1126-1131, Apr. 2000b.

SEBASTIA, J.; VAN OORT, F.; LAMY, I. Buffer capacity and Cu affinity of soil particulate organic matter (POM) size fractions. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, n. 2, p. 304-314, Mar./apr. 2008.

SEUTJENS, P. Field-scale cadmium transport in a heterogeneous layered soil. **Water, Air and Soil Pollution**, Amsterdam, v. 140, n. 1-4, p. 401-423, Oct. 2002.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 4, p. 793-806, jul./ago. 2003.

SIMUNEK, J. et al. Multicomponent geochemical transport modeling using Hydrus-1D and HP1. **Journal of the American Water Resources Association**, New York, v. 42, n. 6, p. 1537-1547, 2006.

SIMUNEK, J.; SEJNA, M.; van GENUCHTEN, M.TH. The HYDRUS-2D software package for simulating the two-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Reverside: International Ground Water Modeling Center; Colorado School of Mines, Golden-CO, 1999.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 324-330, maio/jun. 2001.
SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPARKS, K. M; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Sorption of heavy metals by mineral humic acid substrates. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, n. 1, p. 113-122, Jan./feb. 1997.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, 1994. 344 p.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford, 1989. 277 p.

SVERJENSKY, D. A. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 69, n. 2, p. 225-257, Jan. 2005.

TACK, F. M. G. et al. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: the role of hydrous oxides of Fe and Mn. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, n. 1-2, p. 83-89, Dec. 2006.

TAMURA, H.; FURUICHI, R. Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with the frumkin isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 195, n. 1, p. 241-249, Nov. 1997.

TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre, Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the apeciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, n. 7, p. 844-850, Jun. 1979.

TINDALL, J. A.; KUNKEL, J. R. **Unsaturated zone hydrology**: for scientists and engineers. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 624 p.

USDA – Soil Conservation Service. **Soil Survey Investigations**. Whashington, 1972. 63 p. (Report, n.1).

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **40 CFR – Part 503 -Standards for the use and disposal of sewage sludge**. Federal Region, Washington, v. 58, p. 9387-9415, 1993. Disponível em: <http://www.epa.state.oh.us/dsw/sludge/503\_08\_04\_99.pdf>. Acessado em: 11 de fev. 2009.

VAN GENUCHTEN, M. T. H. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, n. 5, p. 892-898, Sept./oct. 1980.

VAN GENUCHTEN, M. T. H.; WAGENET, R. J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, n. 5, p. 1303-1310, Sept./oct. 1989.

VAN OORT, F. et al. Distributions spatiales et stratégies d'échantillonnage. In: BAIZE, D.; TERCE, M. Les eléments métalliques dans les sols: approches fonctionnelles et spatiales. Versailles: INRA, 2002. p. 281-297.

WAKATSUTI, T.; FURUKAWA, H.; KAWAGUCHI, K. Specific and nonspecific adsorption of inorganic ions. II. Specific adsorption of cations on kaolinite and kaolinitic soil clays. **Soil Science & Plant Nutrition**, Tokyo, v. 21, n. 2, p. 351-360, Apr./jun. 1975.

WEBER, W. J. Jr.; MCGINLEY, P. M.; KATZ, L. E. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. **Water Research**, New York, v. 25, p. 499-528, 1991.

WEERASOORIYA, R.; ALUTHPATABENDI, D.; TOBSCHALL, H. J. Charge distribution multi-site complexation (CD-MUSIC) modeling of Pb(II) adsorption on gibbsite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v 189, n. 1, p. 131-144, Jan. 2001.

WEN, B. et al. The role of earthworms (Eisenia fetida) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 40, n. 3, p. 181-187, Aug. 2004.

ZORN, M. I. The effect of two endogeic earthworm species on zinc distribution and availability in artificial soil columns. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 37, n. 5, p. 917-925, May 2005.

## **10 APÊNDICES**



Apêndice A – Precipitação diária e acumulada para Santa Maria – RS, de 2000 a 2008, com a quantidade de água perdida por escoamento superficial já descontada. Fonte: Sistema Irriga<sup>®</sup>; Ceretta (informação pessoal) – UFSM.



Apêndice B – Evapotranspiração diária e acumulada dos cultivos conduzidos no experimento com aplicação de doses de dejeto líquido de suínos em Santa Maria – RS, de 2000 a 2008. Fonte: Sistema Irriga<sup>®</sup> – UFSM.

Tratamento	Camada	$\theta_r$	$ heta_{\sf s}$	Ks	α	n
m³ aplicação⁻¹	cm	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	cm dia⁻¹		
0	0 – 5	0,1159	0,3671	81,07	0,0696	1,4297
0	5 – 10	0,1367	0,4037	20,34	0,3564	1,3249
0	10 – 25	0,1393	0,4051	12,50	0,0708	1,4455
0	25 – 35	0,1471	0,4185	32,78	0,2716	1,3330
0	35 – 50	0,1438	0,3655	205,57	0,1809	1,3297
0	50 - 60	0,1276	0,4099	250,85	0,4989	1,3603
80	0 – 5	0.1417	0.3864	190,49	0.1834	1.3696
80	5 – 10	0,1394	0.3927	93,85	0,1248	1,4095
80	10 – 25	0,1415	0,4060	65,93	0,2834	1,3670
80	25 – 35	0,1219	0,3804	58,78	0,1270	1,4092
80	35 – 50	0,1088	0,3218	216,80	0,0920	1,4891
80	50 - 60	0,1173	0,3235	301,80	0,1564	1,3632

Apêndice C – Umidade volumétrica residual ( $\theta_r$ ) e na saturação ( $\theta_s$ ), condutividade hidráulica de solo saturado ( $K_s$ ) e parâmetros  $\alpha$  e *n* da curva de retenção de água no solo das parcelas sem (0 m<sup>3</sup> aplicação<sup>-1</sup>) e com (80 m<sup>3</sup> aplicação<sup>-1</sup>) aplicação de dejeto líquido de suínos.

Apêndice D – Densidade do solo  $(D_s)$  e de partículas  $(D_p)$ , porosidade total (PT) e teores de argila, silte e areia no solo das parcelas sem  $(0 \text{ m}^3 \text{ aplicação}^{-1})$  e com  $(80 \text{ m}^3 \text{ aplicação}^{-1})$  aplicação de dejeto líquido de suíno.

Tratamento	Camada	Ds	D <sub>p</sub>	PT	Argila	Silte	Areia
m³ aplicação⁻¹	cm	g cm⁻³	g cm⁻³	cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
0	0 – 5	1,53	2,46	0,377	0,141	0,365	0,494
0	5 – 10	1,61	2,55	0,367	0,163	0,349	0,488
0	10 – 25	1,69	2,58	0,346	0,165	0,347	0,488
0	25 – 35	1,49	2,55	0,413	0,179	0,356	0,465
0	35 – 50	1,46	2,55	0,428	0,177	0,368	0,455
0	50 - 60	1,41	2,58	0,452	0,188	0,371	0,441
80	0 – 5	1,33	2,52	0,471	0,158	0,376	0,466
80	5 – 10	1,51	2,52	0,402	0,174	0,354	0,472
80	10 – 25	1,56	2,57	0,392	0,182	0,350	0,468
80	25 – 35	1,46	2,56	0,428	0,188	0,322	0,490
80	35 – 50	1,46	2,60	0,436	0,176	0,345	0,478
80	50 - 60	1,41	2,56	0,450	0,173	0,393	0,434

Tratamento	Camada	МО	<b>рН</b> <sub>Н2О</sub>	CTC <sub>ef</sub>	CTC <sub>pH7</sub>
m³ aplicação⁻¹	cm	% (m/v)		cmol <sub>c</sub> dm⁻³	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
0	0 – 5	2,13	5,29	5,61	9,38
0	5 – 10	1,62	5,34	5,38	10,62
0	10 – 25	1,49	5,50	5,51	10,18
0	25 – 35	1,62	5,50	5,24	9,62
0	35 – 50	1,35	5,42	4,61	8,96
0	50 - 60	1,05	5,42	3,89	10,38
80	0-5	4,22	5,51	10,08	13,71
80	5 – 10	2,14	5,53	8,18	13,33
80	10 – 25	1,61	5,60	6,75	11,34
80	25 – 35	1,48	5,40	5,03	9,64
80	35 – 50	1,35	5,30	4,31	8,20
80	50 - 60	1,09	5,28	4,08	8,44

Apêndice E – Matéria orgânica (*MO*), pH em água ( $pH_{H2O}$ ), capacidade de troca de cátions efetiva ( $CTC_{ef}$ ) e capacidade de troca de cátions a pH 7,0 ( $CTC_{ph7}$ ) no solo das parcelas sem (0 m<sup>3</sup> aplicação<sup>-1</sup>) e com (80 m<sup>3</sup> aplicação<sup>-1</sup>) aplicação de dejeto líquido de suínos.

## Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo