

AJUSTE NUMÉRICO DE PARÂMETROS DE TRANSPORTE DO FÓSFORO PARA DIFERENTES TIPOS DE SOLO

EMILY AQUINO LEITE¹, KATARINA LIRA GRECCO², JARBAS HONORIO DE MIRANDA³

¹ Graduanda em Engenharia Agrônômica, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (USP/ESALQ), (19) 982787460 emily.leite@usp.br;

² Doutora em Ciências, USP/ESALQ, klgrecco@usp.br;

³ Professor Doutor Associado 2, USP/ESALQ, jhmirand@usp.br;

Apresentado no
XLVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2019
17 a 19 de setembro de 2019 - Campinas - SP, Brasil

RESUMO: A adubação supre as necessidades da planta, na qual possibilita a aplicação de fertilizantes a fim de fornecer a quantidade de nutrientes requeridos por essa, visando maior rendimento, produtividade e sustentabilidade. Dessa forma, o uso de modelos numéricos faz-se importante, pois permitem obter e avaliar informações sobre os parâmetros de transporte dos solutos no solo. Portanto, o objetivo desse estudo foi aplicar os códigos CFITIM e CXTFIT dentro do software STANMOD para obtenção dos parâmetros de transporte do fósforo através do ajuste numérico das Breakthrough curves. Utilizou-se colunas de PVC com altura de 10 cm e preenchidas com dois solos, cuja determinação da concentração do íon fosfato se deu a partir do espectrofotômetro em cada volume coletado. O ajuste se deu melhor com o código CFITIM confirmado pela análise estatística, embora este não obteve parâmetros de transporte de acordo com o que foi apresentado pelas BTC's, um dos solos trabalhados apresentou elevada interação com fósforo, entretanto o ajuste apresentou menores valores de Kd (parâmetro que determina a interação do solo- soluto).

PALAVRAS-CHAVE: Parâmetros de transporte; Breakthrough curves; STANMOD.

NUMERICAL ADJUSTMENT OF PHOSPHATE ION TRANSPORTATION PARAMETERS FOR DIFFERENT TYPES OF SOIL

ABSTRACT: The fertilizing supplies the plant needs, permitting fertilizers applications in order to provide the quantities required of each nutrient by the plant, aiming higher yields, productivity and sustainability. Therefore, numerical models use is important, because it allows obtaining and evaluating information about the transportation parameters of solutes in the soil. The aim of this study was to apply the CFITIM and CXTFIT codes inside the STANMOD software to obtain phosphate ion transportation parameters through Breakthrough curves numerical adjustment. PVC columns with 10 cm of height were used and filled in with two types of soil, which determination of phosphate concentration has done by flame photometry in each volume collected. The CFITIM code provided the best adjustment confirmed by the statistical analysis, although it did not attain the transportation parameters according to BTC's, one of the soils worked with showed high interaction with phosphate, but it showed lower Kd (soil-solute interaction parameter) values.

KEYWORDS: STANMOD; Breakthrough curves; Transportation parameters.

INTRODUÇÃO: O uso racional de insumos agrícolas e de recursos naturais como a água, a fim de evitar impactos ambientais, requer esforços acerca do conhecimento dos processos de transporte de água e soluto em perfis de solo. O modelo matemático é capaz de fornecer informações necessárias e importantes para um manejo correto da adubação sem impactos ambientais e econômicos, fortalecendo uma agricultura sustentável, com o objetivo de evitar ou até mesmo minimizar as perdas para as camadas mais profundas dos solos. O STANMOD, além de verificar o ajuste numérico, fornece também valores dos parâmetros de transporte como o fator de retardamento e o número de Peclet, este software possui diversos modelos analíticos de transporte de solutos, sendo um deles os códigos CFITIM (van GENUCHTEN, 1981) e CXTFIT (TORIDE et al., 1999) que prevê ou analisa dados medidos da Breakthrough curves (BTC) em termos da equação de advecção-dispersão unidimensional, com ou sem equilíbrio físico ou químico. O objetivo deste estudo foi aplicar os

códigos CFITIM e CXTFIT para obtenção dos parâmetros de transporte do fósforo através do ajuste numérico das Breakthrough curves.

MATERIAL E MÉTODOS: O experimento foi conduzido no período de junho/2018 a junho/2019 no laboratório de física do solo e qualidade da água pertencente a USP/ESALQ. Foram preenchidas colunas de PVC (5 cm de diâmetro e 10 cm de altura) de maneira uniforme com diferentes tipos de solo: Argissolo Vermelho (PV) pertencente a classe textural argilosa e Argissolo Vermelho Amarelo distrófico (PVAd) pertencente a classe textural arenosa, cujo material foi coletado na profundidade de 0-20 cm. Na parte inferior, foi colocado um círculo de manta geotêxtil e uma fina tela de aço inoxidável fixadas por um “cap” de PVC, com a função de dar o suporte de sustentação do solo dentro da coluna. Primeiramente, as colunas foram pesadas antes e depois de seu preenchimento. Depois destes processos, estas foram saturadas verticalmente por água deionizada durante um período de 24 h, de maneira lenta e ascendente, por capilaridade para que se evitasse a presença de ar nos espaços porosos dos solos. O solo passou por um processo de “lavagem”, o qual consistiu na passagem de água deionizada através da coluna durante um período de 24 h, em que se manteve uma carga hidráulica de 1 cm sobre o solo, com intuito de retirar a maioria dos íons presentes no complexo de troca e facilmente solúveis, sendo dissolvidos e removidos pela água percolante.

Por fim, as soluções com concentrações de 286 e 43 mg L⁻¹ de fósforo para os solos PV e PVAd, respectivamente, foram aplicadas pelo método de fluxo constante através de um frasco de Mariotte, o qual manteve a entrada constante da solução, submetido à pressão atmosférica, pela parte superior da coluna. Foram coletados volumes sequenciais de efluentes de 15 mL em frascos de acrílico, em que representou uma pequena fração do volume total de poros do solo na coluna (VP). Através do ajuste numérico da BTC's pelos códigos foram obtidos os seguintes parâmetros: número de Peclet (P), é um número adimensional utilizado no estudo da difusão através de um meio poroso, para determinar qual mecanismo (convecção-dispersão ou difusão) domina o processo de transferência de solutos (GONÇALVES, 2007):

$$P = \frac{v.L}{D} \quad (1)$$

em que: v é a velocidade da água nos poros (cm min⁻¹); L é o comprimento da coluna de solo (cm) e D é o coeficiente de dispersão (cm² min⁻¹). O coeficiente de dispersão é uma função da velocidade do fluido, cujo valor pode ser obtido pela relação entre o fluxo de água no solo e a umidade volumétrica:

$$D = \lambda.v \quad (2)$$

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (3)$$

em que: λ é a dispersividade (cm); q é a densidade do fluxo (cm min⁻¹) e θ é a umidade volumétrica do solo (adimensional). A dispersividade (λ) é obtido pela reorganização da equação 2. O fator de retardamento (R - adimensional), segundo VALOCCHI (1984), representa a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante, representando, a interação entre o soluto e a fase sólida do solo.

$$R = 1 + \frac{\rho.K_d}{\theta} \quad (4)$$

em que: ρ é a densidade do solo (g cm⁻³); K_d é o coeficiente empírico de distribuição (cm³ g⁻¹). A análise desses parâmetros pode ser caracterizada, por sub ou superestimação, algumas destas podem ser exemplificadas com a Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE), Eficiência de Modelagem (EF) e Coeficiente de Massa Residual (CRM). Expressões matemáticas descritas abaixo:

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n} \right]^{0,5} \cdot \frac{100}{\bar{O}} \quad (5)$$

$$EF = \frac{(\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2)}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (6)$$

$$CRM = \frac{(\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n P_i)}{\sum_{i=1}^n O_i} \quad (7)$$

em que: P_i são os valores estimados pelos códigos CFITIM e CXTFIT; O_i são os valores observados; \bar{O} é a média dos valores observados e n é o número de efluentes coletados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: As Figuras 1 e 2 apresentam as BTC's e os ajustes de cada tipo de solo, em ambos os códigos CFITIM e CXTFIT. A partir da análise destes, percebeu-se que no solo argiloso ocorreu maior volume de poros do que no solo arenoso para o preenchimento da CTC com o íon estudado, ou seja, até que a interação do íon fósforo com este solo se tornasse completa.

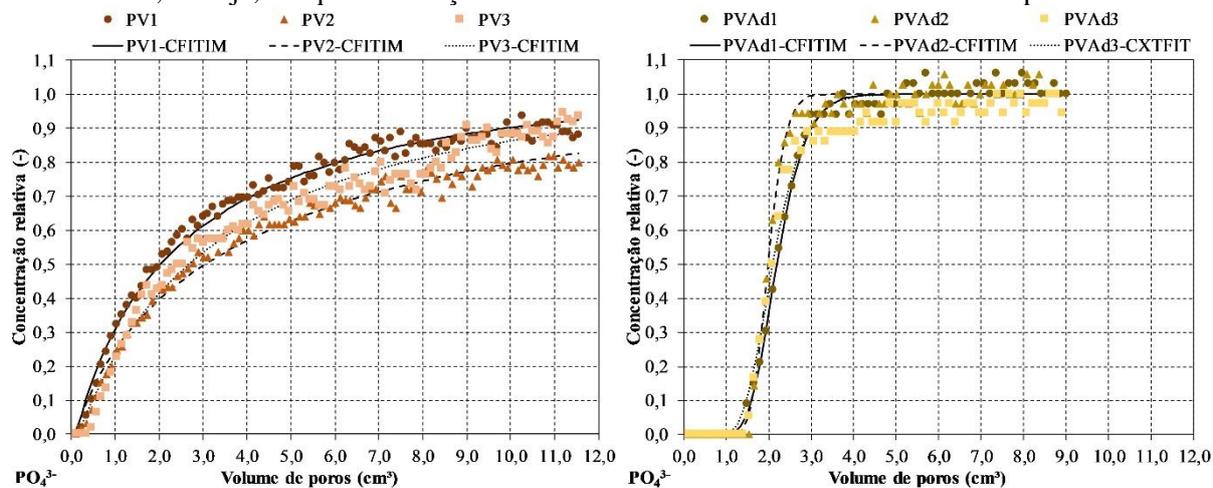


Figura 1. Breakthrough curves e ajustes numéricos pelo código CFITIM para os solos PV e PVAd.

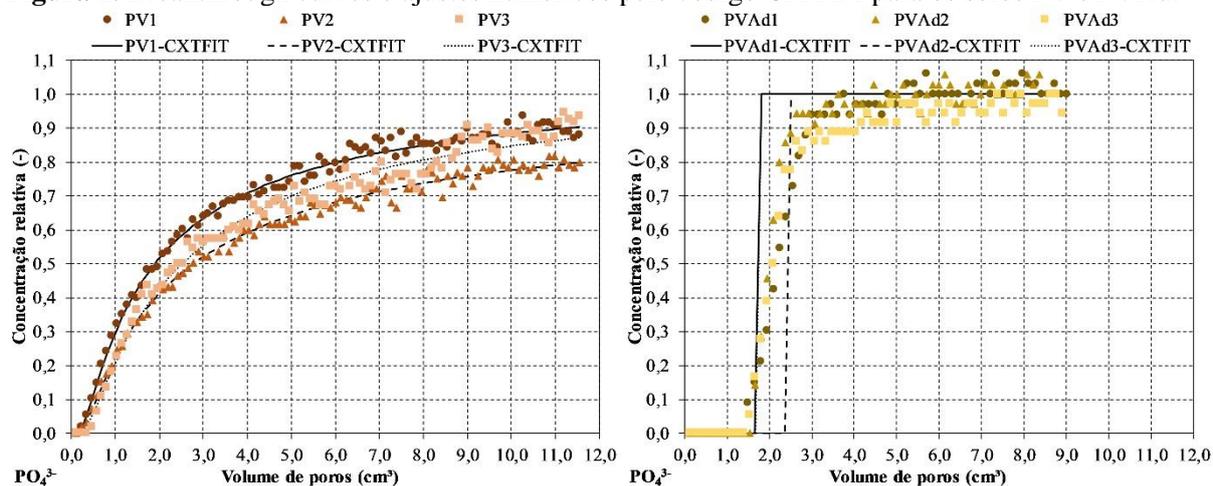


Figura 2. Breakthrough curves e ajustes numéricos pelo código CXTFIT para os solos PV e PVAd.

De acordo com os parâmetros de transporte demonstrados na Tabela 1, pode-se inferir um maior fator de retardamento no solo argiloso no código CXTFIT, tal fato já pode ser percebido através das figuras. Além disso, a CTC do PV é $85,6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, enquanto a de PVAd é $26,6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, dessa forma espera-se uma repulsão do soluto, devido sua carga negativa, no solo de maior CTC. Mas há elevada interação do fósforo com o PV em função da presença de caulinita, visto que se trata de um solo de região tropical, a qual favorece este processo de intemperização e consequentemente a formação de caulinita conferindo a alta interação com este íon.

Tabela 1. Parâmetros de transporte do fósforo nos solos.

Códigos	Solos	P	R	K_d	D	λ
		(-)	(-)	($\text{cm}^3 \text{ g}$)	($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$)	(cm)
CFITIM	PV	0,478	1,277	0,146	12,957	23,635
		0,299	1,530	0,278	26,361	37,780
		0,578	1,816	0,429	16,154	19,561
	PVAd	31,863	2,190	0,384	0,078	0,355
		75,087	0,192	-0,261	0,035	0,162
		25,489	2,098	0,355	0,113	0,479
CXTFIT	PV	0,733	4,635	1,910	8,449	15,411
		0,335	11,380	5,455	23,520	33,708
		0,800	5,839	2,543	11,660	14,119
	PVAd	$2,49 \cdot 10^{+10}$	1,685	0,221	0,000	0,000

2,66.10 ⁺¹⁰	2,462	0,472	0,000	0,000
2,88.10 ⁺¹⁰	1,752	0,243	0,000	0,000

Espera-se que o coeficiente de dispersividade seja inverso ao fator de retardamento, ou seja, o solo com maior valor de R deveria apresentar menor valor de D, em conformidade, o solo arenoso deveria apresentar maior dispersividade devido ao seu reduzido fator de retardamento. A partir da análise da tabela encontram-se estes resultados esperados para os solos, entretanto o solo CXTFIT não ajustou corretamente os valores de Pelet (P) impossibilitando os cálculos acerca da dispersividade.

As características físicas dos solos auxiliam na compreensão destes parâmetros, a argila dispersa em água para PV é de 177,0 g kg⁻¹ e em PVAd é de 50,0 g kg⁻¹. Tal análise leva a concluir que quanto mais argila dispersa, há maior quantidade de cargas negativas que se dispersam por sua carga de mesmo sinal, assim repelindo os minerais. Já a floculação, uma característica antagonista à anterior, é 67% em PV e 33% em PVAd, esta é responsável pela atração do mineral devido ao equilíbrio de cargas favorecendo tanto cargas positivas e negativas. Baseando-se na floculação e presença de caulinita entende-se o comportamento do fósforo em ambos os solos, pois, apesar de sua carga negativa, este mineral apresenta elevada interação com as partículas do solo. De acordo com a Tabela 2 pode-se inferir um desempenho superior no ajuste efetuado pelo código CFITIM do que por CXTFIT. O primeiro código apresentou maiores valores de EF e menores de RMSE. Isso foi observado em outros trabalhos como em Garcia (2009) que estudou o ajuste para transporte de nitrogênio obtendo resultados semelhantes. Além disso, os códigos superestimaram os parâmetros, em pequena quantidade, visto que os valores de CRM se encontram muito próximos de zero.

Tabela 2. Análise estatística dos ajustes.

Códigos	Solos	RMSE	EF	CRM
CFITIM	PV	3,452	0,988	-0,005
		4,329	0,984	-0,004
		5,357	0,978	-0,002
	PVAd	3,648	0,998	0,003
		4,144	0,994	-0,008
		7,210	0,979	-0,045
CXTFIT	PV	2,734	0,993	0,000
		3,171	0,991	0,001
		5,175	0,980	0,001
	PVAd	26,337	0,870	-0,074
		24,881	0,771	0,059
		22,105	0,805	-0,113

CONCLUSÕES: O ajuste dos parâmetros de transporte do íon fosfato pelo software STANMOD no solo foi satisfatório, embora se tenha encontrado falhas de ajuste em ambos os códigos CFITIM e CXTFIT, sendo que no segundo código houve a dificuldade em ajustar os números de Pelet. Tal fato pode ser explicado pelos solos serem encontrados em região tropical, o software realizou ajustes melhores em solos de clima temperado.

REFERÊNCIAS:

- GARCIA, W. V. **Determinação do nitrogênio no solo por coluna de lixiviação resultante do descarte de efluentes provenientes de uma indústria de nitrocelulose da região do Vale do Rio Paraíba do Sul.** 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- VALOCCHI, A.J. **Describing the transport of ion-exchanging contaminants using na effective Kd approach.** Water Res. Res., 20:499-503, 1984
- van GENUCHTEN, M.T. **Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments.** Riverside: USDA, U.S. Salinity Laboratory, 1981. 94 p. (Research Report, 119).
- Toride, N.; Leij, F.J.; van Genuchten, M.T. **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments.** Version 2.1. Research report No. 137. Riverside, United States Salinity Laboratory, Agricultural Research Service, United States, Department of Agriculture, 1999. 119p.