

XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

CONQUISTAS
& DESAFIOS
da Ciência do
Solo brasileira

De 05 a 10 de
agosto de 2007

Serrano Centro de
Convenções
Gramado/RS



XXXI
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CIÊNCIA
DO SOLO



De 05 a 10 de agosto de 2007 Serrano Centro de Convenções - Gramado-RS

Realização:



Promoção:



Apoio:



Patrocínio:





SP1 0816

Estudo da viabilidade do tratamento com ácido fluorídrico 10% para remoção de íons paramagnéticos em amostras de solos irrigados com efluente de esgoto tratado e suas respectivas frações físicas

LARISSA MACEDO DOS SANTOS⁽¹⁾, MARCELO LUIZ SIMÕES⁽²⁾, CÉLIA REGINA MONTES⁽³⁾, ADOLPHO JOSE MELFI⁽⁴⁾ & LADISLAU MARTIN-NETO⁽⁵⁾

RESUMO - A disposição dos resíduos gerados pelas estações de tratamento de esgotos tem se constituído em um dos maiores problemas enfrentados na área de saneamento básico. Além de envolver, em geral, custos elevados, os quais oneram sobremaneira o processo de tratamento, provoca, normalmente, grandes impactos ambientais. Assim sendo, este tema tem despertado a atenção tanto por parte do governo quanto da comunidade científica. Pesquisas realizadas em diferentes partes do mundo têm mostrado não somente a viabilidade da aplicação destes resíduos na agricultura seja substituindo a irrigação convencional, ou adicionando nutrientes ao sistema solo-planta, como também os cuidados para evitar que sua aplicação possa trazer danos ambientais. Deve-se ressaltar que grande parte dos trabalhos disponíveis na literatura sobre irrigação com efluentes não se refere a ambientes tropicais, como o Brasil. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar metodologias que permitam obter dados sobre o comportamento da matéria orgânica em áreas tropicais irrigadas com efluente de esgoto tratado sob cultivo de cana-de-açúcar. Uma forma pela qual pode-se avaliar a dinâmica da matéria orgânica é por meio de espectroscopias, como a ressonância magnética nuclear e a ressonância paramagnética eletrônica. Contudo, a presença de constituintes minerais, principalmente o íon paramagnético Fe^{3+} , pode causar interferência nas análises. Neste sentido, este trabalho avaliou por meio de ressonância paramagnética eletrônica a eficiência do tratamento com ácido fluorídrico 10% para a remoção de íons paramagnéticos do solo e frações físicas: argila e areia. Os resultados mostraram que 8 lavagens com solução de ácido fluorídrico 10% foram insuficientes para remover os íons paramagnéticos das amostras de solo e fração areia, contudo resultados satisfatórios foram obtidos para a fração argila. Os teores de cinzas para as amostras de solo e fração areia, 96,3% e 97,9%, respectivamente, confirmam o alto teor de silicatos presentes nessas amostras. Os dados evidenciaram a presença de íons paramagnéticos ligados fortemente à fração mineral do solo que não podem ser totalmente extraídos por meio das lavagens com solução de ácido fluorídrico, limitando estudos utilizando análises espectroscópicas.

Introdução

O tratamento de esgoto mediante o emprego de lagoas de estabilização, amplamente utilizado nas cidades de pequeno a médio porte, sobretudo, no interior do Estado de São Paulo, gera dois subprodutos: (i) o lodo de esgoto, e (ii) o efluente de esgoto tratado.

O efluente de esgoto tratado é um tipo de água residuária amplamente empregado na irrigação de culturas em países como Austrália e Israel [1]. Essa água residuária difere da convencionalmente empregada na irrigação por apresentar concentrações variáveis de compostos como, matéria orgânica, nutrientes (principalmente nitrogênio), sais (incluindo sais de sódio), demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e patógenos, dependendo da natureza do esgoto bruto e do tipo de tratamento empregado [2].

A matéria orgânica do solo é um componente importante dos agroecossistemas por interferir tanto na qualidade do solo, e, por conseguinte, na produtividade das culturas, como na sustentabilidade ambiental [3].

Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância no fornecimento de nutrientes às culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana, constituindo assim, um componente fundamental para a capacidade produtiva do solo [4].

Nos últimos anos, a aplicação de espectroscopias como: ressonância magnética nuclear, ressonância paramagnética eletrônica, fluorescência de luz UV-visível e fluorescência induzida por laser vêm demonstrando grande potencial para auxiliar no entendimento dos processos relacionados com a dinâmica da matéria orgânica [5-8]. Contudo, a composição mineralógica dos solos tropicais pode dificultar as análises por ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido e por ressonância paramagnética eletrônica. Solos com altos teores de Fe^{3+} , como os latossolos e argissolos, são de grande ocorrência no Brasil. O íon Fe^{3+} dos óxidos interfere nos espectros da ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido e da ressonância paramagnética eletrônica. O tratamento das amostras de solo com ácido fluorídrico é uma estratégia para remover esse íon da amostra [9] e, assim, permitir a utilização dessas espectroscopias.

Palavras-Chave: matéria orgânica do solo, efluente de esgoto tratado e espectroscopia.

Material e métodos

A. Campo experimental

O campo experimental está localizado no município de Lins-SP em área anexa a estação de esgoto municipal.

B. Classificação do solo

O solo é classificado em Agissolo Vermelho distrófico latossólico de textura média argilosa [10].

C. Efluente de esgoto tratado (EET)

O EET foi obtido por meio do sistema de lagoa de estabilização (Estação de Tratamento de Esgoto Municipal, Lins-SP).

D. Tratamento

200: irrigação com efluente de esgoto tratado e umidade do solo 100% acima da capacidade de campo.

E. Coleta das amostras de solo

As amostras foram coletadas em maio de 2007, um ano e dois meses após o plantio da cana de açúcar sob irrigação com efluente de esgoto tratado.

F. Amostragem

As amostras de solo foram coletadas aleatoriamente nas camadas superficiais (0-10 e 10-20 cm) e subsuperficiais (20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm) nas parcelas experimentais.

G. Fracionamento físico por granulometria

O fracionamento físico dos complexos organominerais foi realizado por peneiramento e sedimentação [11]. Os complexos foram separados nas frações > 53 µm (areia), 20-53 µm (silte grosso), 2-20 µm (silte fino) e < 2 µm (argila).

H. Tratamento com ácido fluorídrico

As amostras compostas de solo foram tratadas com 8 lavagens de solução de ácido fluorídrico 10%, segundo metodologia descrita na literatura [9].

I. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi obtido por calcinação em cadinhos de platina: 10-100 mg de solo livre de umidade, a 600 °C em mufla, durante 2 horas. O teor de cinzas foi calculado por diferença de massa.

J. Medidas de ressonância paramagnética eletrônica

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos segundo a metodologia descrita na literatura [12], potência de microondas 0,2 mW, amplitude de modulação de 1G_{pp}, frequência de modulação 100 KHz, 16 varreduras e temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica da Bruker-EMX, pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

Resultados e discussão

A. Teor de Cinzas

Na Tabela 1 são mostrados os teores de cinzas para as amostras de solo e frações areia e argila. Os teores de cinzas para as amostras de solo, fração argila e fração areia, 96,3%, 77,1% e 97,9%, respectivamente, antes das lavagens com solução de ácido fluorídrico, confirmam o alto teor de silicatos presentes nessas amostras. Isso aponta para a necessidade do tratamento com solução de ácido fluorídrico, o qual tem como objetivo solubilizar e remover os constituintes minerais das amostras, entre eles íons paramagnéticos, como o Fe³⁺, possibilitando dessa forma o estudo destes solos por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética eletrônica.

B. Ressonância paramagnética eletrônica

Na Figura 1 são mostrados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica obtidos para a fração argila antes e após as lavagens com solução de ácido fluorídrico 10%.

O espectro obtido para a fração argila sem tratamento com ácido fluorídrico (Figura 1) é caracterizado por uma linha larga centrada em $g \approx 2,2$ oriunda da superposição de linhas decorrentes de interações dipolares entre materiais ferromagnéticos. Contudo, não se exclui também a possibilidade de alargamento espectral associado com o aumento da taxa de relaxação por interação dipolar [13]. O alargamento espectral observado inviabiliza a detecção do sinal do radical livre orgânico e, assim, obter informações sobre a matéria orgânica. No entanto, no espectro obtido para a fração argila após o tratamento com ácido fluorídrico (Figura 1) foi observada significativa diminuição do sinal característico de íons Fe³⁺. Esses resultados comprovam a viabilidade do tratamento com solução de ácido fluorídrico 10% para a fração argila. Contudo, nos espectros obtidos para as amostras de solo e fração areia após as lavagens com ácido fluorídrico (Figura 2 e 3) não foi observado alteração significativa do sinal característico de íons paramagnéticos Fe³⁺. Tal comportamento deve-se, provavelmente, ao alto teor de areia ($\approx 80\%$) do solo estudado fato este que pode influenciar significativamente na dissolução de silicatos, visto que a fração areia é composta principalmente por quartzo, o qual é característico por apresentar uma alta resistência ao tratamento com ácido fluorídrico [9].

Na Figura 1 é mostrado o espectro obtido para o radical livre orgânico que apesar de pouco intenso, confirma a melhora espectral obtida após o tratamento com solução de ácido fluorídrico 10%.

Conclusões

Considerando os resultados obtidos, concluímos que é possível a utilização da ressonância paramagnética eletrônica para avaliar a dinâmica da matéria orgânica de solos, com altos teores de íons paramagnéticos Fe³⁺, irrigados com efluente de esgoto tratado, a partir do estudo da fração argila, onde geralmente, encontra-se o maior percentual de matéria orgânica dos solos. Visto que, os resultados evidenciam a melhora espectral para a fração argila após o tratamento com solução de ácido fluorídrico

Excluído:

Excluído:

10%.

Agradecimentos

IQSC/USP, ESALQ/USP, CENA/USP, EMBRAPA-CNPDIA, CAPES, FAPESP, FINEP e SABESP.

Referências

- [1] EDRAKI, M.; SO, H.B. & GARDNER, E.A. 2004. Water balance of Swamp Mahogany and Rhodes grass irrigated with treated sewage effluent. *Agricultural Water Management*, 67: 157-171.
- [2] FEIGIN, A.; RAVINA, I. & SHALHEVET, J. 1991. *Irrigation with treated sewage effluent: management for environmental protection*: Berlin, Springer-Verlag. 224 p.
- [3] DIEKOW, J.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P.; CONCEIÇÃO, P.C.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J. 2005. *Sistemas de preparo do solo e características espectroscópicas da matéria orgânica em ambientes tropicais e subtropicais brasileiros*: São Carlos, Embrapa Instrumentação Agropecuária.-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. 16 p.
- [4] STEVENSON, F.J. 1994. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*: New York, John Wiley. 496 p.
- [5] JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; GHAROUS, M.E.; REVEL, J.-C. & HAFIDI, M. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56: 101-108.
- [6] PAJACZKOWSKA, J.; SULKOWSKA, A.; SULKOWSKI, W.W. & JEDRZEJCZUK, M. 2003. Spectroscopic study of the humification process during sewage sludge treatment. *Journal of Molecular Structure*, 651-653: 141-149.
- [7] POLAK, J.; SULKOWSKI, W.W. & BARTOSZEK, W.P. 2005. Spectroscopic studies of the progress of humification processes. *Journal of Molecular Structure*, 744-747: 983-989.
- [8] GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J. & KNICKER, H. 2004. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, 118: 181-190.
- [9] GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; DICK, D.P.; KNICKER, H.; KLAMT, E. & KÖGEL-KNABNER, I. 2003. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*, 116: 373-392.
- [10] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. 1999. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*: Rio de Janeiro. 412 p.
- [11] TANNER, C.B. & JACKSON, M.L. 1947. Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Science Society Proceedings*, 60-65.
- [12] MARTIN-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J. & POPPI, N.R. 1991. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from brazilian soil. *Soil Science*, 151: 369-376.
- [13] NOVOTNY, E. H. & MARTIN-NETO, L. 2002. Effects of humidity and metal ions on the free radicals analysis of peat humus. *Geoderma*, 106:305-317.

Formatados: Marcadores e numeração

Formatados: Marcadores e numeração

Tabela 1. Teor de cinzas das amostras de solo e frações argila e areia, antes e após as lavagens com soluções de ácido fluorídrico 10%.

Amostras	Tratamento*	Profundidade (cm)	Teor de cinzas (%) (antes da lavagem com HF 10%)
solo	200	0-10	96,3
fração areia	200	0-10	97,9
fração argila	200	0-10	77,1

*Tratamento: irrigação com efluente de esgoto tratado e umidade do solo 100% acima da capacidade de campo, denominado 200.

Excluído: Fração
Excluído: F

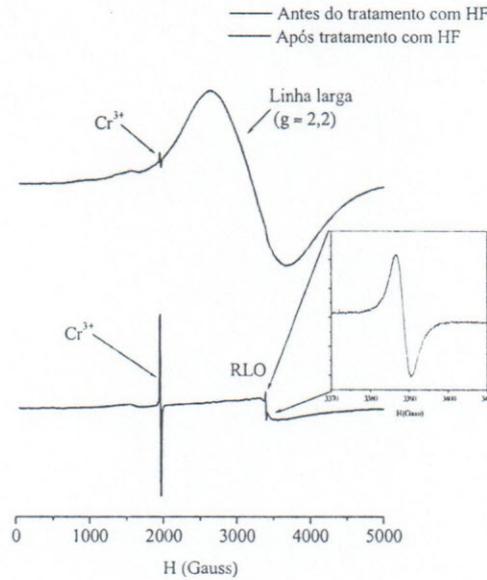


Figura 1. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica obtidos para a fração argila antes e após as lavagens com solução de ácido fluorídrico 10%. Detalhe mostrando o sinal atribuído ao padrão Cr^{3+} , linha larga em $g = 2,2$ atribuído a interação dipolar Fe^{3+} e o sinal do radical livre orgânico (RLO).

Excluído: ¶

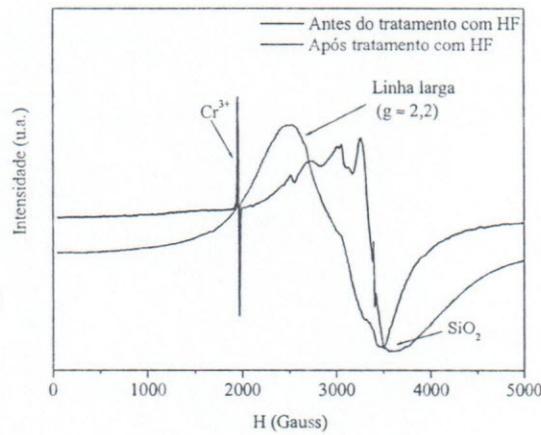


Figura 2. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica obtidos para o solo antes e após as lavagens com solução de ácido fluorídrico 10%. Detalhe mostrando o sinal atribuído ao padrão Cr^{3+} , linha larga em $g = 2,2$ atribuído a interação dipolar Fe^{3+} e o sinal atribuído ao quartzo SiO_2 .

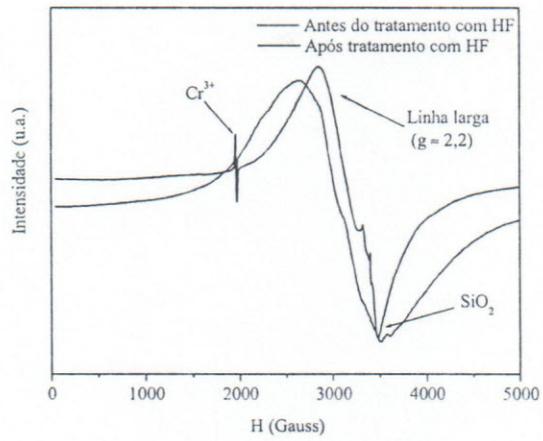


Figura 3. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica obtidos para a fração areia antes e após as lavagens com solução de ácido fluorídrico 10%. Detalhe mostrando o sinal atribuído ao padrão Cr^{3+} , linha larga em $g = 2,2$ atribuído a interação dipolar Fe^{3+} e o sinal atribuído ao quartzo SiO_2 .