



## VARIAÇÃO DO BALANÇO DE CARGAS SUPERFICIAIS AO LONGO DO PERFIL DO SOLO E SUA INFLUÊNCIA NA MOBILIDADE DE ÂNIONS ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ ) NA ZONA NÃO SATURADA

Borba, R.P.<sup>1</sup>; Camargo, O.A.<sup>1</sup>; Bettiol, W.<sup>2</sup> e Costa, V.L.<sup>3</sup>

1.-Instituto Agronômico, CP 28, 13001-970, Campinas-SP, borba@iac.sp.gov.br; ocamargo@iac.sp.gov.br;

2- Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna – SP), bettiol@cnpma.embrapa.br;

3-Bolsista de Iniciação Científica/IAC/Unicamp, van\_leca@yahoo.com.br

**Palavras-Chave:** anions, mobilidade, zona não saturada, carga superficial, solo

### INTRODUÇÃO

As características químicas e mineralógicas do solo sofrem modificações nos diferentes horizontes do perfil, e também dentro de um mesmo horizonte, com o aumento da profundidade. As variações dos diferentes atributos do solo ao longo do perfil tais como composição mineralógica, pH, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e anions, ponto de carga zero (PCZ), influenciam na mobilidade dos íons em solução na zona não saturada. Esta influência é decorrente da retenção ou liberação destes íons em solução pelas superfícies reativas disponíveis no solo, presentes nos minerais, na matéria orgânica e em substâncias amorfas.

A caulinita e os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (cristalinos ou amorfos) são usualmente os minerais e fases constituintes dos Latossolos. A adsorção ou dessorção de cátions e anions em solução nas superfícies destes minerais dependerá, entre outros fatores, do balanço das cargas superficiais, se negativo ou positivo. As cargas superficiais destes minerais são controladas pelo pH; o balanço de cargas varia de positivo a negativo com a elevação do pH do meio, estas cargas superficiais de natureza anfotérica são denominadas cargas variáveis. Deste modo, o pH exerce uma grande influência na capacidade de um solo, com cargas variáveis, em retardar ou não o movimento de íons em solução na zona não saturada e mesmo na zona saturada, podendo,

dependendo da natureza e concentração destes íons, levar à contaminação da água subterrânea.

O objetivo deste trabalho é avaliar o transporte de anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ ) através da zona não saturada de um Latossolo que apresentou variações em seus atributos químicos ao longo do perfil.

### MOBILIDADE DE ANIONS EM LATOSSOLO

Há cerca de sete anos é desenvolvido um projeto de utilização agrícola do lodo de esgoto, que é aplicado num Latossolo vermelho amarelo distroférrico no campo experimental da EMBRAPA Meio Ambiente (Jaguariúna-SP). O lodo é composto principalmente por C, N, P, K, Ca, Mg e S; além destes elementos podem ocorrer metalóides e metais pesados como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn e Zn. Os elementos presentes no lodo são liberados a partir de sua degradação e podem ser absorvidos pelas plantas, acumulados no solo ou ainda transportados para a água subterrânea, podendo causar toxicidade às plantas, aos animais e ao homem.

### MÉTODOS

No campo experimental da EMBRAPA Meio Ambiente (Jaguariúna-SP) foram coletadas amostras de solo e de água (solução do solo) nas profundidades 100; 200; 300; 400 e 500 cm, de uma parcela que recebeu lodo de Barueri, SP (Fotos 1 e 2).



Foto 1 - Poço de amostragem de água da zona não saturada



Foto 2 - Visão do poço com todos os lisímetros instalados, 3 em cada nível (100, 200, 300, 400, 500cm de profundidade), com as garrafas de coleta de amostras de água acopladas.



Nas amostras de solo, após a obtenção por peneiramento da fração argila, foram determinados o  $pH_{CaCl_2}$ , a matéria orgânica (MO), as capacidades de trocas de cátions (CTC) e ânions (CTA), o ponto de efeito salino nulo (PESN) e o teor de oxi-hidróxidos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos), segundo os métodos propostos em Camargo *et al.* (1986). As determinações mineralógicas foram obtidas por difratometria de raios-X.

As amostragens de água foram feitas entre os meses de janeiro a julho de 2004. Após a filtragem das amostras de água, em membrana de 0,45 $\mu$ m de porosidade, foram determinados: pH, Eh, condutividade elétrica, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cl,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , alcalinidade total e Al.

Os ânions foram analisados por cromatografia líquida de alta performance e os cátions por ICP-OES. A alcalinidade total foi determinada por titulação e assumida como sendo  $HCO_3^-$ .

Utilizando-se o programa PHREEQC-2.11 (Parkhurst & Appelo, 1999) foi feita uma modelagem hidrogeoquímica das amostras de água com o intuito de

se obter os índices de saturação dos possíveis compostos formados por estes íons.

## RESULTADOS

Ao longo do perfil do solo a mineralogia permaneceu invariável; os principais minerais determinados, com suas distribuições relativas foram: caulinita>quartzo>gibbsita >goethita.

Dentre os atributos do solo avaliados no perfil (Tab. 1) com o aumento da profundidade foi observada a redução dos teores: i) de matéria orgânica em 88%, variando de 35 a 4g/dm<sup>3</sup> de solo; ii) dos oxi-hidróxidos de Fe amorfo (1 a 0,2mg/g de solo); iii) dos oxi-hidróxidos de Al amorfo (14 a 10mg/g de solo) e iv) dos oxi-hidróxidos Al cristalino (27 a 17mg/g de solo). Os oxi-hidróxidos de Fe cristalinos sofreram um pequeno aumento com a profundidade (70 a 76mg/g de solo). A CTC e a CTA tiveram comportamentos antagônicos: a CTC diminuiu pela metade (18 a 9mmol<sub>carga</sub>/kg de solo) enquanto a CTA aumentou cerca de 30 vezes em profundidade (5 a 154mmol<sub>carga</sub>/kg de solo).

**Tabela 1:** Atributos químicos do solo

Profundidade	metal (mg) / g de solo				g/dm <sup>3</sup>	PESN	pH <sub>(CaCl<sub>2</sub>)</sub>	mmol/kg	
	Al-amorfo	Fe - amorfo	Al crist	Fe crist				CTC	CTA
0-15 cm	14	1	27	70	35	3,2	5,2	18	5
100-120 cm	21	0,8	28	71	11	3,6	4,2	14	89
180-200 cm	18	0,5	28	71	12	3,5	4,1	14	98
280-300 cm	15	0,2	26	72	5	6,2	4,3	10	133
375-400 cm	11	0,2	18	73	5	7,4	4,9	10	163
475-500 cm	10	0,2	17	76	4	7,5	4,6	9	154

Os valores do PESN encontrados no perfil cresceram com o aumento da profundidade, variando de 3,18 em superfície a 7,5 a 500cm de profundidade, ao contrario do que ocorreu com o  $pH_{CaCl_2}$  do solo, que diminuiu de 5,2 para 4,6.

As amostras de água da zona não saturada, coletadas de 100 a 500 cm de profundidade (Tab. 2), apresentaram valores de pH e de alcalinidade crescentes, variando de 5,5 a 6,4 e de 15 a 38 mg/L, respectivamente. As concentrações dos ânions decresceram ao longo do perfil.

O sulfato foi encontrado praticamente apenas a 100 cm de profundidade, diminuindo sua concentração de cerca de 300 mg/L para menos de 2 mg/L a partir de 200 cm de profundidade. O nitrato e o cloreto tiveram uma oscilação de suas concentrações: 100 para 200 cm de profundidade houve um aumento de 238 para 1113 mg/L e 11 para 19 mg/L, respectivamente. No intervalo entre 300 e 400 cm as concentrações de  $NO_3^-$  e de Cl<sup>-</sup> variaram de 772 a 1,2mg/L e de 28 a 0,2 mg/L.

**Tabela 2 -** Composição química média de todas as amostras de água coletadas do poço (5 amostragens em cada profundidade)

Profundidade (cm)	pH	Eh (mV)	cond ( $\mu$ S/cm)	(mg/L)												Alcalinidade Total
				Na	K	Ca	Mg	Mn	$NO_2^-$	Cl	$NO_3^-$	$SO_4^{2-}$	Al	Mn		
100	5,5	494	1126	4	1	165	32	0,3	7	11	238	304	0,2	0,3	15	
200	4,2	600	2187	5	2	246	72	1,0	25	19	1113	1,4	16	0,9	6	
300	5,4	528	1542	4	3	95	95	2,3	9	28	772	0,5	0,4	2,3	13	
400	6,2	474	36	1	1	5	0,5	0,0	0,3	0,3	1,2	0,5	0	0,1	23	
500	6,5	459	60	1	1	10	0,4	0,0	0,5	0,2	0,8	0,6	0	0,1	38	

## DISCUSSÕES

A aplicação do lodo de esgoto no solo para fins agrícolas eleva seu teor de MO, N, P, K, Ca, Mg e S. A MO presente no lodo, que pode ser liberada para o solo em função da degradação do lodo, contribui para o aumento das cargas superficiais negativas disponíveis no

solo, em função do seu baixo PCZ da MO que é geralmente inferior ao pH dos solos (Sparks, 1995).

O PCZ é definido como o valor de pH no qual a carga líquida nas superfícies das partículas é igual a zero (Fontes *et al.*, 2001). Nos solos constituídos por minerais com predominância de carga variável, tais como argilas 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (cristalinos ou



amorfos), nos quais as cargas superficiais provenientes de substituições em suas estruturas são desprezíveis, o PESN se iguala ao PCZ (Essington, 2004). Como esta situação é observada nos principais minerais presentes no Latossolo aqui estudado (caulinita, gibsita e goethita), o PESN será considerado como o PCZ. Valores de pH do meio superiores ao PCZ propiciam a formação de cargas negativas nas superfícies das partículas, ao passo que valores de pH inferiores ao PZC favorecem a geração de cargas positivas superficiais.

A redução de 88% da MO observada ao longo do perfil do solo (Tab. 1) proporcionou a diminuição das cargas negativas superficiais do solo, o que é refletido na

redução da CTC e no aumento dos valores da CTA e do PESN. Com a redução da MO, a goethita e a gibsita, que possuem  $PZC > 7$  (Essington, 2004), passam a ter influência maior no PESN do solo, proporcionando sua elevação.

As variações do PESN, do pH do solo e do pH da água (Fig.1) indicam que até 200 cm de profundidade o solo possui um balanço de cargas superficiais negativas. A inversão do balanço de cargas superficiais do solo, de negativa para positiva, ocorreu a partir dos 300 cm de profundidade, quando o PESN se torna superior ao pH do solo e do pH da água.

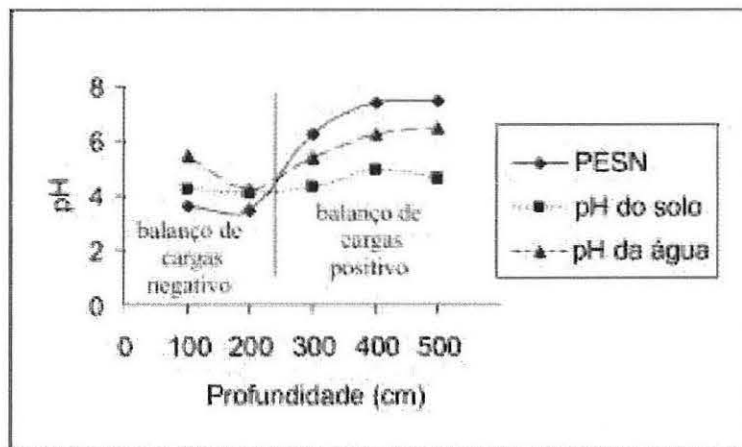


Figura 1 - As variações do PESN, do pH do solo e do pH da água e as relações as cargas superficiais predominantes no solo.

Com a inversão do balanço de cargas superficiais das partículas do solo abaixo de 200 cm (Fig. 1), a porção superior do solo possui maiores possibilidades de adsorção de cátions, enquanto que a adsorção dos ânions deve prevalecer abaixo dos 200 cm.

A degradação do lodo no solo libera em solução a maior parte dos ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ ) encontrados na água da zona não saturada. A modelagem hidrogeoquímica das amostras de água revelou que a partir dos os íons presentes nas amostras apenas os oxidrilos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos) apresentaram índices de saturação positivos, ou seja, que dos possíveis compostos a serem formados por estes íons presentes nas soluções, apenas os oxidrilos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos) teriam condições químicas para serem precipitados a partir das amostras de água. Deste modo, a concentração dos ânions na água da zona não saturada deve ter sido controlada por processos de adsorção nas superfícies carregadas dos minerais e dos amorfos.

A mobilidade dos ânions na parte superficial do perfil é favorecida pelo balanço de cargas negativo das superfícies, que além de serem menos favoráveis à adsorção, causam ainda uma repulsão elétrica nos íons em solução. Para o sulfato, entretanto, ao alcançar a profundidade de 200 cm tem uma redução em sua

concentração de 304 mg/L, a 100 cm de profundidade, para 1,4 mg/L. Neste ponto do perfil o balanço de cargas ainda é negativo (Fig. 1), porém o pH do meio, representado pelo pH da água, é extremamente favorável para a adsorção do sulfato pelos oxidrilos de Fe (Dzombak & Morel, 1990). Este deve ser o motivo pelo qual o sulfato foi seqüestrado da água da zona não saturada no intervalo entre 100-200 cm de profundidade.

Na presença do sulfato em solução, os experimentos de adsorção de nitrato em solo tem demonstrado que a adsorção do nitrato diminui, em relação a experimentos sem a presença do sulfato, e chega até a ser negativa, o que significa a expulsão de nitrato previamente adsorvido no solo pelo sulfato (Kinjo & Pratt, 1971; Oliveira *et al.*, 2000). Em experimentos de lixiviação de nitrato em colunas de solo foi constatado que a presença do sulfato na solução de lixiviação aumenta a velocidade de deslocamento do nitrato pela coluna de solo, em relação à lixiviação somente do nitrato (Kinjo *et al.*, 1971). Esta competição entre o nitrato e o sulfato por sítios de adsorção, associada ao fato do balanço de cargas negativo no intervalo 100-200cm de profundidade, podem ser os fatores responsáveis pela elevação dos valores de nitrato observados em 200 cm de profundidade. Quando a solução alcança os 300cm de profundidade, numa situação onde o balanço de cargas superficiais já é



positivo, há uma diminuição na concentração do nitrato, provavelmente devido a sua adsorção nas superfícies dos minerais e dos sólidos amorfos. Ao ser transportado para maiores profundidades, atravessando um solo com balanço de cargas positivo, o nitrato é praticamente todo adsorvido ao alcançar os 300 cm de profundidade.

Apesar da retenção, as concentrações encontradas de nitrato na solução do solo a 300cm de profundidade são superiores àquelas permitidas para o consumo humano, que é de 44mg/L de nitrato.

O cloreto apresentou um comportamento semelhante ao do nitrato em relação ao sulfato: sua concentração aumentou quando a do nitrato diminuiu, o que pode indicar uma expulsão do cloreto já adsorvido pelo nitrato.

### CONCLUSÕES

Ao longo do perfil do solo foi observada uma inversão no balanço das cargas superficiais do solo, de negativa para positiva. A inversão de cargas se deve principalmente à diminuição da concentração da MO com o aumento da profundidade.

A parte superior do perfil do solo com balanço de cargas superficiais negativa, até 200cm de profundidade, dificultou a adsorção dos anions da água da zona não saturada, que são provenientes principalmente da degradação do lodo de esgoto aplicado no solo.

A competição do sulfato e do nitrato por sítios de adsorção, aliada a uma predisposição da adsorção do sulfato pelos oxi-hidróxidos de Fe a  $\text{pH} \approx 4$ , fizeram com que o sulfato fosse praticamente todo adsorvido no intervalo 100-200cm de profundidade.

Com a predominância de cargas superficiais positivas e sem a competição com o sulfato, o nitrato passou a ser adsorvido pelo solo, sendo praticamente eliminado da água da zona não saturada aos 400cm de profundidade.

Uma vez que não houve reações de precipitação de minerais, a mobilidade dos anions na zona não saturada esteve condicionada às cargas superficiais do solo. Como estas cargas superficiais são variáveis e dependentes do

pH, a adsorção dos anions pelo solo fica condicionada a relação entre o PESN, que depende dos constituintes do solo, e o pH da água que transporta os anions na zona não saturada.

Deste modo a retenção dos anions não pode ser considerada definitiva: os anions permanecerão retidos enquanto o pH do meio for favorável ou então não surgirem anions competidores por sítios de adsorção, como é o que ocorre entre o nitrato e o sulfato.

### AGRADECIMENTOS

Projeto Financiado com recursos da FAPESP (Processos: 02/09667-3, 02/12671-2, 03/10949-6).

### REFERÊNCIAS

- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S., 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, IAC, 94 p.
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. 1st ed. New York, John Wiley and Sons, 393p.
- Essington, M.E. 2004. Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press, New York, 534p.
- Fontes, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, v. 58, n. 3, p. 627 – 646.
- Kinjo, T. & Pratt, P.F. 1971. Nitrate adsorption: II. In competition with chloride, sulfate and phosphate. *SSSA*, 35: 725-728.
- Kinjo, T.; Pratt, P.F.; Page, L. 1971. Nitrate adsorption: III. Desorption movement and distribution in andepts. *SSSA*, 35: 728-732.
- Oliveira, J.R.a.; Vilela, L.; Ayarza, M. 2000. Adsorção de nitrato em solos de cerrado do Distrito Federal. *Pesq. Agropec. Bras.*, 35:1199-1205.
- Parkhurst, D. & Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochem. Calculations. USGS Water-Resources Investigations Report n°99-4259, 312p
- Sparks, D. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, 267p.