



AVALIAÇÃO DO RETARDAMENTO DE FOSFATO EM COLUNAS INDEFORMADAS DE SOLO RESIDUAL ARENOSO DE ÁREA IRRIGADA COM EFLUENTE DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Vanessa Almeida de Godoy¹

Lázaro Valentin Zuquette²

RESUMO: A irrigação de solos agrícolas com efluentes de tratamento de esgotos é uma das alternativas para regiões com solos pobres e com escassez de água. No entanto, nos efluentes podem existir altas concentrações de fosfato (PO_4^{3-}) que pode contaminar as águas subterrâneas e comprometer a saúde e o abastecimento da população. Esta pesquisa buscou avaliar o retardamento do fosfato a partir de ensaios de laboratório em colunas indeformadas de solo arenoso. Inicialmente o solo foi caracterizado física, físico-química e mineralogicamente. Em seguida, obtiveram-se os parâmetros de fluxo de água, i.e. velocidade linear média (v), velocidade de Darcy (q) e condutividade hidráulica (k). Depois, iniciou-se a percolação três soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ durante 20 volumes de poros. A partir da curva de chegada do fosfato, construiu-se a isoterma de sorção deste íon e obteve-se o seu fator de retardamento. Os resultados indicam que o solo, devido principalmente às características de dupla porosidade e à composição química, está retendo o fosfato. Esses resultados sugerem que é necessário conhecer o comportamento do PO_4^{3-} nos solos para que assim possa haver compatibilização das soluções para prover saneamento básico com um reuso mais sustentável na irrigação agrícola.

Palavras-chave: Retenção. Fosfato. Efluente. Solo Arenoso

INTRODUÇÃO

¹Mestranda do Programa de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (valmeida@usp.br).

²Professor Doutor do Programa de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (lazarus1@sc.usp.br).



O aumento populacional leva ao aumento da geração de resíduos, entre eles dos esgotos domésticos. Um dos produtos finais do tratamento de esgotos é o efluente que, devido à eficiência limitada de tais tratamentos, é rico em algumas espécies químicas como os nutrientes (nitrogênio e fósforo) e os sais (principalmente o cloreto de sódio) (Quadros et al., 2010) . Esses resíduos líquidos normalmente são dispostos em corpos hídricos superficiais para que sejam diluídos. No entanto, o lançamento desses efluentes nos rios pode provocar desequilíbrio nutricional, levando à eutrofização e redução da fauna e flora aquática, além de provocar riscos à saúde da população por contágio de doenças devido à presença de microorganismos e substâncias químicas que podem estar presentes nesses resíduos (Toze, 2006; Al Salem, 1996; Couracci Filho ET al., 2002).

Para lidar com esses problemas, desenvolveu-se a prática de irrigação de terras agrícolas com os efluentes provenientes de tratamento de esgotos, chamada de fertirrigação. A fertirrigação é utilizada mundialmente há muito tempo, mas ganha destaque em regiões onde existem solos pobres em matéria orgânica e em nutrientes, bem como em áreas onde há escassez de água para irrigação. Esta prática baseia-se no princípio de que o solo atua como um sistema filtrante, retendo os nutrientes presentes dos efluentes. Com isso há um aumento da fertilidade dos solos, aumentando também a produtividade agrícola. Além disso, há redução na contaminação de corpos hídricos superficiais, redução do consumo de água potável e redução no uso de fertilizantes, reduzindo os custos da agricultura (Toze, 2006; Kiziloglu et al., 2007; Ramirez-Fuentes et al., 2002; Haruvy, 1997).

No entanto, o uso indiscriminado deve ser visto com cuidado. O excesso de nutrientes pode contaminar as águas subterrâneas e comprometer a saúde e o abastecimento da população. Além disso, a concentração total de sais presentes na água residuária pode causar aumento da salinidade dos solos, desequilíbrio nutricional nas plantas e deterioração da estrutura do solo (Toze, 2006; Clanton e Lack, 1987; Cook et al., 1994; Rodrigues, 2003). Assim, é muito importante o desenvolvimento de estudos que avaliem o comportamento dos solutos presentes nas águas residuárias, nos solos. Um dos principais elementos químicos presentes no efluente é o fósforo, que pode estar na forma de fosfatos (Vilela Junior, et al., 2003).



Quando ocorre a dispersão e a movimentação do fósforo no solo, seja por mecanismos físicos ou químicos, eles podem ser transportados para camadas inferiores do solo e contaminar os aquíferos, prejudicando o abastecimento da população. Na água, esses elementos podem ser absorvidos pelos organismos vivos e causarem sérios problemas de saúde. Desta maneira, o estudo dos mecanismos físicos e químicos de transporte dos principais elementos presentes em efluentes de esgotos é de fundamental importância para que a fertirrigação seja uma prática ambientalmente segura, além de subsidiarem o desenvolvimento de modelos matemáticos que auxiliam na gestão das áreas agrícolas.

No ano de 2008 foi instalado um biodigestor anaeróbio de modelo canadense para tratamento do esgoto doméstico e da criação de animais na área da Escola Técnica Estadual "Astor de Mattos Carvalho", no município de Cabrália Paulista, Estado de São Paulo. Desde que o biodigestor foi instalado, os efluentes gerados, ricos em nutrientes e em sódio, são utilizados para irrigar algumas áreas agrícolas da escola. A fertirrigação é realizada sem nenhum controle, o que pode causar problemas devido ao transporte do fósforo no solo. Além disso, geologicamente, Cabrália Paulista encontra-se sobre terrenos da Formação Adamantina, Grupo Bauru e hidrogeologicamente a região insere-se no Aquífero Adamantina, que está presente em grande extensão no Estado de São Paulo e, portanto, sua preservação possui grande importância estratégica. Diante deste contexto, esta área foi escolhida para se avaliasse o retardamento, por meio da determinação do fator de retardamento, do fosfato em colunas indeformadas de solo arenoso ainda não irrigado com efluentes.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar o retardamento do fosfato em colunas indeformadas de solo residual arenoso, considerando os problemas de usos de fertilizantes e disposição de resíduos líquidos.

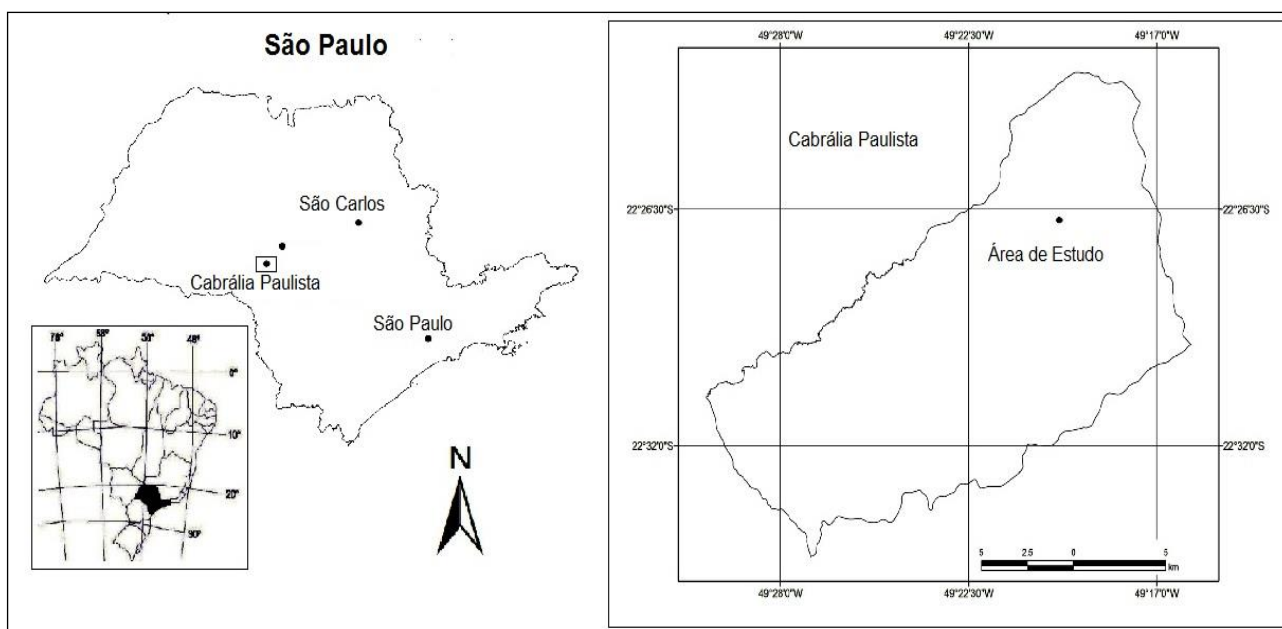
Objetivos Específicos



- Caracterização mineralógica, física, físico-química e química do material;
- Realização de ensaio de coluna para determinação dos parâmetros de fluxo de água e obtenção da curva de chegada do fosfato;
- Construção da isoterma de sorção do fosfato;
- Obtenção do fator de retardamento do fosfato.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no município de Cabrália Paulista (Figura 1). Os principais tipos pedológicos de solos identificados em Cabrália Paulista são Latossolo, Gleissolo e Argissolo. A área de estudo está situada sobre solo residual de arenitos da Formação Adamantina, Grupo Bauru, que compreende um pacote sedimentar de idade cretácea aflorando em área de cerca de 117.000 km² no Estado de São Paulo (Paula e Silva et al., 2003).



METODOLOGIA



Em campo realizaram-se a coleta de amostras de solo indeformadas e deformadas à profundidade de 60 cm. Em laboratório realizaram-se caracterizações mineralógicas por meio da difração de raios X (Azaroff e Buerger, 1953), análise granulométrica conjunta (NBR 7181/1984), determinação da massa específica dos sólidos (NBR 6508/1984) e análise de porosimetria por intrusão de mercúrio; Determinaram-se o pH em H₂O e em KCl, Eh e condutividade elétrica (CE) (Embrapa, 1997), delta pH (Mekaru e Uehara, 1972), ponto de carga zero (PCZ) (Keng e Uehara, 1974), teor de matéria orgânica (NBR 13600 1996) e capacidade de troca (CTC) (Pejon, 1992). Após caracterização, iniciaram-se o ensaio de coluna para determinação dos índices físicos do solo e dos parâmetros de fluxo i.e. velocidade linear média (v), velocidade de Darcy (q) e condutividade hidráulica (k). Em seguida, em cada uma das três colunas indeformadas percolou-se uma solução de (NH₄)₂HPO₄ (35, 65 e 95 ppm nas colunas 3, 6 e 7, respectivamente). A percolação durou 20 volumes de poros e ao final do ensaio, as colunas foram lavadas com água destilada durante três volumes de poros. Em seguida as amostras foram armazenadas a 4 °C e posteriormente diluídas a uma proporção de 1:99ml. Para a determinação das concentrações PO₄³⁻ foi necessário alcalinizar as soluções com pH variando de 13 a 14 (Havlin, et al., 2005). Depois de alcalinizadas, inseriu-se o reagente PhosVer 3 e as determinações foram feitas com o espectrofotômetro HACH modelo 2010. A partir das análises químicas obtiveram-se as concentrações relativas (C/Co). Com os dados das concentrações relativas *versus* o volume de poros percolados do efluente, obtiveram-se as curvas de chegada para o PO₄³⁻. A partir dessas curvas foi avaliado o fator de retardamento (R_d) do fosfato pelo solo. O R_d foi determinado a partir da construção da isoterma de sorção de PO₄³⁻ (Godoy, 2013).

RESULTADOS

A mineralogia do solo é composta por quartzo, caulinita, gibsita e haloisita, mineralogia típica para solos desta região. O Ferro (Fe) não foi identificado na forma cristalina, mas a análise de EDS mostrou 2,26% de Fe em aproximadamente 7,2nm³ de solo. O solo é levemente ácido, possui baixas concentrações de sais dissolvidos e possui predomínio de cargas negativas. A CTC indica que indica que o material possui baixa capacidade de retenção de cátions por adsorção eletrostática A Tabela 1 mostra os resultados das caracterizações do solo.



Tabela 1 - Características do Solo

Análise Textural			ρ_s (g/cm ³)	pH		Δ Ph	PCZ	C.E mS/m	CTC mmolc /kg	M.O (%)
Argila (%)	Areia (%)	Silte (%)		pH (H ₂ O)	pH _(KCl)					
10,5	79,4	10,1	2,654	5,23	4,20	-1,03	4,18	55,70	1,52	1,18

A condutividade hidráulica foi coerente para solos arenosos (na ordem de 10E-03 cm/s). Os valores da velocidade de Darcy ficaram na ordem de 10E-06 m/s e a velocidade linear média encontrada, a partir da porosidade efetiva, encontra-se na ordem de 10E-05 m/s, valores altos quando comparados com solos arenosos, mas que refletem a macroporosidade existente no material. A análise de porosimetria por intrusão de mercúrio indicou a existência de 5% de macroporos e a presença de dupla porosidade, que influenciou diretamente a determinação dos parâmetros de fluxo, bem como o retardamento do fosfato no solo.

A Figura 2 ilustra as curvas de chegada obtidas para as três concentrações de PO₄³⁻.

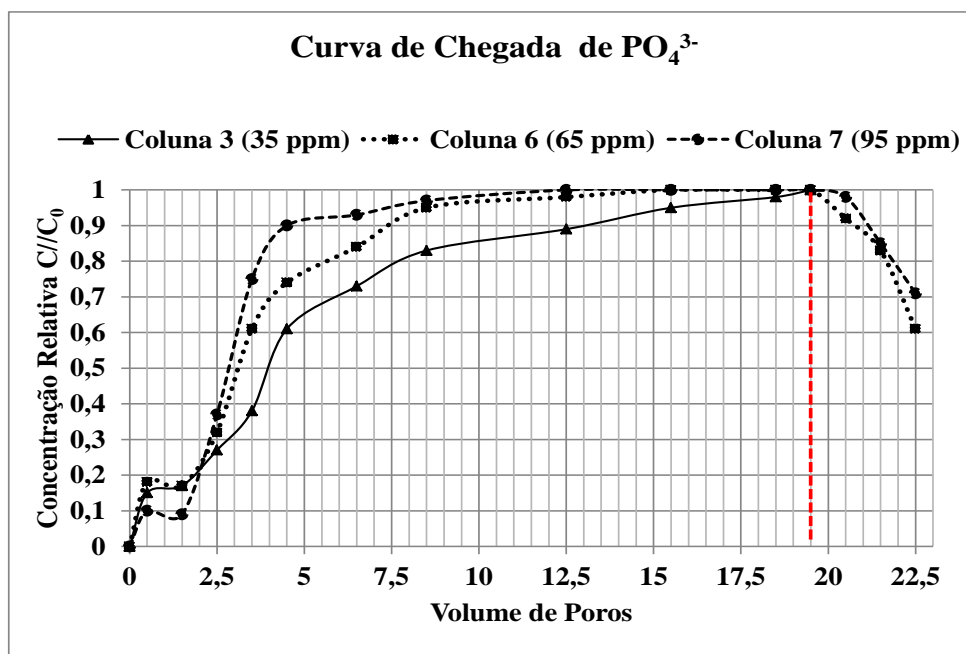


Figura 2 Curva de chegada de fosfato

Observando a curva de chegada (Figura 2) percebe-se que o fosfato está sendo retido pelo solo. Esta retenção pode estar ocorrendo devido à adsorção específica dada a grande presença de Alumínio e Ferro no solo, que atuam como adsorventes do fosfato. Além disso, a presença de dupla porosidade pode estar reduzindo a mobilidade do fosfato



em alguns locais na coluna de solo, devido à não conectividade dos poros menores com os maiores. No entanto, a análise da Figura 2 também permite que se note a rápida movimentação do íon, visto que no primeiro volume de poros percolado já é constatada sua presença na solução efluente. Após 2,5 volumes de poros nota-se um crescente aumento na concentração relativa com o passar da percolação, sendo que quando maior a concentração da solução inicial, mais rápido o soluto é detectado na solução efluente. Após a lavagem com água destilada, nota-se lenta redução das concentrações relativas.

A construção da isoterma seguiu o procedimento descrito em Godoy (2013). A Figura 3 mostra a isoterma de sorção do fosfato.

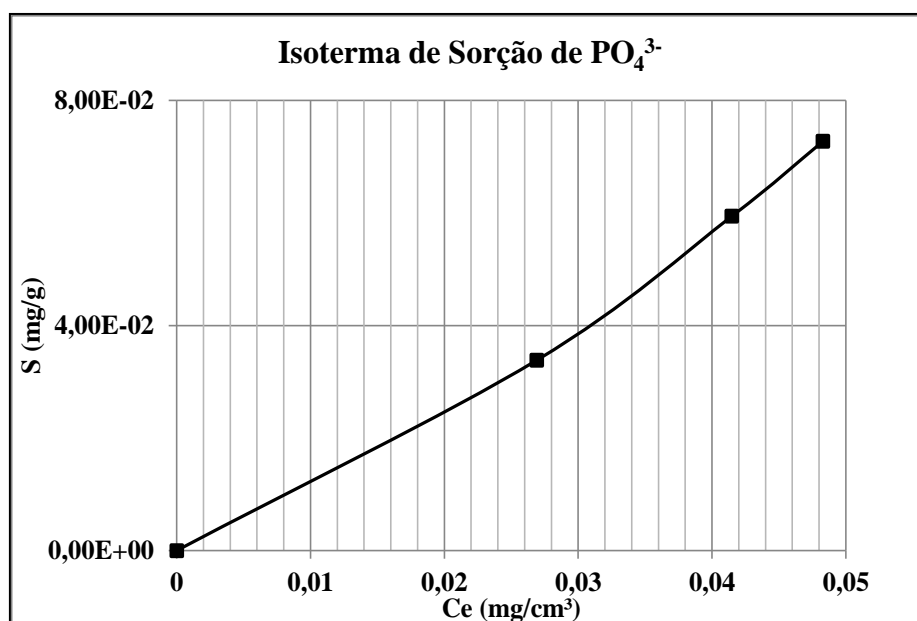


Figura 3 Isoterma de sorção de fosfato

Após construção da isoterma, realizaram-se os procedimentos de linearização para verificar qual o ajuste dos diferentes modelos de isotermas aos dados experimentais (Figura 4)

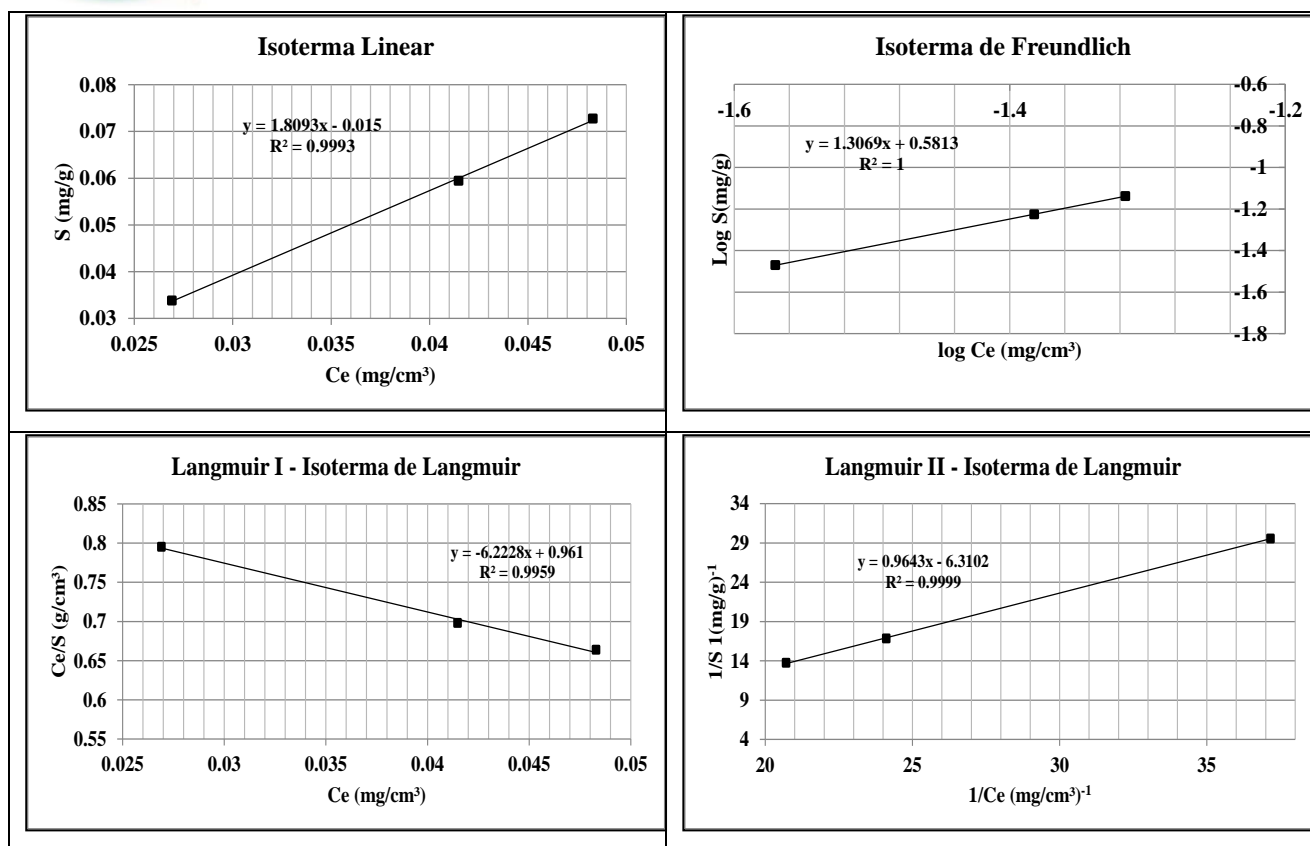


Figura 4 Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de sorção

A Tabela 2 mostra os coeficientes de determinação para cada um dos ajustes realizados.

Tabela 2 Valores dos coeficientes de determinação para ajuste dos modelos das isotermas

Modelo	Coefficiente de Determinação R ²
Linear	0,9930
Freundlich	1
Langmuir I	0,9959
Langmuir II	0,9999
Langmuir por regressão não linear ¹	0.9965

1 regressão não linear feita por meio do software comercial Mathematica 9.0 da Wolfram Research

Como todos os modelos mostraram bons ajustes com os dados experimentais, obtiveram-se os fatores de retardamento para todos os modelos ajustados. A Tabela 3 mostra os resultados dos fatores de retardamento obtidos com os três métodos utilizados.

Table 3 Valores dos fatores de retardamento de PO_4^{3-} obtidos com diferentes modelos de isotermas

Modelo	Valor do Fator de Retardamento
Isoterma Linear	8,28
Freundlich	7,05
Langmuir I	7,06
Langmuir II	7,10
Langmuir não Linear	6.80

O valor de retardamento obtido a partir do modelo da isoterma linear apresenta-se diferente dos demais valores. Isto pode indicar que o comportamento do solo, como o esperado, provavelmente não é de sorção infinita. Os dados experimentais se mostram bem ajustados aos modelos de todas as isotermas, o que indica que este provavelmente foi um método que forneceu valores de R_d aceitáveis para o PO_4^{3-} neste solo. Por considerar que normalmente a sorção nos materiais tem um limite, os valores de R_d obtidos com os ajustes das isotermas de Langmuir provavelmente melhor representam o comportamento de sorção de PO_4^{3-} deste solo, apesar da isoterma de Freundlich apresentar o melhor ajuste com um coeficiente de determinação igual a 1. Desta forma, a construção de isotermas a partir de ensaios de coluna leva em consideração o que está ocorrendo no solo com as massas sorvidas e não sorvidas pelo solo, ou seja, considera o comportamento real de sorção do íon pelo material, podendo ser um método que, apesar de pouco utilizado, represente bem o R_d do fosfato.

Por fim, considera-se que o fosfato está sendo retido no solo e que este retardamento provavelmente se relaciona a fenômenos químicos, mais precisamente à adsorção específica por óxidos de alumínio e ferro, todos em grande quantidade neste solo. Além disso, pode estar ocorrendo atraso na velocidade linear do fosfato em relação à velocidade da água devido às características de dupla porosidade deste solo, como mencionado previamente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS



Com este trabalho, concluiu-se que:

- 1) A utilização de efluentes de esgotos em solos agrícolas pode trazer diversos benefícios principalmente em termos de redução do consumo de água e fertilizantes, mas, quando usada de maneira indiscriminada, pode causar problemas sérios como, por exemplo, alterações na estrutura dos solos e contaminação dos reservatórios subterrâneos;
- 2) Ensaio de caracterização foram fundamentais na interpretação dos possíveis mecanismos de transporte presentes no material;
- 3) A dupla porosidade presente no solo, bem como os macroporos, foram fundamentais na determinação dos parâmetros de fluxo, fazendo com que os valores de k e v obtidos com os ensaios de coluna representassem principalmente o fluxo que percolava pelos macroporos;
- 4) A condutividade hidráulica mostrou-se coerente com valores esperados para solos arenosos, apesar de se acreditar que os valores de k foram fortemente influenciados pela macroporosidade do material;
- 5) O solo, apesar de arenoso, apresentou retenção significativa de fosfato, chamando a atenção para o fato que não basta apenas focar na textura do solo, deve-se analisar o conjunto das características de carga, mineralógicas, físicas, físico-químicas e químicas;
- 6) O retardamento do fosfato ocorre devido à adsorção específica por óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro que, mesmo não tendo sido constatado na DRX, está presente em forma não cristalina neste solo, como pôde ser verificado com as altas quantidades na análise de EDS;
- 7) A construção de isotermas por meio de ensaio de colunas, apesar de não ser um método comumente utilizado, mostrou-se adequado para determinação do retardamento do fosfato, percebido, principalmente, pelo bom ajuste dos dados experimentais aos modelos das isotermas. Com este método pôde-se perceber que a isoterma linear não foi a que melhor representou os dados experimentais. Isto porque as concentrações utilizadas nesta pesquisa são altas e permitem que o solo atinja a máxima sorção e a saturação, o que não é representado pela isoterma linear;



AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores e funcionários da Escola Técnica Estadual “Astor de Mattos Carvalho”, à coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, por permitirem o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AL SALEM, S.S. Environmental considerations for wastewater reuse in agriculture. **Water Science and Technology**, v.33, n.10–11, p.345-353. 1996

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS –ABNT **NBR 13600**: Solo – Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440 °C. Rio de Janeiro, 1996. 2p.

_____**NBR 6508**: Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm: determinação da massa específica: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984a. 7 p.

_____**NBR 7181**: Solo - análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984c. 13 p.

AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J. **The powder method in X-ray crystallography**. 1953.342p.

CLANTON, C.J.; LACK, D.C. Hydraulic properties of soils as affected by surface application of wastewater. **Transactions of American Society of Agricultural Engineering**, v.30, n.3, p.683-687. 1987

COOK, F.J.; KELLIHER, F.M.; MCMAHON, S.D. Changes In Infiltration And Drainage During Wastewater Irrigation Of A Highly Permeable Soil. **J. Environ. Qual.**, v.23, n.3, p.476-482. 1994

CORAUCCI FILHO, B. et al. Remoção natural de patógenos no sistema de pós-tratamento por escoamento superficial no solo. In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** Vitória, ES, 2002. 5p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

GODOY, V.A. **Estudo dos mecanismos de transporte de sódio, fosfato e amônio em colunas indeformadas de material inconsolidado residual de arenitos da Formação Adamantina**. 2013. 255p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.



Periódico Eletrônico

Fórum Ambiental

da Alta Paulista

ISSN 1980-0827
Volume 9, Número 11, 2013

Saúde, Saneamento e
Meio Ambiente



ANAP

HARUVY, N. Agricultural reuse of wastewater: nation-wide cost-benefit analysis. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.66, n.2, p.113-119. 1997

KIZILOGLU, M.F. et al. Effects of wastewater irrigation on soil and cabbage-plant (brassica oleracea var. capitata cv. yalova-1) chemical properties. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.170, n.1, p.166-172. 2007

PAULA E SILVA, F.; CHENG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R. Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. **Geociências**, v. 22, n. especial, p. 21-32, 2003

QUADROS, D.G.D. et al. Anaerobic digestion of goat and sheep wastes in a continuous reactor of flexible PVC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.3, p.326-332. 2010

RAMIREZ-FUENTES, E. et al. Characteristics, and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lengths of time. **Bioresource Technology**, v.85, n.2, p.179-187. 2002

RODRIGUES, R.A. **A influência do esgoto doméstico como fluido de saturação no colapso de um solo arenoso**. 2003. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade De Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2003

TOZE, S. Reuse of effluent water: benefits and risks. **Agricultural Water Management**, v.80, n.1-3, p.147-159. 2006

VILELLA JUNIOR, L. V. E.; ARAÚJO, J. A. C.; FACTOR, T.L. Comportamento do meloeiro em cultivo sem solo com a utilização de biofertilizante. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.2, n.2, p.153-157, 2003