

## DETERMINAÇÃO DE ÓXIDOS E TRAÇOS EM SOLOS DA CAATINGA SUBMETIDOS À IRRIGAÇÃO COM EFLUENTES DOMÉSTICOS TRATADOS

Vanessa dos Santos Gomes <sup>(1)</sup>; Alysson Gomes de Lima <sup>(1)</sup>; George Rodrigues Lambais <sup>(1)</sup>;  
Érica Olandini Lambais <sup>(1)</sup>; Sayonara Andrade Eliziário <sup>(2)</sup>

(1 Instituto Nacional do Semiárido, Campina Grande; 2 Centro de Energias Alternativas e Renováveis,  
Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB, vanessa.gomes@insa.gov.br; alysson.lima@insa.gov.br)

**Resumo:** O reuso de efluentes domésticos tratados para fins agrícolas e florestais é uma alternativa sustentável para essa escassez, porém é necessário um monitoramento dessa área irrigada. Para essas análises ambientais, o uso da Espectrometria por Fluorescência de Raios X permite uma análise exploratória ampla para diferentes elementos químicos. O objetivo deste trabalho foi caracterizar os principais óxidos presentes em solos que foram submetidos à irrigação por água residuária tratada, observando se houve alteração na porcentagem de óxido após dois anos de aplicação. O estudo foi realizado na área experimental do Instituto Nacional do Semiárido, onde são conduzidas pesquisas com espécies florestais da Caatinga. As amostras de solo foram coletadas no início do estudo que foi no ano de 2014 (testemunha) e após dois anos de aplicação da água de reuso através de irrigação por gotejamento (2016). As amostras foram prensadas e analisadas posteriormente por fluorescência de raio X- S2 Ranger Bruker. Houve aumento nos teores de  $\text{SiO}_2$  representando a presença de constituintes de minerais como o Quartzo. Já em relação ao aumento dos teores de constituintes menores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{BaO}$  a alteração não representou uma porcentagem tão alta em dois anos de uso. Os resultados seriam mais bem comprovados com o estudo mineralógico, químico e físico do solo. O tipo de atividade humana conduzida na área embora seja uma alternativa que busca a melhoria para a estrutura física, química do solo da área em questão, requer um monitoramento para que seja comprovado até que ponto essas alterações são benéficas e também a situação do solo e quais propriedades do solo que recebe essa água residuária tratada.

**Palavras-chave:** Fluorescência de raio X, água residuária, análise semi-quantitativa, óxidos, semiárido.

### Introdução

A água é um recurso natural de grande relevância, principalmente para o desenvolvimento da agricultura, e mediante o aumento populacional e industrial, há de se pensar em modelos sustentáveis para minimizar a escassez deste recurso. Diante disso, o homem vem procurando adequar-se à nova realidade buscando tecnologias de menor custo, como por exemplo, a prática do uso de águas residuárias tratadas.

O reuso de efluentes domésticos tratados para fins agrícolas e florestais consiste em uma alternativa interessante para regiões semiáridas, favorecendo tanto a conservação da água disponível e a preservação do meio ambiente e possibilidade de aporte e ciclagem de nutrientes (Erel et al, 2019), reduzindo a necessidade de fertilizantes comerciais.

Todavia, é necessário um amplo conhecimento dos conceitos e propriedades dos solos, para não causar problemas indesejados, como acidificação do solo ou riscos de contaminação

em águas subterrâneas. Pois, os metais e íons metálicos presentes no solo são normalmente imobilizados por adsorção e precipitação (McLean e Bledsoe, 1992a) quando o ambiente natural é perturbado com a adição de matéria orgânica, por exemplo, ou fertilizantes químicos, pode ocorrer a alteração do pH da solução do solo, o que pode ocasionar a solubilização e mobilização de metais que estão associados às fases sólidas dos solos (McBride, 1989).

Diante disso, a química do solo demonstra a importância do pH e apresenta como uma “variável mestre” (McBride, 1994) por exercer uma forte influência na carga superficial dos componentes do solo como minerais argilosos, óxidos de ferro (Fe), manganês (Mn), hidróxidos, carbonatos (McLean e Bledsoe, 1992b; Shuman e Luxmoore, 1991). O pH controla os sítios de troca o que, dependendo do ambiente, pode tornar alguns elementos relativamente móveis (Madrid e Diaz Barrientos, 1992), essas reações de oxi-redox que ocorrem no solo contribuem também para a redistribuição de cátions metálicos (Chuan et al., 1996). Um exemplo é que em condições ambientais redox, os óxidos de Fe podem ser reduzidos a formas mais solúveis e se associar a alguns metais que estão na solução do solo (Atta et al., 1996).

Dentro desse contexto, outra variável importante é a matéria orgânica que pode trazer metais associados a eles na solução do solo (Aharonov-Nadborny, 2018) pois é uma influência importante para a matéria orgânica do solo (MOS), contribuindo com a liberação de cátions para a solução do solo e complexos organo-metálicos solúveis em água, pois dependendo do ambiente, os elementos podem se tornar relativamente móveis (Maqueda et al., 2015).

Ao identificar os óxidos é possível caracterizar os que estão presentes no solo e poderiam ser solubilizados com o constante uso da água residuária tratada (ART), e dependendo dos elementos traço contidos na ART. A identificação desses óxidos é possível pela espectrometria por fluorescência de raios x que é uma técnica que permite uma análise exploratória ampla para diferentes elementos químicos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, para a avaliação quali-quantitativa de espécies químicas em vários tipos de amostras.

Diante do exposto, objetivo desse trabalho foi avaliar se houve alteração química em relação aos teores de óxidos e óxidos traço em solo submetido a irrigação com água residuária tratada após 17 meses de uso.

## **Metodologia**

O experimento foi desenvolvido no Instituto Nacional do Semiárido (INSA), no município de Campina Grande, PB. A região apresenta clima semiárido quente e seco (BSh), com estação chuvosa de março a julho, com precipitação total no período experimental de 774 mm, que corresponde a média histórica ao longo do período experimental. O experimento foi realizado no período de 10/2012 a 05/2014. Na área cultivaram-se plantas de duas espécies arbórea nativas da Caatinga, com irrigação localizada por gotejamento (figura 1) utilizando água residuária, com vazão de  $14\text{L dia}^{-1}$  correspondente ao volume máximo do tratamento no experimento. A água residuária do sistema de irrigação é proveniente dos banheiros e cozinhas do prédio sede do INSA, e recebeu tratamento primário na estação de tratamento de efluentes do Instituto (Figura 2).



**Figura 1.** Área experimental com cultivo de duas espécies arbórea nativas da Caatinga sob irrigação localizada por gotejamento com água residuária tratada.



**Figura 2.** Área do sistema de tratamento primário de efluentes com destaque, ao centro, para a estação de tratamento de efluentes do INSA.

A água residuária utilizada na irrigação foi caracterizada em relação aos parâmetros físico-químicos e de qualidade para reuso, segundo as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). Na tabela 1, apresentam-se os resultados médios dos parâmetros analisados na água residuária durante período do experimento.

**Tabela 1.** Resultados médios de parâmetros físico-química das análises da água residuária obtidos no período do experimento.

pH	CE	N	P	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	COT	SDT	DQO	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	
-	dS m <sup>-1</sup>	----- mg L <sup>-1</sup> -----							-							
8,3	13,5	26,3	14	9,4	51,9	3,7	681	33	22,3	4,5	22,3	27,6	24,5	10,7	270,0	

As coletas de solo foram realizadas em dois períodos: (1) antes da aplicação da água residuária (05/10/2012), que corresponde ao tempo zero de caracterização do solo; (2) após 17 meses de experimento com aplicação da água residuária (03/05/2014), coletadas antes do período chuvoso. Para a caracterização do solo, no tempo zero, foram coletadas 40 amostras antes da aplicação da água residuária; após 17 meses do experimento, coletaram-se mais 40

amostras de solo. Utilizou-se para a coleta um trado de modelo helicoidal e com coletor do tipo caneco, em duas profundidades (0-15 e 15-30 cm).

Após as coletas as amostras foram secas, destorroadas e passadas em peneira de 2,00 mm (TFSA). Para as análises de quantificação de óxidos totais e elementos traço do solo à TFSA, as amostras foram trituradas e passadas em peneiras de 100 MESH. Em seguida, usando uma proporção de 2,5g de Ácido Bórico adicionados para cada 2,5g de solo (figura 3A), todas as amostras foram prensadas no equipamento modelo FLUXANA® da marca VANEON Pressing Technology, a uma força de 35 KN durante 30 segundos, formando amostras de pastilhas compactas (Figura3B).



**Figura 3A.** Amostras de solo trituradas e passadas em peneiras de 100 MESH, antes da prensagem, numa proporção (1:1) de 2,5g de Ácido Bórico para cada 2,5g de solo; **Figura 3B.** Equipamento modelo FLUXANA® da marca VANEON Pressing Technology, do Laboratório de Mineralogia do INSA.

Posteriormente essas amostras foram quantificadas no laboratório de mineralogia do INSA, no equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raio-x, modelo S2 Ranger da Bruker (Figura 4). As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o pacote estatístico SISVAR, tomando-se a época como medida repetida no tempo, enquanto que a profundidade como medida repetida espacialmente, utilizando o teste t ( $p \leq 0,05$ ) para verificar efeitos.



**Figura 4.** Analisador por Espectrometria de Fluorescência de Raio-x (FRX), modelo S2 Ranger da Bruker<sup>®</sup>, do Laboratório de Mineralogia do INSA.

## Resultados e Discussão

Os resultados foram analisados estatisticamente pelo teste T Student e representam a porcentagens dos óxidos presentes nas amostras antes e depois de 17 meses de aplicação de água residuária tratada.

**Tabela 1:** Teores de óxidos maiores do solo antes e depois da aplicação da água residuária.

Tratamento	SiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
				%				
Antes	63,93 <sup>ns</sup>	23,06 <sup>ns</sup>	5,79 <sup>ns</sup>	2,78a	1,99 <sup>ns</sup>	0,56b	0,24b	0,05b
Depois	67,5 <sup>ns</sup>	21,03 <sup>ns</sup>	4,79 <sup>ns</sup>	2,31b	2,02 <sup>ns</sup>	0,72a	0,36a	0,1a

Não houve diferença entre os teores óxidos de silício (63,93%) (tabela 1), demonstrando que as amostras analisadas são predominantemente constituídas por SiO, o que pode representar altos teores de quartzo. Mesmo com a aplicação constante da água residuária tratada não houve dissolução desse elemento, o que pode ser justificado também pelo fato de que a solubilização desse óxido é intermediária de quartzo a sílica amorfa, ou seja, em solos desenvolvidos em clima tropical, a solubilização do Si é pouco comum, a não ser que haja

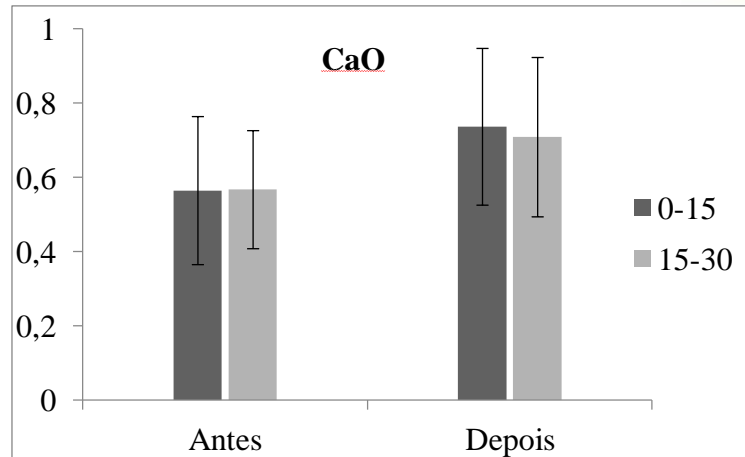
impedimento de drenagem ou o solo esteja localizado numa posição mais baixa do relevo (Mello e Perez, 2009).

Os teores de óxido de alumínio (22,04%) não apresentaram diferença significativa (tabela 1), porém o Al é um elemento de bastante relevância para agricultura, pois durante o processo de intemperismo o  $Al^{3+}$  pode ser liberado causando toxicidade às plantas, principalmente em condições em que o solo apresenta acidificação. Esse processo ocorre em solos mais intemperizados e com predomínios de argila de baixa atividade como caulinita e, ou, gibbsita (Mello e Perez, 2009).

Os teores de óxidos de hematita (5,29%) também não apresentaram diferença significativa entre a época de aplicação e as profundidades (Tabela 1). Foi observado em estudo realizado por Kavvadias et al. (2014) que com a aplicação de água residuária durante 8 anos, além do aumento no teor de MOS, polifenóis, N total e inorgânico, o Fe estava disponível para o solo em teores elevados devido a reação com os polifenóis da matéria orgânica do solo, que é bastante reativo com óxidos de Fe.

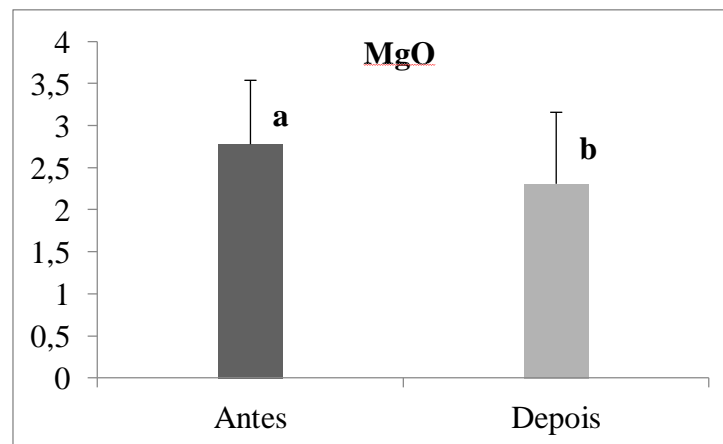
Para os óxidos de potássio (2,0%) não houve diferenças entre as épocas de aplicação e as profundidades (Tabela 1). Sendo o potássio um macronutriente primário essencial para funções fisiológicas das plantas, como a fotossíntese, o resultado obtido pode ser explicado pela necessidade de absorção da planta pelo potássio e atribuído a sua alta mobilidade no solo.

Quanto aos teores de óxido de cálcio houve diferença significativa na média geral antes (0,56%) e depois (0,72%) da aplicação da água residuária tratada, indicando incremento ao solo (Tabela 1). Os maiores teores destes óxidos foram encontrados na profundidade entre 15-30 cm, resultando num aumento de 0,56% (antes) para 0,70% (depois) após os 17 meses de experimento (Figura 5). Esse aumento do óxido de cálcio na maior profundidade do solo amostrado sugere a ocorrência de transporte do elemento das camadas mais superficiais do solo para as mais internas, podendo ser explicado pela alta solubilidade do elemento (Mello e Perez, 2009).



**Figura 5:** Comparação entre teores (%) de óxido de cálcio nas profundidades de 0-15 e 15-30 cm em amostras de solo coletadas antes e depois do uso água residuária tratada.

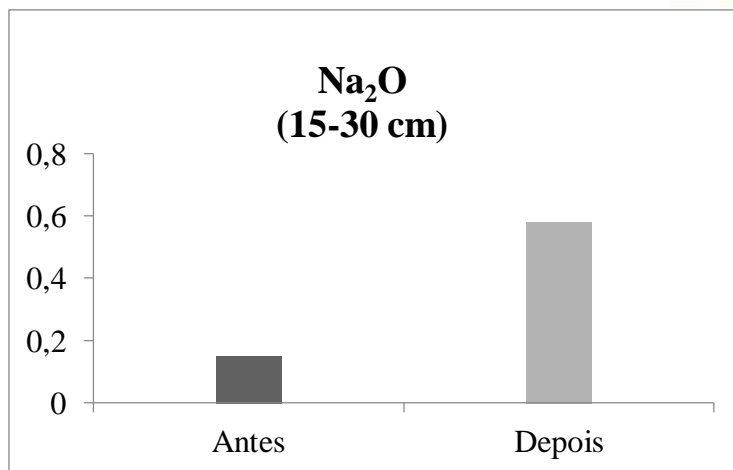
Para os teores de óxidos de magnésio houve uma diminuição deste elemento após a aplicação do reúso (Figura 6). Possivelmente, a diminuição do elemento no solo, esteja relacionada com o balanço gerado pela demanda de absorção da planta em relação ao magnésio.



**Figura 6.** Média geral dos teores (%) de óxido de magnésio em relação à época de aplicação da água residuária.

Foram observados teores de óxido de sódio antes (0,15%) e depois (0,58%) dos 17 meses de experimento, nos quais identificou-se um aumento do elemento nas profundidades de 15-30 cm, resultado, provavelmente, da movimentação a partir das camadas mais superficiais do solo, sob influência da lixiviação no perfil dos solo.





**Figura 6.** Média geral dos teores (%) de óxido de sódio em relação à época de aplicação da água residuária na profundidade entre 15-30 cm do solo avaliado.

Elementos traços em baixíssimas concentrações como o  $\text{SO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , foram identificados nas amostras analisadas, variando entre as concentrações de 0,001% a 0,01% do total de óxidos analisados.

## Conclusões

As alterações que ocorreram com os óxidos de cálcio, magnésio e sódio podem ser explicadas e comparadas, de maneira mais concisa, com estudos mineralógicos e de química do solo, possibilitando observar mais claramente os efeitos da água residuária na alteração desses óxidos. Nesse aspecto, é de grande relevância a permanência do monitoramento da qualidade da água usada como fonte de irrigação e do solo da área do experimento.

## Referências

AHARONOV-NADBORNY, R.; TSECHANSKY, L.; RAVIV, M.; GRABER, E.R. Mechanisms governing the leaching of soil metals as a result of disposal of olive mill wastewater on agricultural soils. *Science of Total Environment* (630), p.1115-1123,2018.

ATTA, S.K., MOHAMMED, S., VAN CLEEMPUT, O., ZAYED, A. Transformations of iron and manganese under controlled Eh, Eh-pH conditions and addition of organic matter. *Soil Technol.* 9, 223–237, 1996.

CHUAN,M., SHU, G., LIU, J. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water Air Soil Pollut.* 90, 543–556, 1996.

EREL, R.; EPEL, A.; YERMIYAHU, U.; BEN-GAL, A.; LEVY, G.; ZIPORI, I.; SCHAUAMANN, G.E.; MAYER, O.; DAG, A. Long-term irrigation with reclaimed wastewater: Implications on nutrient management, soil chemistry and olive (*Olea europaea* L.) performance. *Journal Agricultural Water Management.* 213 p.324-335, 2019.

KAVVADIAS, V., DOULA, M., THEOCHAROPOULOS, S.. Long-term effects on soil of the disposal of olive mill waste waters (OMW). *Environ. Forensic* 15, 37–51, 2014.

MADRID, L., DÍAZ-BARRIENTOS, E. Release of metals from homogeneous soil columns by wastewater from an agricultural industry. *Environ. Pollut.* 101, 43–48, 1998.

MAQUEDA, C., MORILLO, E., Lopez, R., UNDABEYTIA, T., CABRERA, F. Influence of organic amendments on Fe, Cu, Mn, and Zn availability and clay minerals of different soils. *Arch. Agron. Soil Sci.* 61, 599–613, 2015.

MELLO, J. W. V. & PEREZ, D. V.; Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. (Ed.) *Química e mineralogia do solo: Parte I – Conceitos básicos*. 1. ed. Minas Gerais: SBCS, 2009, 695 p.

MCBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 1994.

MCBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In: Stewart, B.A. (Ed.), *Advances in Soil Science*. 10. Springer, New York, pp. 1–56, 1989.

MCLEAN, J., BLEDSOE, B. Behaviour of metals in soils. *Ground Water Issue*, 1992.

SHUMAN, L., LUXMOORE, R.,. Chemical forms of micronutrients in soils. *Micronutrients Agriculture*, pp. 113–144, 1991.