

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

CURSO: AGRONOMIA

R 33  
ex. 1

RELATÓRIO



0.282.675-4

DE

ESTÁGIO

UFSC-BU

ALUNO: MILTON DA VEIGA

MATRÍCULA: 8118630=4

R 33  
ex. 1

Florianópolis, novembro de 1985.

138821

## Apresentação

A formação dos ingressos nos cursos superiores não pode se resumir aos assuntos abordados em sala-de-aula. Da não observância desse aspecto pode decorrer que o egresso se ja um profissional acrítico, pouco criativo, em suma um mero repassador de tecnologias, estas muitas vezes não adaptadas' ao meio onde seriam desenvolvidas.

Àquelas atividades devem ser adendadas outras que o meio universitário possibilita. Estas vão desde a convivên cia entre acadêmicos e destes com seus professores, o movi- mento estudantil, a discussão dos diversos problemas que di- zem respeito à Universidade e sociedade como um todo, assim como um maior aprofundamento em questões técnico-científicas.

Esse aprofundamento, que é grandemente possibilita do quando do desenvolvimento de atividades de pesquisa, é da maior importância por iniciar o acadêmico no sentido da for- mação de sua intelectualidade. A busca de soluções para os problemas que se apresentam quando da realização de tarefas dessa natureza desperta o espírito crítico e criativo no aca- dêmico, que muito contribuem para que o mesmo tenha maior competência profissional.

O presente relatório objetiva discorrer sobre as atividades por mim desempenhadas enquanto bolsista de pesqui sa junto ao Departamento de Fitotecnia - UFSC, mais especifi camente no projeto FIPEC/UFSC/HERING. Essas atividades foram desenvolvidas no período de novembro de 1983 a dezembro de 1985, na qualidade de bolsista da Pró-Reitoria de Pesquisa e Extensão - UFSC, Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e do próprio projeto. Os trabalhos foram executados no Centro de Ciências Agrárias, sob orientação do Professor Luiz Renato D'Agostini, perfazendo um total de 600 horas.

## Introdução

Na sociedade contemporânea toma cada vez mais vulto a preocupação com a não degradação do meio ambiente. Preocupação esta mais que justificável pois, a permanecerem os mesmos processos industriais e agrícolas presentes, a própria sobrevivência da humanidade poderia estar comprometida.

O estudo de formas de destinação dos resíduos provenientes do processo industrial carece de maior investigação, por duas razões principais: a) a não poluição do meio ambiente e b) a reciclagem dos nutrientes. Este último aspecto é da maior importância quando se pensa em termos de produção agrícola já que, na maioria, são oriundos de jazidas, as quais são exauríveis.

Diversos são os mecanismos que podem ser usados no intuito de diminuir a carga poluente de um resíduo, mas isso não implica que todos são passíveis de uso quando considerados os aspectos econômicos. No caso específico do estabelecimento de mecanismos de depuração de despejo têxtil duas são as opções comumente usadas: o tratamento físico-químico e a depuração pelo solo.

Os estudos desenvolvidos pela equipe envolvida no projeto durante minha participação centravam-se no estudo do solo como receptor de despejo. Do estudo da composição do despejo concluiu-se que a maior restrição à aplicação desse no solo estava relacionado ao alto conteúdo de sódio, devido ao uso de sal no processo industrial. Esse elemento quando adicionado ao solo promove a dispersão das partículas e destruição dos agregados, decorrendo na diminuição da taxa de infiltração.

Dividiu-se então, o despejo, em dois grupos de acordo com sua origem dentro da indústria: a) com maior concentração de sódio (secção tinturaria) destinado ao tratamen

to físico-químico e b) com menor concentração de sódio (secção alveamento), passível de ser aplicado no solo.

Da aplicação de despejo têxtil ao solo decorrem alterações físico-químicas no sistema. A desestruturação do solo com conseqüente diminuição na taxa de infiltração, é uma das mais sentidas, já que limita a quantidade de despejo a ser aplicada por unidade de área. Passou-se a desenvolver estudos objetivando a manutenção da taxa de infiltração em níveis satisfatórios. Resultados promissores foram obtidos quando da adição de combinações de Sulfato de Alumínio e Gesso Agrícola junto ao despejo. Esses produtos contribuem para a manutenção de taxas de infiltração satisfatórias na medida em que liberam cátions para a solução, aumentando sua concentração eletrolítica. O sódio é, então, preterido na adsorção junto às partículas do solo, sendo em grande parte lixiviado ao longo do perfil. Os cátions liberados ( $Al^{3+}$  e  $Ca^{2+}$ ) também promovem a agregação das partículas do solo, tendo efeito contrário ao sódio.

Em estando solucionado em parte o problema da manutenção de taxas de infiltração satisfatória e concomitante a isso, passou-se a estudar as alterações químicas no sistema. Concluiu-se que o solo é eficiente na depuração do despejo têxtil, pela redução dos parâmetros poluentes do mesmo. No entanto, altas concentrações de Fe e Mn foram detectados no percolado, mesmo o despejo apresentando baixo conteúdo desses elementos. Estudos posteriores detectaram ser a forma de aplicação do despejo (em valas) a responsável por essa ocorrência, por promover a criação de um ambiente anaeróbio com conseqüente redução química e solubilização de compostos oxidados de ferro e manganês pela ação dos microrganismos anaeróbios na decomposição da matéria orgânica.

As atividades desenvolvidas diziam respeito à condução de ensaios visando indagar sobre as ocorrências supra citadas, bem como outros trabalhos relacionados ao projeto. Dentre os ensaios conduzidos destacam-se: (fotocópias das

discussões em anexo)

- 1 - Despejo têxtil no solo: Características físico-químicas do percolado em condições de fluxo máximo em coluna de solo.
- 2 - Solubilização de compostos de Fe e Mn em anaerobiose prolongada.
- 3 - Ocorrência de Fe e Mn no percolado em diferentes taxas de aplicação de despejo têxtil ao solo.
- 4 - Despejo têxtil no solo: redução da permeabilidade do solo por efeitos físico-químicos e ou mecânicos.

Anexo 1

Despejo têxtil no solo: Características físico-  
químicas do percolado em condições de fluxo máximo em coluna  
de solo.



## DESPEJO TÊXTIL NO SOLO: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO PERCOLADO EM CONDIÇÕES DE FLUXO MÁXIMO EM COLUNA DE SOLO.

VEIGA, Milton da.<sup>1</sup>; D'AGOSTINI, L.R.<sup>2</sup>.

### INTRODUÇÃO:

Algumas alternativas para manutenção de adequada taxa de fluxo de despejo industrial têxtil no solo foram testadas, fornecendo resultados satisfatórios. Então, estudos objetivando observar mais atentamente alterações físico-químicas do efluente percolado passaram a receber mais atenção.

O despejo quando aplicado ao solo pode elevar o pH do meio (vide relatórios anteriores) promovendo a hidrólise de alguns elementos (Cavallaro, N. & McBride, M.B., 1980; Harter, R.D., 1983) e liberando sítios de troca, que se tornariam disponíveis para outros metais, com intensidade de retenção dependente de pH (Cavallaro, N. & McBride, M.B., 1980). A matéria orgânica, por ter sua CTC elevada com o pH do solo, pode ser particularmente importante na retenção de alguns metais como Zn e Cu (Cavallaro, N. & McBride, M.B., 1980; Harter, R.D., 1983; Inskeep, W.P. & Baham, J., 1983; McBride, M.B. & Blasiak, J.J., 1979).

Conforme consta em relatórios anteriores, concentrações muito altas de Fe e Mn foram detectadas no percolado, a campo. Compostos ferrosos e manganosos mais solúveis resultantes da ação de microrganismos em reduzidos níveis de pressão de O<sub>2</sub> deve ter sido a principal causa destas elevadas concentrações de Fe e Mn no percolado (Patrick, W. H. Jr. & Henderson, R., 1981).

O objetivo do presente trabalho é avaliar concentrações de metais, pH e turbidez no despejo e percolado a diversas profundidades de coluna de solo.

(1) Acadêmico de Agronomia da UFSC, Bolsista CNPQ - Convênio FIPEC/UFSC/HERING.

(2) Professor Adjunto do Departamento de Fitotecnia da UFSC.



## MATERIAL E MÉTODOS:

O trabalho foi conduzido em laboratório, infiltrando e percolando despejo industrial têxtil em colunas de camada superficial de solo Haplohumult, com granulometria menor que 4,76 mm.

O solo estava acondicionado em tubos PVC com 75 mm de diâmetro, disposto a 45° em relação à horizontal, perfazendo 2,5m de coluna. O despejo foi fornecido mantendo-se uma lâmina de 0,5m de despejo sobre a superfície das colunas de solo. O segmento terminal da coluna estava imerso numa lâmina de 0,2 m do próprio percolado.

Utilizou-se o mesmo despejo industrial durante todo o período de condução do experimento, sendo que foram coletadas periodicamente amostras desse despejo e do percolado, em pontos a 0,1 m; 0,2 m; 0,3 m; 0,5 m; 1,0 m; 1,5 m; 2,0 m e 2,5 m da entrada do despejo na coluna de solo (fig 1). As coletas foram efetuadas para diferentes lâminas de despejo infiltrados.

Ao final do experimento foram coletadas amostras do solo nos mesmos pontos da coluna onde coletou-se o percolado. Estas amostras foram secadas em estufa por 24 horas a 105°C e posteriormente moídas para determinação dos elementos.

Dos parâmetros do despejo e percolado, a acidez foi determinada com o uso do pHmetro; a turbidez pelo Turbidímetro; Fe, Mn, Cu, Ca e Mg, depois de digestão com ácido nítrico, por espectrofotometria de absorção atômica e, K e Na por espectrofotometria de chama.

Dos parâmetros do solo, a acidez foi determinada com pHmetro na diluição 1g de solo para 10 ml de água bidestilada. Fe trocável, extraído por citrato bicarbonato de sódio, e Mn e Cu trocável, extraído por KCl 1,0N, determinados por espectrofotometria de absorção atômica; Ca e Mg trocável, extraídos por KCl, por titulação; K e Na trocável, extraídos pelo método Carolina do Norte ( $H_2SO_4$  e HCl), por espectrofotometria de chama.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A lâmina de despejo infiltrada foi diferente nos dois tubos. Isso não era objetivo do trabalho mas pode ser explicado pela desuniformidade no acondicionamento, já que se tratavam de colunas muito compridas.

O solo foi eficiente em termos de clarificação, como pode ser visto pela redução na turbidez do percolado (fig. 3). Em pontos de coleta nos segmentos terminais da coluna, verificou-se um acréscimo nos valores da turbidez, o que poderia estar associado às maiores concentrações de Fe aí presentes, conferindo coloração amarelada ao percolado, bem como à presença de argila dispersa.

### pH

O pH do percolado foi inferior ao do despejo utilizado (fig. 2), exceto nos segmentos iniciais da coluna (para maiores lâminas de despejo foi infiltrada). A diminuição do pH foi observada em todas as coletas, mas mais acentuadamente na primeira.

As mudanças no pH podem ser atribuídas, principalmente, ao poder tampão do solo e às condições do meio no interior das colunas. O poder tampão do solo é maior do que o do despejo, (por este último apresentar quase exclusivamente a acidez ativa). Disso resultou a acidificação gradual do despejo ao longo da coluna,

Da ação de microrganismos anaeróbios em ambiente de baixa pressão de  $O_2$  decorre a elevação do pH. Isso ocorre porque os microrganismos usam óxidos de Fe e Mn como receptores de elétrons, reduzindo-se a  $Fe^{++}$  e  $Mn^{++}$  que passam para a solução do solo, havendo liberação de oxidrilas. Este fato pode explicar parte da elevação do pH da primeira para a segunda coleta; sendo que a primeira foi efetuada logo após a instalação do experimento, não permitindo maior expressão da ação dos microrganismos, ou as condições de redução poderiam não estarem estabelecidas.

O pH do solo apresentou a mesma variação, não sendo, no entanto, superior a 7,0. Valores menores de pH foram obtidos porque foi restabelecida a condição oxidada pela secagem do solo. O despejo, pelo seu elevado pH, mesmo com poder tampão baixo, promoveu a

alteração do pH inicial do solo, elevando-o. Não houve, no entanto, diferença significativa entre os dois tubos, onde diferentes lâminas foram infiltradas. Outro fator que pode ter contribuído para a ocorrência de um pH mais elevado no segmento inicial da coluna, qual seria a retenção de sais contidos no despejo pelo complexo de troca de solo, como pode ser observado nas figuras 6 e 7 para potássio o sódio.

#### FERRO E MANGANÊS:

Da ação do despejo têxtil em si e principalmente da forma de sua aplicação, resultou considerável aumento na concentração de Fe e Mn no percolado desde os segmentos iniciais da coluna (fig. 4 e 5). Apreciáveis quantidades de compostos desses elementos passaram da forma oxidada mais insolúvel para a forma reduzida, solúvel, sendo transferidos do solo para a solução e, então, lixiviados. A concentração aumentou de uma forma quase linear pelo efeito acumulativo da solubilização ocorrida em cada segmento da coluna. O fato das concentrações de Fe e Mn terem diminuído ou estabilizado nos segmentos finais da coluna, na primeira determinação, pode ser atribuído ao ambiente ainda não ter atingido uma depleção de  $O_2$  suficiente para causar a mesma solubilização ocorrida nos segmentos iniciais da coluna.

Outro fator que pode ter contribuído para o aumento da concentração de Fe e Mn no percolado é a competição por sítios de troca e deslocamento de Fe e Mn por cátions contidos no despejo. (4,)

Dois fatores são mais consistentes em explicar a diminuição da concentração de Fe e Mn no percolado quando mais despejo foi infiltrado. O primeiro diz respeito ao esgotamento das reservas dos óxidos desses elementos do solo, passíveis de redução e conseqüente solubilização. O segundo está associado à elevação do pH do meio. Patrick e Henderson (1981) determinaram que pouco ferro e manganês seriam solubilizados em níveis de pH superiores a 7,0, o que ocorria em quase toda a extensão da coluna a partir da segunda coleta. Em pH superior a 7,0 há menos ferro e manganês na forma trocável e na solução por causa da concentração de oxidrilas, que podem precipitar Fe e Mn.

Para os dados das análises do solo, pode-se observar que em qualquer dos segmentos da coluna houve mais manganês que no solo original (os resultados para ferro necessitam ser conferidos). Isso pode ser explicado pela impossibilidade da ocorrência da reoxidação por ação dos microrganismos aeróbios pelo solo ter sido esterilizado quando da secagem em estufa. Assim, parte do manganês solubilizado foi lixiviado e parte permaneceu no complexo de troca, sendo por consequência detectado pelo método.

Ao final da coluna, mais Mn foi detectado na forma trocável. Isso pode ser explicado pela acumulação desse elemento lixiviado dos segmentos iniciais da coluna e também porque o pH era gradativamente mais baixo, ocorrendo maior concentração deste elemento na forma trocável.

#### POTÁSSIO, SÓDIO E COBRE

Foi observada uma redução na concentração de K, Na e Cu no percolado em relação ao despejo (fig. 6, 7 e 8), sugerindo uma adsorção desses ao complexo de troca do solo. Isso pode ter ocorrido principalmente sobre uma grande quantidade de sítios de troca inicialmente fortemente ocupados por alumínio e outros elementos, liberados quando da precipitação destes na forma de hidróxidos pela elevação do pH.

A adsorção de Cu pode ter ocorrido particularmente sobre os sítios de troca dependentes de pH em matéria orgânica. Isso porque o cobre tem grande afinidade por esses sítios de troca e estes estavam sendo liberados pela elevação do pH. Outra forma de retenção do cobre no solo seria através da formação de complexos metal-orgânicos com imobilização do cobre. Quando o pH atingiu níveis mais elevados, precipitação de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) também concorreu para isso, o que iniciaria em níveis de pH acima de 6,0 (Cavallaro e McBride, 1980). A redução na concentração de Cu no despejo "in natura" no período entre as coletas confirma essa assertiva, observando-se que isso ocorre lentamente.

Já, a redução de K e Na no percolado seria devido à retenção desses cátions no complexo de troca do solo, o que pode ser confirmado pelas concentrações desses elementos do solo. Para as três coletas do percolado, o potássio continuou sendo retido quase

na totalidade nos segmentos iniciais da coluna. Isso ocorre porque ainda não houve uma saturação do complexo de trocas para o K em níveis que representem equilíbrio iônico com as características do infiltrante. A partir da segunda coleta, praticamente nada do sódio era retido no complexo de troca, sendo que o percolado apresentava uma concentração desse elemento não muito inferior à do despejo. Isso pode ser explicado pelo fato do sódio apresentar baixa competitividade pelos sítios de troca se comparado aos demais íons contidos no despejo e percolado.

### CÁLCIO E MAGNÉSIO

De um modo geral, poderia ser dito que o Ca e o Mg foram lixiviados, em função das maiores concentrações encontradas no percolado nos segmentos terminais da coluna. Esta ocorrência pode ser devida à competição pelos sítios de troca e conseqüente deslocamento de Ca e Mg do solo para a solução, sendo então lixiviados. Mesmo sendo um cátion monovalente, e por conseqüência possuir menor afinidade pelos sítios de troca do que o Ca, o potássio <sup>pot</sup> poderia ter sido o responsável pelo deslocamento deste íon, por efeito de concentração. Com relação ao magnésio, o potássio poderia ter agido diferentemente. Estudos de nutrição de plantas concluíram que quando maiores doses de potássio foram aplicadas, menos magnésio era absorvido pelas plantas, sugerindo a formação de compostos de magnésio insolúveis. Isso poderia justificar a redução na concentração do Mg nos segmentos iniciais da coluna, onde grande parte do potássio contido no despejo havia sido adsorvido.

A diminuição na concentração de Mg no segmento inicial da coluna pode ser também devida à precipitação desse elemento na forma de carbonato, possível somente no ambiente com pH elevado (superior a 8,0).

BIBLIOGRAFIA

- CAVALLARO, N. & McBRIDE, M.B. Activities of  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in soil solutions as affected by pH. Soil Sci. Soc. Am. J., 44:729-732, 1980.
- ELRASHIDI, M.A. & O'CONNOR, G.A. Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 46:1153-1157, 1982.
- HARTER, R.D. Adsorption of copper and lead by ap and B2 horizons of several northeastern United States Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 43:679-682, 1979.
- HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel, Soil Sci. Soc. Am. J. 47:47-51, 1983.
- INSKEEP, W.P. & BAHAM, J. Competitive complexation of Cd (II) and Cu (II) by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite. Soil. Sci. Soc. Am. J. 47:1109-1115, 1983.
- KUO, S. & BAKER, A.S. Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 44:969-974, 1980.
- MCBRIDE, M.B. & BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 43:866-970, 1979.
- PATRICK, W.H. & HENDERSON, R.E. Reduction and reoxidation cycles of manganese and iron in flooded soil and in water solution. Soil Sci. Soc. Am. J., 45:855-859, 1981.
- USHGRWOOD, N.R. Interação de Potássio com outros íons. In: Potássio na Agricultura Brasileira. Piracicaba - SP, 227-249, 1982.

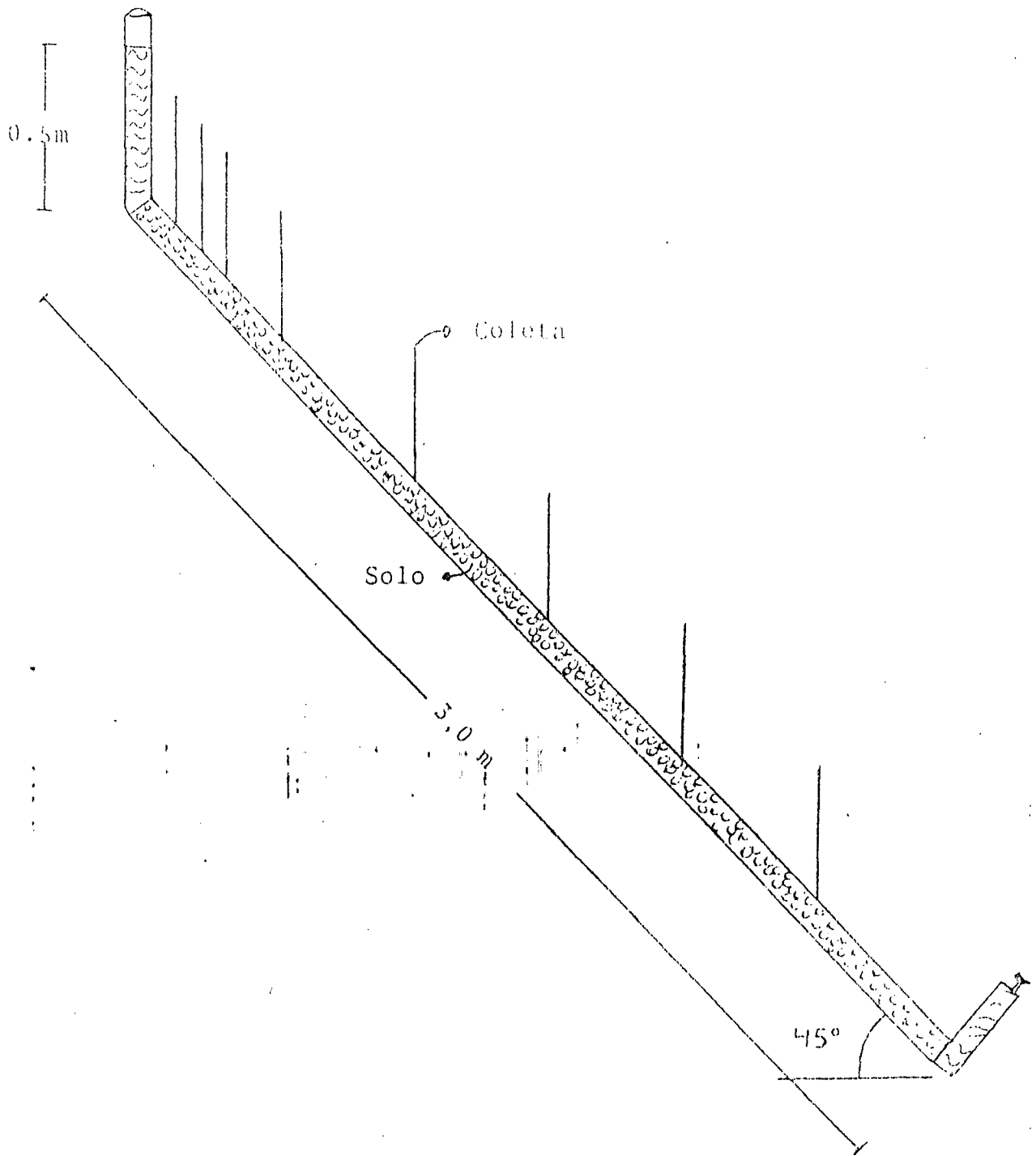


Fig. 1 - Croqui da Disposição da coluna de Solo

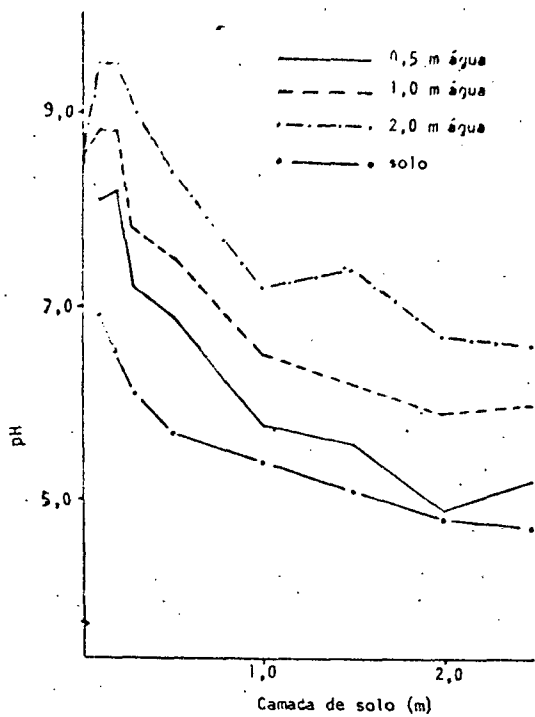


Fig. 2 - Tubo 1 - pH do efluente percolado e do solo.

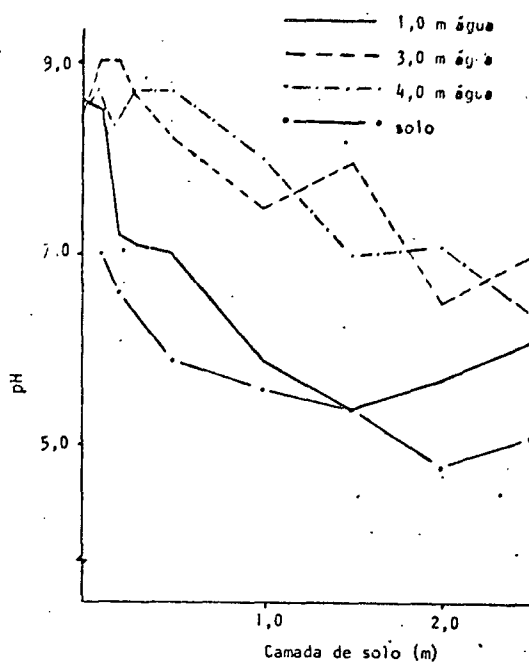


Fig. 2 - Tubo 2 - pH do efluente percolado e do solo.

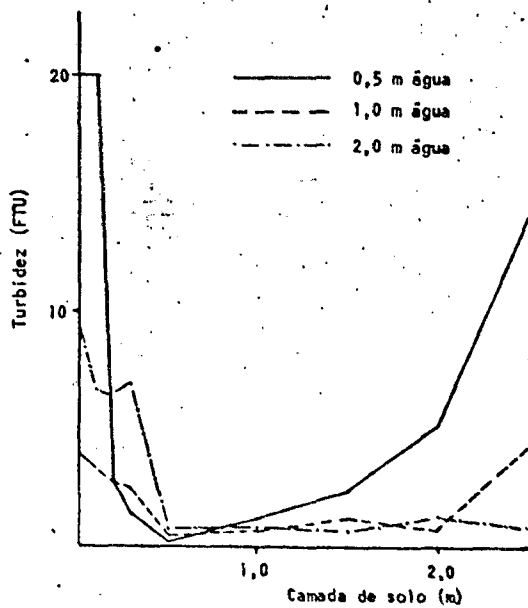


Fig. 3 - Tubo 1 - Turbidez do efluente percolado.

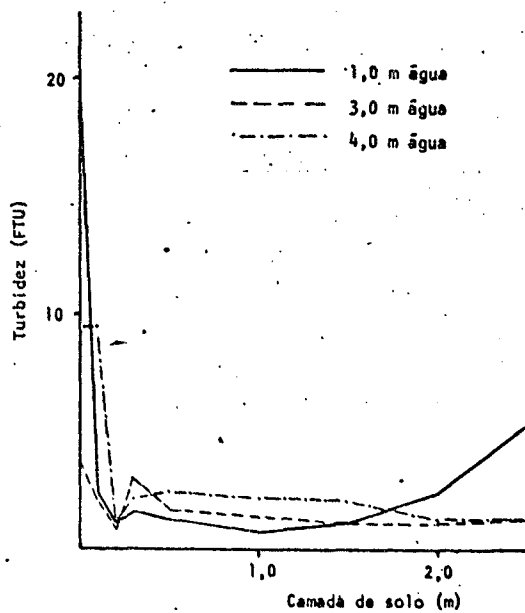


Fig. 3 - Tubo 2 - Turbidez do efluente percolado.

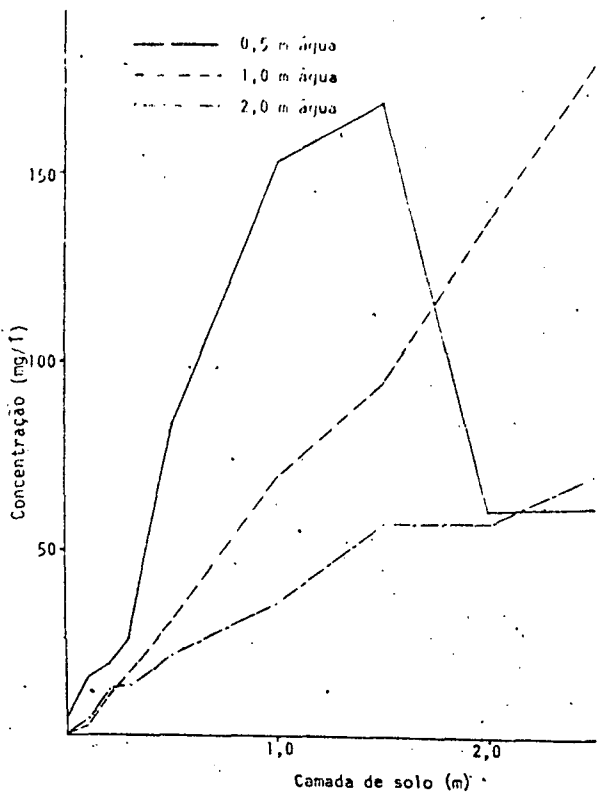


Fig 4 - Tubo 1 - Concentração de ferro no efluente percolado.

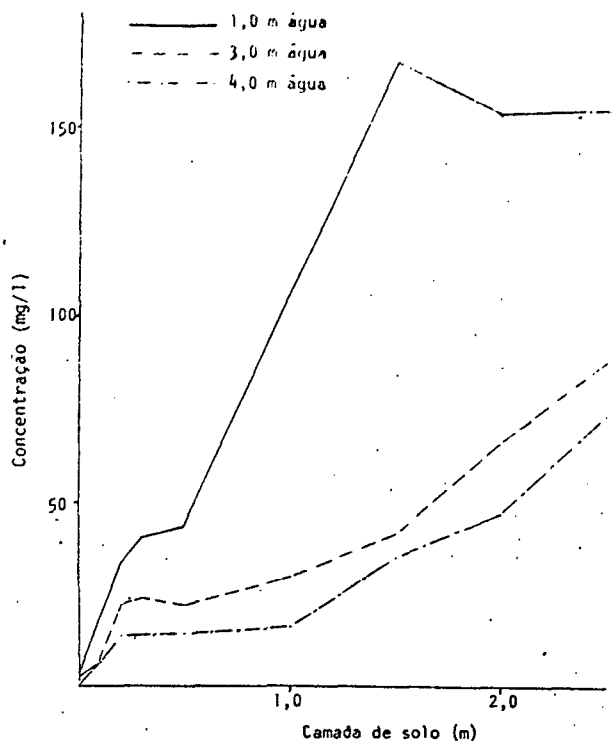


Fig. 4 - Tubo 2 - Concentração de ferro no efluente percolado.

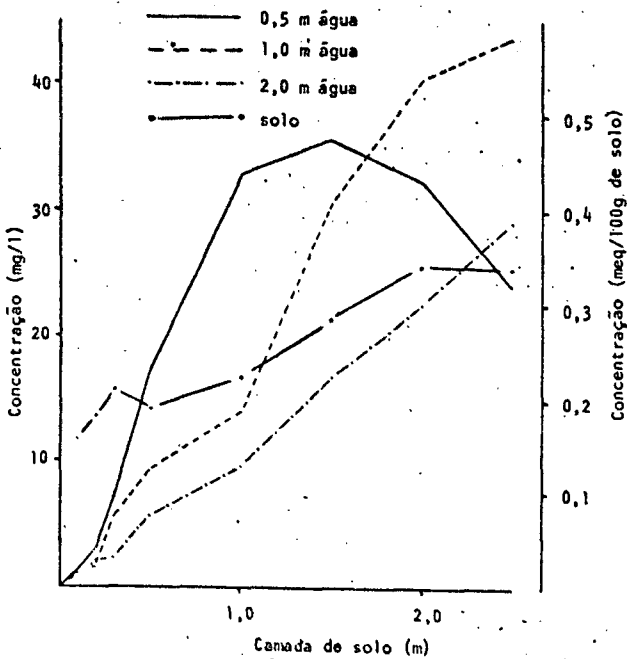


Fig. 5 - Tubo 1 - Concentração de manganês no efluente percolado e no solo.

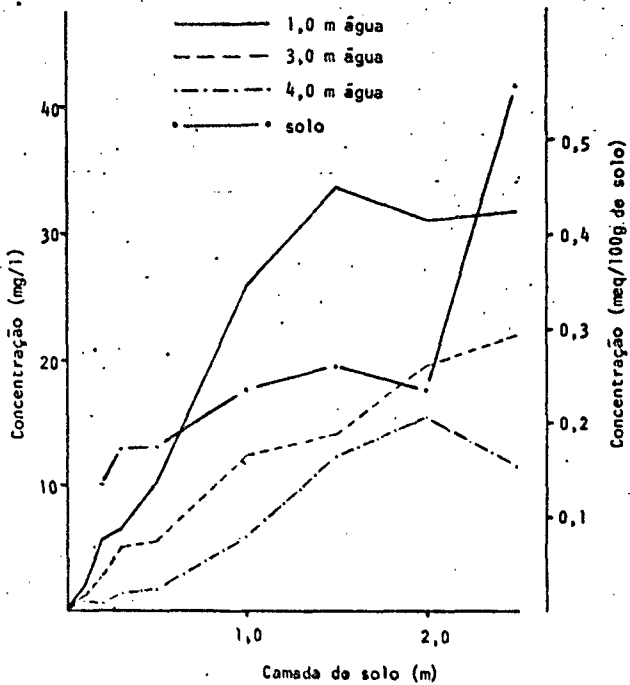


Fig. 5 - Tubo 2 - Concentração de manganês no efluente percolado e no solo.



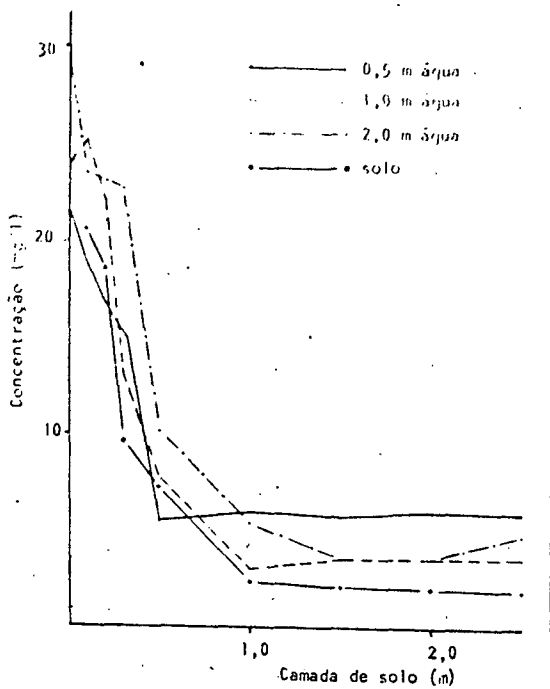


Fig. 6 - Tubo 1 - Concentração de potássio no efluente percolado e no solo.

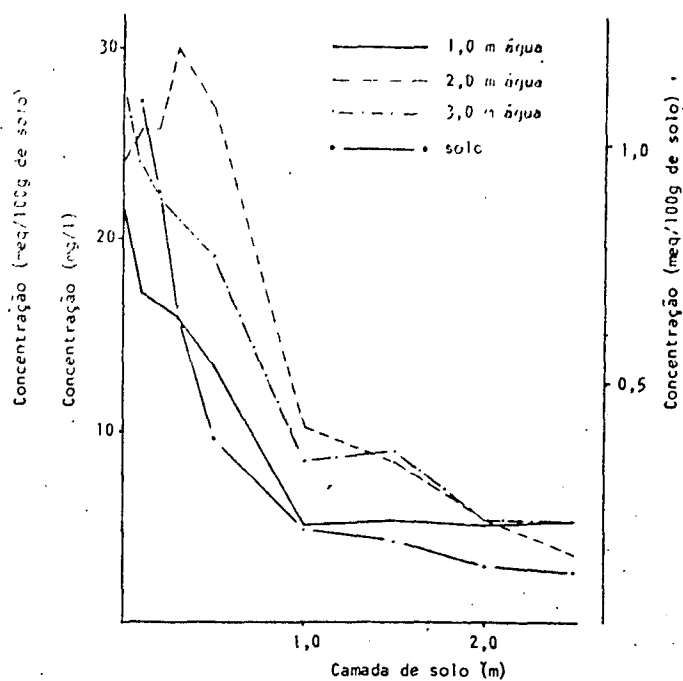


Fig. 6 - Tubo 2 - Concentração de potássio no efluente percolado e no solo.

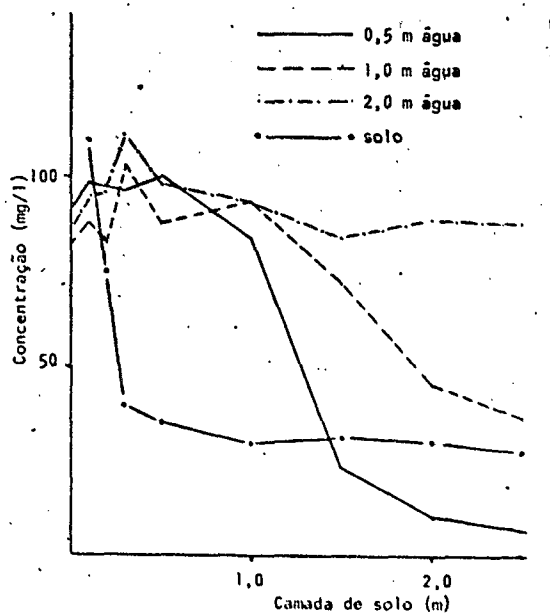


Fig. 7 - Tubo 1 - Concentração de sódio no efluente percolado e no solo.

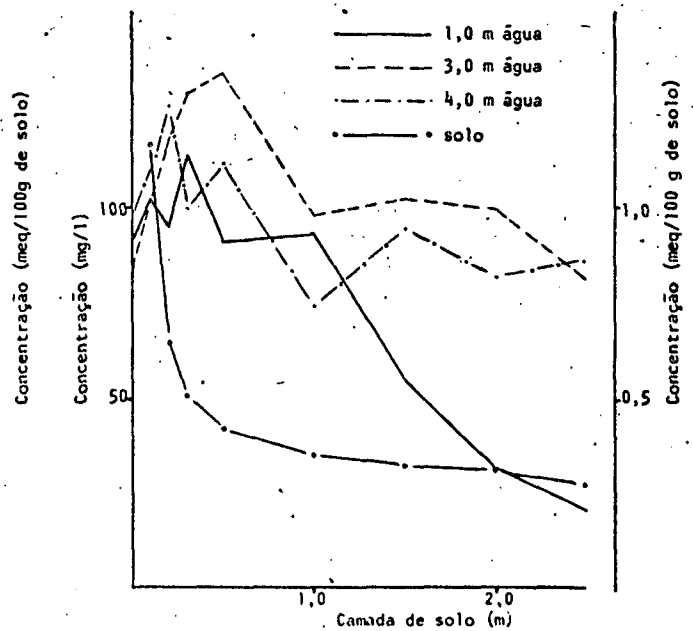


Fig. 7 - Tubo 2 - Concentração de sódio no efluente percolado e no solo.

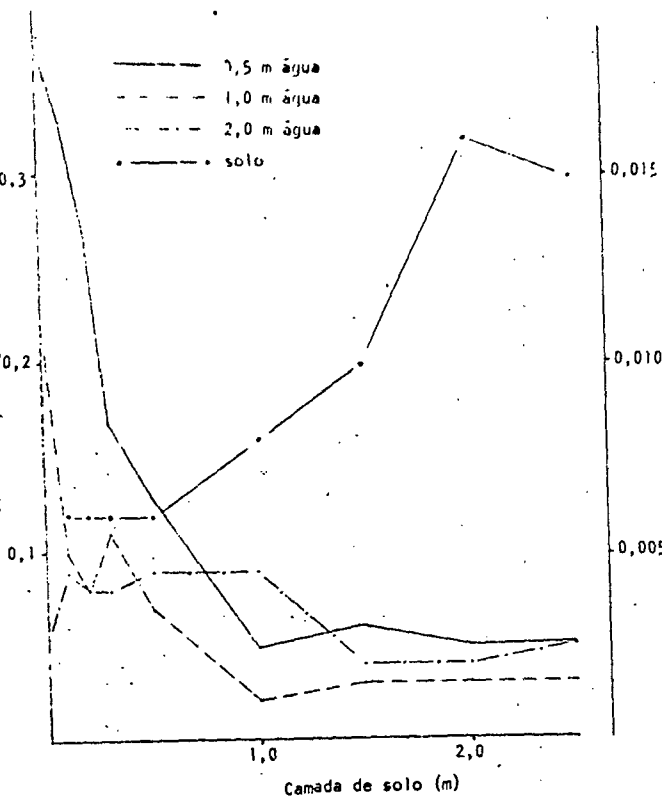


Fig 8. - Tubo 1 - Concentração de cobre no efluente percolado e no solo.

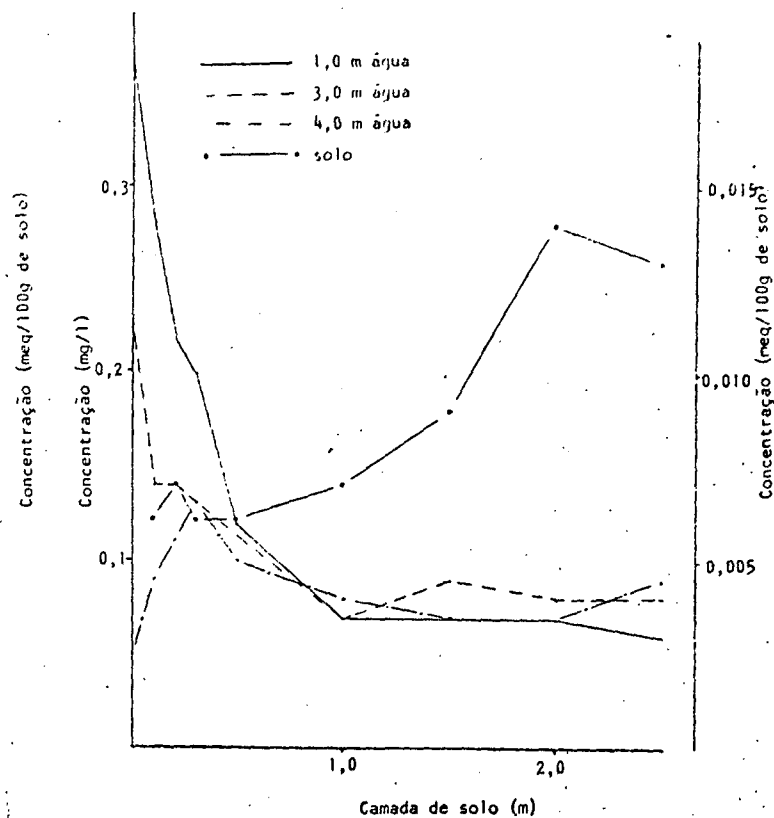


Fig. 8 - Tubo 2 - Concentração de cobre no efluente percolado e no solo.

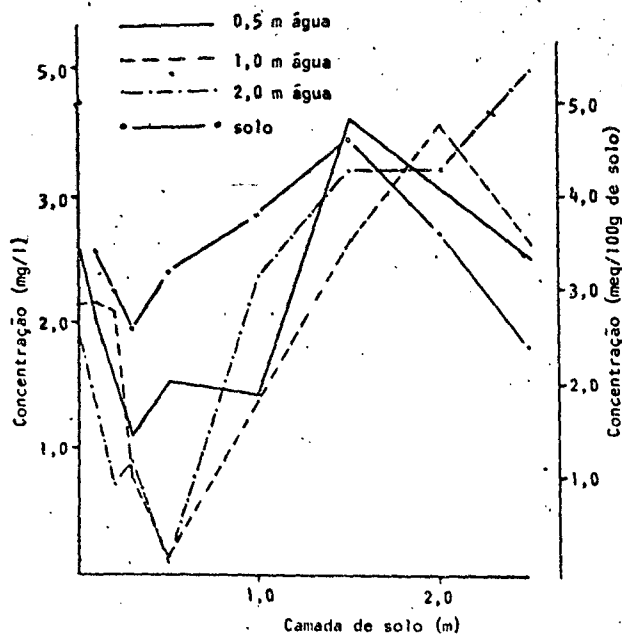


Fig. 9 - Tubo 1 - Concentração de magnésio no efluente percolado e no solo.

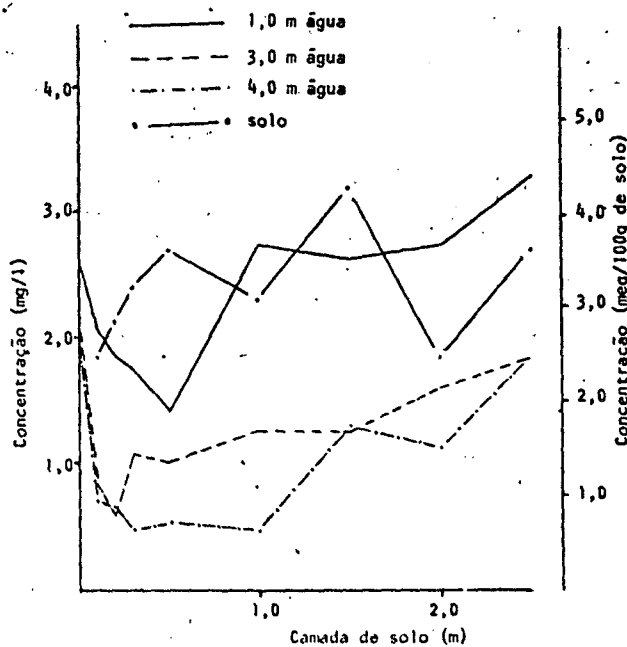


Fig. 9 - Tubo 2 - Concentração de magnésio no efluente percolado e no solo.

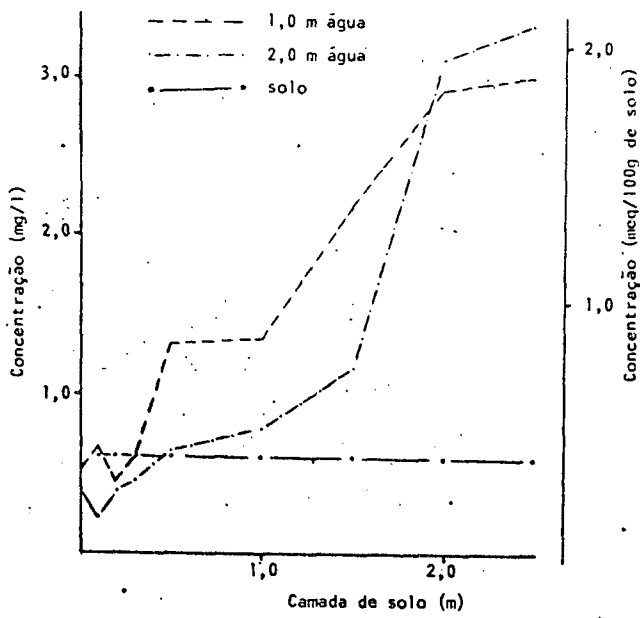


Fig. 10 - Tubo 1 - Concentração de cálcio no efluente percolado e no solo.

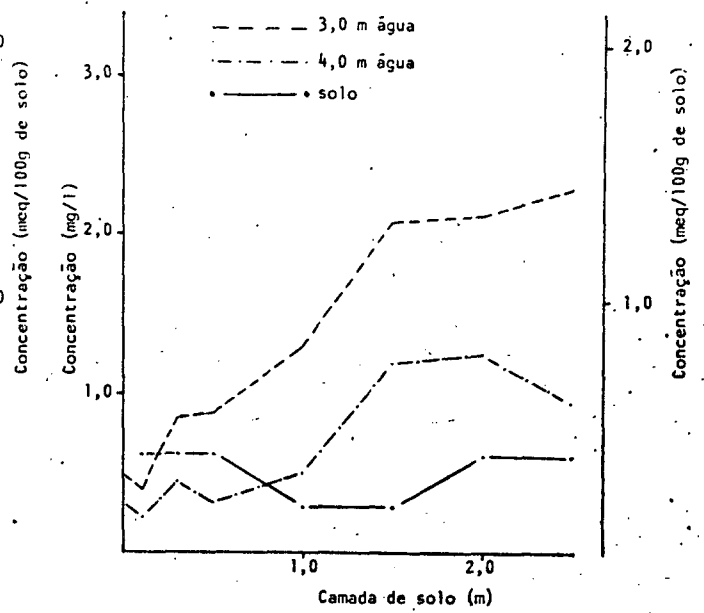


Fig. 10 - Tubo 2 - Concentração de cálcio no efluente percolado e no solo.



#### CONCLUSÃO:

O solo foi eficiente na depuração do despejo, como pode ser observado pelas modificações ocorridas na maioria das características deste. Entretanto, o aumento da concentração de Fe e Mn no percolado devido à redução e solubilização de compostos desses elementos, passou a se constituir num fator limitante à aplicação de despejo no solo por inundação.

Futuras investigações se fazem necessárias visando minimizar a solubilização e lixiviação de Fe e Mn do solo. Estes estudos poderiam ser feitos visando interferir no nível de pressão parcial de  $O_2$  no solo, no período de exposição do solo a essa condição intercalada com não aplicação (intermitência) e no pH inicial do solo.

Estã sendo conduzido um experimento onde estão sendo aplicadas diferentes intensidades de despejo ao solo para detectar taxas de aplicação onde ainda ocorra uma pressão de  $O_2$  suficiente para prevenir intensa redução de Fe e Mn.

Anexo 2

Solubilização de compostos de Fe e Mn em anaerobiose prolongada.

Solubilização de compostos de Fe e Mn em anaerobiose prolongada.

### Introdução

Em solo, quando é impedida a entrada de oxigênio molecular, há uma diminuição substancial na concentração desse elemento em função de ser consumido pelos microrganismos aeróbios na decomposição da matéria orgânica. A partir desse momento passam a atuar os microrganismos anaeróbios facultativos e obrigatórios na decomposição. Para sua respiração, ao invés do  $O_2$ , os microrganismos anaeróbios utilizam compostos oxidados existentes no solo e produtos da decomposição da matéria orgânica como receptores de elétrons (Ponnamperuma, 1972; Tedesco e Volkweis, 1985).

Ao receberem elétrons os compostos oxidados se reduzem quimicamente em uma sequência mais ou menos definida (I à IV), como mostra a tabela 1. Patrick e Henderson (1981) sugeriram diferentes susceptibilidades à redução em função da variação do pH, estando associado à curva de solubilidade.

---

Tabela 1 - Redução química dos compostos em condições de anaerobiose.

(I)	$2NO_3^- + 6H_2O + 10 \text{ elétrons}$	$N_2 + 12OH^-$
(II)	$MnO_2 + 2H_2O + 2 \text{ elétrons}$	$Mn^{2+} + 4OH^-$
(III)	$FeOOH + H_2O + 1 \text{ elétron}$	$Fe^{2+} + 3OH^-$
(IV)	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8 \text{ elétrons}$	$S^{2-} + 8OH^-$

---

Tedesco e Volkweis, 1985.

Os valores de pH de solos ácidos aumentam com a promoção do alagamento. O equilíbrio é atingido poucos dias após, em níveis que dependem basicamente do conteúdo de matéria orgânica. Entre outros fatores, quem determina a estabilidade é a pressão de  $CO_2$  presente no meio, não permitindo

uma maior elevação do pH (Ponnamperuma, 1972).

Este estudo tem por objetivo detectar as modificações na concentração de  $Fe^{++}$  e  $Mn^{++}$  na solução, ao longo do tempo, quando criadas condições de anaerobiose.

### Material e Métodos

O experimento foi conduzido em laboratório, utilizando-se solo Haplohumult com granulometria menor que 1,0mm. Foram utilizados tubos de centrífuga, sendo que em cada tubo foram colocadas 10 gramas de solo e 30 ml de água destilada deionizada. Os tubos foram vedados de forma a criar um ambiente de anaerobiose no seu interior. Após a instalação do experimento e posteriormente a cada vez que se efetuava uma amostragem, a solução era agitada por 5 minutos.

As amostras foram coletadas a intervalos pré-estabelecidos (Fig 1 e 2), sendo que cada coleta constituía-se de duas amostras que, por sua vez, eram compostas por 3 subamostras. Nestas amostras, após centrifugação a 2.500 rpm por 5 minutos, determinou-se o pH do sobrenadante e concentração de  $Fe^{++}$  e  $Mn^{++}$ , após digestão com ácido nítrico.

## Resultados e Discussão

### pH

O pH do sobrenadante aumentou significativamente nas primeiras horas subsequentes à criação do ambiente anaeróbico (Fig 1 e 2). Esse fenômeno está associado à ação dos microrganismos que, em condições de anaerobiose, utilizam alguns compostos oxidados existentes no solo como receptores de elétrons, reduzindo-os e liberando oxidrilas. Após 100 horas da instalação do experimento o pH estabilizou em torno de 6,3. Essa estabilização é determinada, principalmente, pela  $pCO_2$  criada no meio, proveniente da decomposição da matéria orgânica.

### Ferro

Observaram-se alterações significativas nas concentrações de ferro no sobrenadante, aumentando nas primeiras horas, diminuindo entre 10 e 50 horas e novamente aumentando a partir de 50 horas, estabilizando então (fig 1). Essas modificações podem estar associadas à variação na susceptibilidade à redução e consequente solubilização que apresenta o ferro em ambiente anaeróbico quando varia o pH.

Segundo Patrick e Henderson (1981), em pH em torno de 4,0, praticamente todo o ferro se encontra na forma reduzida ( $Fe^{++}$ ), solúvel, independente da condição de oxidação do meio. Contrariamente, em pH acima de 7,0, nessas mesmas condições, praticamente todo o ferro se encontra na forma insolúvel. Dentro desse intervalo a susceptibilidade à redução dos compostos férricos vai diminuindo na medida em que



o pH aumenta. Em decorrência, quanto maior o pH, mais fortemente redutor deve ser o meio para que ocorra redução do Fe.

Do exposto acima pode-se fazer inferências às modificações ocorridas no decorrer do tempo de incubação. Quando da instalação do experimento o solo, ainda oxidado, apresentou alta concentração de ferro em solução, em função do pH baixo. Nas primeiras horas subsequentes à criação da condição de redução (anaerobiose) houve uma perceptível redução e solubilização de Fe, como pode ser visto pelo aumento da concentração em solução. A diminuição significativa na concentração de ferro em solução entre 10 e 50 horas pode estar associada à elevação do pH para próximo de 6,0, o que implicaria na necessidade de um ambiente mais fortemente redutor para manter a mesma intensidade de solubilização de Fe. Essa condição provavelmente não havia sido atingida em função da exiguidade do tempo e da existência de ar entre a tampa e o líquido dentro do tubo, constituindo-se em reserva de oxigênio. Por isso, compostos ferrosos anteriormente solubilizados passaram para formas oxidadas, pouco solúveis, diminuindo a concentração de Fe na solução. Transcorrido mais tempo da criação da condição de redução no meio houve uma estabilização do pH em valores próximos de 6,3. Pela continuação da decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos intensificou-se a falta de  $O_2$  no meio, promovendo novamente a redução e solubilização de Fe, como pode ser observado pelo aumento da concentração de Fe na solução.

A concentração de Fe estabilizou-se a partir de 100 horas, possivelmente pelo esgotamento dos compostos férricos passíveis de redução ou mesmo pela formação de produtos de hidrólise e outros compostos de ferro menos solúveis, como  $FeS$ .

## Manganês

O manganês se comportou de uma forma diferente do ferro depois da promoção da anaerobiose no meio (fig 2). Por ocasião da instalação do experimento foram detectadas elevadas concentrações de Mn em solução, já que a solubilidade desse elemento é alta em pH baixo. Inicialmente houve uma diminuição da concentração desse elemento na solução. Essa modificação deve estar associada às alterações no pH do meio. Com o aumento do pH houve uma diminuição na solubilidade do Mn, implicando na diminuição da concentração de Mn na solução. Nenhuma solubilização aparente de Mn ocorreu nesse período, diferindo do Fe.

Quando passou a existir um ambiente mais fortemente redutor no interior dos tubos, o manganês passou a ser solubilizado gradativamente. Isso pode ser observado pelo aumento da concentração de Mn na solução. No entanto, uma estabilização não foi atingida até o término do experimento. A solubilização do manganês teve início num momento posterior à estabilização na concentração de Fe na solução.

## Conclusão

A criação de uma condição de anaerobiose em suspensão de solo inibe a ação dos microrganismos aeróbios, sendo esses substituídos pelos anaeróbios no processo de decomposição da matéria orgânica. Esses microrganismos usam compostos oxidados do solo como receptores de elétrons na oxidação da matéria orgânica, promovendo redução e solubilização de elementos como ferro e manganês e elevando o pH do meio quando inicialmente ácido.

Fe e Mn se comportam de uma forma diferenciada ao longo do período de anaerobiose, parecendo ser o ferro mais sensível à redução e conseqüente solubilização se comparado ao manganês.

## Bibliografia

- TEDESCO, M.J. & VOLKWEIS, S.J. A calagem e a cultura do arroz irrigado por alagamento no Rio Grande do Sul. UFRGS. Porto Alegre, 1985.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. The International Rice Research Institute. Filipinas, 1972.
- PATRICK, W.H. & HENDERSON, R.E. Reduction and reoxidation cycles of manganese and iron in flooded soil and water solution. Soil Sci. Soc. Am. J. , Vol. 45, 1981.

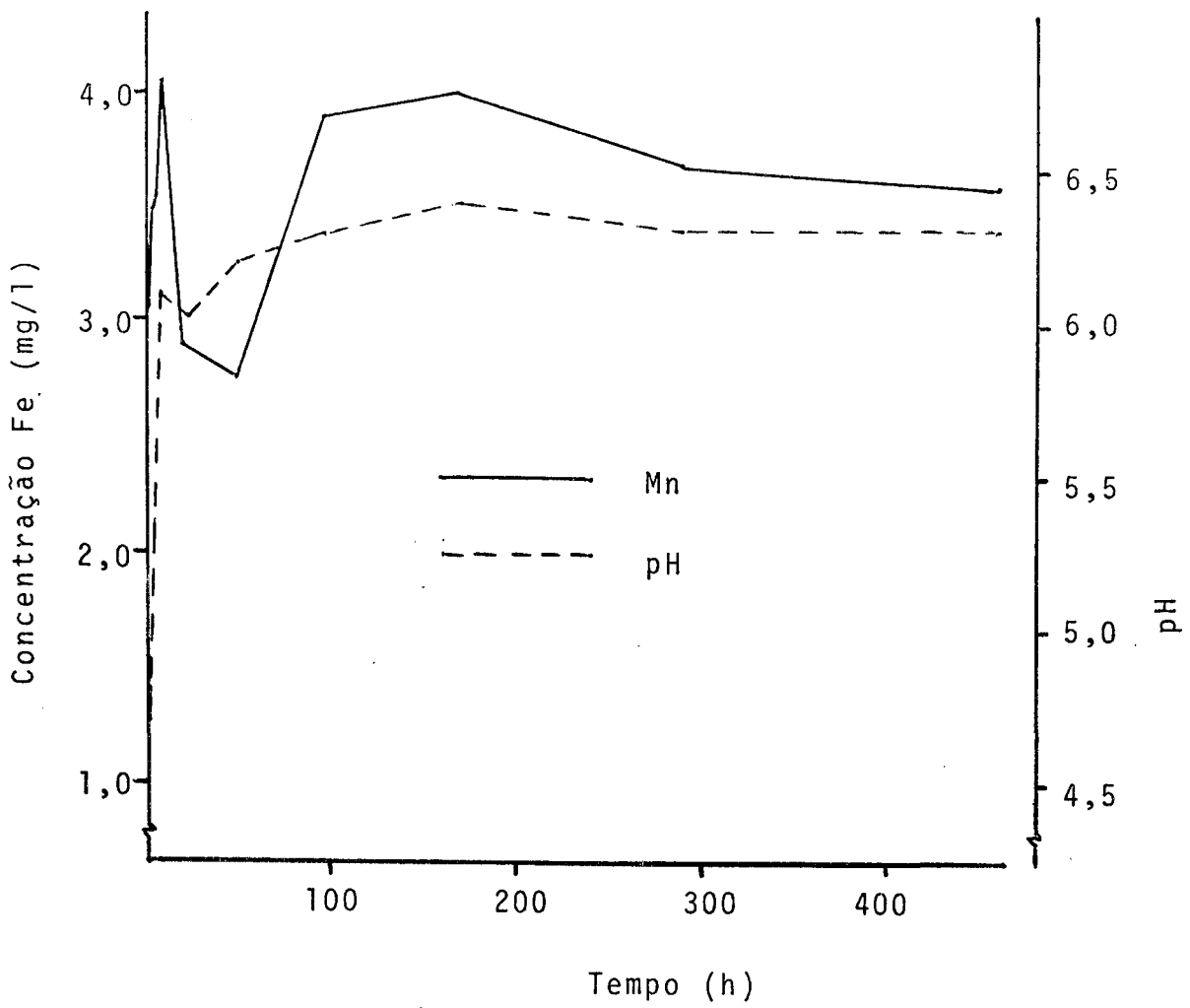


Fig. 1 - pH e concentração de Fe no líquido sobrenadante.

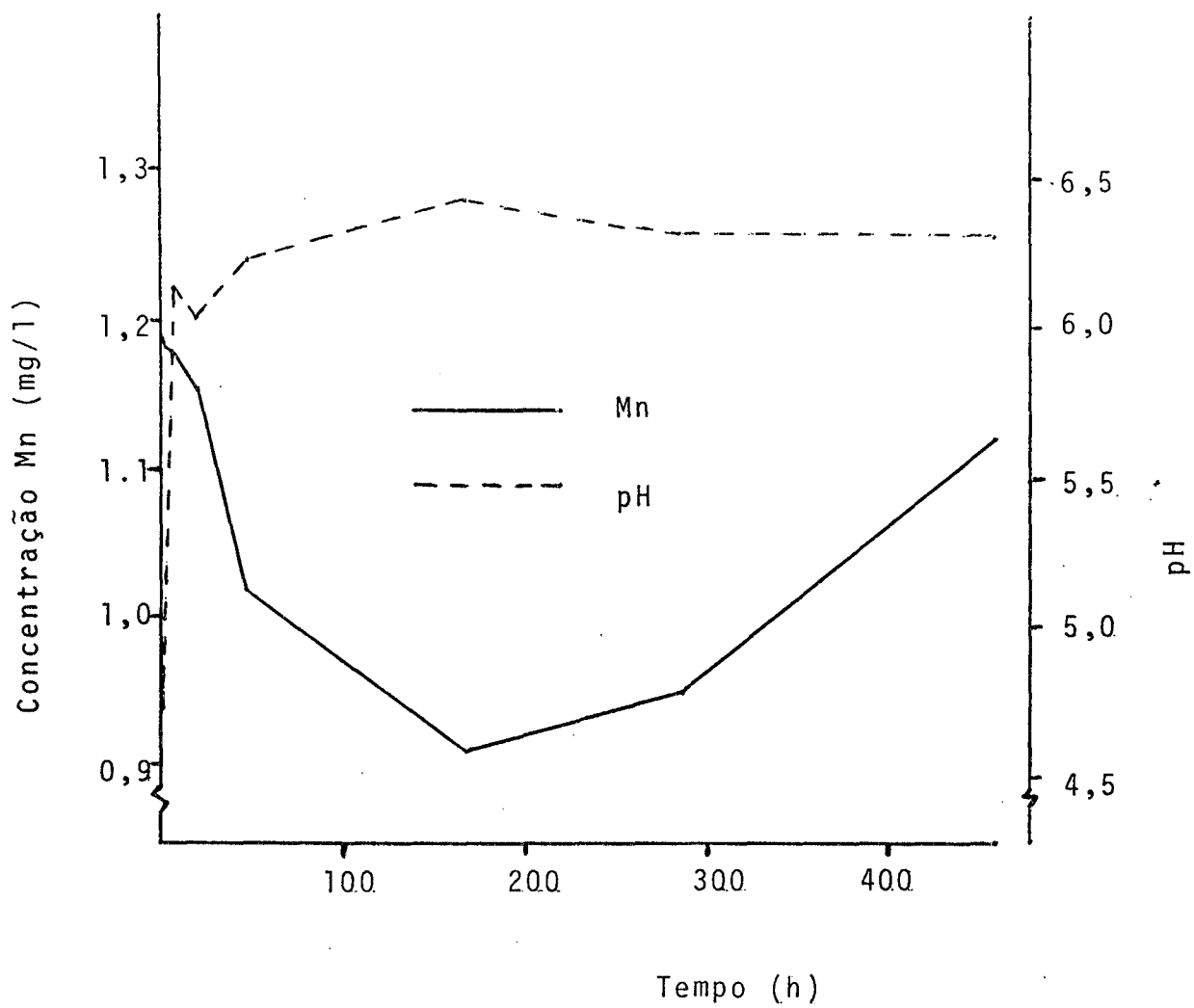


Fig. 2 - pH e concentração de Mn do líquido sobrenadante.

Anexo 3

Ocorrência de Fe e Mn no percolado em diferentes ta  
xas de aplicação de despejo têxtil ao solo.

Ocorrência de Fe e Mn no percolado em diferentes taxas de aplicação de despejo têxtil ao solo.

### Introdução

O parque industrial têxtil do Vale do Itajaí produz mais de 10.000 m<sup>3</sup> de despejo por dia, com efeitos danosos sobre o meio ambiente, particularmente os mananciais de água, quando do seu descarte sem prévio tratamento. O solo constitui-se numa opção para tratar-se efluentes industriais desde que usado de acordo com suas características.

Da aplicação de efluente têxtil ao solo podem resultar alterações químicas no sistema. Trabalhos anteriores têm assinalado a presença de Fe e Mn em níveis elevados no percolado quando o despejo foi adicionado por inundação (Trebien et al, 1984 e 1985).

Quando for dificultada a entrada de oxigênio molecular no interior do solo, passam a atuar os microrganismos anaeróbios na decomposição da matéria orgânica. Para promover essa decomposição os microrganismos utilizam determinados compostos oxidados do solo como receptores de elétrons (Ponnamperuma, 1972; Tedesco & Volkweis, 1985). Compostos férricos e mangânicos pouco solúveis são reduzidos para formas ferrosas e manganosas, solúveis, que passam para a solução (Tedesco & Volkweis, 1985; Ponnamperuma, 1972; Veiga et al, 1985).

O Ferro parece ser mais sensível à redução e consequente solubilização do que o manganês, quando criada uma condição de anaerobiose (Patrick & Henderson, 1981; Veiga et al, 1985). Outros autores supõe ocorrer o inverso (Ponnamperuma, 1972; Tedesco & Volkweis, 1985).

Este trabalho tem por objetivo identificar formas e intensidades de aplicação de despejo que possibilitem o controle da solubilização de compostos de Fe e Mn.



## Material e Métodos

O experimento foi conduzido em laboratório, utilizando-se solo Haplohumult com granulometria menor que 4,76mm. O solo foi acondicionado em tubos PVC com 5 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento.

O despejo foi adicionado em diferentes intensidades. Num dos tratamentos o foi por inundação (a), tendo-se o cuidado de deixar a parte terminal inferior dos tubos imersa em uma lâmina de 2 cm do próprio percolado, para impedir a entrada de ar. Nos demais tratamentos o despejo foi fornecido por gotejamento, com intensidade de 80% (b), 60% (c) e 40% (d) da taxa de infiltração inicial do solo, sendo que os tubos possuíam o fundo telado para permitir o livre fluxo. Sobre as colunas foi colocada uma camada de 0,5 cm de areia fina, para evitar turbulências.

O tempo de fornecimento foi de aproximadamente 8 horas diárias para todos os tratamentos. As coletas do percolado foram efetuadas periodicamente, levando-se em consideração o tempo transcorrido da instalação do experimento bem como a lâmina percolada. Em amostras do percolado, digeridas com ácido nítrico, determinou-se Fe e Mn por espectrofotometria de absorção atômica.

## Resultados e Discussão

Observou-se uma redução da taxa de infiltração de despejo no solo. Saturação superficial ocorreu nos tratamentos b e c quando havia sido infiltrado em torno de 2,0 m de despejo. Essa redução pode ser atribuída a efeitos físico-químicos do despejo, que possui elevadas concentrações de sódio. Este, quando adsorvido junto ao complexo de troca, provoca desestruturação do solo com conseqüente diminuição da taxa de infiltração (D'Agostini et al, 1983 e 1984). O fato de o despejo ser aplicado por inundação parece agravar esse efeito, como pode ser observado pela menor lâmina infiltrada se comparado aos tratamentos onde o despejo foi fornecido por gotejamento (Fig 1.a e 2.a).

Em todos os tratamentos verificou-se elevação do pH no percolado em função da quantidade de despejo infiltrada, estabilizando próximo ao pH inicial do despejo (7,8).

### Ferro

Houve uma intensa solubilização de Fe nas colunas onde o despejo foi fornecido por inundação, mesmo sendo de uma forma intermitente (fig. 1.a e 1.b). Isso ocorreu principalmente em função de o solo ter sido submetido a um ambiente parcialmente anaeróbio, onde compostos férricos são reduzidos pela ação microbiana na decomposição da matéria orgânica, havendo solubilização deste elemento.

Valores baixos foram encontrados na coleta de número 5, provavelmente em função de o experimento ter sido suspenso por um período de 2 dias para manutenção. Disso pode ter decorrido que compostos anteriormente solubilizados foram reoxidados pela entrada de O<sub>2</sub> no sistema, insolubilizando o Fe e diminuindo a concentração em solução.

Nos tratamentos onde o despejo foi fornecido por gotejamento a concentração de Fe no percolado aumentou na medida em que uma maior lâmina foi infiltrada (fig 1.a). Os valores atingidos, no entanto, foram baixos se comparados ao do tratamento onde o despejo foi fornecido por inundação. O aumento da concentração pode estar associado às alterações que ocorrem no solo em função da adição do despejo. O sódio presente no despejo provocaria a desestruturação do solo bem como aumentaria sua capacidade de retenção de água (Burns & Rawitz, 1981). Dessas modificações adviria uma leve depleção de O<sub>2</sub> com implicações na redução e solubilização de Fe.

### Manganês

O manganês se comportou de uma forma diferente se comparado ao ferro. Foram encontradas, inicialmente, altas concentrações de manganês no percolado (Fig 2.a e 2.b). Essa ocorrência deve estar associada à existência de Mn no complexo de troca e na solução do solo, sendo lixiviado quando da adição do despejo. Essa lixiviação foi diminuindo na medida em que o pH era aumentado pela adição do despejo. Isso concorda com resultados obtidos por Veiga et al (1985), parecendo ser devido à diminuição da solubilidade desse elemento quando o pH é aumentado. Verificou-se uma diminuição mais paulatina nas menores taxas de aplicação, onde o pH teve uma elevação mais lenta em função do tempo (Fig 2.b).

Onde o despejo foi fornecido por inundação a concentração de Mn no percolado passou a aumentar quando mais tempo transcorreu a partir da instalação do experimento. Patrick & Henderson (1981) e Veiga et al (1985) sugeriram que o manganês é menos sensível que o ferro à solubilização pela criação de um ambiente redutor, sendo que essa passaria a ocorrer quando transcorrido mais tempo de exposição à condi -

ção reduzida. Aparentemente não haveria razões para a baixa concentração de Mn na primeira coleta nesse tratamento.

Nos tratamentos onde o despejo foi fornecido por gotejamento não houve solubilização perceptível de Mn quando maiores lâminas foram percoladas. Isso pode ser explicado pelo fato de o ambiente ser fracamente redutor, não chegando a promover redução de compostos mangânicos.

## Conclusão

A solubilização de Fe e Mn ocorre de uma forma intensa quando o despejo é fornecido por inundação, o mesmo não ocorrendo nos tratamentos onde o despejo foi fornecido por gotejamento. Disso pode-se concluir que o simples manejo da aplicação do despejo tem implicações no comportamento do Fe e Mn, constituindo-se numa forma de solucionar o problema de solubilização de Fe e Mn.

## Bibliografia

- TREBIEN, D.O.P. et alii. Despejo têxtil no solo: Controle da saturação do complexo de troca por Na. Relatório 10º quadrimestre Convênio FIPEC/UFSC/HERING, 1985.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. The International Rice Research Institute. Filipinas, 1972.
- TEDESCO, M.J. & VOLKWEIS, S.J. A calagem e a cultura do arroz irrigado por alagamento no Rio Grande do Sul. UFRGS. Porto Alegre, 1985.
- VEIGA, M. da et alii. Solubilização de compostos de Fe e Mn em anaerobiose prolongada. UFSC. Florianópolis, 1985.
- PATRICK JR, W.H. & HENDERSON, R.E. Reduction and reoxidation cycles of manganese and iron in flooded soil and in water solution. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 45, 1981.
- D'AGOSTINI, L.R. Redução da permeabilidade do solo pela aplicação de despejo têxtil. Relatório 3º quadrimestre Convênio FIPEC/UFSC/HERING. 1983.
- D'AGOSTINI, L.R. et alii. Depuração de despejo têxtil no solo: Infiltração afetada pela composição e concentração da solução. Relatório 5º quadrimestre Convênio FIPEC/UFSC/HERING. 1983.
- GUERRA, M. et alii. Despejo têxtil no solo: Redução da permeabilidade do solo por efeitos físico-químicos e/ou mecânicos. Relatório 8º quadrimestre Convênio FIPEC/UFSC/HERING. 1984.
- VEIGA, M. da et alii. Despejo têxtil no solo: Características físico-químicas do percolado em condições de fluxo máximo em coluna de solo. Relatório 10º quadrimestre Convênio FIPEC/UFSC/HERING. 1985.

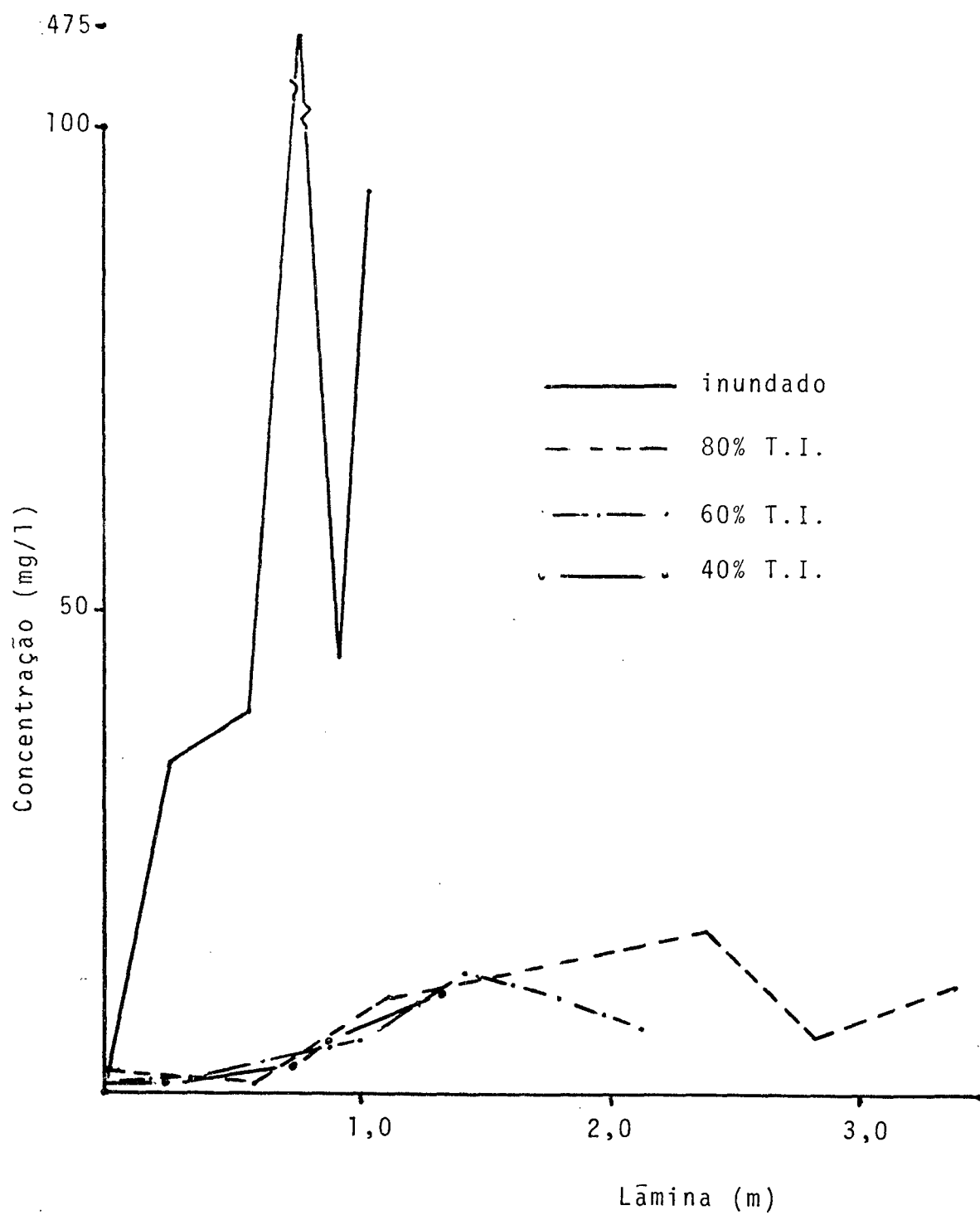


Fig. 1.a - Concentração de Ferro no efluente percolado.

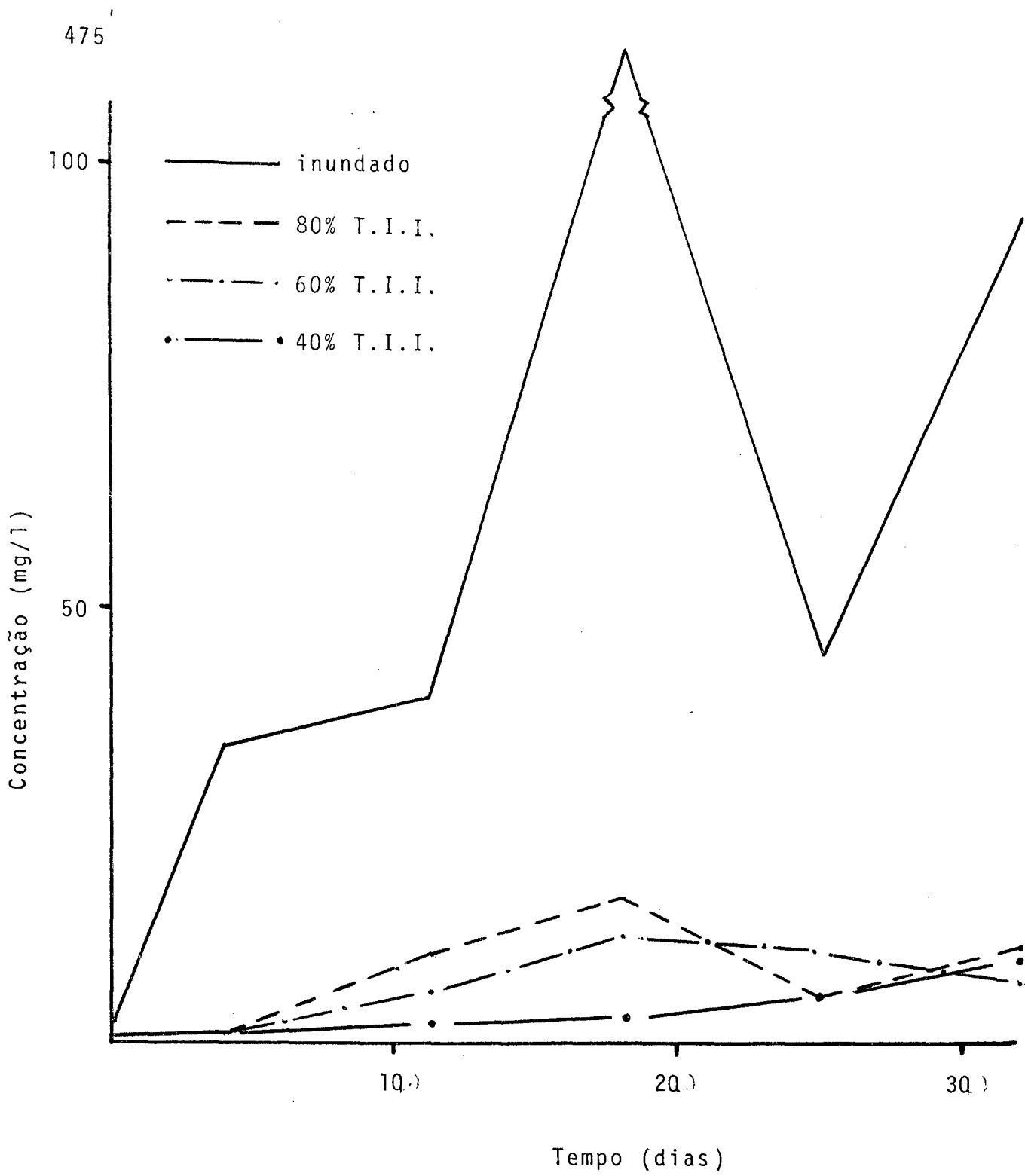


Fig. 1.b - Concentração de Ferro no efluente percolado.



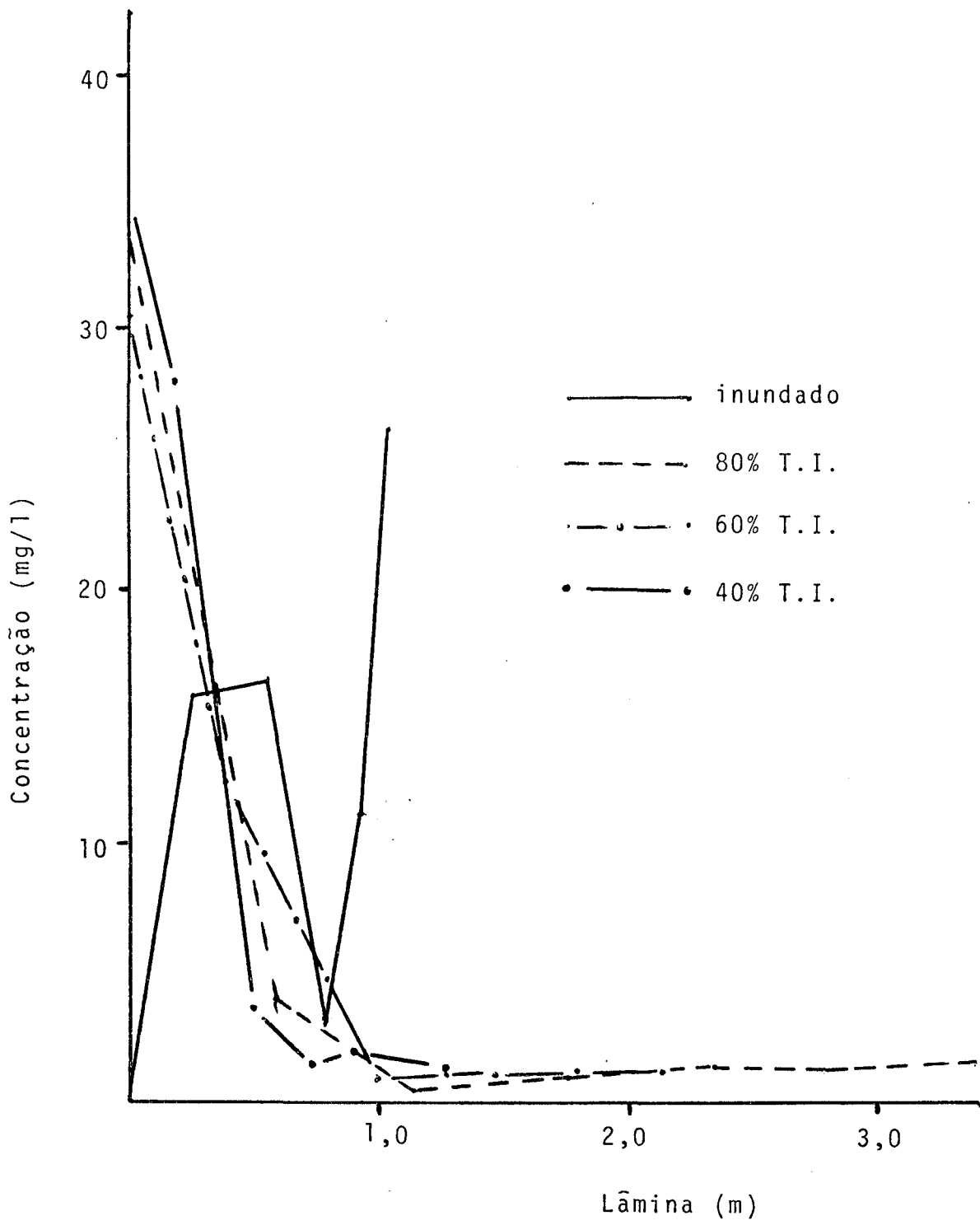


Fig. 2.a - Concentração de Manganês no efluente percolado.

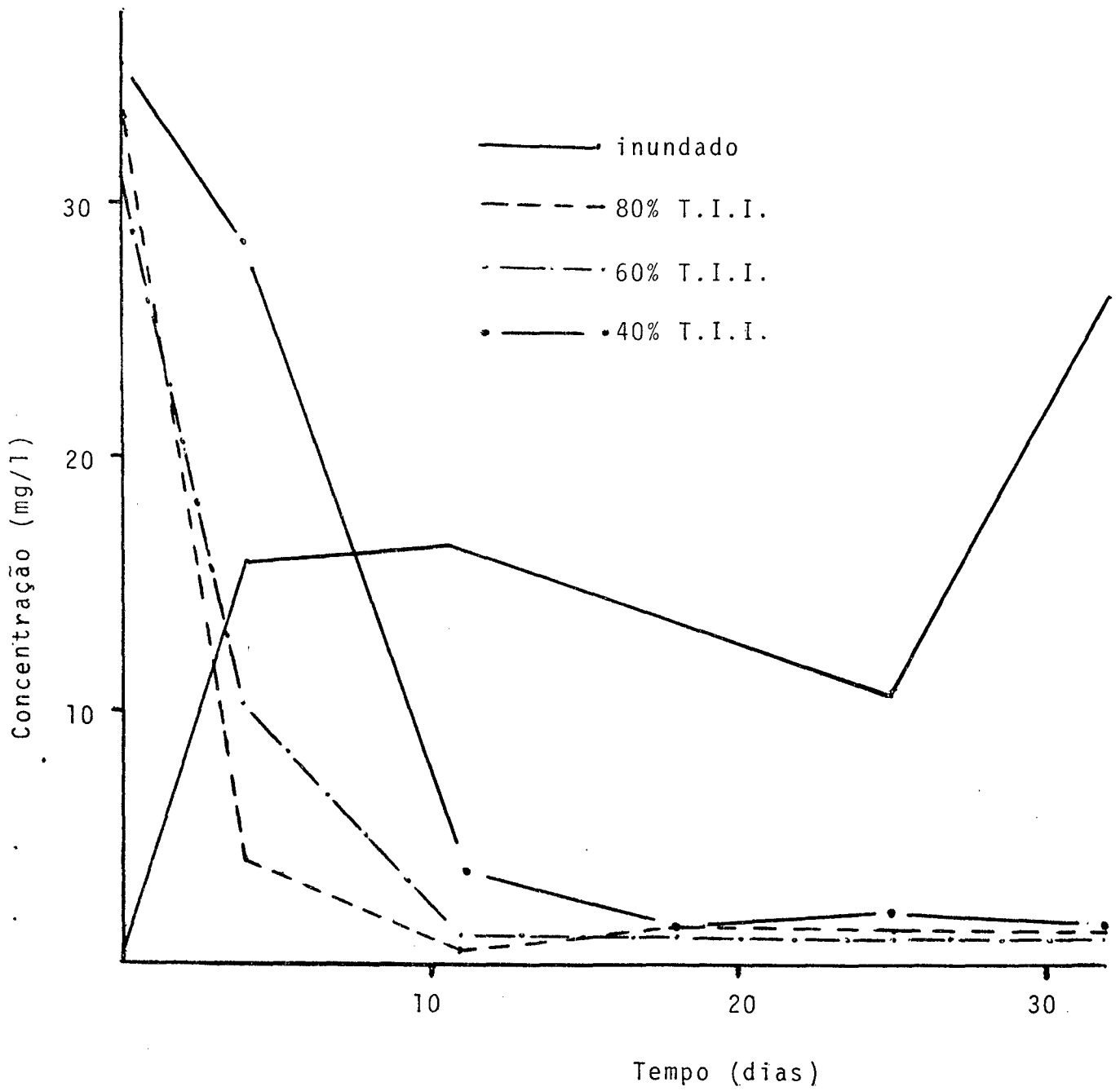


Fig. 2.b - Concentração de Manganês no efluente percolado.

Anexo 4

Despejo têxtil no solo: redução da permeabilidade do solo por efeitos físico-químicos e /ou mecânicos.

Despejo têxtil no solo: Redução da permeabilidade do solo por efeitos físico-químicos e/ou mecânicos.

### Introdução

Alternativas para manter adequadas taxas de fluxo de infiltração e percolação de água no solo tem sido preocupação de primeira ordem nas investigações do grupo de pesquisa. Algumas características de composição físico-química do despejo com elevadas concentrações de sódio, uma vez detectadas, passaram a receber atenção especial visando o controle dos seus efeitos. Para tanto, a separação de despejos físico-quimicamente diferentes em função de sua diferente origem, bem como a adição de compostos químicos tem sido implementados com resultados satisfatórios.

Contudo, aspectos relacionados a possível ação mecânica de sólidos em suspensão na redução da permeabilidade do solo, ainda que empiricamente detectados, não haviam sido suficientemente considerados. Então, como consta no relatório do 7º quadrimestre de execução do projeto FIPEC/UFSC/HERING, Witte et al (1983), conduzindo testes em meio relativamente inativo fisicamente (coluna de areia), não apenas confirmaram como verificaram poder ser significativa a redução da permeabilidade do meio por oclusão dos poros do solo por ação de sólidos.

Com o objetivo de distinguir ações do despejo com caráter físico-químico (dispersão) dos com caráter mecânico, conduziu-se o presente ensaio.

## Material e Métodos

O trabalho foi conduzido em casa de vegetação, infiltrando e percolando despejo industrial têxtil em colunas de solo Haplohumult, com granulometria menor que 4,76 mm, perfazendo 25 cm de coluna.

Foram utilizados despejos provenientes das secções de alvejamento e tinturaria, com e sem prévia filtragem por seqüências de colunas de areia com 5 cm de comprimento e granulometria de 1,00 a 0,59mm; 0,59 a 0,30mm e 0,30 a 0,07mm. O primeiro destes despejos contém uma concentração variável e moderada de sódio e sólidos em suspensão (fibras de algodão) em maior quantidade e o segundo despejo contém uma variável mas elevada concentração de sódio e menores quantidades de sólidos em suspensão. Optou-se por esses despejos no intuito de utilizar efluentes que, a princípio, expresassem os dois efeitos (físico-químico e mecânico) de forma extremada.

Tanto as colunas de areia como as de solo foram acondicionadas em tubos PVC com 7,5 cm de diâmetro. Mantendo-se uma lâmina constante de 5 cm de despejo sobre a superfície das colunas de solo, as variações da permeabilidade foram estimadas pelo monitoramento dos volumes percolados em função do tempo.

## Resultados e Discussão

Os resultados confirmam as pressuposições de que os despejos teriam ação diferenciada na redução da permeabilidade do solo. Para o despejo da secção de alveamento (com menores concentrações de sódio e maiores de sólidos em suspensão) a queda da permeabilidade do solo (fig 1) pode ser atribuída aproximadamente 50% a efeitos físico-químicos e 50% a efeitos de oclusão de poros por sólidos em suspensão. Já para o despejo da secção de tinturaria (maior concentração de sódio e menor de sólidos em suspensão) a queda da permeabilidade do solo é devida quase que em sua totalidade a ações de fatores que independem da filtração. Não se pode, contudo, afirmar que os efeitos de sólidos contidos no despejo de tinturaria sejam desprezíveis em si. Outros fatores que não os sólidos suspensos estariam determinando a permeabilidade do solo em detrimento de significância dos efeitos de sólidos suspensos.

Também é muito importante o fato de ser diferenciado o comportamento da permeabilidade do solo em função do despejo, o que confirma a existência de parâmetros que os diferenciam decisivamente quanto a seus efeitos no solo, tornando mais clara a necessidade de considerar-se especificidades de cada efluente.

De uma análise global os resultados permitem estudos de propostas para a destinação e/ou sequência de tratamentos particularizados dos despejos. Por exemplo, parece clara a vantagem de proceder-se uma retirada de sólidos suspensos do despejo da secção de alveamento por procedimentos simples, como sequência de gradeamento ou filtração com areia.

Por outro lado, uma análise mais apurada de volumes e concentrações de compostos poderá recomendar diluições de resíduos com altas concentrações com outros despejos, ou então uma destinação ainda mais particularizada.

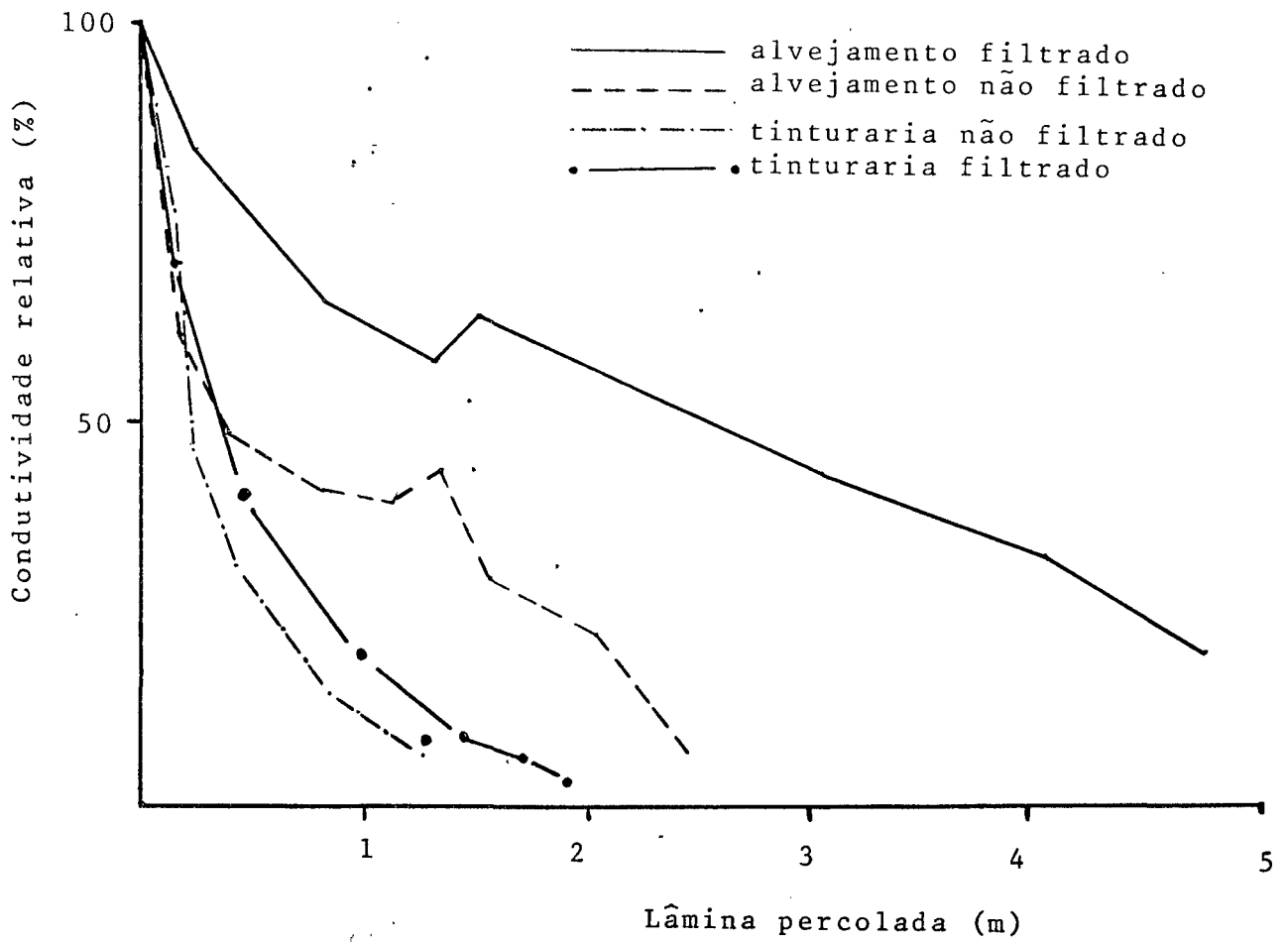


Fig 1 - Condutividade hidráulica relativa do solo sob despejo industrial têxtil.