**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
– INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**UNIVERSITÉ DE SUD –
TOULON - VAR – PROTEE**

**TRANSFERÊNCIAS DE ESPÉCIES QUÍMICAS ATRAVÉS
DE UM SOLO CULTIVADO COM MILHO E GIRASSOL E
FERTIRRIGADO COM EFLUENTE DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Thomas Vincent Gloaguen

Orientadores: Dr^a. Maria Cristina Forti
Prof. Dr. Yves Lucas

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo

2006

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
– INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**UNIVERSITÉ DE SUD –
TOULON - VAR – PROTEE**

**TRANSFERÊNCIAS DE ESPÉCIES QUÍMICAS ATRAVÉS
DE UM SOLO CULTIVADO COM MILHO E GIRASSOL
E FERTIRRIGADO COM EFLUENTE DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Thomas Vincent Gloaguen

Orientadores: Dr^a. Maria Cristina Forti
Prof. Dr. Yves Lucas

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo

2006

Dedico esta tese
À Roberta
À mes parents

AGRADECIMENTOS

À Dr. Cristina Forti, pela orientação, apoio e por sua constante disponibilidade;

À Prof. Dr. Yves Lucas, pela orientação e acolhimento em Toulon;

À Dr. Célia Regina Montes, pela grande ajuda e apoio;

Ao James pelo ajuda e disposição no trabalho de campo;

À SABESP de Lins, pela concessão da área experimental e apoio técnico;

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo;

Aos colegas e amigos do NUPEGEL, que me ajudaram de perto e de longe: Sandra (e seu bom humor inalterável), Uwe, Célia S., Adriel, Lílian, Rafael, Rafael B., Beth, Clô, Sérgio, Paulo, Vânia, Alex, Débora, Márcia, Sandrinha;

Ao pessoal do PROTEE pelo acolhimento e ajuda, particularmente: Stéphane, Cédric e Nathalie;

Aos funcionários do departamento de Química da Esalq e do CENA pelo suporte nas análises químicas;

À Rubens, Juliana e Lilia, pela amizade e ajuda no campo e nas análises químicas;

À Jofre e Turíbio por terem emprestado seu tempo e equipamentos nas análises no AA do INPE Cachoeira Paulista;

Aos meus amigos de Piracicaba *et d'ailleurs*: Yuri, Licínia, Clecy e PC, Isa, Aninha, Adriana, Vinicius, Lais, Gleiber, Gustavo e Vânia, Vandeco, Beluco, Nuiu e Lobo, Myriam, Ivânio e Monam, D. Tônia, Seu Alberto, Lurdes e família, Seb, Juju e Jéjé, Jojo e PG, Isa e Vincent, Pascal, Eric;

À minha família brasileira, Roberto, Regina, Renata e Saulo, Rodrigo e Raquel, João Pedro e Gabriela;

À minha irmã, Elisabeth, meu sobrinho, Marius, e meu cunhado, Arnaud;

Aos meus pais, Maurice e Marie-Claude, por sua serenidade e honestidade que me confortam, e pelo apoio que alguns milhares de quilômetros não atenuaram;

À Roberta, por ter o imenso prazer e sorte de ter como esposa essa *grande* mulher, símbolo de paz, amor e altruísmo.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Lista de figuras.....	v
Lista de tabelas.....	vii
Resumo	ix
Abstract.....	x
Résumé	xi
1 Introdução.....	1
2 Objetivos	7
3 Material e métodos	8
3.1 Área experimental.....	8
3.1.1 Contexto geológico, geomorfológico e pedológico	8
3.1.2 Campo experimental	9
3.1.3 Escolha das culturas	9
3.1.4 Descrição dos ciclos de culturas	10
3.1.5 Descrição dos tratamentos.....	12
3.2 Amostragens.....	12
3.2.1 Amostragem da solução do solo	12
3.2.2 Amostragem da água do lençol freático	15
3.2.3 Amostragem das águas de irrigação	16
3.2.4 Amostragem da água da chuva.....	16
3.2.5 Amostragem da água do rio	16
3.2.6 Amostragem de solo	17
3.3 Técnicas analíticas para análise de amostras líquidas.....	17
3.3.1 Volume, condutividade elétrica e pH das soluções.....	17
3.3.2 Filtração e preservação das soluções	18
3.3.3 Análises químicas das soluções.....	18
3.3.4 Análise do carbono orgânico dissolvido.....	22
3.3.5 Outros parâmetros químicos e qualidade das amostras líquidas.....	22
3.4 Determinação dos fluxos de solutos.....	24
3.4.1 Potenciais mátricos do solo.....	25
3.4.2 Umidade do solo	25

3.4.3 Gradientes hidráulicos.....	26
3.4.4 Condutividade hidráulica do solo.....	26
3.4.5 Fluxos diários e totais.....	27
3.5 Determinação dos balanços hídrico e químico.....	27
3.6 Descrição e análise estatística dos dados.....	29
4 Resultados e discussões	31
4.1 Evolução espacial e temporal da solução do solo	31
4.1.1 Entradas para o sistema solução-solo-planta	31
4.1.2 Solução do solo: generalidades	39
4.1.3 Evolução temporal das concentrações iônicas na solução do solo.....	51
4.1.4 Alterações químicas da solução do solo durante a infiltração.....	61
4.1.5 Comparação entre as parcelas irrigadas com água sódica e com efluente	63
4.1.6 Zona saturada e rio	65
4.2 Interações entre a solução do solo e o solo	69
4.2.1 Química do solo irrigado com efluente	69
4.2.2 Efeito do tratamento e do tempo de irrigação	73
4.2.3 Relações entre concentrações no solo e na solução do solo	77
4.3 Fluxos e balanços de massa.....	83
4.3.1 Propriedades hidrodinâmicas do solo.....	83
4.3.2 Fluxos de solutos durante as culturas	85
4.3.3 Balanços das espécies químicas.....	94
5 Conclusões	101
Anexo	104
Referências bibliográficas	105

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Cronograma dos ciclos das culturas e das amostragens de solução de solo e de solo ..	11
FIGURA 2 -	Espectro de porosidade da cerâmica da cápsula porosa, realizado por porosimetria por intrusão de mercúrio (3 repetições CP1, CP2, CP3)	13
FIGURA 3 -	Proporções das diferentes espécies químicas no efluente de esgoto tratado (EET) e na água	33
FIGURA 4 -	Balanco de carga entre as espécies catiônicas (a) e aniônicas (b) no efluente (1) e na água (2). Valores em meq.L ⁻¹	33
FIGURA 5 -	Variação em relação à média (%) das características químicas do Efluente de Esgoto Tratado (EET)	35
FIGURA 6 -	Pluviograma mensal e por evento durante o período monitorado.....	36
FIGURA 7 -	Volume dos poros em função do diâmetro equivalente de poros em duas profundidades de um latossolo vermelho amarelo da região de Lins-SP	40
FIGURA 8 -	Volume coletado de solução (mL) durante as 16 amostragens, nas oito profundidades. As linhas tracejadas correspondem aos períodos inter-ciclos.....	41
FIGURA 9 -	Relação entre a umidade no solo e o volume coletado de solução do solo	42
FIGURA 10 -	Valores de pH durante o segundo ciclo do milho e de girassol (ano 2003). Média por profundidade de oito amostras na parcela de irrigação com efluente.....	44
FIGURA 11 -	Valores de CE durante o segundo ciclo do milho e de girassol (ano 2003). Média por profundidade de oito amostras na parcela de irrigação com efluente.....	45
FIGURA 12 -	Valores de alcalinidade, razão de adsorção de sódio (RAS) e sais totais dissolvidos (TDS), em função da profundidade e do tempo, na parcela irrigada com efluente.....	46
FIGURA 13 -	Distribuição de H ₂ CO ₃ , HCO ₃ ⁻ e CO ₃ ²⁻ em função do pH numa solução em sistema fechado	47
FIGURA 14 -	Gráficos das correlações lineares entre o logaritmo dos parâmetros volume coletado (pV), RAS (pRAS), CE (pCE), alcalinidade (pAlc), força iônica (pI), total de sais dissolvidos (pTDS) e pH considerando o conjunto inteiro de dados	48
FIGURA 15 -	Volume de precipitação e irrigação e concentrações de cátions maiores na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente.....	54
FIGURA 16 -	Concentrações de cloreto e sulfato na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente	55
FIGURA 17 -	Concentrações de nitrato e amônio na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente	56
FIGURA 18 -	Concentrações de carbono orgânico na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente	58

FIGURA 19 - Razões entre as concentrações das espécies químicas monitoradas no efluente e na solução do solo a 12,5 cm	62
FIGURA 20 - Concentrações de cátions no rio. Até março de 2003, as amostras de água de rio à jusante da área experimental foram coletadas após a saída de efluentes de esgotos domésticos no rio	67
FIGURA 21 - Concentrações de ânions no rio. Até março de 2003, as amostras de água de rio à jusante da área experimental foram coletadas após a saída de efluentes de esgotos domésticos no rio	68
FIGURA 22 - Concentrações de COD no rio. Até março de 2003, as amostras de água de rio à jusante da área experimental foram coletadas após a saída de efluentes de esgotos domésticos no rio	68
FIGURA 23 - pH, matéria orgânica do solo (MOS) e fósforo (P) no solo não irrigado (2000) e irrigado com efluente após 5, 10 e 20 meses de irrigação (2002, 2003 e 2004 respectivamente)	70
FIGURA 24 - Cátions trocáveis no solo não irrigado (2000) e irrigado com efluente após 5, 10 e 20 meses de irrigação (2002, 2003 e 2004 respectivamente)	71
FIGURA 25 - Soma de bases (SB), acidez trocável (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V) no solo não irrigado (2000) e irrigado com efluente após 5, 10 e 20 meses de irrigação (2002, 2003 e 2004 respectivamente)	72
FIGURA 26 - Porcentagens de Na ⁺ na soma das bases, no solo e na solução do solo, em 8 profundidades e 3 épocas	78
FIGURA 27 - Razões entre as concentrações de sódio na solução do solo e no solo, em função da profundidade, em 3 épocas	79
FIGURA 28 - Razões Na ⁺ /Ca ²⁺ na solução do solo (tracejado) e no solo (histograma) em função do tempo para cada profundidade	80
FIGURA 29 - Distribuição granulométrica do solo	83
FIGURA 30 - Potenciais mátricos em função da profundidade durante os ciclos de milho em 2002 (a) e 2003 (c) e de girassol em 2002 (b) e 2003 (d)	86
FIGURA 31 - Fluxos acumulados de água em 6 profundidades (cm) na parcela Efluente no ciclo de girassol de 2002 (a), milho 2003 (b) e girassol 2003 (c)	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Volumes de irrigação e volumes precipitados	12
TABELA 2 -	Protocolos de análise de cátions maiores na solução do solo com espectroscopia de absorção por chama. ac. = acetileno; óx. nitr. = óxido nitroso	20
TABELA 3 -	Qualidade das análise de cátions maiores na solução do solo com espectroscopia de absorção por chama	20
TABELA 4 -	Qualidade das análises de ânions maiores na solução do solo com um equipamento de cromatografia líquida Dionex DX-500	21
TABELA 5 -	Classes de salinidade para águas de irrigação (PAGANINI, 1997)	23
TABELA 6 -	Descrição estatística dos parâmetros químicos medidos na solução do solo. dp=desvio padrão; var.=variância; curt.=curtose; ass.=assimetria; cod=carbono orgânico dissolvido	30
TABELA 7 -	Características químicas do efluente comparadas às da água de consumo de Lins. Valores médios, mínimos e máximos de 12 amostras coletadas em 2002 e 2003	32
TABELA 8 -	Relações entre os parâmetros químicos no efluente e na água da chuva	37
TABELA 9 -	Entrada de espécies químicas via irrigação, precipitação e adubação nos quatros ciclos de cultura. (M: Milho e G: Girassol)	38
TABELA 10 -	Coeficientes de correlação de Pearson entre os volumes coletados nas 8 camadas de solo (em cm)	42
TABELA 11 -	Coeficiente de correlação entre a umidade e o volume coletado de solução, em função do volume coletado	43
TABELA 12 -	Concentração dos cátions na solução do solo. Valores médios, mínimos e máximos das 16 amostras	50
TABELA 13 -	Concentração dos ânions na solução do solo. Valores médios, mínimos e máximos das 16 amostras	50
TABELA 14 -	Significância dos efeitos Tratamento, Tempo de irrigação, Fase fenológica e Profundidade nas parâmetros químicos da solução	51
TABELA 15 -	Média por ciclo das concentrações de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na solução do solo irrigado com efluente e sem adubo nitrogenado	59
TABELA 16 -	Média por ciclo das concentrações de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e carbono orgânico dissolvido (COD) na solução do solo irrigado com efluente e sem adubo nitrogenado	60
TABELA 17 -	Parâmetros químicos na solução do solo irrigado com água (Água) ou efluente (Efluente) e com (+N) ou sem (-N) adubo nitrogenado. Unidades em $\mu\text{mol.L}^{-1}$, exceto TDS e COD em mg.L^{-1}	64
TABELA 18 -	Valores médios, mínimos e máximos para os parâmetros químicos medidos na água do lençol freático nos cinco poços	66

TABELA 19 - Parâmetros químicos no solo irrigado com água (Água) ou efluente (Efluente) e com (+N) ou sem (-N) adubo nitrogenado. SB = soma das bases; CTC = capacidade de troca catiônica; V = porcentagem de saturação por base.	74
TABELA 20 - Parâmetros químicos no solo após 6 meses (2002), 12 meses (2003) e 24 meses (2004) de irrigação com água (Água) ou efluente (Efluente) e com (+N) ou sem (-N) adubo nitrogenado. SB = soma das bases; CTC = capacidade de troca catiônica; V = porcentagem de saturação por base.....	75
TABELA 21 - Coeficientes de correlações de Pearson entre os parâmetros químicos na solução do solo (ss) e no solo (s) (14 valores para as correlações com pH ss; 52 para as demais).....	82
TABELA 22 - Diferenças em % na densidade aparente (Δd_a), densidade de partículas (Δd_p), volume de sólidos (ΔV_s), macroporos (ΔV_{ma}), microporos (ΔV_{mi}) e criptoporos (ΔV_{cri}) entre o solo irrigado com efluente e o solo não irrigado.....	84
TABELA 23 - Fluxo de água no solo a 0,375 m, em mm.dia ⁻¹ , e percentual (P) das entradas de água no solo (Precipitação + irrigação), em função do modelo utilizado para o cálculo e do local de determinação de $K(\theta)$, nas parcelas irrigadas com água e com efluente	89
TABELA 24 - Evapotranspiração (ET) total e diária a 37,5 cm de profundidade em função do modelo de cálculo, nas parcelas irrigadas com água e com efluente	91
TABELA 25 - Evapotranspiração (ET) total e diária a 37,5 cm de profundidade em função do local de determinação de $\theta(h)$ e $K(\theta)$ nas parcelas irrigadas com água e com efluente	91
TABELA 26 - Fluxos de água em solo saturado, em função da irrigação e da profundidade.....	92
TABELA 27 - Balanço hídrico em culturas de milho e girassol irrigadas com água e efluente de esgoto, a 37,5 cm. I: irrigação; P: precipitação; ET: evapotranspiração; Q: fluxo de água no solo; ΔA : variação do armazenamento de água no solo	94
TABELA 28 - Balanço químico em culturas de milho e girassol irrigadas com água e efluente de esgoto, a 37,5 cm, em kg.ha ⁻¹ , em função do modelo de condutividade hidráulica. A: adubação; Is: Aporte de sais pela irrigação; Ps: Aporte de sais pela precipitação; Qs: fluxo de sais; AS: adsorção no solo; Dif.(diferença)= -A-Is-Ps-Qs-AS; MO: matéria orgânica	97
TABELA 29 - Balanço químico em culturas de milho e girassol irrigadas com água e efluente de esgoto, a 37,5 cm, em kg.ha ⁻¹ , em função do local de determinação das propriedades hídricas do solo. A: adubação; Is: aporte de sais por irrigação; Ps: aporte de sais por precipitação; Qs: fluxo de sais; AS: adsorção no solo; Dif.= -A-Is-Ps-Qs-AS; MO: matéria orgânica	100

RESUMO

Estudos atuais sobre uso de efluente na agricultura buscam sustentabilidade dos sistemas agrícolas irrigados. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar a hidroquímica de um Latossolo cultivado e irrigado com efluente de esgotos domésticos, no município de Lins (SP). Foram cultivados 2 ciclos de milho e 2 ciclos de girassol. O monitoramento consistiu nas análises químicas de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e carbono orgânico dissolvido, na solução do solo (16 amostragens) e no solo (3 amostragens), além da caracterização da hidrodinâmica no solo, entre 0 e 200 cm de profundidade. Apesar de ter observado intensa nitrificação do NH_4^+ nos primeiros centímetros do solo irrigado com efluente, os valores de nitrato não foram superiores do que no caso de uma adubação nitrogenada mineral. A irrigação tanto com efluente como com água sódica potável promoveu rápida percolação da água até 0,75-1,00 m, acompanhada de um aumento das concentrações iônicas e de uma sodificação nesta profundidade. Consequentemente, ocorreu decréscimo da condutividade hidráulica $K(\theta)$ e aumento da retenção de água $h(\theta)$, resultando num decréscimo dos fluxos de água do solo. Demonstrou-se a importância do estabelecimento das curvas $K(\theta)$ e $h(\theta)$ do solo irrigado para obter balanço hídrico e químicos corretos, principalmente no caso do Na^+ , Mg^{2+} e matéria orgânica.

ABSTRACT

Current studies on effluent use in agriculture search for sustainable agricultural irrigated systems. The objective of this work was to characterize the hydrochemistry of a Latossolo cultivated and irrigated with municipal sewage effluent, in the town of Lins (São Paulo). Two cycles of maize and two cycles of sunflower has been cultivated. Soil solution (16 samplings), and soil (3 samplings) where monitored through chemical analyses of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and dissolved organic carbon, also, a characterization of the soil hydrodynamics, between 0 and 200 cm of depth was done. Despite the high nitrification of NH_4^+ in the first centimeters of effluent-irrigated soil, the concentration values of nitrate did not overpass those obtained with mineral nitrogen fertilization. Both effluent and potable sodic water irrigation induce a fast percolation of the water to depth 0,75-1,00 m, followed by an increase in the ionic concentrations and a sodification in this soil layers. Consequently, decrease of hydraulic conductivity $K(\theta)$ and increase of water retention $h(\theta)$ occurred, resulting in a decrease of the soil water fluxes. The study proved the importance of establishing the hydraulic conductivity $K(\theta)$ and retention $h(\theta)$ curves in the irrigated soil in order to obtain correct chemical and water balance, mainly for Na^+ , Mg^{2+} and organic matter.

RESUME

Les études actuelles portant sur l'utilisation agricole des effluents s'intéressent à la durabilité de systèmes agricoles irrigués. L'objectif de ce travail fut de caractériser l'hydrochimie d'un Latossolo cultivé et irrigué avec de l'effluent issu des eaux usées de la municipalité de Lins (SP). Deux cycles de maïs et deux cycles de tournesol furent cultivés, durant lesquels furent analysées les teneurs de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ et de carbone organique dissous, dans la solution du sol (16 échantillonnages) et dans le sol (3 échantillonnages), de 0 à 200 cm; une détermination parallèle de hydrodynamique du sol fut également réalisée. Malgré l'intense nitrification du NH_4^+ dans les premiers centimètres du sol, les valeurs de nitrate n'ont pas dépassé les valeurs obtenues dans le cas d'une fertilization azotée. L'irrigation utilisant aussi bien de l'effluent que de l'eau sodique potable a suscité une percolation rapide de l'eau jusqu'à 0,75-1,00 m, accompagnée de l'augmentation des concentrations ioniques et d'une sodification à cette profondeur. Par conséquent, une diminution de la conductivité hydraulique $K(\theta)$ et une augmentation de la rétention de l'eau $h(\theta)$ furent observées, résultant en une diminution des flux d'eau dans le sol. L'importance de la détermination des courbes $K(\theta)$ et $h(\theta)$ dans le sol irrigué fut démontrée afin d'obtenir des bilans hydriques et chimiques corrects, principalement dans le cas du Na^+ , du Mg^+ et de la matière organique.

1 INTRODUÇÃO

A conscientização mundial sobre a escassez potencial dos recursos hídricos vem aumentando nestes últimos anos diante do uso abusivo da água. Todos os setores que envolvem esta questão têm preocupado cada vez mais políticos, humanistas e cientistas, na medida em que os problemas do acesso, distribuição e qualidade da água estão hoje se propagando a um nível assustador em várias regiões do mundo e do Brasil. Conflitos relacionados à água não são novos, mas economistas e geopolíticos afirmam que os mesmos poderão se generalizar se nenhuma medida de uso racional de água for tomada. Diante desse contexto, grandes mudanças nas práticas agrícolas são previsíveis nas próximas décadas, já que a agricultura irrigada consome em torno de 70% de toda a água coletada no mundo. Práticas de irrigação, necessárias para o aumento da produção de alimentos, podem se tornar inviáveis por falta de água. Tudo leva a crer que o grande desafio agrícola de amanhã será otimizar a irrigação das culturas, investindo numa agricultura sustentável, isto é, sem perda de produtividade nem alterações prejudiciais ao solo e aos recursos naturais.

Por outro lado, a geração de esgoto doméstico vem crescendo à medida que cresce a população assim como o consumo per capita nas nações emergentes. Este esgoto, considerado resíduo e por isso também denominado “água residuária”, não é aproveitado e os corpos de águas superficiais (rios, lagos) são geralmente utilizados como seu destino final. Isso gere um problema ambiental, pois o tratamento biológico primário e às vezes secundário do esgoto, que tem como objetivo a eliminação os principais agentes patógenos para evitar a transmissão de doenças e reduzir a carga elevada em matéria orgânica particulada (ANGELAKIS *et al.*, 1999), não permite a redução de certas espécies químicas tais como nitrogênio e fósforo, sais (principalmente NaCl) e matéria orgânica dissolvida (KAYOMBO *et al.*, 2002; MORENO-GRAU *et al.*, 1996; BERAN & KARGI, 2005). A alta concentração destas espécies pode causar problemas de anoxia e eutrofização por crescimento de algas nos corpos hídricos receptores de pequeno porte. Além disso, essas concentrações são muito variáveis, dependendo da origem do próprio esgoto (AL SALEM, 1996) e, portanto, muito difíceis de serem previstas.

Uma prática alternativa que permite remediar simultaneamente estes problemas é o uso agrícola de efluente de esgoto doméstico tratado (EET), a qual já é utilizada há tempo em regiões com deficiências hídricas severas (TANJI, 1997), notadamente no Oriente Médio (Israel) e no Maghreb, onde 70% das águas residuárias já são empregadas na agricultura (AL SALEM, 1996). Em vários países da bacia do mar Mediterrâneo, a agricultura fica inviável devido à falta de irrigação; entretanto, cerca de 30% dessas terras são irrigadas, sendo assim

responsáveis por 70% da produção total dessas regiões (PAPADOPOULOS & STYLIANOU, 1995; ANGELAKIS *et al.*, 1999). A aplicação de efluente no solo é praticado na Índia há vários séculos; estima-se que 75% das águas residuárias geradas são utilizadas para irrigação de cereais (CHAKRABARTI, 1995). Outros países, tais com EU, Austrália, Grécia, vêm recentemente avaliando e considerando a utilização destas práticas agrícolas (REF).

BOND (1998) expõe diversas situações para decidir se irrigação com efluente é uma boa alternativa, explicando, por exemplo, que a disposição de esgoto tratado no rio contribui, a curto prazo, para manter o ciclo de água, contrabalançando, a jusante, as retiradas de água no rio a montante. Como os rios têm capacidade de auto-depuração por processos biológicos naturais, esse autor explica como o lançamento dos esgotos domésticos de Canberra, na Austrália, perto das nascentes do rio Murray, permite o abastecimento de água para as populações do sul da Austrália distante de 1000 km da metrópole. Em casos com estes, pode-se tornar mais sustentável o tratamento terciário dos efluentes do que o seu uso na agricultura. Esse autor menciona também como, em alguns casos, os impactos sobre o solo causados pela irrigação com efluente poderiam ser piores do que os observados em alto-mar quando o esgoto é lançado via canalizações submarinas. Esta visão mostra como as práticas de irrigação com águas residuárias estão ainda sujeitas a controvérsias, geralmente pela falta de conhecimentos sobre a sustentabilidade de tal prática, e parcialmente por causa da apreensão em termos de saúde pública e do protecionismo de práticas agrícolas “limpas”. Vale ressaltar que Israel e Egito, praticam irrigação com efluente há mais de 5 séculos, sem que até hoje tenha sido publicado dados sobre efeitos adversos ao ambiental e à saúde humana ou animal.

A decisão política de optar pela irrigação com esgoto tratado ainda hoje é vista com cautela, mas, diante das previsões ambientalistas alarmantes sobre escassez da água, pode-se prever que num futuro próximo esta prática deverá ser considerada não simplesmente como opção ou alternativa, mas como necessidade. Isto torna imperativo o estudo desta prática e a criação de uma base de dados sobre o assunto; este tipo de procedimento se encaixa dentro da ciência pós-normal (RAVETZ, 2004), uma nova concepção de ciência que emerge de situações politicamente, socialmente e cientificamente complexas, tendo como objetivo a resolução de problemas antes do estabelecimento de qualquer hipótese.

Os efluentes de esgoto doméstico constituem fontes consideráveis de água pois foi constatado por exemplo, que o volume anual de efluente gerado na Austrália é cerca de 10^{12} litros (ANDERSON, 1994). Além da economia em água potável, o uso de esgoto doméstico tratado na agricultura é considerado *a priori* como benéfico para culturas, devido ao seu alto conteúdo em nitrogênio, fósforo e eventualmente matéria orgânica. Uma análise completa da composição química permite avaliar o aporte de nutrientes para o sistema água-solo-planta e,

além da economia de alguns fertilizantes, a distribuição dos fertilizantes via esgoto se torna mais homogênea, agindo como um sistema de fertirrigação.

No entanto, o uso de efluente na agricultura necessita de práticas de manejo mais cautelosas exigindo monitoramento mais rigoroso em relação à irrigação convencional, notadamente devido às concentrações altas de nitrogênio, sais e matéria orgânica (BOUWER & CHANEY, 1974).

Segundo BOUWER & CHANEY (1974) e FEIGIN *et al.* (1991), o uso do efluente de esgoto tratado como fonte de água para irrigação pode, resumidamente, diferir da água convencional, em alguns aspectos básicos: (i) o efluente apresenta uma variedade de compostos orgânicos naturais e sintéticos, que não são identificados individualmente e são em geral materiais orgânicos biodegradáveis, expressos em índices DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio); (ii) o efluente contém altos teores de macronutrientes, notadamente N e P sendo que o nitrogênio ocorre sob as formas: N-orgânico, N-NH_4^+ , N-NO_3^- e N-NO_2^- , a maior parte do N nos efluentes municipais se encontrando na forma reduzida, principalmente N-NH_4^+ ; (iii) a concentração de sais é geralmente maior no efluente do que na água; (iv) microorganismos patogênicos (bactérias e vírus) estão presentes nas águas residuárias, embora suas concentrações nos efluentes possam ser sensivelmente reduzidas durante o processo de tratamento, principalmente na ocorrência de um tratamento terciário.

Salinização

O maior problema associado à irrigação com efluente é o excesso de sódio (BOND, 1998). O aumento de sódio no solo foi freqüentemente observado em experimentos de irrigação com EET (HAYES *et al.*, 1990; PAPADOPOULOS & STYLIANOU, 1991; MAGESAN *et al.*, 1999; JNAD *et al.*, 2001a). Dependendo do tipo de solo, a sodificação chega a provocar a desestruturação da fração argila do solo devido à substituição dos cátions bivalentes pelos íons Na^+ (SUMNER, 1993; HALLIWELL *et al.*, 2001). As propriedades peculiares do sódio - monovalência e grande esfera de hidratação - induz a dispersão das argilas. Casos de expansão podem também ocorrer em solos argilosos, devido ao fenômeno do “demixing” (BRESLER *et al.*, 1982; SHAINBERG & LETEY, 1984; SUMNER, 1993). Este fenômeno explica a ocorrência da dispersão para valores de PST (percentagem de sódio trocável) inferior a 15-25% e da expansão para valores de PST a 25%.

Estes processos podem alterar as propriedades hídricas do solo de forma temporária e as vezes permanente, caso haja lixiviação das argilas dispersas. Uma das conseqüências da dispersão das argilas freqüentemente mencionada na literatura é a redução da condutividade

hidráulica, observada em solos irrigados com água sódica (SO & AYLMOORE, 1993; SUMNER, 1993; SHAINBERG *et al.*, 2001; BAGARELLO *et al.*, 2005; GONÇALVES, 2005) ou irrigados com efluente (BALKS *et al.*, 1998; MAGESAN *et al.*, 1999; JNAD *et al.*, 2001b; MEENNER *et al.*, 2001; GONÇALVES, 2005). Isto provoca diminuição da infiltração, permeabilidade (MENNEER *et al.*, 2001) e drenagem interna. Decréscimo da aeração do solo também pode ocorrer (FETTER, 1993; McBRIDE, 1997).

O sódio em alta concentração pode alterar o estado de complexação catiônica do solo, competindo com nutrientes essenciais para as plantas, principalmente cálcio e magnésio, interferindo nas propriedades de troca iônica do solo e podendo alterar a biodisponibilidade do próprio cálcio e dos demais nutrientes (KATERJI *et al.*, 1996). Estudos do sistema bicatiónico Na-Ca são freqüentes em solos salino-sódicos (ARORA & SINGH, 1980; SHAINBERG & LETEY, 1984; SUMNER, 1993;). Alguns incorporaram Mg (TUCKER, 1995) ou K (BOND, 1997; SARAH, 2004) no sistema Na-Ca. No entanto, o comportamento do Na no sistema catiónico em situação de irrigação com efluente ainda é pouco conhecido, tal como o efeito do Na^+ na disponibilidade de nutrientes tais como NO_3^- ou micronutrientes (Fe, Mn, B).

Nitrogênio e carbono

A adição de nitrogênio pode ser superior à capacidade de assimilação das plantas podendo então ocorrer lixiviação de nitratos até os aquíferos, o que traz problemas à saúde humana (SHUVAL & GRUENER, 1972) e riscos de eutrofização das águas de abastecimento (WHO, 1988; VAZQUEZ-MONTIEL *et al.*, 1994). As modificações das propriedades químicas do solo cultivado, quando irrigado com EET, foram avaliadas em vários estudos que evidenciaram a ocorrência de nitrificação de NH_4^+ para NO_3^- (JNAD *et al.*, 2001a), aumento do N-inorgânico no solo e mineralização do N-orgânico (CHAKRABARTI, 1995), absorção e acumulação de NO_3^- na superfície (PAPADAPOULOS & STYLIANOU, 1991). Apesar do aporte de N através da irrigação com ET ser alto, sua movimentação e dinâmica podem ser rápidas devido ao estímulo no desenvolvimento da cultura promovido pela irrigação e adubação (POLGLASE *et al.*, 1995). O aporte de água pelo efluente tratado favorece, em condições alcalinas, o crescimento das culturas, a absorção de N, a denitrificação e a volatilização de N. Entretanto, o efluente tratado é também uma fonte de N facilmente lixiviado, principalmente se a irrigação for além da capacidade de campo do solo. Além disso, o ciclo do N pode ser modificado por fatores locais, tais como: clima, tipo de solo, química do efluente, cultura, manejo de irrigação e adubação. É bem conhecido que parte das transformações das espécies químicas do nitrogênio e do fósforo orgânicos é regulada pelos microorganismos do solo, cuja modificação da população e da atividade pela irrigação com efluente ainda não foi estabelecida, o que dificulta a interpretação e a extrapolação dos dados. Assim, a lixiviação de

nitratos é de difícil previsão, principalmente porque a mineralização do nitrogênio e a sua absorção pelas plantas não ocorrem simultaneamente.

Importância da solução do solo

As propriedades químicas do solo são parâmetros necessários em estudos agrônômicos para controle do equilíbrio do sistema água-solo-plantas para fins de fertilidade. A solução do solo é outro componente do meio agrícola, porém raramente considerado, apesar de sua importância ter sido enfatizada desde 1920: *“As visões modernas de fertilidade de solo reconhecem o princípio geral das plantas encontrar os elementos inorgânicos na solução do solo.... É então justificado assumir que os progressos futuros no estudo do solo como meio para crescimento das plantas dependerá do conhecimento crescente da solução do solo* (HOAGLAND *et al.*, apud Smethurst, 2000).

Esse princípio foi lembrado por SMETHURST (2000), que mostra que a solução do solo é um indicador eficaz da disponibilidade de nutrientes. O autor ressalta que a composição da solução do solo reflete diretamente o equilíbrio entre minerais e vegetais, constituindo o meio móvel onde ocorrem processos de absorção radicular, reações químicas do solo e redistribuição espacial dos solutos.

Os resultados de estudos relativos à solução do solo são limitados, sendo que a sua maioria tem como foco a absorção de cátions pelas plantas (HANSEN, 1972; NIELSEN & HANSEN, 1984) ou o estudo da dinâmica do carbono e/ou nitrogênio (RING, 2004; STRAHM *et al.*, 2005; HILL *et al.*, no prelo) sem, entretanto, abordar a composição da solução do solo em si. YANAI *et al.* (1996) mostraram, por exemplo, que as concentrações de cátions e ânions na solução do solo estão correlacionadas e que a dinâmica das espécies químicas é influenciada principalmente pela variação da concentração de NO_3^- . Estudos mais completos da solução do solo, incluindo estudos de fluxos hídricos e balanços de massa, são principalmente conduzidos em sistemas florestais naturais ou plantados (TITUS *et al.*, 1997; RANGER *et al.*, 2001; LACLAU *et al.*, 2003; LACLAU *et al.*, 2005).

RING (2004), num experimento do impacto da fertilização de pinus na solução do solo chegou à conclusão de que o estudo da solução do solo tem a vantagem de informar simultaneamente sobre a disponibilidade de nutrientes e sobre o potencial de poluição por lixiviação. Uma outra grande vantagem desse tipo de estudo é a possibilidade de monitorar essas mudanças periodicamente, sem alteração do meio, ao contrário do monitoramento do solo.

Num contexto de irrigação com ET, a modificação dos processos biogeoquímicos do solo decorrem diretamente do aporte do efluente que infiltra e se mistura com a solução do solo

existente. O monitoramento da solução do solo permite dessa maneira fornecer informações a curto prazo. Entretanto, ainda são poucos os estudos sobre a própria solução do solo em solos subtropicais cultivados e irrigados com ET, destacando-se entre eles o trabalho de HAYES *et al.* (1990), num experimento de solo arenoso cultivado com grama e irrigado com ET. Ainda assim, os autores se limitaram a amostrar a solução de lixiviação numa profundidade de 60 cm, em condições de saturação.

2 OBJETIVOS

O presente estudo faz parte de um projeto envolvendo uma equipe multidisciplinar, cujo objetivo geral é verificar a viabilidade da utilização na agricultura, de forma sustentável, de efluentes de esgoto tratados (EET) por processos biológicos em lagoas de estabilização. Entre os vários estudos realizados paralelamente, destacam-se, por exemplo, o efeito da irrigação com efluente na produtividade de culturas (café, milho, girassol, capim, cana-de-açúcar), na química das plantas, na física do solo, nos fluxos de gases no solo, na dinâmica do nitrogênio e do carbono e na atividade bacteriana do solo, dentre outros.

O foco deste estudo são os processos de transferências de espécies químicas dentro da cobertura pedológica, sendo a meta principal a compreensão da dinâmica das espécies químicas maiores, tanto na dimensão temporal como na espacial.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Monitorar as variações químicas ocorridas na solução do solo e no solo e a redistribuição de espécies químicas em perfis verticais;
- Identificar os mecanismos responsáveis pelas alterações químicas na zona não saturada;
- Determinar o efeito da alteração das propriedades físicas do solo nos fluxos e nos balanços das espécies químicas;
- Quantificar os balanços hídricos e de sais;
- Avaliar o impacto da irrigação com efluente no ambiente hidrológico (lençol freático e rio).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ÁREA EXPERIMENTAL

Os trabalhos de campo foram realizados no município de Lins (49°50'W e 22°21'S), situado a 600 km da cidade de São Paulo.

3.1.1 Contexto geológico, geomorfológico e pedológico

O clima da região é caracterizado como mesotérmico de inverno seco, com temperatura média que varia entre 18°C e 22°C e precipitação anual entre 1100 e 1300 mm.

A área está inserida na Formação Adamantina (Cretáceo Superior), pertencente ao Grupo Bauru, na bacia sedimentar do Paraná. A região faz parte do Planalto Ocidental Paulista, que ocupa cerca de 50% do Estado de São Paulo, sendo ocupada por relevos monótonos de colinas dentro dos quais se destacam regiões acidentadas de Marília, Garça, Echaporã, Monte Alto e Catanduva. O relevo é dominado pelo Grupo Bauru apresentando-se, de modo geral, extremamente suave, levemente ondulado, exceto nas proximidades das cuestas basálticas.

Pedologicamente os solos desta região são classificados como argissolo vermelho distrófico e eutrófico ambos com textura arenosa/média, distribuídos em relevo suavemente ondulado e, argissolo vermelho-amarelo distrófico, com textura argilosa ocorrendo em relevo suavemente ondulado e ondulado (OLIVEIRA, 1999). Os constituintes argilosos destes solos são de baixa atividade. O horizonte B textural situa-se imediatamente abaixo do horizonte A ou E, sendo fortemente arenosos. Na região de Lins os solos têm mudança textural abrupta, conferindo maior susceptibilidade à erosão (OLIVEIRA, 1999).

A área experimental de Lins é situada numa vertente onde o tipo de solo é relativamente variável. Na parte superior da vertente, onde está sendo desenvolvido este estudo, o solo foi classificado como latossolo vermelho distrófico típico. Os horizontes BA, Bw1 e Bw2 são caracterizados pela textura franco-arenosa, cor vermelho a vermelho escuro, estrutura em blocos sub-angulares médios de grau fraco, que se desfazem facilmente em agregados granulares de grau fortes (IBRAHIM, 2002). Foi observada uma macroporosidade importante, presença de raízes e atividade biológica intensa antes da implantação do experimento (IBRAHIM, 2002).

3.1.2 Campo experimental

O campo experimental foi colocado à disposição pela Sociedade de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), e está situado próximo a um sistema de lagoas de estabilização operado pela SABESP. A totalidade do esgoto gerado pelo município, que possui de cerca de 67.000 habitantes, é tratada nesta Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). Esta ETE é composta por 6 lagoas, sendo 3 anaeróbias e 3 facultativas (aeróbias: tratamento secundário) com capacidade de 55.522 m³ e 23.227 m³, respectivamente. O primeiro conjunto de lagoas (construída em cota mais elevada) fornece o efluente de esgoto tratado (EET) que é aplicado nas culturas através de um sistema de irrigação por gotejamento. O efluente gerado pelos outros dois conjuntos ainda é lançado no córrego.

Este campo experimental piloto foi montado com o objetivo de promover vários projetos integrados e interdisciplinares para estudar os efeitos da irrigação com efluentes de esgotos tratados nas culturas e no meio receptor (solo e águas subterrâneas), sob diferentes condições de irrigação e para diferentes culturas. Desta forma, durante o período deste trabalho, entre 2002 e 2004, a área experimental foi dividida em 3 subáreas: uma área com plantação de café, uma com plantação de milho e de girassol (alternadamente), e uma cultivada com capim Tifton-85. No total, a área ocupa cerca de 5 ha estando situada numa vertente com ligeira inclinação, terminando no Córrego Campestre (ver anexo). O terreno onde foram plantadas as culturas de café, milho e girassol tem uma inclinação da ordem de 6% e abaixo desta área, na parte da vertente cultivada com capim, a inclinação se acentua chegando a 10%.

3.1.3 Escolha das culturas

O presente estudo corresponde à análise do impacto da irrigação de culturas, com efluentes, no meio receptor. A boa escolha das culturas é de importância fundamental e deve levar em conta três aspectos:

- O valor econômico do produto: as produções devem ser facilmente vendidas, com um retorno econômico suficiente para justificar o emprego de técnicas de desinfecção/aplicação de efluente;.
- A industrialização do produto: o processamento do produto deve garantir sua total desinfecção no caso de ele ter contato direto com o efluente (vento, projeções durante a irrigação);
- A capacidade da planta em absorver água e nutrientes em quantidade importante.

Levando-se em consideração estas recomendações, principalmente a segunda, as culturas adotadas no campo experimental foram o milho (*Zea mais L.*) e o girassol (*Helianthus annuus L.*), cujo processamento evita todo tipo de problema de saneamento.

Foram estudados dois ciclos de milho e dois ciclos de girassol durante dois anos, num contexto de culturas rotativas. Esta decisão de plantar duas culturas ao invés de uma teve três razões: (i) essas culturas têm um ciclo curto com duração aproximada de 4 meses, alternar duas culturas permite repetir o ciclo na mesma estação do ano, ou seja, em condições de precipitações e de temperatura comparáveis permitindo uma comparação dos dois ciclos da mesma cultura; (ii) o sistema de cultura rotativa evita um empobrecimento do solo em nutrientes bem como problemas de doenças ou de infestação de insetos fatos comuns em caso de monocultura e (iii) monitorar duas culturas permitiu observar as diferentes respostas das culturas à irrigação com efluente de esgoto tratado.

3.1.4 Descrição dos ciclos de culturas

O experimento teve início em 2002 com duração de dois anos, até fevereiro de 2004. Durante este período houveram quatro ciclos de culturas: dois ciclos de milho, respectivamente, no primeiro semestre de 2002 e de 2003, e dois ciclos de girassol respectivamente, no segundo semestre de 2002 e de 2003. Em 2002, a cultura de milho foi plantada no final de fevereiro e terminou no final de junho, contabilizando um total de 120 dias entre a germinação e a colheita das espigas secas. No ano 2003, o ciclo de milho durou aproximadamente 135 dias no mesmo período. Com relação ao girassol, o período entre a germinação e a colheita das sementes foi do início de setembro de 2002 ao início de janeiro de 2003 no primeiro ciclo (120 dias) e do final de outubro de 2003 ao final de fevereiro de 2004 no segundo ciclo (120 dias). No cronograma da figura 1 são apresentadas as datas importantes dos diferentes ciclos de cultura. As datas das coletas da solução do solo corresponderam às diferentes fases fenológicas da cultura. Na figura 1 apresenta-se de forma esquemática o cronograma dos ciclos das culturas e o das amostragens da solução do solo e do solo.

FIGURA 1 - Cronograma dos ciclos das culturas e das amostragens de solução de solo e de solo

3.1.5 Descrição dos tratamentos

O delineamento experimental empregado para a realização dos estudos acima foi em faixas. Os três tratamentos considerados consistiram em uma parcela irrigada com água de abastecimento e recebendo adubação completa (total dos 4 ciclos de culturas: N = 340 kg.ha⁻¹; P = 130 kg.ha⁻¹; K = 170 kg.ha⁻¹) (T1), uma parcela irrigada com efluente de esgoto tratado (EET) e recebendo adubação somente com P e K (T2) e uma parcela irrigada com EET e adubação completa (T3). O adubo nitrogenado foi aplicado na forma de sulfato de amônio e uréia. As lâminas diárias e totais de efluente e de água, e os volumes precipitados são apresentados na tabela 1.

TABELA 1 - Volumes de irrigação e volumes precipitados

Cultura	Período	Volumes Precipitados (P) (mm)	Lâmina total de irrigação (I) (mm)	Lâmina diária de irrigação (mm)	P+I (mm)
Milho	03/02 – 05/02	95	566	7,7	661
Girassol	09/02 – 01/03	80	371	4,0	451
Milho	03/03 – 07/03	180	618	5,7	798
Girassol	11/03 – 02/04	388	261	3,2	649

3.2 AMOSTRAGENS

São descritos neste item os procedimentos de coleta das amostras líquidas (solução do solo, águas de irrigação, de chuva, do lençol freático e do rio) e amostras sólidas (solo).

3.2.1 Amostragem da solução do solo

Por ser um experimento com finalidade principalmente agrônômica, a irrigação com efluentes foi efetuada a partir de um manejo convencional. A priori, um bom manejo de irrigação deveria responder à demanda de água da planta via solo, a qual é medida a partir da umidade. Para evitar perdas de água, o potencial matricial do solo é mantido sempre levemente negativo, isto é, não deve existir, teoricamente, perda de água por percolação profunda de água de gravidade. A planta sustenta-se através da água de capilaridade.

Escolheu-se amostrar a solução do solo sob tensão, a fim de coletar a água capilar do solo; para tal, foram utilizadas cápsulas porosas ou lisímetros de tensão. O princípio de funcionamento da cápsula porosa para amostragem de solução do solo foi descrito em 1904 por BRIGGS & McCALL. As vantagens do uso das cápsulas são seu baixo custo, a

simplicidade da sua instalação e pouca alteração no sistema solo estudado (GROSSMAN & UDLUFT, 1991). Por esta técnica o fluxo das águas e dos gases no solo não é afetado de forma significativa. REICHARDT *et al.* (1979) notaram que para o estudo da concentração da solução do solo, o método de extração por meio de cápsulas porosas é plenamente válido, permitindo observar as variações da concentração de íons como função do espaço e do tempo.

As cápsulas porosas são compostas de material hidrófilo com poros finos saturados com água. A curva de porosidade do material empregado neste experimento foi estabelecida por porosimetria por intrusão de mercúrio com um Autopore III Micromeritics, com 3 repetições (figura 2).

FIGURA 2 - Espectro de porosidade da cerâmica da cápsula porosa, realizado por porosimetria por intrusão de mercúrio (3 repetições CP1, CP2, CP3)

Nota-se, no gráfico da figura 2, que o material possui uma porosidade relativamente homogênea, com um volume de poros efetivo entre 0,7 μm e 2 μm . Quando uma sucção é aplicada no lisímetro, ocorre a geração de um gradiente de potencial entre o solo e o interior da cápsula. A água, ao entrar na cápsula, vai levar a um decréscimo desse gradiente até que o equilíbrio com a pressão de capilaridade do solo seja atingido.

3.2.1.1. Instalações dos lisímetros

Foram instaladas 8 baterias de lisímetros na parcela Efluente-N (irrigada com efluente e adubação não nitrogenada), 2 baterias na parcela Efluente+N (irrigada com efluente e adubação completa) e 1 bateria na parcela Água (irrigada com água tratada e adubação

completa). Cada uma dessas baterias é constituída por oito lisímetros instalados no meio das seguintes profundidades: 0-25, 25-50, 50-75, 75-100, 100-125, 125-150, 150-175, 175-200 cm. Geralmente, a solução do solo é amostrada em três profundidades (horizonte A - 0-20 cm / abaixo da zona radicular - 40-80 cm / em profundidade - 1m ou mais), o que pode ser suficiente para determinação do ciclo global de um elemento (infiltração, absorção, lixiviação). Nesse trabalho, essas 8 profundidades são importantes para monitorar a distribuição e as transferências das espécies químicas ao longo do perfil e, além disso, controlar com maior precisão os eventuais riscos de contaminação pelo efluente. O procedimento de instalação seguiu as normas da ASTM (1996). Cada cápsula porosa está envolta em 500ml de areia fina de quartzo lavado, o que permite uma pré-filtração da solução do solo retendo as partículas maiores tais como argilas e matéria orgânica particulada, as quais poderiam obstruir os poros da cápsula. Acima e abaixo da zona com areia foi colocada bentonita, que é uma argila expansiva e quimicamente inerte. Devido às suas características, ela impede a infiltração vertical da água da chuva ou de irrigação (movimento descendente por gravidade) e da solução do solo das camadas inferiores (movimento ascendente por evapotranspiração e capilaridade). Esses dois elementos (quartzo e bentonita) fazem com que a cápsula situe-se no meio da camada amostrada. O espaçamento vertical entre os lisímetros é de 25 cm, e o espaçamento horizontal 20 cm. Esta distância permite evitar a interação entre as áreas de recarga das cápsulas, cujo raio médio em solos arenosos é de 10 cm, para a faixa de sucção aplicada (HART & LOWERY, 1997).

3.2.1.2. Coletas da solução do solo

Como há persistência nas divergências entre a validade da representatividade da solução do solo amostrada com este tipo de equipamento, as coletas foram realizadas minimizando os volumes, com a aplicação de vácuo durante o intervalo de tempo mais curto possível. Foram realizados testes em campo para estabelecer o tempo mínimo de 15 dias para obter um volume de solução suficiente para todas as análises necessárias. Nas estações mais secas, um intervalo de tempo menor não permitiu obter volume suficiente para as análises. A sucção foi de 80 kPa, aplicada uma vez por semana.

Em cada cultura (duas de milho e duas de girassol), foram feitas quatro coletas, totalizando 16 coletas ao longo dos dois anos. As épocas das coletas foram determinadas em função do ciclo fenológico da planta, descritas no cronograma da figura 1:

- 1ª coleta: logo após a germinação;
- 2ª coleta: final da fase vegetativa;

- 3ª coleta: final da fase de florescimento;
- 4ª coleta: um mês após o corte da irrigação.

As coletas foram feitas utilizando-se garrafas de polietileno. Para cada lisímetro foi usada sempre a mesma garrafa, previamente lavada entre cada coleta com água destilada. Tampas com tubos flexíveis de nylon serviram para conectar a garrafa de coleta ao lisímetro e à bomba, e foram lavadas entre cada coleta.

3.2.2 Amostragem da água do lençol freático

No início do segundo ano do experimento, foram instalados 5 poços para monitoramento do lençol freático, com a finalidade de verificar se ocorreria transferência de espécies químicas através da zona não saturada do solo.

Foram instalados dois poços na parte superior da vertente, um a montante do experimento numa área não perturbada e próxima à área cultivada (poço 1 = poço de montante) e um a jusante do experimento, a cerca de 5 metros após a última linha de irrigação (poço 2 = poço de jusante). De acordo com a norma NBR 13895 da CETESB, um único poço de montante, bem posicionado, é suficiente para o fim destinado, contanto que não haja nenhuma possibilidade de exposição ao fluxo da possível pluma gerada pela disposição do efluente.

Devido à profundidade do lençol freático (12 metros na parte superior da vertente) foi utilizado um trado mecânico para perfurar os poços. Os cinco poços são constituídos por tubos em PVC azul com diâmetro nominal de 100 mm. O filtro é também constituído de PVC com ranhuras horizontais de 2 mm. A parte do filtro imersa no lençol no momento da instalação variou de 1,2 m a 2,5 m. O pré-filtro, ocupando o espaço entre o solo e o poço, é constituído de areia lavada (grãos de quartzo). A parte superior do poço foi preenchida com bentonita para impedir a infiltração vertical de água de chuva.

As amostragens da água do lençol freático coincidiu com a amostragem da solução do solo. A coleta foi realizada utilizando-se frascos de vidro descontaminados, amarrados por fio de nylon descartável. As amostras foram coletadas sem bombeamento do poço, pois no caso de um aquífero livre (equilíbrio com a atmosfera) e raso, o bombeamento afeta pouco as características químicas da água (BARCELONA, 1993).

3.2.3 Amostragem das águas de irrigação

A partir do segundo semestre de 2002, foi efetuada uma amostragem sistemática do efluente e da água simultaneamente a cada coleta de solução do solo, para verificar a influência da variabilidade da química destas águas nos cálculos das entradas de massa para o sistema.

A amostragem da água foi feita diretamente na torneira da pia da área experimental (água de abastecimento público), enquanto o efluente de esgoto tratado foi amostrado diretamente nos gotejadores das linhas de irrigação. A única diferença entre o efluente saindo da lagoa de estabilização e o efluente disposto no solo é a filtração através da areia o qual permite eliminar uma parte do material particulado que não decantou nas lagoas. As garrafas de polietileno usadas no transporte das soluções sempre foram lavadas e descontaminadas entre cada coleta.

3.2.4 Amostragem da água da chuva

As águas de chuva foram amostradas com coletores do tipo “bulk” (coleta de deposições seca e úmida) que foram instalados na parte superior da vertente. O local escolhido foi um lugar aberto e distante de qualquer tipo de interferência (árvores, casas). O recipiente coletor foi instalado 15 dias antes da coleta programada para a solução do solo, coletando durante o período de aplicação de vácuo nos lisímetros. A água coletada por evento durante esse período foi misturada e armazenada diariamente em geladeira. Os recipientes coletores, em material inerte (polietileno) foram protegidos, com uma capa, da exposição direta ao sol. Os recipientes foram descontaminados e trocados a cada coleta.

3.2.5 Amostragem da água do rio

A água do rio foi amostrada em dois pontos, a montante e a jusante do local do experimento. Durante o primeiro ano, a coleta a jusante da área experimental foi feita após o ponto de lançamento de efluente oriundo de duas lagoas de estabilização do esgoto. A amostra de água coletada foi então uma mistura entre o rio e o efluente, o que permitiu observar as mudanças químicas do rio no caso de lançamento direto de efluente num curso de água. No ano seguinte, o rio foi amostrado antes desta saída, porém após a área experimental a fim de verificar uma eventual transferência de espécies químicas através do lençol freático após a disposição de efluente no solo. As amostras foram coletadas em garrafas de polietileno no mesmo dia das outras coletas.

3.2.6 Amostragem de solo

Foram realizadas três amostragens de solo. A primeira amostragem foi realizada após o 1º ciclo de milho, em julho de 2002. A segunda e terceira amostragens foram feitas depois do 1º (janeiro de 2003) e do 2º (março de 2004) ciclo de girassol. As profundidades amostradas foram: 0-10; 10-20; 20-40; 40-60; 90-110 e 180-200cm, com trado tipo holandês. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em diâmetro de 2mm. Foram então encaminhadas ao laboratório do departamento de Solos e Nutrição de Plantas (ESALQ) visando à caracterização físico-química. Foram analisados pH (em CaCl_2 0,01 mol.L⁻¹), MOS (oxidação por $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,667 mol.L⁻¹, análise por espectroscopia), P (extração por resina, análise por espectroscopia), acidez potencial (titulação em solução tampão SMP em pH=7), e Na, Ca, Mg e K trocáveis (extração por resina, análise por absorção atômica). Estes métodos são detalhados em VAN RAIJ *et al.*, 2001.

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE AMOSTRAS LÍQUIDAS

Todas as amostras líquidas foram transportadas, logo após coleta, para o laboratório de preparação e análise (NUPEGEL-Piracicaba), mantidas frias em caixas de isopor. A preparação das amostras líquidas consistiu principalmente em filtragem para separação da fração dissolvida e preservação para estabilização antes análises. Antes desse procedimento, em um intervalo inferior a 24 horas, o pH e a condutividade elétrica foram medidos. Em seguida, as amostras foram filtradas, preservadas e armazenadas conforme as espécies químicas a serem analisadas. Foram empregadas as seguintes técnicas analíticas: o NH_4^+ foi analisado por colorimetria com um sistema de injeção de fluxo automatizado (FIA) acoplado a um fotômetro, as concentrações dos ânions e cátions maiores foram determinadas respectivamente por cromatografia a líquido e absorção atômica, e a do carbono orgânico dissolvido, por oxidação catalítica (TOC Analyser).

3.3.1 Volume, condutividade elétrica e pH das soluções

As garrafas com amostra foram pesadas, para determinação do volume coletado. Os valores de condutividade elétrica e de pH foram medidos com equipamentos de bancada Digimed DM3 e DM2, calibrados respectivamente com a solução padrão DM-S6A (condutividade elétrica: 1412 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) e as soluções padrões DM-S1A e DM-S1B (pH: 4,00 e 6,86). De acordo com as recomendações da Environmental Protection Agency (método 9040b),

embora os equipamentos tenham sistema de compensação de temperatura, os padrões destas soluções foram mantidos a uma temperatura próxima à das amostras (refrigerados, $4 \pm 2^\circ\text{C}$).

3.3.2 Filtração e preservação das soluções

As diferentes amostras foram preparadas segundo sua constituição e o tipo de análise desejada. O volume das amostras variou em função das variações locais de precipitação, escoamento, procedimento de irrigação e estrutura do solo. O procedimento aqui descrito pressupõe a preparação de todas as alíquotas o que requer um volume mínimo de 120 mL.

Uma alíquota (AI) foi preparada filtrando-se as amostras numa linha de vácuo chegando a 400 mm de Hg, utilizando-se porta-filtros de nylon, frasco de filtração de vidro (Kitassako) e membranas Millipore em ester de celulose de $0,22\ \mu\text{m}$ pré-lavados, para obter a fração dissolvida. Este diâmetro de poro da membrana foi determinado em função da análise de ânions realizada com o equipamento de cromatografia líquida. Colóides e sementes de fundos maiores que $0,22\ \mu\text{m}$ podem se desenvolver nas colunas e pré-colunas, diminuindo sua vida útil. Essa alíquota AI, com um volume final de 30 mL (mínimo 15 mL), foi armazenada em um frasco de polietileno de alta densidade (30 mL) e congelada a -12°C sem preservante. Essa alíquota foi destinada a análise de NH_4^+ e dos ânions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

A segunda alíquota (AII) consistiu em 30 mL (mínimo 15 mL) de amostra filtrada nas mesmas condições mas preservada com 1% v/v com ácido nítrico Merck ultra-puro, armazenada em frascos de polietileno, mantido sob refrigeração a 4°C . Nesta alíquota foram analisados os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Para a terceira alíquota (AIII), as amostras cujo volume era superior a 10 mL foram filtradas com uma seringa com filtros de fibra de vidro pré-calcinados e lavados com água deionizada, armazenadas sob refrigeração a 4°C e preservadas com 0,1% v/v de uma solução de HgCl_2 de $3,68\ \text{mmol.L}^{-1}$, em frascos de borosilicato pré-calcinados (550°C , 5 horas) e tampas descontaminadas com solução de hidróxido de sódio e etanol. Esta alíquota foi preparada para a análise de carbono orgânico dissolvido (COD).

Um branco de laboratório foi preparado a cada 20 amostras.

3.3.3 Análises químicas das soluções

Foram realizadas: (i) análise de NH_4^+ por fotometria acoplada a uma injeção de fluxo automatizado, (ii) análise de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectroscopia de absorção atômica de chama, (iii) análise dos ânions por cromatografia a líquida e, (iv) análise de COD por oxidação catalítica.

3.3.3.1. Análise de NH_4^+

A técnica de injeção por fluxo automatizado (FIA) permite efetuar reações químicas por injeções automáticas de reagentes. No caso do NH_4^+ , a adição de hidróxido de sódio torna a solução a analisar alcalina, provocando uma reação semi-quantitativa que forma parcialmente a espécie básica do par conjugado, a amônia (NH_3 , espécie gasosa). Uma membrana hidrofóbica de 0,22 μm de diâmetro de poros é permeável somente ao gás NH_3 , cuja concentração é proporcional à virada de cor de um indicador, tendo um fotômetro por detector, com comprimento de onda de 605 nm no caso do NH_4^+ .

As análises foram realizadas com injeção automatizada da amostra utilizando-se um amostrador automático ASIA (*Automated Sample Injection Analyser* – ISMATEC).

A amplitude de medida do equipamento é de 5 a 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal, com precisão de $\pm 0,8\%$ (100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, para $n=10$), e tempo de análise de cerca de 30 amostras/hora.

As curvas de calibração foram preparadas com padrões de concentrações de N-NH_4^+ de: 0,05 mg.L^{-1} , 0,10 mg.L^{-1} , 0,50 mg.L^{-1} , 1,00 mg.L^{-1} e 2,00 mg.L^{-1} . Para todas as curvas de calibração, o melhor ajuste foi por curva quadrática.

As alíquotas foram descongeladas no mesmo dia ou na noite anterior às análises. As medidas foram feitas em lotes de 11 amostras seguidas por um padrão. Uma amostra de referência analítica foi analisada para verificar a boa preparação dos padrões e a exatidão das análises (GRM-02 do NWR: $[\text{N-NH}_4^+]=0,60 \text{ mg.L}^{-1}$), junto às análises sistemáticas de padrões. A exatidão das análises ($([\text{N-NH}_4^+]_{\text{GRM-02}} - [\text{N-NH}_4^+]_{\text{GRM-02 teórica}}) / [\text{N-NH}_4^+]_{\text{GRM-02 teórica}} \cdot 100$) foi de 1,4% e a precisão (desvio padrão $[\text{N-NH}_4^+]_{\text{GRM-02}} / \text{media } [\text{N-NH}_4^+]_{\text{GRM-02}} \cdot 100$), de 3,7%.

3.3.3.2. Análises de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

As análises de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} foi realizadas por espectroscopia de absorção atômica de chama, com equipamentos AAS-Analyst-300 e AAS-Analyst-700 (Perkin Elmer). A grande vantagem desta técnica é a possibilidade de analisar os elementos separadamente, cujas concentrações podem ser de ordens de grandeza totalmente diferentes. No caso da solução de solo cultivado, adubado e fertirrigado, a heterogeneidade da sua composição provoca uma série de problemas nas análises em outros equipamentos, tais como Injeção por Plasma Acoplado (ICP) ou Cromatografia a Líquido (saturação ou sobreposição dos picos, necessidade de diluições e interferência nas análises). Calibrando e ajustando os parâmetros de análise no FAAS (análise por chama), tais como o volume de amostra utilizado, o fluxo ou a estequiometria da chama, torna-se possível analisar cátions com concentrações de alguns gramas por litro a menos de 0,1 mg.L^{-1} . Além desta flexibilidade, a simplicidade e a rapidez da análise, sem perda de precisão nem exatidão, conferiu a este equipamento grande utilidade nesse trabalho.

Mesmo com concentrações muito altas obtidas neste experimento, principalmente de Mg^{2+} e de Na^+ , a diluição das amostras não foi necessária. De fato, segundo as recomendações da EPA (método 7000a), varias técnicas são possíveis a fim de poder ultrapassar os limites de detecção superiores teóricos. Os cinco protocolos desenvolvidos são detalhados na tabela 2.

As interferências mais comuns na espectroscopia de absorção atômica são chamadas de “químicas” e ocasionadas pela falta de absorção quando há combinação molecular entre átomos após atomização. Este fenômeno ocorre quando a chama não é suficientemente quente para dissociar a molécula, como na caso da interferência do PO_4^{3-} com o Mg^{2+} , ou quando o átomo dissociado oxida-se imediatamente num composto que não se dissocia na temperatura da chama. A adição de lantânio (0,5% w/v) permitiu inibir estes fenômenos.

Os padrões utilizados foram multielementares, preparados a partir de sais de cloreto (do elemento). Para todos os padrões, as proporções molares entre os elementos foram as seguintes: $Na^+/K^+=100$, $Na^+/Mg^{2+}=100$ e $Na^+/Ca^{2+}=33,33$. Na tabela 3, são apresentadas a exatidão e a precisão obtidas em função da espécie química analisada.

TABELA 2 - Protocolos de análise de cátions maiores na solução do solo com espectroscopia de absorção por chama. ac. = acetileno; óx. nitr. = óxido nitroso

Analito	Faixa de concentração	Curva de calibração	Queimador	Estequiometria da chama	Fluxo de aspiração (mL.min ⁻¹)	λ (nm)
Na^+ : águas naturais	1-50	Linear ($r^2>0,999$)	ac./ar	Ac.: 3 L.min ⁻¹ Ar: 10 L.min ⁻¹	3	589
Na^+ : soluções do solo	250-2500	Linear ($r^2>0,999$)	óx. nitr./ar	Ac.: 1 L.min ⁻¹ Ar: 4 L.min ⁻¹	2	330.2
K^+	2,5-25	Linear ($r^2>0,999$)	ac./ar	Ac.: 3 L.min ⁻¹ Ar: 10 L.min ⁻¹	3	769.9
Ca^{2+}	7,5-60	Linear ($r^2>0,999$)	ac./ar	Ac.: 3 L.min ⁻¹ Ar: 10 L.min ⁻¹	3	239,9
Mg^{2+}	2,5-50	quadrático ($r^2>0,999$)	óx. nitr./ar	Ac.: 1 L.min ⁻¹ Ar: 4 L.min ⁻¹	1,5	285.2

TABELA 3 - Qualidade das análise de cátions maiores na solução do solo com espectroscopia de absorção por chama

Analito	Exatidão (%)	Precisão (%)
Na^+ : águas naturais	-	6,87
Na^+ : soluções do solo	0,43	4,66
K^+	4,00	6,04
Ca^{2+}	2,44	4,41
Mg^{2+}	4,03	5,10

3.3.3.3. Cromatografia a Líquido: análises de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

As análises de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , e, em algumas amostras, de NO_2^- e PO_4^{3-} foram realizadas por cromatografia a líquido, utilizando-se o equipamento Dionex-DX500.

As amostras foram analisadas em modo isocrático, isto é, com a composição da fase móvel (eluente) constante ao longo da análise. O eluente é um composto de Na_2CO_3 1,8 mmol.L⁻¹ e de NaHCO_3 1,7 mmol.L⁻¹, preparado a partir de 0,1944 g de carbonato de sódio e de 0,1462 g bicarbonato de sódio diluído em 1L de água ultra-pura, ou a partir de um gerador de eluente EG40 e hidróxido de potássio EGCIII. O fluxo de eluente durante a análise foi de 1,5 a 2 ml.min⁻¹. Foram utilizadas uma pré-coluna AG 14-4 e uma coluna analítica AS 14-4 IonPac, um detector eletroquímico ED40.

Devido às altas concentrações principalmente de Cl^- e de NO_3^- , as amostras tiveram que ser diluídas antes da análise. O modo isocrático permite analisar amostras com concentrações altas e, desta forma, as primeiras amostras foram diluídas somente 3 ou 6 vezes, o que correspondia a um volume de 2 ml ou 1 ml de amostra. No caso do gerador de eluente, como a análise é mais sensível, foi necessário efetuar uma diluição de 1:16 em todas as amostras, ou seja, somente 50 µl de amostra foram necessários.

As soluções-padrão usadas para fazer a calibração do equipamento foram preparadas a partir de sais Merck para análise. As soluções-padrão monoelementares iniciais foram preparadas com uma concentração de 1000 mg.L⁻¹. A partir destas soluções, foram preparadas as 7 soluções de calibrações multielementares com concentração de 0,5 – 1 – 2,5 – 5 – 10 – 15 – 20 mg.L⁻¹.

As curvas de calibração foram lineares com um $r^2 > 0,99$ para todos os elementos. Uma amostra de referência analítica Trois-94 (amostra natural de rio do NWRI) e um padrão foram analisados sucessivamente a cada 20 amostras. São apresentados na tabela 4 os cálculos de precisão e exatidão das análises.

TABELA 4 - Qualidade das análises de ânions maiores na solução do solo com um equipamento de cromatografia líquida Dionex DX-500

Analito	Exatidão (%)	Precisão (%)
	<i>Preparação manual do eluente</i>	
Cl^-	3,20	4,48
NO_3^-	3,16	4,97
SO_4^{2-}	7,81	4,00
	<i>Gerador de eluente</i>	
	4,57	2,18
	4,55	1,79
	4,23	1,89

3.3.4 Análise do carbono orgânico dissolvido

Um TOC Analyser Shimadzu foi usado para determinar a concentração de carbono orgânico dissolvido nas soluções filtradas a 0,7µm (solução do solo, efluente, chuva, água da SABESP, lençol freático, rio). A análise tem como base o princípio da oxidação catalítica da matéria orgânica a temperatura elevada (680°C). A detecção do CO₂ resultante é feita por espectroscopia infravermelha.

Para eliminar as interferências devidas ao carbono inorgânico, foi necessário a adição de cerca de 250 µL de ácido nítrico ultra-puro (1% v/v) e borbulhamento de 10 min para liberar o carbono inorgânico na forma de CO₂. Este protocolo foi adaptado para amostras de soluções de solos agrícolas, isto é, que receberam uma calagem inicial que perturba o sistema carbonatado natural.

3.3.5 Outros parâmetros químicos e qualidade das amostras líquidas

3.3.5.1. Total de sais dissolvidos

Em condições salinas, como é o caso durante a irrigação com o efluente, um parâmetro importante a monitorar é a concentração total de sais. Este parâmetro costumava ser determinado pela medida do total de sais dissolvidos (TDS) a partir da pesagem do material dissolvido seco resultante da evaporação de um volume de solução conhecido. Esta medida era ambígua devido aos diferentes estados de hidratação dos sais. Atualmente, a única forma de calcular o TDS é a determinação de todos os cátions e ânions maiores na amostra. Em 1942, SCOFIELD introduziu o uso da condutividade elétrica (CE) como um parâmetro da qualidade das águas. O princípio da medida da condutividade elétrica é a transmissão de corrente elétrica por uma solução salina, a qual aumenta proporcionalmente com a quantidade de sais em solução. Deste modo, os valores de CE podem ser convertidos diretamente em valores de TDS, a partir da equação 1:

$$\text{TDS (mg.L}^{-1}\text{)} \approx 0,64 \times \text{CE (}\mu\text{S.cm}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq. 1})$$

A CE é medida a 25°C e a correção de temperatura é de aproximadamente de +2% por °C (U.S. SALINITY LABORATORY STAFF, 1954).

A mais importante utilização do TDS é para estimar o potencial osmótico na solução, que é um parâmetro fundamental para estimar o consumo de água pelas plantas, pois um valor de potencial osmótico muito alto (em módulo, ou seja, muito negativo) pode até impedir a absorção de água, que tende a sair das raízes por osmose. Esse fenômeno provoca um limite de produtividade das plantas (HILLEL, 1998). No solo, uma solução por si mesma, isto é, sem

membrana semipermeável, não fica submetida a um potencial osmótico, por maior que seja a concentração da solução, porque a água e os solutos se movem livremente e juntos, sempre em equilíbrio osmótico. O potencial osmótico é desprezível nas equações de transporte de solutos no solo e na determinação da condutividade hidráulica e dos fluxos (REICHARDT & TIMM, 2003).

Neste trabalho, os valores de TDS foram obtidos através da soma dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} e HCO_3^{2-} . Na tabela 5 é apresentada a classificação das águas de irrigação em função de TDS e CE.

TABELA 5 - Classes de salinidade para águas de irrigação (PAGANINI, 1997)

Classe	Descrição	TSD (mg.L^{-1})	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
1	Salinidade baixa	0-175	0-270
2	Salinidade média	125-500	270-780
3	Salinidade alta	500-1500	780-2340
4	Salinidade muito alta	1500-3500	2340-5470
5	Salinidade extremamente alta	>3500	>5470

3.3.5.2. A razão da adsorção do sódio (RAS)

Os efluentes, mesmo com baixa salinidade porém, com alta porcentagem de Na^+ (acima de 10 a 15%), podem promover a dispersão das partículas de argila (AYERS & WELSCOT, 1985; FREIRE et al, 2003), provocando uma redução da porosidade e da permeabilidade hidráulica, causando também a redução da aeração do solo. No solo, os parâmetros usados para controlar a amplitude da sodificação são as porcentagens de Na trocável (Na trocável / CTC *100). Na solução do solo, o parâmetro usado é a razão de adsorção de Na (RAS), expressa da seguinte forma (equação 2):

$$RAS = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde

Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são as concentrações na solução no solo, em mmol.L^{-1}

A RAS quantifica a dominância do sódio na solução, ou seja o risco potencial de troca iônica na CTC de cátions por Na.

3.3.5.3. Alcalinidade

Na química da água, a alcalinidade (dureza dos carbonatos) representa a capacidade de neutralização dos ácidos fortes (CNA) enquanto a acidez é a capacidade de neutralização das

bases (CNB). A alcalinidade corresponde à soma dos íons de efeito ácido—básico. Nas soluções estudadas, estes são relativos à espécie das formas de referência $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$, ou seja, $\text{Alc} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$, expressa em mmol.L^{-1} .

Por outro lado, o balanço das cargas numa solução pode ser resumido da seguinte maneira:

Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-
			Cl^-

Portanto, a alcalinidade também pode ser calculada a partir da equação 3:

$$\text{Alc} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{Eq. 3})$$

Num sistema fechado, com uma dada pressão parcial de CO_2 (ppCO_2) e um dado pH, podemos calcular as concentrações absolutas entre as espécies CO_3^{2-} , HCO_3^- , e H_2CO_3 . Porém, se houver mudanças da ppCO_2 , como é o caso num solo durante atividade biológica (aumento da ppCO_2 , que pode chegar a 30 vezes a pressão atmosférica), o equilíbrio se desloca e há aumento das concentrações, com uma diminuição do pH. As razões entre as concentrações de CO_3^{2-} , HCO_3^- , e H_2CO_3 não mudam. As concentrações de H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} foram calculadas com o seguinte sistema de equações:

$$\text{H}_2\text{CO}_3 = [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \cdot \text{Alc} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{HCO}_3^- = K_1[\text{H}^+] / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \cdot \text{Alc} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{CO}_3^{2-} = K_1K_2 / ([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2) \cdot \text{Alc} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de reação das equações 7 e 8

Nesse balanço iônico, não é considerado a presença de compostos orgânicos, cujos grupos funcionais ácidos e básicos podem alterar o pH. Isso é justificado nesse trabalho, pois a concentração de COD foi sempre muito inferior a soma de Na com a alcalinidade. A concentração de COD representou somente 3,03% de $[\text{Na} + \text{Alcalinidade}]$ (valor médio sobre o conjunto completo de dados).

3.4 DETERMINAÇÃO DOS FLUXOS DE SOLUTOS

Após a determinação da concentração de espécies químicas no sistema estudado, a segunda etapa foi quantificar os fluxos de solutos. Os fluxos de água no solo correspondem à drenagem profunda e à ascensão capilar e assim permitem estimar as perdas ou as entradas

de elementos por convecção. São igualmente componentes de grande importância no ciclo da água em solos agrícolas. Eles foram calculados para cada ciclo de cultura, na profundidade L, a partir da equação geral da lei de Darcy- Buckingham (Eq. 9):

$$q_z = - K(\theta) \text{ grad } H \quad (\text{Eq. 9})$$

onde

$K(\theta)$ = condutividade hidráulica do solo (m.dia^{-1}) em função da umidade volumétrica θ ;

H = potencial total do solo (metro de coluna de água - m.c.a.) = $h + z$, onde h = potencial mátrico (m.c.a.) e z = potencial gravitacional (m.c.a.);

$\text{grad } H$ = gradiente de potencial total do solo (m.m^{-1});

t = tempo (dias).

3.4.1 Potenciais mátricos do solo

Uma bateria de tensiômetros foi instalada ao lado de cada bateria de lisímetros. As profundidades foram as mesmas (de 12,5 cm a 187,5 cm a cada 25cm). A leitura dos potenciais (Φ_{lido} em pol Hg) foi feita regularmente, com intervalos de tempo variando de 2 a 5 dias. Para obter os valores de potencial mátrico (h em metro de coluna de água ou m.c.a.) no solo, ou seja, a força com a qual ele retém a água, foi efetuada a seguinte transformação, para a profundidade z : $h = (0,345 \cdot \Phi_{\text{lido}}) + z$. Além disso foi realizada uma linearização dos potenciais em relação ao tempo para obter valores diários e assim simplificar os cálculos dos fluxos totais e dos balanços.

3.4.2 Umidade do solo

As curvas de retenção foram determinadas para os tratamentos T1 (irrigação com água) e T2 (irrigação com efluente), em amostras coletadas nas 8 profundidades estudadas, utilizando um amostrador do tipo Uhland e conjuntos de três anéis (3 repetições), com altura de 2,4 cm cada um. Utilizou-se a mesa de tensão para determinar a retenção de água nas amostras do solo, nas tensões de 0,1; 0,2 e 0,4 m.c.a., e câmaras de pressão de Richards, nas tensões de 1, 3, 5, 10, 50 e 150 m.c.a. Os pontos experimentais foram ajustados ao modelo de VAN GENUCHTEN (1980) (eq. 10), minimizando a soma dos quadrados dos desvios e, obtendo, assim, os parâmetros empíricos α , n e m .

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{(1 + (\alpha |h|)^n)^m} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde

h = potencial mátrico (m.c.a.);

θ_r = umidade volumétrica residual a $h = 150$ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$);

θ_s = umidade volumétrica à saturação ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$).

3.4.3 Gradientes hidráulicos

Os gradientes hidráulicos foram calculados entre duas profundidades a partir dos valores de potenciais mátricos (h) por meio da seguinte equação (11):

$$\text{grad } H = (H_i - H_{i-1})/L \quad (\text{Eq. 11})$$

onde

H_i = o potencial total da água na profundidade i do solo (m.c.a);

L = distância entre as duas profundidades (m).

3.4.4 Condutividade hidráulica do solo

A condutividade hidráulica do solo foi definida, empiricamente, por Henry Darcy em 1856, identificando-a como a constante de proporcionalidade, K , entre o fluxo de água e o gradiente de potencial total. A condutividade hidráulica é uma propriedade intrínseca do solo definida como a sua capacidade em transmitir água. Para um dado solo, a condutividade (K) é tanto maior quanto maior sua umidade (θ). O valor máximo de K (K_{sat}) ocorre quando o solo se encontra saturado ($\theta = \theta_s$). A relação entre a condutividade hidráulica e a umidade é, no mais simples dos casos, representada através de uma função linear, com a equação 12:

$$\ln(K) = a\theta + b \quad \text{ou} \quad K = K_{\text{sat}} \cdot e^{\gamma(\theta_s - \theta)} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde

K_{sat} = condutividade hidráulica em meio saturado;

a , b , γ = parâmetros empíricos.

Outros modelos podem apresentar um bom ajuste aos dados (TIMM, 1994), entre eles, o modelo de Mualem-Van Genuchten é bastante utilizado e descrito através da equação 13:

$$K(\theta) = K_s \Theta^\tau \cdot (1 - (1 - \Theta^{1/m})^m)^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

onde

Θ = saturação efetiva = $(\theta - \theta_r)/(\theta_s - \theta_r)$;

θ_s = umidade de saturação ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$);

θ_r = umidade residual ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$);

K_{sat} = condutividade hidráulica saturada estimada;

τ = fator de tortuosidade.

A condutividade hidráulica foi determinada no campo seguindo o método do perfil instantâneo, nos dois tratamentos T1 e T2, nas oito profundidades estudadas. Foi empregado o procedimento de HILLEL *et al.* (1972) para a determinação das equações exponenciais $K(\theta)$ (equação 12). A condutividade hidráulica foi também medida no laboratório, através do sistema desenvolvido por WIND (1968), resultando na determinação dos parâmetros da equação 13. Os detalhes deste estudo são encontrados em GONÇALVES (2005). Além disso, as equações $K(\theta)$ também foram calculadas *teoricamente* a partir dos parâmetros K_{sat} , θ_r , θ_s e n determinados em laboratório.

3.4.5 Fluxos diários e totais

Os fluxos verticais diários (q) foram calculados a partir das equações 9, 10, 11, 12 e 13, desprezando os fluxos laterais. A soma dos fluxos $Q = \int_{t_1}^{t_2} q \cdot dt$ permite quantificar as perdas de água (em $m^3 \cdot m^{-2} \cdot dia^{-1}$) entre os instantes t_1 e t_2 .

3.5 DETERMINAÇÃO DOS BALANÇOS HÍDRICO E QUÍMICO

O balanço químico corresponde a um compartilhamento dos diferentes reservatórios de sais do sistema solo-água-plantas. Ele auxilia na visualização do deslocamento das espécies químicas no sistema, das fontes e dos sumatórios permitindo quantificar a distribuição dos sais, tendo como base para seu estabelecimento o balanço hídrico. Os vários processos que envolvem os fluxos de água, tais como infiltração, redistribuição, evaporação e absorção pelas plantas, são processos interdependentes, e, na maioria das vezes ocorrem simultaneamente. O balanço hídrico é a representação matemática do ciclo da água. Do ponto de vista agrônomo, o balanço hídrico é fundamental, pois ele define as condições hídricas sob as quais a cultura se desenvolveu. O balanço de água na zona radicular de um solo irrigado num dado intervalo de tempo (entre t_1 e t_2) é o seguinte (Eq. 14):

$$I + P = Q + \Delta A_z + ES + ET \quad (\text{Eq. 14})$$

onde

$$I = \int_{t_1}^{t_2} i \cdot dt = \text{lâmina de irrigação (mm=L.m}^{-2}\text{)};$$

$$P = \int_{t_1}^{t_2} p \cdot dt = \text{precipitação (mm)};$$

$Q = \int_{t1}^{t2} q \cdot dt$ = fluxo de água - ascensão capilar ou drenagem profunda (mm);

$\Delta A = \int_{t1}^{t2} \int_{z1}^{z2} \theta \cdot dz \cdot dt$ = variação do armazenamento de água no solo entre as profundidades $z1$ e $z2$ (mm);

ES = escoamento superficial (mm);

ET = evapotranspiração (mm).

A equação 14 pode ser simplificada introduzindo-se a lâmina de irrigação efetiva ou lâmina de infiltração, I_{eff} , definida da seguinte maneira: $I_{eff} = I - ES$

O balanço químico na zona radicular tem como base o balanço de água, onde cada componente hídrico é multiplicado por sua concentração de sais. O balanço deve ser completado pela adição de sais no solo via adubação, resultando na seguinte equação (15):

$$I_{eff} \cdot C_i + P \cdot C_p + A = Q_z \cdot C_{ss} + \Delta S_s + AR \quad (\text{Eq. 15})$$

onde

C_i = concentração de sais na água de irrigação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_p = concentração de sais na chuva ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

A = quantidade de sais adicionados pela adubação ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$);

C_{ss} = concentração de sais na solução do solo ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

ΔS_s = variação do conteúdo de sais no solo ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$);

AR = absorção radicular ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$).

Se a adição de sais devido à irrigação e à adubação excede a perda de sais por lixiviação ou absorção radicular, o conteúdo dos sais na zona radicular aumenta ($\Delta S_s + \Delta S_{ss} > 0$), e ocorre uma salinização secundária do solo.

Os balanços de sais podem ser calculados para cada profundidade. O balanço descrito acima é então utilizado para a primeira profundidade, enquanto para as outras profundidades, as entradas I e P são substituídas pelo fluxos oriundos da camada superior. Verifica-se que, no caso de ocorrer fluxo ascendente na camada superior e fluxo descendente na camada inferior, não haverá entrada na profundidade estudada. O balanço na sub-superfície é dado pela equação 16:

$$Q_{z1} \cdot C_{ss1} + Q_{z3} \cdot C_{ss3} = \Delta S_s + \Delta S_{ss} + AR \quad (\text{Eq. 16})$$

onde

C_{ss1} e C_{ss3} = concentração de sais na solução do solo nas camadas superior e inferior, respectivamente (mg.L^{-1});

Q_{z1} e Q_{z3} = fluxo de água nas camadas superior e inferior, respectivamente (L.m^{-2}).

3.6 DESCRIÇÃO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Uma transformação logarítmica dos valores foi realizada antes da análise estatística para normalizar a distribuição (diminuição da curtose e da assimetria) e homogeneizar as variâncias (tabela 6). Todas as médias apresentadas são médias geométricas.

As comparações entre as concentrações das espécies químicas na solução do solo foram realizadas através de análise de variância tendo como base o seguinte modelo: $C_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \varepsilon_{ijk}$, onde C_{ij} é o logaritmo da concentração do elemento determinado na parcela i , na coleta j e no ciclo k , μ é a média geral, α_i é o efeito da parcela, β_j é o efeito da coleta, γ_k é o efeito do ciclo e ε_{ijk} o resíduo. No caso das concentrações das espécies químicas no solo, o mesmo modelo foi aplicado, porém sem o efeito do ciclo. Testes t de Student foram realizados para comparação da química da água dos diferentes poços e para comparação dos fluxos, evapotranspiração e variação de armazenamento de água no solo obtidos com os diferentes modelos.

Os coeficientes de correlação apresentados correspondem aos coeficientes de Pearson, com testes t para verificar se o coeficiente difere significativamente de 0, com nível de significância de 99%.

TABELA 6 - Descrição estatística dos parâmetros químicos medidos na solução do solo. dp=desvio padrão; var.=variância; curt.=curtose; ass.=assimetria; cod=carbono orgânico dissolvido

Parâmetro	Média μ	Mediana m	μ/m	DP	Var.	Curt.	Ass.
Na⁺	19558	15870	1,23	12278	1,50.10 ⁸	0,22	0,93
ln Na⁺	9,68	9,67	1,00	4,44	19,72	-0,27	-0,30
K⁺	131	128	1,02	93,2	8686	1,50	1,13
ln K⁺	4,59	4,85	0,95	4,06	16,47	-0,67	-0,43
Ca²⁺	272	250	1,09	138	18944	7,79	2,27
ln Ca²⁺	5,50	5,52	1,00	3,70	13,66	2,93	-0,57
Mg²⁺	550	453	1,22	348	121029	0,87	1,08
ln Mg²⁺	6,10	6,12	1,00	4,39	19,30	-0,15	-0,38
NH₄⁺	26,3	8,89	2,96	50,0	2496	16,2	3,77
ln NH₄⁺	2,31	2,18	1,06	5,35	28,61	-0,04	0,33
Cl⁻	1017	789	1,29	940	883420	2,97	1,63
ln Cl⁻	6,44	6,67	0,97	4,45	19,77	0,10	-0,64
SO₄²⁻	391	250	1,56	453	204952	14,20	3,21
ln SO₄²⁻	5,48	5,52	0,99	3,35	11,25	-0,11	-0,12
NO₃⁻	477	226	2,11	757	573221	34,61	4,73
ln NO₃⁻	5,33	5,42	0,98	4,17	17,42	-0,30	-0,24
COD	39,4	29,0	1,36	30,1	905	4,07	1,71
ln COD	3,42	3,37	1,02	0,72	0,51	-0,76	0,14

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados em três partes: (i) estudo da variabilidade da solução do solo, (ii) relações entre química do solo e química da solução do solo e (iii) análises dos fluxos e dos balanços hídrico e químico.

4.1 EVOLUÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA SOLUÇÃO DO SOLO

Neste primeiro item são apresentadas as composições químicas das águas de irrigação (efluente e água tratada), da chuva, da solução do solo, das águas do lençol freático e do rio. O enfoque dessa discussão são as variações, ao longo do tempo, e no caso da solução do solo, as variações ao longo do perfil do solo.

4.1.1 Entradas para o sistema solução-solo-planta

Devido à impossibilidade do controle de todas as variáveis que influenciam a evolução do sistema solo-água-planta, buscou-se conhecer o máximo de fatores para a interpretação correta dos resultados obtidos. No estudo das variações químicas no solo e nas soluções do solo e, principalmente quando se trata de culturas adubadas e irrigadas, é necessário caracterizar detalhadamente a composição química e o volume das entradas para o sistema solo-planta.

4.1.1.1. *Composição química do efluente de esgoto tratado e da água tratada*

As características químicas do efluente e da água utilizadas para irrigação são apresentadas nas figuras 3 e 4 e na tabela 7. O valor médio de condutividade elétrica ($736 \mu\text{S.cm}^{-1}$) obtido permite classificar o efluente e a água de irrigação como águas de salinidade intermediária a alta, com grau de restrição de uso agrícola ligeira a moderada em termos de salinidade (AYERS & WELSCOT, 1985). As concentrações de Na são excessivamente altas em relação aos demais elementos, o que é esperado no caso de efluente doméstico, mas a elevada sodicidade da água de abastecimento é um caso particular da região de Lins, pois a água coletada em aquífero profunda é classificada como termal, alcalina e sódica. As concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram relativamente baixas, o que levou a elevados valores de RAS, com média de 10 no efluente e de 20 na água da rede. De acordo com a classificação das águas na agricultura (AYERS & WELSCOT, 1985, tabela 5), o efluente tem um grau de restrição de uso agrícola ligeira a moderada relacionado à infiltração, enquanto a água se situa numa classe de restrição severa de uso. Destes resultados, verifica-se que o

conteúdo de Na^+ não é o fator limitante isolado em termos de problemas potenciais de sodicidade, mas que é preciso considerar os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e a CE para avaliar os riscos. Quanto maior o RAS e menor a CE, maior o efeito danoso do Na na estrutura do solo devido à dispersão das argilas (MAGESAN *et al.*, 1999; HALLIWELL *et al.*, 2001). Uma característica do efluente é sua concentração em nitrogênio inorgânico, principalmente na forma reduzida de NH_4^+ , cuja concentração média situa-se em torno de $1330 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($18,6 \text{ mg.L}^{-1}$). As concentrações de N-NO_3^- apresentaram valores baixos, o que é uma característica desse tipo de efluente, ainda que ele tenha sido geralmente menor do que o observado em outros estudos sobre efluente (HAYES *et al.* (1990), $\text{N-NO}_3^- = 16\text{-}121 \mu\text{mol.L}^{-1}$, VAZQUEZ-MONTIEL *et al.* (1994), $158\text{-}302 \mu\text{mol.L}^{-1}$; POLGLASE *et al.* (1995), $15 \mu\text{mol.L}^{-1}$). Por outro lado, as concentrações de N-NH_4^+ quase atingiram $2000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (média = $1331 \mu\text{mol.L}^{-1}$), encontrando-se dentro da faixa observada em outros estudos (HAYES *et al.*, 1990; FEIGIN *et al.*, 1991; POLGLASE *et al.*, 1995; VAZQUEZ-MONTIEL *et al.*, 1995; SCHIPPER *et al.*, 1996; JNAD *et al.*, 2001a) sendo então fonte importante de nitrogênio para o solo. As concentrações de N-NO_2^- foram inferiores a $0,22 \mu\text{mol.L}^{-1}$ no efluente e na água.

TABELA 7 - Características químicas do efluente comparadas às da água de consumo de Lins. Valores médios, mínimos e máximos de 12 amostras coletadas em 2002 e 2003

	Efluente	Água
$\text{Na}^+ (\mu\text{mol.L}^{-1})$	5577 (4882-6402)	4483 (4192-4702)
$\text{K}^+ (\mu\text{mol.L}^{-1})$	322 (267-383)	19 (13-24)
$\text{Ca}^{2+} (\mu\text{mol.L}^{-1})$	195 (66-254)	42 (35-47)
$\text{Mg}^{2+} (\mu\text{mol.L}^{-1})^+$	100 (59-141)	10 (8-12)
$\text{Cl}^- (\mu\text{mol.L}^{-1})$	1193 (932-1465)	165 (141-196)
$\text{SO}_4^{2-} (\mu\text{mol.L}^{-1})$	178 (32-407)	152 (118-170)
$\text{NO}_3^- (\mu\text{mol.L}^{-1})$	69 (2-151)	26 (8-60)
$\text{NH}_4^+ (\mu\text{mol.L}^{-1})$	1331 (833-1980)	0,10 (n.d.*-0,61)
Alcalinidade ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	7136 (6386-7941)	4775 (4429-5067)
COD (mg.L^{-1})	20,2 (8,4-46,1)	1,7 (0,2-6,3)
N-orgânico (mg.L^{-1})	28,8 *	-
pH	7,7 (7,5-8,2)	9,4 (9,1-10,1)
CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	736 (624-848)	408 (358-474)
TDS (mg.L^{-1})	691 (621-761)	429 (396-455)
RAS	10,4 (9,1-13,3)	19,8 (19,1-20,9)

*n.d.=não detectado

Em relação ao carbono orgânico dissolvido (COD), o efluente apresenta valores de concentração inferiores àqueles típicos de efluente secundário observados por FEIGIN *et al.* (1991) e sua concentração na água da rede não ultrapassou 6 mg.L⁻¹.

O valor pH do efluente está dentro da faixa normal de 6,5-8,4 esperada para água de irrigação (AYERS & WELSCOT, 1985); entretanto, a água tratada apresenta restrição em termos de pH, relacionado à alta concentração de bicarbonatos (elevada alcalinidade).

FIGURA 3 - Proporções das diferentes espécies químicas no efluente de esgoto tratado (EET) e na água

FIGURA 4 - Balanço de carga entre as espécies catiônicas (a) e aniônicas (b) no efluente (1) e na água (2). Valores em meq.L⁻¹

4.1.1.2. Variabilidade da concentração química do efluente

A química do efluente é susceptível de sofrer alteração em função das precipitações, temperatura e época do ano (MORENO-GRAU, 1996; KAYOMBO *et al.*, 2002; BERAN & KARGI, 2005). Na figura 5 são apresentadas as variações temporais da composição química do efluente ao longo do experimento. Os valores correspondem, para cada espécie química, à diferença entre o valor medido e a média dos valores durante o experimento, expresso em %. Pode-se observar que os cátions maiores Na, K e Ca apresentaram poucas variações ao passar através da lagoa, conforme esperado (KAYOMBO *et al.*, 2003). O Na mostrou a menor variabilidade, por causa da sua alta concentração. A concentração do Mg foi mais influenciada pela passagem na lagoa do que os outros cátions, chegando a mais de 40%, provavelmente devido ao consumo de Mg pelas algas da lagoa (fotossíntese). Os valores de pH, CE, RAS e TDS foram relativamente constantes, com menos de 20% de variação ao longo de 2003. Por outro lado, as concentrações de NO_3^- , SO_4^{2-} e COD apresentaram grandes variações pois essas espécies são dependentes da atividade bacteriana da lagoa e das suas condições de óxido-redução as quais, por sua vez, são influenciadas pelas mudanças de temperatura, crescimento de algas e diluição pela precipitação (MAYO & NOIKE, 1996; KAYOMBO *et al.*, 2003).

FIGURA 5 - Variação em relação à média (%) das características químicas do Efluente de Esgoto Tratado (EET)

4.1.1.3. Precipitação

A volume de chuva por ciclo foi aumentando ao longo do experimento (figura 6 e tabela 1), chegando a ultrapassar a lâmina de irrigação no 2º ciclo de girassol. Foram calculadas as razões entre as concentrações no efluente e na água de chuva, mostradas na tabela 8, para verificar qual solução poderia ter maior influência na composição das soluções do solo. No caso do cloreto e do sódio as altas concentrações encontradas no efluente em comparação às da água da chuva ($\text{Cl}^-_{\text{EET}} / \text{Cl}^-_{\text{Chuva média}} = 39$, $\text{Na}^+_{\text{EET}} / \text{Na}^+_{\text{Chuva média}} = 230$) sobrepõem-se a qualquer possível contribuição oriunda da água de chuva para a composição química da solução do solo. Porém, logo após o período seco (outubro e novembro) as concentrações de SO_4^{2-} e NO_3^- nas águas de chuva são mais elevadas do que durante o período de chuvas, devido à remoção dessas espécies da atmosfera pela chuva (COWGILL, 1993), apresentando valores de concentração de SO_4^{2-} até 30 vezes mais altos do que o do efluente, e de concentração de NO_3^- até 4 vezes mais altos. Essas altas concentrações foram acompanhadas de um decréscimo dos valores de pH, e devido às altas precipitações dessa época, alteraram a composição da solução do solo.

FIGURA 6 - Pluviograma mensal e por evento durante o período monitorado

TABELA 8 - Relações entre os parâmetros químicos no efluente e na água da chuva

Parâmetro químico	Razão valor no efluente / valor na água da chuva	
	Média	dp
Na ⁺	231	137
TDS	85,5	72,1
CE	82,0	78,8
NH ₄ ⁺	84,9	93,2
RAS	56,8	23,0
Cl ⁻	39,2	16,2
SO ₄ ²⁻	21,2	22,7
Ca ²⁺	20,0	21,6
K ⁺	17,7	11,8
Mg ²⁺	16,4	9,00
NO ₃ ⁻	6,60	9,13
COD	6,19	6,06

4.1.1.4. Adições químicas totais

A tabela 9 apresenta o aporte de sais e de carbono orgânico no solo através da irrigação com efluente, da irrigação com água, das precipitações e da adubação, durante os quatros ciclos estudados. Observa-se que:

- ✓ As entradas foram semelhantes no primeiro e no segundo ano, apesar da diferença de pluviometria (tabela 1).
- ✓ O maior aporte é de HCO₃⁻, com 4397 kg.ha⁻¹ através do efluente e 4309 kg.ha⁻¹ através da água. A similaridade dos valores indica que essas águas são classificadas na mesma categoria de salinidade. O aporte de Na⁺ pelo efluente foi de 2439 kg.ha⁻¹. Observa-se que o aporte de Na pela água é 27% menor que pelo efluente (1777 kg.ha⁻¹). A chuva contribui somente com 0,3% da quantidade de Na adicionado ao solo.
- ✓ Houve um aporte de 384 kg.ha⁻¹ de amônio, representando 98,7% do total adicionado no solo, o resto sendo oriundo da chuva.
- ✓ 327 kg.ha⁻¹ de COD foi trazido pelo efluente (89,3%) e pouco mais de 10% do COD foi proveniente da chuva.
- ✓ Mais de 50% do Ca foi adicionado na forma de adubo. Em relação a K⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻, apesar da adubação, o efluente foi a principal fonte desses elementos.

TABELA 9 - Entrada de espécies químicas via irrigação, precipitação e adubação nos quatros ciclos de cultura. (M: Milho e G: Girassol)

Fonte	Ciclo	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CID	COD	Volume	Volume diário	
		kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	kg.ha ⁻¹	mm	mm.dia ⁻¹
Irrigação	EET	M 2002	831	66	44	19	85	266	83	5,0	1683	105	565	7,7
		G 2002	485	45	28	10	64	155	105	22	853	69	371	4,1
		M 2003	800	77	49	14	158	280	86	11	1330	86	607	6,3
		G 2003	323	34	26	6	80	104	23	12	531	67	261	3,2
		Acumulado	2439	222	147	50	386	805	296	50	4397	327	1804	5,3
		acumulado (%)	(99,7)	(53,5)	(34,1)	(75,4)	(98,7)	(82,0)	(65,3)	(84,7)	(99,7)	(89,3)	(71,8)	
	Água	M 2002	444	3,6	7,1	1,2	0,0	27	63	7,1	1077	14	565	7,7
		G 2002	444	3,6	7,1	1,2	0,0	27	63	7,1	1077	14	371	4,1
		M 2003	617	5,4	10	1,7	0,0	41	89	9,2	1492	27	607	6,3
		G 2003	271	1,7	4,5	0,6	0,0	14	38	5,1	663	0,8	261	3,2
		Acumulado	1777	14	28	4,6	0,1	109	254	29	4309	55	1804	5,3
Chuva	M 2002	1,8	2,8	2,0	0,6	1,3	3,0	3,2	2,2	2,9	10	95	1,3	
	G 2002	0,8	2,4	0,8	0,2	0,8	1,5	4,3	1,9	-	9,4	80	1,9	
	M 2003	1,7	1,3	1,3	0,4	0,5	3,3	1,8	1,6	1,2	10	180	1,9	
	G 2003	2,9	4,6	3,9	1,1	2,6	4,2	3,5	3,2	8,8	9,3	353	4,3	
	Acumulado	7,2	11	8,0	2,3	5,1	12	13	9,0	12,9	39	709	2,3	
	Acumulado (%)	(0,3)	(2,7)	(1,9)	(3,5)	(1,3)	(1,2)	(2,9)	(15,3)	(0,3)	(10,7)	(28,2)		
Adubação	M 2002		41	95	0,2		38	55						
	G 2002		50	74			45	43						
	M 2003		41	33			38	3,3						
	G 2003		50	74	14		45	43						
	acumulado		182	276	14		165	144						
	acumulado (%)		(43,9)	(64,0)	(21,1)		(16,8)	(31,8)						

4.1.2 Solução do solo: generalidades

As características gerais da solução do solo são apresentadas sob três aspectos: (i) indicadores que fornecem uma idéia sobre o tipo de solução amostrada (tensão aplicada, volume coletado), (ii) indicadores gerais da química da solução tais como acidez, alcalinidade, sodicidade, e (iii) variabilidade da sua composição química durante o experimento.

4.1.2.1. Representatividade das amostras de solução do solo

4.1.2.1.1. Tipo de água coletada

O estudo da solução do solo é muito complexo por duas razões principais: (i) é praticamente impossível obter-se uma amostra de toda a solução do solo, ou seja, todo sistema de amostragem tem um limite de funcionamento que precisamos considerar (HENDERSHOT & COURCHESNE, 1991; KEITH *et al.*, 1993; MARQUES *et al.*, 1996; RANGER *et al.*, 2001), e (ii) a amostra sempre será alterada pelo sistema de amostragem. É então necessário conhecer bem a amostra e as condições de amostragem antes de qualquer interpretação.

A solução coletada corresponde somente a uma fração do volume de poros do solo V_p , que podemos chamar de volume amostrável V_a . O limite de funcionamento da cápsula porosa é a tensão aplicada, a qual não ultrapassa -80 kPa (aproximadamente igual a -8 m.c.a.). Nessa tensão, consegue-se retirar somente a água capilar; a retirada da água de retenção necessita sucções muito elevadas, superiores a 10^6 kPa (RUSSEL, 1938).

Para calcular o raio mínimo de poro no qual a água se desloca neste potencial, usa-se a lei de Jurin, que dá a relação entre o potencial de pressão da água num meio poroso h_i e o raio equivalente dos poros r_i , cuja expressão é a seguinte (Eq. 17):

$$h_i = -\frac{2\sigma \cos \alpha}{\rho_w g r_i} \quad (\text{Eq. 17})$$

onde

σ = tensão superficial (N.m^{-1});

α = ângulo de contato entre o líquido e o sólido ($^\circ$);

ρ_w = densidade da água (kg.m^{-3});

g = aceleração da gravidade (m.s^{-2}).

Assim sendo, considerando um ângulo $\alpha = 0$, calcula-se que, com uma tensão de -8 m.c.a. aplicada na cápsula porosa, não pode ser retirada água dos poros cujo diâmetro equivalente seja menor que 15 μm .

O tamanho de poros permite estimar o volume amostrável V_a correspondente, em relação ao volume de poros total V_p . Para tal, as curvas de retenção de água no solo nos tratamentos T1 e T2 ($\theta(h)$) foram derivadas, onde as curvas $d\theta/dh$ representam a distribuição de poros; foram então estimado os volumes V_a e V_p e os resultados mostram que V_a representa entre de 41% e 59% de V_p . Isso indica que o lisímetro de tensão permite amostrar somente pouco mais da metade do volume da solução do solo.

No entanto, o pico da direita nos gráficos da figura 7 se situa na faixa dos criptoporos, definidos como os poros de diâmetro inferior a $0,2\ \mu\text{m}$ (KLEIN & LIBARDI, 2002), o que corresponde à umidade residual (GONÇALVES, 2005). Esta criptoporosidade pode ser desprezível, a partir do momento no qual a solução do solo contida nesta porosidade constitui a água de retenção imóvel (ou água de adsorção) e de composição provavelmente representativa dos equilíbrios com os minerais. Como as raízes das plantas são, para a maioria das plantas, capazes de retirar a água do solo até um raio equivalente de poros igual a $0,1\ \mu\text{m}$, a preocupação em termos de monitoramento agrônômico não considera esta fração da água. Calcularam-se então as frações entre V_p e o volume nos poros cujo diâmetro é superior a $0,2\ \mu\text{m}$. Os valores obtidos foram de 46% a 65%. Esses resultados indicam que, com este equipamento é possível coletar até 65% da solução do solo contida nos microporos, corroborando com os resultados de LANDON *et al.* (1999) que usaram isótopos estáveis para qualificar o tipo de solução (livre ou capilar) coletado com cápsulas porosas.

FIGURA 7 - Volume dos poros em função do diâmetro equivalente de poros em duas profundidades de um latossolo vermelho amarelo da região de Lins-SP

No entanto, as concentrações dos solutos são geralmente inversamente proporcionais ao diâmetro dos poros (JURY *et al.*, 1978). Então a fração da solução do solo não coletada ($<15\ \mu\text{m}$) deve ter uma concentração alta e que permanece no solo. Porém, essa solução residual poderá eventualmente ser diluída e contribuir para o enriquecimento da

concentração de uma solução que se infiltre posteriormente através de um evento de chuva ou irrigação, ilustrando um processo não estocástico que torna mais complexo a interpretação de dados sobre química da solução do solo.

4.1.2.1.2. Volumes coletados

Os volumes coletados variaram muito em função: (1) da época da coleta e, (2) da profundidade. Na figura 8, pode-se observar claramente o maior volume coletado na superfície. Abaixo da camada 50-75 cm, os volumes coletados foram geralmente inferiores a 50 mL, enquanto freqüentemente ultrapassaram 100 mL nas três primeiras camadas. A diferença de volume entre a 3ª e a 4ª camada é nítida: coletou-se em média 2,8 vezes mais na 3ª do que na 4ª camada, sendo que as outras razões entre duas camadas consecutivas variam entre 1,1 e 1,9. Esse decréscimo abrupto de volume pode ser também visualizado na tabela 10, com coeficiente de correlação entre as camadas 3 e 4 (0,610) menor do que entre quaisquer outras camadas adjacentes (de 0,734 a 0,961). Isso mostra o limite de infiltração da água de gravidade, que se situa então em torno de 75 cm. É interessante observar a correlação que existe entre as camadas próximas: esta correlação se restringe no máximo às três camadas adjacentes.

FIGURA 8 - Volume coletado de solução (mL) durante as 16 amostragens, nas oito profundidades. As linhas tracejadas correspondem aos períodos inter-ciclos

Observa-se, a partir da figura 8, o efeito do regime pluviométrico sobre os volumes; nos meses de janeiro de 2003 e de março de 2004, houve aumento dos volumes coletados em relação à coleta anterior apesar de não ter ocorrido irrigação durante um mês (4ª coleta do ciclo um mês após o corte da irrigação). Mesmo durante a irrigação, notou-se o efeito da chuva no mês de janeiro de 2004. Por outro lado, o final dos ciclos de milho em 2002 e 2003 coincidiu com o período seco, e os volumes coletados diminuíram consideravelmente (volume sempre inferior a 45 mL). Na figura 9, que representa o volume coletado em função

da umidade do solo, aparece uma relação com a umidade somente a partir de 200 mL, porém, em solos mais secos, a umidade do solo não mostra efeito no volume de solução coletada. Assim, o coeficiente de correlação entre a umidade e os volumes superiores a 200 mL foi alto e significativo (0,801; tabela 11); entretanto não foi observada correlação entre umidade e volumes inferiores a 100 mL (0,073). Isso indica que estimativas de umidade ou fluxos de água podem ser dificilmente obtidas a partir do volume coletado com lisímetro de sucção em solos agrícolas, onde raramente se encontram umidades elevadas (sempre menores do que a capacidade de campo).

TABELA 10 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os volumes coletados nas 8 camadas de solo (em cm)

	V ₀₋₂₅	V ₂₅₋₅₀	V ₅₀₋₇₅	V ₇₅₋₁₀₀	V ₁₀₀₋₁₂₅	V ₁₂₅₋₁₅₀	V ₁₅₀₋₁₇₅	V ₁₇₅₋₂₀₀
V ₀₋₂₅	1,000							
V ₂₅₋₅₀	0,931*	1,000						
V ₅₀₋₇₅	0,882	0,940	1,000					
V ₇₅₋₁₀₀	0,533	0,501	0,610	1,000				
V ₁₀₀₋₁₂₅	0,274	0,275	0,393	0,881	1,000			
V ₁₂₅₋₁₅₀	0,051	-0,070	0,004	0,574	0,734	1,000		
V ₁₅₀₋₁₇₅	0,042	-0,032	0,093	0,622	0,762	0,961	1,000	
V ₁₇₅₋₂₀₀	-0,074	-0,193	-0,121	0,343	0,401	0,880	0,834	1,000

* os valores em negrito são significativos ($p < 0,05$)

FIGURA 9 - Relação entre a umidade no solo e o volume coletado de solução do solo

TABELA 11 - Coeficiente de correlação entre a umidade e o volume coletado de solução, em função do volume coletado

Volume coletado de solução	Coeficiente de correlação
todos os volumes	0,382
Volume < 100mL	0,073
100 mL < volume < 200mL	0,640*
volume > 200mL	0,801

* os valores em negrito são significativos ($p < 0,05$)

4.1.2.2. Características químicas gerais

Neste item são descritos os valores de pH, CE, sais totais dissolvidos (TDS), razão de adsorção de sódio (RAS) e alcalinidade. Além da descrição dos mesmos é também apresentada uma discussão para estabelecer as relações de causa e efeito.

4.1.2.2.1. pH

O pH foi monitorado a partir do segundo ano de experimento (figura 10). Nos dois ciclos estudados, os valores de pH na região superficial do solo foram maiores do que em profundidade. Os valores maiores na superfície ocorrem como consequência da irrigação com efluente, o qual apresentou valores de pH levemente básicos (valor médio de 7,68 em 2003). A partir de 75 cm, os valores de pH aumentaram novamente devido ao efeito da diminuição progressiva da fração de lixiviação a qual leva a uma concentração dos solutos contribuindo à alcalinidade. Ao final do 2º ciclo de milho, um mês após a interrupção da irrigação, ocorre um aumento de 0,75 unidades de pH nas camadas superficiais, em relação ao primeiro mês de cultura, o que pode ser atribuído à ocorrência de uma evaporação intensa durante o período seco ou à concentração das espécies químicas em solução. No primeiro mês do ciclo do girassol, o aumento nos valores de pH foi observado também nas camadas mais profundas, atingindo valores de pH igual a 8 entre 125 e 200 cm. Isso pode ser atribuído à lixiviação da solução pela água de chuva, pois o início do ciclo coincidiu com o início do período chuvoso.

FIGURA 10 - Valores de pH durante o segundo ciclo do milho e de girassol (ano 2003). Média por profundidade de oito amostras na parcela de irrigação com efluente

4.1.2.2.2. Condutividade elétrica

De uma forma geral, os valores de CE apresentam uma tendência similar aos valores de pH (figura 11). O coeficiente de correlação linear entre a CE e o pH calculados com os valores obtidos para o ano de 2003 foi alto, significativo e positivo (0,84). A solução do solo apresentou valores altos de condutividade elétrica, freqüentemente superiores a $1000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, chegando a mais de $3000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, o que é esperado em sistema irrigado devido à concentração por evapotranspiração. O valor médio no efluente foi de $736 \pm 69 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, e houve um aumento médio de 30% na camada de 0-25 cm. Já nas camadas de 100-125 cm e 175-200 cm, o aumento em relação ao efluente chegou a 136% e 187%, respectivamente. Esses valores de CE refletem o aumento da concentração das espécies iônicas na solução ao atravessar o solo (McINTYRE, 1980; MORAES, 1991), principalmente através da absorção radicular da água. Isso é correlacionado ao decréscimo do volume de água coletado observado na figura 8. A maior diferença entre os valores de CE ocorreu entre a 3ª e a 4ª camadas, o que corresponde também à maior diminuição do volume do solução coletado comentada acima. O aumento abrupto entre estas duas camadas sinaliza o limite da absorção radicular.

FIGURA 11 - Valores de CE durante o segundo ciclo do milho e de girassol (ano 2003). Média por profundidade de oito amostras na parcela de irrigação com efluente

4.1.2.2.3. Total de sais dissolvidos, Alcalinidade e Razão de adsorção de sódio

Esses três parâmetros são calculados e representam a salinidade e a sodicidade da solução. Nos gráficos da figura 12 são mostradas as variações dos sais dissolvidos em função da profundidade durante o ano de 2003. A evolução das concentrações é similar à observada para os valores de pH e CE, o que confirma que a variação do pH depende principalmente da concentração de sais. Os principais íons dissolvidos foram os seguintes: Na^+ , Cl^- , HCO_3^- .

Por definição, a alcalinidade é a diferença entre a soma dos cátions das bases fortes e a soma dos ânions dos ácidos fortes. Os valores foram muito altos, devido à presença de Na^+ em grande concentração. Verificou-se que o bicarbonato é o principal ânion contrabalançando as cargas positivas do Na^+ . Alcalinidade e sódio mostraram assim alta coeficiente de correlação (0,983). As diferentes espécies do carbono inorgânico dissolvido são apresentadas em função do pH na figura 13, numa situação teórica de sistema fechado. Com um valor médio de pH de 7,44 no segundo ano, a espécie dominante é o bicarbonato HCO_3^- . Calculou-se que HCO_3^- representou 90,9% da alcalinidade, enquanto H_2CO_3 e CO_3^{2-} participaram somente com 7,8% e 1,4%, respectivamente. Pode-se notar a partir da figura 9 que na medida em que o volume de lixiviação se reduz ao longo do perfil do solo, simultaneamente ao aumento da concentração do Na^+ , há uma alcalinização da solução (figura 12). Esse processo ocorreu ao longo de todo período de observação. Houve diminuição da alcalinidade com o tempo, acompanhado do decréscimo de TDS, RAS, pH e CE; esse fenômeno é devido ao decréscimo do Na na solução do solo, e é explicado no item 4.2.3.

Durante o ano 2003, a RAS do efluente, indicando a amplitude da sodificação, variou entre 8,8 e 12,9, com média anual de 10,4 (tabela 7). Para as soluções do solo obtidas neste experimento, como as concentrações de Ca^{2+} e de Mg^{2+} variaram relativamente pouco

em relação às do Na^+ , foram então as variações na concentração de Na^+ que controlaram inteiramente os valores da RAS.

FIGURA 12 - Valores de alcalinidade, razão de adsorção de sódio (RAS) e sais totais dissolvidos (TDS), em função da profundidade e do tempo, na parcela irrigada com efluente

FIGURA 13 - Distribuição de H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em função do pH numa solução em sistema fechado

4.1.2.2.4. Relação entre os diferentes parâmetros

Os seguintes parâmetros foram muito bem correlacionados: Alcalinidade, RAS, TDS, CE, pH, força iônica, volume coletado e potencial osmótico. Algumas destas relações são mostradas na figura 14. Destacam-se as boas correlações entre RAS, Alcalinidade, TDS, força iônica e potencial osmótico, conforme os resultados obtidos por McINTYRE (1980). O melhor coeficiente de determinação obtido foi entre RAS e Alcalinidade (0,784). Por outro lado, como pH, CE e volume são parâmetros medidos, as correlações entre estes parâmetros foram menores, porém bem marcadas. Assim à medida que diminuem o volume da solução, pH e condutividade elétrica aumentaram. Isso já foi explicado pelo fato de que o processo da evapotranspiração concentra os sais dentro da solução elevando pH e CE, assim como alcalinidade, RAS, TDS, força iônica e potencial osmótico. Aqui é importante ressaltar que as relações lineares existem entre o logaritmo dos valores dos parâmetros e não entre os próprios valores. Isso decorre do fato de que as concentrações em solução são regidas por reações termodinâmicas (LIBARDI, 2005), levando a variações exponenciais dos parâmetros químicos (Alcalinidade, RAS, TDS, ...) ou físicos (CE, potencial osmótico). Foi também por esta razão que foi necessário aplicar transformação logarítmica sobre os dados antes de proceder às análises estatísticas.

FIGURA 14 - Gráficos das correlações lineares entre o logaritmo dos parâmetros volume coletado (pV), RAS (pRAS), CE (pCE), alcalinidade (pAlc), força iônica (pl), total de sais dissolvidos (pTDS) e pH considerando o conjunto inteiro de dados

4.1.2.3. Variabilidade das concentrações – Descrição estatística dos fatores: profundidade, fenologia da planta, cultura e ciclo e tratamento

Os valores das médias das concentrações das espécies químicas foram calculados para o conjunto inteiro de dados e para cada profundidade, e são apresentados nas tabelas 12 e 13. Também são mostrados os valores mínimos e máximos observados durante o período monitorado. As concentrações obtidas para Ca^{2+} e K^+ situaram-se dentro da faixa de concentração geralmente observada em solos tropicais (GILLMAN & BELL, 1978; MORAES, 1991; LILIENFEIN *et al.*, 2000; MARTINS, 2001). A composição química da solução do solo foi fortemente dominada pela presença do íon sódio compensado pelos bicarbonatos, os outros ânions participando no balanço iônico com menos de 5%. A sodicidade da solução é um ponto importante deste estudo, pois trabalhos realizados em solos tropicais mostraram que a solução do solo contém geralmente sódio em concentrações baixas, seja em condições naturais (GILLMAN & BELL, 1978), seja em condições cultivadas (LILIENFELD *et al.*, 2000).

As concentrações de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e Mg apresentaram também valores acima da faixa geralmente encontrada (MORAES, 1991; MARTINS, 2001).

O cálculo das razões entre as concentrações das diferentes espécies permitiu quantificar a ordem de grandeza entre elas. Os valores das médias destas razões ao longo do experimento foram os seguintes (concentração mássica para a razão $[\text{Na}]/[\text{COD}]$, concentrações molares para as demais): $[\text{Na}^+]/[\text{Alc}]=1,05$; $[\text{Na}^+]/[\text{COD}]=12$; $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]=21$; $[\text{Na}^+]/[\text{Mg}^{2+}]=38$; $[\text{Na}^+]/[\text{NO}_3^-]=46$; $[\text{Na}^+]/[\text{SO}_4^{2-}]=59$; $[\text{Na}^+]/[\text{Ca}^{2+}]=85$; $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]=157$; $[\text{Na}^+]/[\text{NH}_4^+]=1136$. Pode-se afirmar a partir destes dados que os outros cátions contribuem muito pouco com a salinidade da solução.

As variações das concentrações com a profundidade dependem da espécie química considerada; de uma forma geral, os valores de Na^+ , Mg^{2+} e HCO_3^- aumentam com a profundidade, traduzindo a fácil lixiviação destas espécies. Isso explica o aumento de CE, pH, RAS e TDS. Os íons K^+ também apresentaram um comportamento similar, enquanto os valores de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- e COD foram homogêneos ao longo do perfil. O Cl^- apresentou concentrações maiores na superfície, onde o efeito da evapotranspiração é mais pronunciado.

TABELA 12 - Concentração dos cátions na solução do solo. Valores médios, mínimos e máximos das 16 amostragens

Prof (cm)	Na ⁺ (mmol.L ⁻¹)	K ⁺ (μmol.L ⁻¹)	Ca ²⁺ (μmol.L ⁻¹)	Mg ²⁺ (μmol.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (μmol.L ⁻¹)
12,5	13,1 (3,21-40,6)	64 (9-376)	300 (47-1137)	433 (86-1891)	5,9 (n.d.*-104)
37,5	13,3 (2,22-44,4)	93 (19-505)	247 (94-748)	374 (89-1174)	8,6 (n.d.-178)
62,5	13,3 (2,39-61,1)	94 (7-330)	226 (20-521)	361 (29-1592)	10,3 (n.d.-363)
87,5	17,1 (2,10-62,6)	104 (15-445)	240 (87-388)	476 (117-1638)	10,8 (n.d.-267)
112,5	24,4 (3,43-56,5)	183 (54-521)	208 (38-347)	579 (115-1310)	34,5 (4-319)
137,5	28,4 (8,71-48,9)	171 (44-316)	231 (59-408)	684 (163-1292)	12,3 (n.d.-330)
162,5	25,9 (5,56-50,9)	145 (33-426)	219 (70-376)	643 (195-1391)	12 (n.d.-247)
187,5	32,8 (15,48-54,8)	163 (105-300)	239 (79-379)	826 (332-1383)	16,4 (2,1-141)

* n.d. = não detectado

TABELA 13 - Concentração dos ânions na solução do solo. Valores médios, mínimos e máximos das 16 amostragens

Prof (cm)	HCO ₃ ⁻ (mmol.L ⁻¹)	Cl ⁻ (μmol.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (μmol.L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (μmol.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)
12,5	10,9 (1,9-39,8)	1099 (26-12338)	306 (16-3565)	204 (0-8171)	31 (8-171)
37,5	11,4 (2,1-45,7)	879 (84-4356)	252 (21-3565)	175 (0-2495)	26 (7-102)
62,5	11,3 (2-62,1)	818 (40-3602)	220 (29-1701)	219 (0-4820)	20 (5-107)
87,5	15,5 (2,1-63,4)	645 (75-4674)	235 (18-1027)	178 (19-1373)	36 (6-126)
112,5	23,8 (3,6-52,9)	513 (66-3584)	250 (30-1013)	203 (17-1271)	34 (7-203)
137,5	28,4 (7,7-50)	354 (13-1157)	218 (30-848)	214 (5-1108)	42 (10-103)
162,5	25,1 (5,4-52,2)	183 (12-1432)	151 (9-516)	151 (5-1228)	36 (9-126)
187,5	33,4 (12,3-56)	384 (33-2508)	262 (68-912)	144 (17-1353)	44 (24-83)

Na tabela 14 é apresentado o resultado da análise de variância realizada para cada elemento, considerando os seguintes fatores: (8 profundidades), fenologia da planta (4 coletas), tempo de irrigação (4 ciclos) e tratamento (3 tratamentos). Isto permite avaliar quais fatores são predominantes na determinação da química das soluções. O efeito do tratamento para K⁺, Cl⁻ e NH₄⁺ foi significativo, o que já era esperado, pois são espécies de concentrações bem diferentes na água e no efluente (mais de 10 vezes maior no efluente, tabela 7). O efeito do tratamento para o NO₃⁻ e NH₄⁺ era também esperado devido à quantidade de amônio trazido pelo efluente e à nitrificação no solo (POLGLASE *et al.*, 1995; SIERRA, 2002). Por outro lado, apesar de apresentar concentração de 5 a 10 vezes maior no efluente do que na água, o efeito de tratamento para Ca²⁺, Mg²⁺ e COD não foi detectado. No caso dos cátions bivalentes, a pouca quantidade introduzida no solo (tabela 9) e o equilíbrio com a CTC do solo explica a ausência de interferência na química da

solução do solo. Em relação ao COD, deduz-se dos resultados que a quantidade de matéria orgânica adicionada pelo efluente ($327 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$) não altera significativamente o conteúdo de COD oriundo da decomposição natural da própria matéria orgânica do solo. Para todos os outros parâmetros químicos, o efeito de tratamento não foi significativo.

O tempo de irrigação teve um efeito significativo para todos os parâmetros, exceto para o cloreto, o que pode ser atribuído a dois fatores: variações climáticas (precipitações) e efeito cumulativo da irrigação na química da solução do solo. As espécies químicas que não são afetadas significativamente pela fase fenológica foram Cl^- , SO_4^{2-} e Ca^{2+} .

A profundidade apresentou efeito para a maioria dos parâmetros, exceto para K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e NO_3^- .

TABELA 14 - Significância dos efeitos Tratamento, Tempo de irrigação, Fase fenológica e Profundidade nas parâmetros químicos da solução

Parâmetro químico	Efeito de			
	Trat.	Tempo	Fase fenol.	Prof.
Na^+	NS	S**	S**	S**
K^+	S**	S**	S**	NS
Ca^{2+}	NS	S**	NS	NS
Mg^{2+}	NS	S**	S*	S*
Cl^-	S**	NS	NS	S**
SO_4^{2-}	NS	S**	NS	NS
NO_3^-	S**	S**	S**	NS
NH_4^+	S*	S**	S**	S**
COD	NS	S**	S*	S**
Alc	NS	S**	S*	S**
RAS	NS	S**	S**	S**
TDS	NS	S**	S**	S**
Umidade	NS	S**	S**	S**
Volume	NS	S**	S**	S**

* significativo a $p < 0,05$; ** significativo a $p < 0,01$.

4.1.3 EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES IÔNICAS NA SOLUÇÃO DO SOLO

Neste item, são descritas as variações no espaço e no tempo das concentrações dos íons maiores: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , e SO_4^{2-} , os quais são os solutos dominantes presentes na solução do solo (WOLT, 1994).

Os cátions maiores interagem com a matriz do solo, portanto a variabilidade de sua concentração é um indicador do estado do complexo de troca catiônico do solo, CTC (WOLT, 1994; BOND, 1997; SMETHURST, 2000; DAVID & DIMITRIOS, 2002). A CTC é constituída principalmente por argilominerais, mas os hidróxidos representam também um papel importante nos latossolos. Neste estudo, a matéria orgânica oriunda do efluente pode ter influência na retenção e transferências dos cátions. Os ânions são pouco retidos pelo solo porque os seus constituintes geralmente têm uma carga líquida negativa. Assim, se as interações com os óxidos forem desprezadas, a variabilidade na concentração dos ânions, principalmente do Cl^- , é um indicador dos fenômenos hídricos (LILIENFEIN *et al.*, 2000),

apesar da retenção nos óxidos ser conhecida em solos tropicais (DUWIG, 1999; SOARES *et al.*, 2005), principalmente para fosfatos (FONTES & WEED, 1996; MENGEL, 1997; VALLADARES *et al.*, 2003). No caso do NO_3^- e do SO_4^{2-} suas concentrações também estão relacionadas à atividade biológica e ao grau de oxido-redução, o qual depende da umidade do solo.

As discussões a seguir dizem respeito as figuras 15 a 18 e tabelas 15 e 16.

4.1.3.1. Cations maiores

Foi observado um decréscimo da concentração do Na^+ para todas as profundidades; as diferenças entre as médias dos quatro ciclos foram todas significativas ($p < 0,05$), com exceção das médias dos 2 primeiros ciclos na profundidade 12,5 cm. Este decréscimo se acentuou nas camadas mais profundas: na profundidade 112,5 cm, os valores variaram de $40 \pm 6 \text{ mmol.L}^{-1}$ no 1º ciclo a 7 mmol.L^{-1} no 4º ciclo, enquanto os valores passaram de 21 ± 8 a $10 \pm 3 \text{ mmol.L}^{-1}$ na primeira camada. No primeiro ciclo, que recebeu 20% a mais da lâmina adequada, houve um aumento da concentração de Na^+ com a profundidade, sinal de que houve percolação parcial. As concentrações persistiram altas até o final do 2º ciclo. O decréscimo do Na^+ entre o 2º e o 3º ciclo coincidiu com o período chuvoso, indicando assim perda de Na por lixiviação. Nos 3º e 4º ciclos, os valores foram mais homogêneos ao longo do perfil, o que pode ser observado através do decréscimo dos valores de desvio padrão. Uma das explicações para este comportamento é a estabilização do equilíbrio entre a química na CTC e na solução do solo, ressaltado por VAN HOORN (1997). Esses autores calcularam a diferença entre a concentração de sódio medida na solução do solo e a estimada através do balanço químico, num solo irrigado com água sódica durante 6 anos, e observaram o aumento desta diferença somente nos três primeiros anos, concluindo que é necessário um tempo de 3 anos para o estabelecimento do equilíbrio químico. SHAINBERG & KAISERMAN (1969), num estudo de estabilidade de tactóides em sistema $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, também concluíram sobre a relativa lentidão da difusão do Na^+ dentro dos tactóides. Além da estabilização na CTC do solo, a menor variação das concentrações de Na^+ no segundo ano pode ser atribuída às chuvas frequentes. A alcalinidade, a CE, a RAS e o TDS foram significativamente correlacionados ao Na^+ , apresentando coeficientes de correlação sempre superiores a 0,712. A correlação entre Na^+ e pH também foi significativa (0,481 e 0,729 nos 3º e 4º ciclos, respectivamente).

O gráfico de K^+ ilustra duas tendências: (i) decréscimo de curto prazo durante cada ciclo de cultura e, (ii) decréscimo de longo prazo ao longo do experimento todo. A primeira tendência é cíclica e nítida nas 4 profundidades. Este decréscimo sistemático do K durante o ciclo foi atribuído ao aumento da absorção radicular durante o crescimento da planta. No primeiro ciclo, os valores de concentração se situaram numa faixa de 77 a $269 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ (média: $163 \pm 53 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$), sendo que no último ciclo, a faixa de concentração foi de 31 a 93

$\mu\text{mol.L}^{-1}$ (média: $50 \pm 18 \mu\text{mol.L}^{-1}$). As diferenças entre as médias no 1º (2002) e no 2º (2003) ciclos de cada cultura foram significativas. Picos de concentração apareceram no início de cada ciclo, correspondendo à época de adubação.

As concentrações de Ca^{2+} foram sempre muito baixas ($< 600 \mu\text{mol.L}^{-1}$, média = $256 \mu\text{mol.L}^{-1}$), o que é explicado pelo efeito tampão da CTC do solo, que regula a concentração de Ca^{2+} na solução. Reações de precipitação/dissolução com bicarbonatos oriundos do efluente também podem estar controlando as concentrações de Ca^{2+} na solução do solo (VAN HOORN, 1997; BARBIERO, 2001; GARDNER, 2004). As concentrações do Ca^{2+} apresentaram baixas variações ao longo do tempo e do perfil do solo, o que é constatado a partir da constância dos valores das médias dos quatro ciclos. Essas pequenas variações não foram significativas, exceto os picos de concentração observados na primeira camada do 2º ciclo que ocorreram devido à adubação e à evapotranspiração. O pico de Ca na camada superficial não afetou as camadas inferiores e as concentrações foram sempre mais altas na superfície devido à maior CTC.

O magnésio apresenta um comportamento intermediário entre o do Na^+ e o do Ca^{2+} . Durante o 1º ciclo, que recebeu maior lâmina de irrigação diária (tabela 1), as variações de Mg^{2+} foram similares às de Na^{2+} , apresentando valores altos nas camadas profundas no final do ciclo. Mg^{2+} e Na^+ apresentaram correlação significativa durante este ciclo (0,91). Para os outros ciclos, onde a irrigação foi planejada adequadamente, a evolução das concentrações do Mg^{2+} foi similar à do Ca^{2+} . Foi identificado um aumento, em função do tempo, dos coeficientes de correlação entre Mg^{2+} e Ca^{2+} : 0,26; 0,59; 0,84 e 0,88 nos 4 ciclos, respectivamente. Isso ilustra como o Mg^{2+} é facilmente lixiviado num solo úmido, juntamente com Na^+ , enquanto em meio menos saturado, ele se fixa preferencialmente na CTC, com comportamento semelhante ao do Ca^{2+} , porém com força de adsorção menor (DAVID & DIMITRIOS, 2002).

FIGURA 15 - Volume de precipitação e irrigação e concentrações de cátions maiores na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente

4.1.3.2. Ânions

4.1.3.2.1. Cloreto e sulfato

O cloreto é uma espécie conservativa, pouco absorvida pelas plantas e sua concentração na solução do solo é principalmente afetada pelos processos de diluição e evapotranspiração. Observou-se aumento das concentrações de Cl^- ao longo do período seco no primeiro metro de solo, principalmente na superfície. As maiores concentrações foram observadas a 12,5 cm: 4572 e 3170 mmol.L^{-1} em novembro de 2002 e novembro de 2003, respectivamente. Elas estão correlacionadas a uma elevada taxa de evapotranspiração no final da estação seca. Por outro lado, os valores mínimos de concentração foram encontrados no final da estação chuvosa: 810 e 910 mmol.L^{-1} em março de 2002 e março de 2003, respectivamente.

Essas considerações podem ser aplicadas às concentrações de sulfato, que apresentou um comportamento similar ao do Cl^- . A correlação entre as duas espécies aniônicas foi sempre significativa (maior do que 0,741 em 3 dos 4 ciclos). Isso sugere que a atividade microbiana afetou pouco as concentrações de SO_4^{2-} , conforme é esperado para solos arejados e não saturado, isto é, sob condições aeróbias.

FIGURA 16 - Concentrações de cloreto e sulfato na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente

4.1.3.3. Nitrogênio inorgânico

Apesar de ser uma espécie introduzida no solo em grande quantidade através do efluente, as concentrações de NH_4^+ foram muito baixas em relação às outras espécies químicas: os valores variaram entre 0,42 e $152 \mu\text{mol.L}^{-1}$, com uma média de $14,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Contudo, nota-se nitidamente que a concentração do amônio apresenta uma tendência a diminuir ao longo do ciclo, para as quatro profundidades. O fenômeno se repete a cada ciclo com a mesma intensidade. Esse decréscimo pode ser atribuído ao aumento da atividade microbiana ao longo do ciclo. Os valores nas camadas sub-superficiais foram geralmente maiores do que na superfície.

FIGURA 17 - Concentrações de nitrato e amônio na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente

Por outro lado, as concentrações de NO_3^- foram muito mais altas, variando entre 156 e $1619 \mu\text{mol.L}^{-1}$ no primeiro metro de solo, e entre 144 e $569 \mu\text{mol.L}^{-1}$ no segundo metro. Assim, embora a média das razões $[\text{NO}_3^-]/[\text{NH}_4^+]$ tenha sido muito baixa no efluente (0,05), as mesmas razões oscilaram entre 0,47 e 396 na solução do solo, com uma razão média de 21 (420 vezes maior do que no efluente), não se observando diferenças significativas entre os ciclos de cultura.

Como não houve adubação nitrogenada na parcela estudada, a maioria do nitrato encontrado na solução do solo só pode ser devida à nitrificação do NH_4^+ , ou da mineralização do nitrogênio orgânico presente no efluente (POLGLASE *et al.*, 1995;

SCHIPPER *et al.*, 1996), o que explica a inversão da proporção entre as espécies nitrogenadas no efluente e na solução do solo. Esses processos podem ter sido acelerados pelo aumento da atividade microbiana durante a irrigação (TATE, 1973; ROSS *et al.*, 1982), explicando o decréscimo das concentrações de NH_4^+ ao longo do ciclo. Uma outra explicação é a maior absorção pelas plantas adultas. A absorção radicular foi evidenciada pela diminuição do nitrato entre a primeira e a segunda fase fenológica de cada ciclo: -64 % (1º. ciclo de milho), -80 % (1º. ciclo de girassol), -78 % (2º. ciclo de milho) e -97 % (2º. ciclo de girassol) na primeira camada, -82 %, -69 %, -88 % e -99 % na segunda camada. Isso mostra que existe um aproveitamento eficaz de N-NO_3^- pelas plantas, apesar do N-NH_4^+ ser conhecido como inibidor de absorção de N-NO_3^- (BENNET *et al.*, 1964; SCHRADER *et al.*, 1972; WARNCKE & BARBER, 1973). Apesar da absorção, as concentrações de NO_3^- apresentam-se ainda elevadas no final do ciclo. Identificou-se a existência de lixiviação de N-NO_3^- na estação chuvosa (janeiro a março), pois sua concentração, a 12,5 cm de profundidade, diminuiu nesse período de 74 % em 2002 e de 69 % em 2003. PAPADOPOULOS & STYLIANOU (1991) também notaram a existência de lixiviação de N-NO_3^- em solo calcário irrigado com efluente. YANAI *et al.* (1996) e MORAES (1991) mostraram a forte interação entre NO_3^- e Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , apontando o NO_3^- com o ânion acompanhante e promovendo assim a lixiviação dos cátions. Neste estudo, as correlações entre o nitrato e os outros cátions não foram significativas (sempre $<0,64$), o que revela a predominância de outros processos microbiológicos na variabilidade das concentrações de nitrato.

4.1.3.4. Carbono orgânico dissolvido (COD)

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) variaram entre 7 mg.L^{-1} e 131 mg.L^{-1} (média = 22 mg.L^{-1}), valores considerados altos para um latossolo, cuja concentração de COD geralmente é inferior a 5 mg.L^{-1} (CASSIOLATO, 2002; LILIENFEIN *et al.*, 2000).

De uma forma geral, as concentrações de COD não apresentaram variações importantes durante o ciclo (três primeiras fases). No entanto, houve aumento importante das concentrações na quarta fase de cada período, ou seja um mês após o corte da irrigação: +137 % (milho 2002), +41 % (girassol 2003), +363 % (milho 2003) e +38 % (girassol 2003). Esse aumento não é devido à evaporação, uma vez que não é acompanhado pelo aumento na concentração do cloreto. Ele foi atribuído à degradação da matéria orgânica particulada, concordando com os resultados de ROSS *et al.* (1982) e TATE (1973) sobre o aumento da biomassa microbiana, da respiração, e da atividade enzimática durante a irrigação com efluente. Dois parâmetros que podem acelerar o processo de degradação são encontrados no efluente: baixa razão C:N (BURT *et al.*, 1993) e alcalinidade (NYBORG & HOYT, 1978). Ocorreu também nítido decréscimo da concentração de COD

entre a última fase de um ciclo e a primeira fase do ciclo seguinte. Os valores desses decréscimos, respectivamente para os três intervalos milho/girassol 2002, girassol 2002/milho 2003 e milho/girassol 2003, foram os seguintes: -80, -70 e - 64 % na primeira camada e -62, -75 e -66 % na segunda camada. Esse decréscimo não pode ser atribuído à lixiviação de COD através do perfil do solo, pois não houve precipitação nesses períodos. Isso confirma então a mineralização do COD como causa do decréscimo na sua concentração (BIRCH, 1960; BIRCH, 1964), resultando no N-NO_3^- encontrado na solução do solo. POLGLASE *et al.* (1995) afirmam que, devido ao fato de a taxa de mineralização ser fortemente dependente dos potenciais de água no solo, a irrigação tem o potencial de modificar o ciclo de N através do estímulo da atividade microbiana de decomposição. Por outro lado, SCHIPPER *et al.* (1996) explicam que este estímulo é provocado pelo aporte dos nutrientes à massa microbiana. Os fatores climáticos também são relevantes. Assim, os ciclos períodos secos e chuvosos, ou como nesse estudo, as interrupções da irrigação, têm efeito importante na mineralização da matéria orgânica. De fato, o aumento da umidade de um solo seco favorece a explosão da atividade microbiana (BIRCH, 1960). O substrato responsável pelo estímulo à esta atividade é o tecido microbiano morto durante a fase seca e que tem uma razão C:N baixa, e a matéria orgânica fresca exposta ao ataque microbiano resultando na alteração física dos agregados do solo devido à expansão e à contração do mesmo (HAYNES, 1986). Cada ciclo resulta então na liberação de nitrogênio inorgânico e provavelmente de CO_2 .

FIGURA 18 - Concentrações de carbono orgânico na solução do solo durante os ciclos de milho e de girassol de 2002 irrigadas com efluente

TABELA 15 - Média por ciclo das concentrações de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ na solução do solo irrigado com efluente e sem adubo nitrogenado

Prof. (cm)	Milho 2002	Girassol 2002	Milho 2003	Girassol 2003
Na ⁺ - mmol.L ⁻¹				
12,5	20,6 (8,3) a	24,8 (8,1) a	12,5 (4,9) b	9,8 (3,2) c
37,5	27,2 (4,5) a	22,2 (5,2) b	11,5 (4) c	8,2 (1,2) d
62,5	28,9 (11,4) a	22,3 (7,8) b	13,8 (4,6) c	8,6 (1,3) d
87,5	42,4 (26,4)	32,2 (1,8)	16 (9,2)	8,1 (8,8)
112,5	39,7 (6,5)	27,7 (1,5)	18,6 (11,4)	7,5
137,5	38,6 (4,4)	28,5 (2,9)	28,6	10,5
162,5	33,3 (5,2)	27,2 (2,1)	20,1 (4,9)	12,2
K ⁺ - μmol.L ⁻¹				
12,5	138 (49) a	87 (72) a	59 (47) b	76 (59) c
37,5	169 (51) a	135 (91) b	109 (69) b	69 (63) c
62,5	188 (37) a	125 (33) b	81 (57) c	74 (55) c
87,5	167 (77)	131 (85)	175 (39)	68 (62)
112,5	198 (101)	192 (196)	178 (23)	155
137,5	224 (42)	199 (68)	137	51
162,5	169 (49)	158 (33)	84 (48)	134
Ca ²⁺ - μmol.L ⁻¹				
12,5	320 (37) b	574 (284) a	334 (262) b	391 (329) ab
37,5	269 (70) a	255 (105) a	250 (72) a	296 (147) a
62,5	250 (71) a	247 (57) a	257 (87) a	247 (159) a
87,5	258 (59)	281 (30)	283 (57)	189 (57)
112,5	269 (37)	268 (19)	257 (42)	109
137,5	271 (36)	229 (18)	279	126
162,5	236 (50)	202 (49)	282 (95)	244
Mg ²⁺ - μmol.L ⁻¹				
12,5	569 (223) ab	1025 (436) a	531 (481) b	464 (462) b
37,5	613 (192) a	469 (209) b	372 (122) bc	353 (148) c
62,5	726 (284) a	455 (212) b	385 (180) c	332 (223) c
87,5	1047 (742)	749 (74)	500 (298)	214 (282)
112,5	962 (155)	707 (75)	456 (264)	154
137,5	992 (89)	650 (30)	600	232
162,5	794 (173)	601 (186)	705 (410)	390

* Para cada profundidade, os valores em negrito seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre ciclos (p<0,05).

TABELA 16 - Média por ciclo das concentrações de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e carbono orgânico dissolvido (COD) na solução do solo irrigado com efluente e sem adubo nitrogenado.

Prof. (cm)	Milho 2002	Girassol 2002	Milho 2003	Girassol 2003
$\text{Cl}^- - \mu\text{mol.L}^{-1}$				
12,5	717 (487) c*	3762 (2474) a	1372 (682) b	1886 (1369) b
37,5	677 (474) c	2541 (1001) a	944 (321) bc	1187 (703) ab
62,5	1034 (350) b	1927 (867) a	1038 (395) b	1141 (525) ab
87,5	1280 (1133)	1212 (634)	980 (332)	919 (349)
112,5	824 (995)	764 (370)	1050 (448)	279
137,5	485 (372)	682 (377)	937 (766)	426
162,5	194 (147)	163 (87)	377 (238)	720
$\text{SO}_4^{2-} - \mu\text{mol.L}^{-1}$				
12,5	434 (274) b	1324 (941) a	308 (261) c	204 (172) c
37,5	469 (586) ab	1575 (772) a	218 (150) b	205 (118) b
62,5	530 (200) a	626 (479) a	220 (102) b	214 (45) b
87,5	517 (146)	435 (414)	281 (125)	156 (59)
112,5	547 (285)	395 (247)	388 (175)	39
137,5	346 (233)	192 (162)	414 (394)	28
162,5	201 (146)	187 (121)	256 (51)	153
$\text{NO}_3^- - \mu\text{mol.L}^{-1}$				
12,5	450 (187) b	1619 (1380) a	397 (219) b	479 (428) b
37,5	497 (148) b	1062 (856) a	405 (220) b	404 (478) ab
62,5	220 (151) b	1498 (1206) a	367 (172) b	427 (560) b
87,5	156 (115)	539 (275)	187 (171)	350 (97)
112,5	556 (285)	569 (390)	264 (118)	170
137,5	223 (234)	372 (371)	445 (185)	346
162,5	148 (97)	399 (230)	144 (73)	472
$\text{NH}_4^+ - \mu\text{mol.L}^{-1}$				
12,5	22,2 (27,9) a	8,1 (8,4) b	8,7 (8,9) b	7,9 (11,4) b
37,5	25,8 (22,4) a	26,8 (38,2) a	16,4 (26,5) a	7,9 (11,1) b
62,5	38,8 (51,9) a	15,7 (14) a	11 (8,5) a	16 (37,6) a
87,5	36,7 (70,3)	17,3 (15)	12,4 (9,8)	11,6 (5,6)
112,5	75,1 (80,7)	17 (10,3)	38,8 (64,4)	6,0
137,5	47,4 (73,5)	8 (10,8)	12,1 (6,1)	8,1
162,5	42,1 (70,2)	14,4 (11,8)	9,7 (9,1)	3,2
$\text{COD} - \text{mg.L}^{-1}$				
12,5	83 (27) a	52 (28) b	35 (11) bc	28 (8) c
37,5	63 (9) a	39 (14) ab	27 (11) b	22 (5) b
62,5	67 (33) a	32 (8) a	30 (10) ab	15 (3) b
87,5	56 (15)	49 (11)	48 (20)	28 (12)
112,5	50 (32)	34	42 (62)	14
137,5	54 (17)	69	65 (11)	29 (23)
162,5	49 (11)	27 (1)	66 (31)	21 (2)

* Para cada profundidade, os valores em negrito seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre ciclos ($p < 0,05$).

4.1.4 Alterações químicas da solução do solo durante a infiltração

Nos primeiros centímetros de solo, a solução do solo é principalmente constituída do efluente que infiltrou. Para avaliar as mudanças da composição química do efluente ao atravessar o solo, foram calculadas as razões entre a concentração da espécie química na solução do solo a 12,5 cm e a concentração no efluente. O aumento da concentração de Na^+ situa-se numa faixa de 2 a 5, tornando-se mais regular no ultimo ciclo (1,92; 1,93; 1,60 e 1,84). As razões para o Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e COD situam-se aproximadamente nessa mesma faixa (figura 19), enquanto para as espécies do nitrogênio inorgânico essas razões apresentam valores fora da faixa de 2 a 5 (figura 19). Como já comentado, observou-se um decréscimo significativo de NH_4^+ (média das razões = 0,01), enquanto as concentrações de NO_3^- chegaram a ser 45 vezes maiores do que no efluente (média = 8,23).

As altas concentrações de Na^+ podem ser relacionadas ao processo de evapotranspiração. As razões para o Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e COD estando em uma mesma faixa significa que essas espécies são majoritariamente controladas pelo mesmo processo. As pequenas diferenças entre as razões vêm de outros processos, tais como a percolação (Cl^-), a absorção pelas raízes (Ca^{2+}) e a mineralização (COD).

As grandes variações na concentração das espécies do nitrogênio foram atribuídas à nitrificação; o fato dessas modificações ocorrerem na camada superficial do solo (12,5 cm) indica que o processo de nitrificação é rápido. McQUARRIE *et al.* (2001), através da modelagem da dinâmica do nitrogênio em uma camada de 100 cm de solo irrigado com efluente, também identificaram uma completa nitrificação e oxidação da matéria orgânica no solo. Além disso, os valores das razões para o NO_3^- mostram nitidamente 4 “picos negativos”, que correspondem às fases de maior crescimento da planta em cada ciclo, evidenciando a absorção radicular.

Para o Mg^{2+} as razões foram maiores do que para o Na^+ , o que poderia ser explicado pelo deslocamento do Mg^{2+} do solo pelo Na^+ , espécie mais móvel do que o Ca^{2+} (MORAES, 1991). As razões para o K^+ foram menores do que 1, indicando que há um decréscimo na concentração devido à absorção radicular, sendo esta ligeiramente defasada em relação à absorção de NO_3^- .

FIGURA 19 - Razões entre as concentrações das espécies químicas monitoradas no efluente e na solução do solo a 12,5 cm

4.1.5 Comparação entre as parcelas irrigadas com água sódica e com efluente

Comparou-se as concentrações da solução do solo dos tratamentos T1 (irrigado com água e adubação convencional), T2 (irrigado com efluente e sem adubo N) e T3 (irrigado com efluente e com adubo N) e os resultados são apresentados na tabela 17. Devido à freqüente ausência de solução nas cápsulas porosas, só foi possível efetuar as comparações nas profundidades 0-25, 25-50, 75-100 e 100-125 cm. As diferenças entre os três tratamentos foram geralmente não significativas, indicando que a alteração da composição química não depende do tipo de água utilizada. Como a sodicidade das duas soluções de irrigação é similar (tabela 7), a ausência de diferença na concentração de Na^+ no solo irrigado com água e com efluente não é surpreendente. Por outro lado, o valor de RAS na água (19) foi praticamente o dobro do valor do efluente (10). Apesar disso, os valores de RAS na solução do solo, até 50 cm de profundidade, não diferiram com o tratamento, provavelmente devido a adubação com Ca e Mg. Os valores de nitrato na solução do solo do solo irrigado com efluente apresentou geralmente valores maiores do que quando o solo foi irrigado com água.. As concentrações de SO_4^{2-} foram estatisticamente iguais nos 3 tratamentos, porém para outros ânions observou-se diferenças significativas, com valores menores de alcalinidade e maiores de cloreto na solução do solo no tratamento T2, o que evidencia o efeito do efluente na concentração destes íons.

TABELA 17 - Parâmetros químicos na solução do solo irrigado com água (Água) ou efluente (Efluente) e com (+N) ou sem (-N) adubo nitrogenado. Unidades em $\mu\text{mol.L}^{-1}$, exceto TDS e COD em mg.L^{-1}

Prof cm	T1 Água+N	T2 Efluente-N	T3 Efluente+N	T1 Água+N	T2 Efluente-N	T3 Efluente+N
	<i>Na⁺ ($\times 10^3$)</i>			<i>Cl⁻</i>		
0-25	12,1 a *	13,7 a	13,1 a	92 a	1073 b	1040 b
25-50	16,7 a	14,4 a	15,5 a	267 a	824 b	740 b
75-100	27,3 a	19,2 b	20,7 b	181 a	839 b	466 b
100-125	30,0 a	21,2 a	18,0 a	165 a	454 a	306 a
	<i>K⁺</i>			<i>SO₄²⁻</i>		
0-25	34 a	62 b	76 b	247 a	290 a	358 a
25-50	51 a	89 a	98 a	445 a	288 a	247 a
75-100	75 a	88 a	61 a	310 a	276 a	195 a
100-125	82 a	146 b	105 a	210 a	201 a	275 a
	<i>Ca²⁺</i>			<i>NO₃⁻</i>		
0-25	265 a	330 a	243 a	120 a	195 b	261 b
25-50	263 a	249 a	285 a	262 a	279 b	243 a
75-100	253 a	250 a	252 a	87 a	193 b	242 b
100-125	247 a	232 a	244 a	383 b	179 a	198 a
	<i>Mg²⁺</i>			<i>NH₄⁺</i>		
0-25	438 a	481 a	380 a	2,9 a	5,7 a	7,0 b
25-50	562 a	403 b	482 a	12,6 a	9,3 a	5,9 b
75-100	707 a	544 b	607 a	17,2 a	10,7 a	9,1 a
100-125	692 a	546 b	645 a	18,7 a	21,4 a	17,6 a
	<i>RAS</i>			<i>Alc ($\times 10^3$)</i>		
0-25	16,0 a	15,0 a	16,6 a	13,2 a	11,4 a	11,0 a
25-50	14,2 a	16,3 a	14,5 a	11,9 a	11,6 a	10,6 a
75-100	27,4 a	21,2 b	20,2 b	27,1 a	18,6 b	18,7 b
100-125	30,9 a	23,6 b	18,1 b	30,3 a	20,7 a	16,4 a
	<i>TDS</i>			<i>COD</i>		
0-25	1,17 a	1,23 a	1,15 a	24,3 a	35,2 a	36,3 a
25-50	1,2 a	1,14 a	1,11 a	23,9 a	28,6 a	18,5 a
75-100	2,37 a	1,66 b	1,65 b	46,8 a	37,7 a	30,6 a
100-125	2,58 a	1,82 a	1,6 a	24,2 a	23,6 a	28,2 a

* Para cada profundidade e cada parâmetro, os valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre tratamentos ($p < 0,05$).

4.1.6 Zona saturada e rio

Nesta parte, apresentam-se os resultados referentes às saídas de espécies químicas do lençol freático e no rio. Além destas saídas por lixiviação através do solo, existem saídas por absorção pelas plantas e adsorção pelo solo, ressaltadas no item 4.3.

4.1.6.1. *Evolução temporal das características químicas do lençol freático*

No mapa do anexo são apresentadas as localizações dos poços 1, 2, 3, 4 e 5. Foram comparadas as médias dos valores das concentrações das diferentes espécies químicas obtidos ao longo do ano 2003 (tabela 18).

A composição química do lençol freático no poço 3 distingue-se da composição dos outros poços, para Na^+ e Cl^- , cujas concentrações aumentaram continuamente de março a novembro de 2003: aumento de 667% para o Cl^- e 587% para o Na. Por outro lado, houve um decréscimo das concentrações entre novembro 2003 e março 2004: 46% para o Cl^- e 7% para o Na^+ , devido à diluição pelas chuvas. Estes valores indicam que existe infiltração do efluente da lagoa para esta região do lençol, e portanto contaminação do lençol com Na^+ e Cl^- . Por outro lado, não houve aumento na concentração de COD no poço 3 mostrando o poder de retenção do solo na zona não saturada. Podemos então, extrapolando para a agricultura irrigada com efluente, sugerir que o carbono orgânico introduzido no solo através do efluente ficaria retido na zona não saturada. Em relação aos outros poços, os dados não mostram ter havido percolação até o lençol freático, pois não houve diferença de composição química entre a água do poço situado a montante (poço 1) e a jusante (poço 2). Além disso, na parte baixa da vertente (poço 4), a água do lençol freático apresentou menor CE e menores concentrações de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- do que na parte superior da vertente (poço 1). No entanto, o curto período de experimentação (2 anos) não fornece uma resposta conclusiva a respeito de uma eventual contaminação. KASS *et al.* (2005) estudaram a qualidade do lençol freático em regiões do Israel irrigadas com efluente há mais de 10 anos, com alguns campos recebendo efluente desde 20 anos. Os autores mostram a diminuição do Na na água subterrânea devido a substituição do Ca da CTC da zona não saturado do solo pelo Na do efluente. Também observaram concentrações elevadas de nitrato, apesar do nível do lençol freático estar localizado a mais de 20 m. Deste estudo conclui-se que a percolação das substâncias químicas pode levar vários anos, provocando alteração de longo prazo no lençol. No presente estudo, considerando que a difusão do sódio no solo é lenta (figura 24), com uma velocidade média de água no solo de $1,7 \text{ m.ano}^{-1}$ (calculada a partir das condições de umidade observadas ao longo do experimento), deve-se ficar atento a possíveis alterações que possam ocorrer na composição do lençol freático.

TABELA 18 - Valores médios, mínimos e máximos para os parâmetros químicos medidos na água do lençol freático nos cinco poços

Parâmetro químico	Poço 1	Poço 2	Poço 3	Poço 4	Poço 5	Poço 1	Poço 2	Poço 3	Poço 4	Poço 5
	médias					mínimo-máximo				
pH	5,23 a*	4,77 a	4,82 a	4,89 a	4,92 a	4,93-5,54	4,46-5,08	4,48-5,24	4,48-5,35	4,48-5,54
CE ($\mu\text{S}.\text{dm}^{-1}$)	96,4 a	72 a	120 a	27,7 b	70,5 a	73,7-116	64,5-79,8	32,9-263	17,1-50,1	51,2-96,8
Na ⁺ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	221 a	105 ac	1001 b	45,4 c	297 ab	76,9-678	67,1-212	248,1-2071	36,8-66,5	180-575
K ⁺ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	134 a	94,9 ab	52,9 cd	40,9 c	62,5 bd	87,2-171	64,1-121	40,8-64,6	29,7-62	47,3-92,4
Ca ²⁺ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	89,2 a	81,5 a	14,4 b	37,5 c	60,6 ac	28,7-167	58,6-98	10,6-21	20,6-68,1	44,2-77,7
Mg ²⁺ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	92,2 a	106 a	29,7 b	51,8 c	98,2 a	47,9-143	70-142	13,8-48,1	32-81,3	62,9-132
Cl ⁻ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	27,7 a	40,5 ab	473,2 c	39,5 ab	112 b	14-65	19,8-66,8	145,3-1113	19,4-80,8	58,6-589
SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	2,5 a	2,4 a	1,2 a	2 a	4,4 a	0,8-9,8	0,7-7,5	n.d.-3,5	1,1-3,5	1,1-15,2
NO ₃ ⁻ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	281 a	234 ab	182 ab	75,5 b	178 ab	190-357	186-321	46,2-373	24,3-141	29,6-986
NH ₄ ⁺ ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	1,2 a	1,5 a	0,8 a	1 a	0,9 a	0,2-4,3	0,7-2,8	0,2-3	0,5-2,9	0,6-1,8
Alc ($\mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$)	543 a	297 ac	480 a	68,7 c	399 a	427-684	226-428	152,5-1323	0,5-302	253-668
COD ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$)	2,1 a	1,8 a	1,8 a	1,2 a	1 a	0,8-4,8	0,9-4,2	0,7-4,1	0,4-5,9	0,3-3,6
RAS ($\text{mmol}^{1/2}.\text{L}^{-1/2}$)	0,5 a	0,2 ab	4,7 c	0,2 b	0,7 a	0,2-2,4	0,2-0,5	1,4-8,8	0,1-0,2	0,5-1,3

* Os valores seguidos da mesma letra nas linhas não diferem significativamente entre poços ($p < 0,05$).

4.1.6.2. Evoluções temporal das características químicas do rio

Como o experimento está situado numa vertente (anexo), analisar a água do rio a montante e a jusante da área experimental permite controlar a eventual poluição oriunda da irrigação com efluentes. Porém, verificou-se que a irrigação ainda não afetou a composição química da água do lençol, e portanto, as variações na composição química observadas nas figuras 20 (concentrações de cátions), 21 (concentrações de ânions), e 22 (concentrações de COD) não são devidas à irrigação com efluente. Conforme o esperado, as evoluções das concentrações no rio à montante e à jusante da área experimental têm um comportamento similar ao longo do período de observação, isto é entre março de 2003 e março de 2004. Antes deste período, as variações entre as composições químicas nos dois pontos de coletas decorreram do fato de que o rio foi coletado a jusante da saída direta de efluente no rio. Nesse caso, observou-se importante aumento de Na^+ , Cl^- , NH_4^+ e COD no rio, confirmando o impacto do despejo de EET no rio.

FIGURA 20 - Concentrações de cátions no rio. Até março de 2003, as amostras de água de rio à jusante da área experimental foram coletadas após a saída de efluentes de esgotos domésticos no rio

FIGURA 21 - Concentrações de ânions no rio. Até março de 2003, as amostras de água de rio à jusante da área experimental foram coletadas após a saída de efluentes de esgotos domésticos no rio

FIGURA 22 - Concentrações de COD no rio. Até março de 2003, as amostras de água de rio à jusante da área experimental foram coletadas após a saída de efluentes de esgotos domésticos no rio

4.2 INTERAÇÕES ENTRE A SOLUÇÃO DO SOLO E O SOLO

É importante lembrar que o estudo da solução do solo fornece informações sobre a dinâmica de curto prazo da química do sistema estudado, enquanto as análises químicas do solo indicam o estado do equilíbrio do sistema água-solo-planta a médio e longo prazos. Neste item, propõe-se uma análise dos efeitos tratamento e tempo de irrigação sobre a química do solo previamente descrita, seguida de uma comparação entre a química da solução do solo e do solo.

4.2.1 Química do solo irrigado com efluente

As quatro coletas de solo foram denominadas em função do ano, da seguinte forma: 2000 (solo antes do experimento), 2002 (solo que recebeu uma cultura de milho irrigada), 2003 (uma cultura de milho + uma cultura girassol), 2004 (duas culturas de milho + duas culturas de girassol). As características químicas do solo, isto é: pH, matéria orgânica (MOS), fósforo, cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), acidez potencial (H^+ + Al^{3+}), soma das bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V) são mostradas nas figuras 23, 24 e 25.

Conforme esperado, notou-se aumento do pH em 2002 e 2003 em relação a 2000, até 200 cm. Esse aumento foi igualmente detectado na solução, também até 200 cm, e foi atribuído à lixiviação dos bicarbonatos. Em 2004, houve decréscimo do pH a partir de 50 cm, chegando a um valor igual ao do solo antes do experimento a 200 cm.

Os valores de matéria orgânica apresentam aumento no primeiro ano monitorado, principalmente a partir de 30 cm; verificou-se porém, que na camada superficial, o aporte de matéria orgânica através do efluente não parece ter efeito significativo no conteúdo da MOS. Em 2004, após dois anos de irrigação e cultivo, observa-se decréscimo importante da MOS, com valor médio no perfil 56% menor do que em 2003. Todos os valores foram menores do que os valores iniciais. Resultados semelhantes foram encontrados por MANCINO & PEPPER (1992), com aumento de MOS somente no primeiro ano, em um estudo de mais de 3 anos. Esses resultados também concordam com os obtidos para o carbono orgânico dissolvido na solução do solo e que apresentou decréscimo com o tempo. Esse decréscimo foi atribuído à degradação da MOS pelo aumento da biomassa microbiana, da respiração, e da atividade enzimática durante a irrigação com efluente, concordando com os resultados de TATE (1973) e ROSS *et al.* (1982). Dois parâmetros que podem acelerar o processo de degradação foram encontrados no efluente: baixa razão C:N (BURT *et al.*, 1993) e alcalinidade elevada (NYBORG & HOYT, 1978).

FIGURA 23 - pH, matéria orgânica do solo (MOS) e fósforo (P) no solo não irrigado (2000) e irrigado com efluente após 5, 10 e 20 meses de irrigação (2002, 2003 e 2004 respectivamente)

Com relação ao fósforo no solo, observa-se aumento limitado aos horizontes mais superficiais, isso devido ao fato do fósforo ser uma espécie pouco lábil, especialmente em solos tropicais onde ele se encontra fixado aos óxidos de ferro e alumínio do solo. Aumento de P foi observado na maioria dos estudos sobre solos irrigados com efluente (HAYES *et al.*, 1990; PAPADOPOULOS & STYLIANOU, 1991, MANCINO & PEPPER, 1992, JNAD *et al.*, 2001a), o que torna o efluente uma fonte importante de P. O fosfato se fixa rapidamente aos óxidos, e assim, o fósforo na sua forma solúvel encontra-se em concentração baixa na solução do solo, as suas concentrações sendo geralmente inferiores ao limite de detecção do método utilizado (LC).

O comportamento dos cátions trocáveis do solo foi bem diferenciado ao longo do experimento. A característica dominante é o aumento do conteúdo de Na^+ no solo. Em 2002, 2003 e 2004, os valores foram respectivamente 12, 17 e 24 vezes superiores ao valor do início do experimento. Esse aumento é acompanhado por um deslocamento progressivo do pico de Na^+ no perfil do solo; 15 cm em 2002, 50 cm em 2003 e 100 cm em 2004.

FIGURA 24 - Cátions trocáveis no solo não irrigado (2000) e irrigado com efluente após 5, 10 e 20 meses de irrigação (2002, 2003 e 2004 respectivamente)

Além disso, nota-se um maior achatamento desse pico em 2004, significando a difusão e dispersão do Na^+ ao atravessar o solo, com decréscimo simultâneo da concentração na superfície do solo ao longo do tempo. Ao contrário do Na^+ , os valores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram altos na superfície do solo em 2002 e 2003, onde eles foram mais retidos na CTC do solo por serem íons bivalentes. No entanto, eles também apresentaram em 2004 um decréscimo nos horizontes superficiais e um aumento em profundidade, sinal de lixiviação. Considerando a mobilidade relativamente baixa do Ca^{2+} e Mg^{2+} no solo (MORAES, 1991), essa lixiviação poderia ser um sinal do início da saturação do complexo de troca iônico na superfície pelo sódio. O potássio apresentou comportamento diferente aos demais cátions, apresentando, geralmente, aumento com a profundidade; o Na^+ introduzido pelo efluente pode ter trocado preferencialmente com o K^+ (BOND, 1997) e assim ter promovido a lixiviação preferencial desse íon nas camadas sub-superficiais, não sendo observado variações ao longo do tempo, como já foi obtido em estudos semelhantes (HAYES *et al.*, 1990; CHAKRABARTI, 1995; JNAD *et al.*, 2001a).

Observa-se, na figura 25, que a irrigação com efluente promoveu um aumento da soma das bases (SB) em relação ao solo de referência (2000). Considerando os gráficos da figura 24, observa-se que esse aumento foi causado essencialmente pelo sódio, superando

a acidez nas camadas intermediárias (50 a 100 cm) em 2004. A irrigação também promoveu um decréscimo da acidez do solo para valores inferiores à metade do valor inicial, no primeiro meio metro de solo. Uma das causas para esse fato é a alta alcalinidade do efluente; os íons bicarbonatos podem ter reagido com os prótons do complexo iônico produzindo H_2CO_3 , liberando CO_2 (SIGG, 2000). Uma outra causa provável é a ocorrência de uma troca iônica entre Al^{3+} e Na^+ na CTC. Apesar do alumínio ser retido com força bem maior do que o Na^+ , o elevado gradiente de concentração de Na^+ entre solução e solo deslocou grandemente a reação de troca no sentido da adsorção de Na^+ .

FIGURA 25 - Soma de bases (SB), acidez trocável (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação por bases (V) no solo não irrigado (2000) e irrigado com efluente após 5, 10 e 20 meses de irrigação (2002, 2003 e 2004 respectivamente)

Não foram observadas alterações significativas da CTC nos dois primeiros anos do experimento. Entretanto, em 2004, observaram-se valores mais altos, com variações correlacionadas com as de sódio; desta forma, a sodificação induzida pela irrigação contribuiria para o aumento da CTC através do aumento da superfície específica promovida pela abertura do complexo de troca pelo sódio, isto é, a expansão e desestruturação dos microagregados (BRESLER *et al.*, 1982; SUMNER, 1993; JNAD, 2001b). Esta hipótese é sustentada pelas observações de GONÇALVES (2005) sobre o aumento da

criptoporosidade sustentam, pois quanto mais fina a porosidade, maior a superfície específica. Paralelamente, apesar de ter ocorrido aumento da CTC, identificou-se aumento progressivo da saturação por bases (V), essencialmente Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

4.2.2 Efeito do tratamento e do tempo de irrigação

Análises estatísticas foram realizadas sobre os dados de química do solo nos tratamentos T1 (Água+N), T2 (Efluente-N) e T3 (Efluente+N), para os anos 2002, 2003 e 2004. A interação entre tratamento e tempo de irrigação (anos) não foi significativa, portanto nas tabelas 19 e 20 são apresentadas as médias por tratamento (independentemente do ano) e as médias por ano (independentemente do tratamento), respectivamente. Verifica-se que o tempo de irrigação provocou maiores variações na química do solo do que o tipo da água de irrigação.

Os valores de pH apresentaram diferença significativa de 0,4 unidade entre T1 e T3 nas profundidades 0-10 e 10-20 cm. Uma diferença entre estes dois tratamentos é a quantidade de nitrogênio entrando no sistema, muito maior no tratamento T3. A nitrificação do amônio é uma reação que gera prótons H^+ , contribuindo assim na acidificação do solo. Além disso, o pH do efluente ($7,68 \pm 0,32$) foi bem menor do que o da água de irrigação ($9,42 \pm 0,31$), resultando em menor alteração do pH inicial do solo (4,6 a 5 cm, 4,0 a 20 cm, ver figura 25).

Após aumento do pH entre 2002 e 2003 (diferença significativa a 20-40 cm), ocorreu decréscimo do mesmo, com valores significativamente menores em 20-40, 40-60 e 180-200 cm (tabela 20). A água de abastecimento da cidade de Lins e o efluente de esgoto tratado, ambos águas alcalinas e sódicas, causaram um aumento do pH no início do experimento (figura 25), que se estabilizou durante todo o experimento. Os menores valores em 2004 podem ser explicados pela lixiviação dos bicarbonatos e dos cátions básicos através da precipitação.

A partir da tabela 19, pode-se verificar um pequeno aumento da matéria orgânica do solo (MOS) nos tratamentos que receberam efluente (T2 e T3), com diferença significativa até 180-200 cm (entre T1 e T3), e diferença máxima de 35% em 20-40 cm entre T1 e T2. As diferenças encontradas entre os tratamentos T2 e T3 foram aleatórias, mostrando que a adubação nitrogenada teve pouco efeito no estoque de MOS. No primeiro ano de irrigação, o conteúdo de MOS se manteve em nível constante, para todas as profundidades, exceto a 180-200 cm (tabela 20). No entanto, a irrigação ocasionou um decréscimo da matéria orgânica no segundo ano; os valores de MOS em 2004 foram menores do que em 2002/2003, no perfil inteiro, com diferenças variando entre 33% (0-10 cm) e 85% (180-200 cm) em relação a 2003. Este comportamento da matéria orgânica já foi notado em outros estudos (MANCINO & PEPPER, 1992; FRIEDEL *et al.*, 2000).

TABELA 19 - Parâmetros químicos no solo irrigado com água (Água) ou efluente (Efluente) e com (+N) ou sem (-N) adubo nitrogenado. SB = soma das bases; CTC = capacidade de troca catiônica; V = porcentagem de saturação por base.

Tratamento	Profundidade (cm)	pH	MOS	P	K	Ca	Mg	Na	SB	H+Al	CTC	V
			g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹				mmol _c .kg ⁻¹				%
Água +N	0-10	5,3 a	14,0 b	6,4 a	1,4 a	13,5 a	7,4 a	3,6 a	27,5 a	20 a	45,5 a	54,6 a
	10-20	5,5 a	14,8 a	4,7 b	0,7 a	12,4 a	6,7 a	3,6 a	25,9 a	19 a	45,2 a	57,6 a
	20-40	5,5 a	10,3 b	3,0 a	0,8 a	11,0 a	6,2 a	4,6 a	22,6 a	18 a	40,4 a	56,5 a
	40-60	4,5 a	10,5 b	1,7 a	0,8 a	5,9 a	4,3 a	7,8 a	23,3 a	26 a	49,7 a	44,1 a
	90-110	4,3 a	7,4 b	2,1 a	0,7 a	6,2 a	3,3 a	4,3 a	14,5 a	29 a	47,8 a	34,2 a
	180-200	4,4 a	5,2 b	2,2 a	1,6 a	3,0 a	4,3 a	2,1 a	11,1 a	24 a	37,2 a	34,3 a
Efluente -N	0-10	5,4 a	16,0 b	11 a	2,7 a	11,8 a	6,6 a	2,6 a	26,6 a	15 a	41,0 a	61,5 a
	10-20	5,4 a	16,6 a	6,5 b	1,5 a	11,2 a	6,7 a	4,2 a	25,5 a	17 a	40,0 a	56,5 a
	20-40	5,1 a	14,0 a	3,1 a	1,3 a	9,5 a	5,9 a	5,1 a	21,8 a	16 a	35,2 a	51,8 a
	40-60	4,4 a	13,9 a	2,1 a	1,0 a	6,7 a	6,1 a	7,0 a	20,8 a	27 a	51,1 a	44,9 a
	90-110	4,3 a	9,5 a	1,9 a	1,0 a	4,5 a	3,7 a	6,0 a	15,2 a	24 b	41,7 a	37,5 a
	180-200	4,2 b	6,7 b	1,7 a	1,9 a	2,7 a	4,3 a	1,2 a	10,1 a	20 b	31,5 b	33,3 a
Efluente +N	0-10	4,9 b	16,5 a	11,4 a	2,1 a	9,3 b	4,8 b	1,8 b	20,6 b	20 a	38,8 a	48,1 a
	10-20	5,1 b	16,9 a	8,8 a	1,1 a	10,4 a	5,1 a	2,9 a	21,9 a	20 a	40,2 a	49,0 a
	20-40	5,1 a	12,2 b	5,5 a	0,7 a	9,7 a	3,2 b	3,9 a	20,0 a	19 a	39,9 a	53,3 a
	40-60	4,3 a	12,8 ab	1,5 a	1,0 a	6,6 a	4,8 a	7,5 a	19,9 a	28 a	52,1 a	42,9 a
	90-110	4,3 a	10,5 a	1,4 a	1,1 a	5,0 a	4,2 a	4,1 a	14,3 a	24 b	42,7 a	37,2 a
	180-200	4,2 ab	8,4 a	1,5 b	1,8 a	2,6 a	3,6 a	1,1 a	9,1 a	20 b	31,1 b	32,2 a

* Para cada profundidade e cada parâmetro, os valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre tratamentos (p<0,05).

TABELA 20 - Parâmetros químicos no solo após 6 meses (2002), 12 meses (2003) e 24 meses (2004) de irrigação com água (Água) ou efluente (Efluente) e com (+N) ou sem (-N) adubo nitrogenado. SB = soma das bases; CTC = capacidade de troca catiônica; V = porcentagem de saturação por base.

Ano	Profundidade (cm)	pH	MOS	P	K	Ca	Mg	Na	SB	H+Al	CTC	V
			g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹				mmol _c .kg ⁻¹				%
2002	0-10	5,1 a	17,6 a	6,9 b	1,4 b	14,2 a	9,4 a	3,1 a	28,1 a	-	-	-
	10-20	5,2 a	17,4 a	5,7 a	1,0 a	13,1 a	9,1 a	3,5 ab	26,6 a	-	-	-
	20-40	5,0 b	15,4 a	4,1 a	1,6 a	10,5 a	6,9 a	3,7 ab	22,7 a	-	-	-
	40-60	4,4 ab	12,8 a	1,6 b	1,1 a	5,1 b	3,3 b	2,9 b	12,3 b	-	-	-
	90-110	4,4 a	10,0 a	1,2 b	0,9 a	3,9 b	2,2 b	1,2 b	8,1 b	-	-	-
	180-200	4,3 a	7,4 b	1,9 b	1,4 a	2,1 b	2,3 b	0,6 a	6,5 b	-	-	-
2003	0-10	5,4 a	17,3 a	4,1 b	2,7 a	13,1 a	6,6 b	3,0 ab	25,3 ab	20,5 a	45,8 a	54,1 a
	10-20	5,4 a	19 a	6,0 a	1,3 a	14,0 a	6,5 b	4,6 a	26,9 a	20,9 a	47,3 a	54,7 a
	20-40	5,4 a	16,3 a	2,1 b	0,9 b	9,1 a	5,1 ab	7,6 b	22,6 a	21,4 a	44,0 a	50,9 a
	40-60	4,6 a	14,4 a	1,3 b	1,0 a	5,1 b	2,7 b	6,3 b	19,3 b	27,4 a	42,5 b	35,1 b
	90-110	4,4 a	12 a	1,2 b	0,8 a	3,3 b	1,7 b	3,6 b	9,3 b	25,7 a	35,0 b	26,1 b
	180-200	4,4 a	10,1 a	1,0 c	1,6 a	2,4 b	1,9 b	1,2 a	7,1 b	20,7 a	27,8 b	24,7 b
2004	0-10	5,2 a	11,5 b	18,7 a	2,1 ab	6,8 b	2,5 b	1,8 b	20,8 b	16,3 b	37,2 b	55,4 a
	10-20	5,4 a	11,7 b	8,6 a	1,1 a	6,5 b	2,7 b	2,5 a	19,4 b	16,1 b	35,6 b	53,7 a
	20-40	5,1 b	5,3 b	2,9 ab	0,4 b	11,7 a	4,3 b	2,7 a	19,1 a	13,2 b	32,3 b	57,5 a
	40-60	4,2 b	9,5 b	2,6 a	0,6 a	9,8 a	10,3 a	14,5 a	35,2 a	26,3 a	61,5 a	55,2 a
	90-110	4,1 a	4,5 b	3,3 a	1,1 a	9,3 a	8,2 a	10,9 a	29,5 a	25,8 a	55,3 a	49,0 a
	180-200	4,0 b	1,5 c	2,7 a	2,2 a	4,0 a	8,8 a	2,9 a	17,9 a	22,3 a	40,1 a	44,0 a

* Para cada profundidade e cada parâmetro, os valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre anos (p<0,05).

O decréscimo da matéria orgânica dissolvida já foi observado na solução do solo (tabela 16) e foi explicado pela hiperatividade da massa microbiana provocada pelo excesso de N trazido pelo efluente, cuja razão C:N é igual a 5 (FONSECA, 2005). Contudo, esse decréscimo com o tempo foi independente do tratamento, e também ocorreu no tratamento T1, irrigado com água. Neste caso, o mesmo fenômeno explica os resultados, mas a causa seria a adubação nitrogenada. Assim, a agricultura convencional já é apontada com consumidora de MOS (ZINN *et al.*, 2005; VAGEN *et al.*, no prelo), e práticas alternativas de cultivos vem sendo utilizadas, tais como, plantio direto ou rotação de cultura para limitar essa perda de MOS.

A irrigação com efluente não aumentou significativamente o conteúdo de fósforo do solo em relação à irrigação com água, apesar dos valores na parte superior do perfil do solo (até 50 cm) serem maiores nos tratamentos T2 e T3 (tabela 19). Já foi comprovado aumento de P no solo durante irrigação com efluente (CHAKRABARTI, 1995; HAYES *et al.*, 1990; JNAD *et al.*, 2001a), mas em períodos de tempo maiores que no presente estudo. O efeito do tempo de irrigação pode ser visto na tabela 20, onde observa-se aumento importante de P no segundo ano de irrigação, principalmente na superfície, onde o conteúdo no solo foi mais de 3 vezes em 2004 do que em 2003. Exceto na camada 20-40 cm, todos os valores foram significativamente maiores, demonstrando o acúmulo progressivo do P no solo.

O tipo de água (água tratada ou efluente) interferiu pouco nas concentrações dos cátions maiores no solo (tabela 19). As únicas diferenças significativas foram entre T1 e T3, a 0-10 cm para Ca^{2+} e Na^+ e a 0-10 e 20-40 cm para Mg, com valores sempre menores no tratamento T3. Em relação ao Na^+ , o valor maior de RAS na água teria proporcionado uma maior troca de Na^+ na CTC do solo. Já para Ca^{2+} e Mg^{2+} , uma menor absorção radicular pôde explicar as diferenças observadas. Conseqüentemente, os valores da soma das bases (SB) foram iguais nos três tratamentos, exceto entre T1 e T3 a 0-10 cm (menor no T3). Da mesma forma, os valores de acidez potencial do solo ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) mostraram poucas diferenças significativas entre tratamentos, a não ser na parte inferior do perfil do solo, com valores menores no solo irrigado com efluente. O tipo de água também produziu poucas diferenças nos valores de CTC (única diferença a 180-200 cm, causado pelo $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) e nenhuma diferença na saturação por bases.

O tempo de irrigação teve um efeito muito pronunciado nos cátions, à exceção do K^+ e na CTC do solo (tabela 20). Da mesma forma que para MOS e P, os conteúdos de Ca^{2+} e Mg^{2+} sofreram variações muito maiores no segundo ano de irrigação do que no primeiro ano. No final do experimento, encontraram-se valores de Ca^{2+} menores na superfície e maiores no segundo metro do solo do que em 2003/2002. A lixiviação explica esses resultados, porém, como o Ca^{2+} é uma espécie fortemente ligada a CTC do solo, pode-se inferir uma troca entre Na^+ e Ca^{2+} , promovendo a percolação da água mais rica em Ca^{2+} . Os resultados de Ca^{2+} na figura 15 e tabela 15 não indicam essa transferência, provavelmente

devido à reserva de cálcio na CTC do solo (poder tampão), além da precipitação na forma de CaCO_3^0 (VAN HOORN, 1997). Os baixos valores de Na na superfície do solo em 2004 parecem não corroborar com esta hipótese, porém, é bem provável que o Na^+ , após a troca na CTC com o Ca^{2+} , tenha sido lixiviado durante as fortes precipitações do verão, se acumulando nas camadas inferiores, onde foram encontrados valores superiores a $10 \text{ mmol}_c.\text{kg}^{-1}$ entre 50 a 100 cm. Os menores valores de $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ em 2004 em relação a 2002 e 2003 podem ser o resultado da saturação pelo Na^+ e/ou do acúmulo de alcalinidade no solo. No entanto, como não foi observado aumento dos bicarbonatos na solução do solo, essa alteração da distribuição dos cátions no complexo de troca do solo poderia ter sido causada pela desestruturação pelo sódio. Pode-se notar que a CTC é totalmente influenciado pelo Na, com decréscimo na superfície e aumento em profundidade com o tempo. Esses resultados demonstram que existe uma saturação progressiva do complexo iônico do solo pelo sódio, entretanto, como o solo foi coletado o solo durante os períodos chuvosos, a observação direta de tal fenômeno foi disfarçada.

Concluí-se que a irrigação com efluente somente promoveu aumento da matéria orgânica do solo quando comparado à irrigação com água, mas com decréscimo no segundo ano de irrigação. Dois anos de irrigação ocasionaram aumento de fósforo no solo. Em relação ao complexo de troca catiônica no solo, os conteúdos de cátions no solo não foram alterados pelos cátions Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} adicionados através do efluente. O aporte de Na^+ pela água e pelo efluente promoveu a saturação do solo, interferindo no deslocamento de Ca^{2+} , Mg^{2+} e $\text{H} + \text{Al}$ nas camadas inferiores.

4.2.3 Relações entre concentrações no solo e na solução do solo

Uma comparação direta entre as informações relativas à química da solução do solo e à química do solo é delicada, uma vez que os diferentes projetos e manejos na área experimental ocorreram em tempos diversos assim, as coletas de solo e de solução foram realizadas em épocas e profundidades diferentes. O problema da época pôde facilmente ser resolvido porque o solo sempre foi amostrado logo após o corte da cultura. Os dados da solução apresentados aqui correspondem então às médias do ciclo anterior à amostragem de solo: para as amostragens de solo de 2002, 2003 e 2004, são associadas as médias das 4 coletas dos ciclos de milho 2002, do girassol 2002 e do girassol 2004, respectivamente. Para amenizar o problema da diferença de profundidades entre as amostras de solução e de solo, realizou-se uma linearização dos dados de solos ao longo do perfil do solo, efetuando uma interpolação linear entre duas camadas adjacentes e recalculando assim as concentrações nas profundidades desejadas (de 12,5 a 187,5 cm, a cada 25 cm).

Na figura 26 são apresentadas a evolução das porcentagens de Na^+ com a profundidade, no solo (PST = porcentagem de sódio trocável) e na solução do solo. A porcentagem de Na^+ é muito alta na solução, com valores médios entre 91 e 97%. No solo,

a PST oscila entre 10 e 45%. Ressalta-se desse gráfico que há um aumento do percentual de Na^+ com a profundidade, que é mais marcado no solo.

O gráfico revela também diferentes comportamentos dos relacionados à concentração de Na (figura 15). Na solução do solo, apesar da absorção radicular e adsorção do solo, há um aumento da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} durante o processo de lixiviação. Por outro lado, o Na, presente na solução do solo em concentração mais de 30 vezes maior do que Ca^{2+} e Mg^{2+} , troca preferencialmente no complexo adsorvente do solo, atenuando o percentual de Na^+ da solução com a profundidade, apesar do grande aumento da sua concentração; já os dados referentes à química do solo apresentam fenômeno inverso. Em 2002 e 2003, as maiores concentrações de Na^+ ocorreram na camada superficial, entre 0 e 30 cm. Porém, pode ser visto no gráfico da figura 26 que os valores de PST atingem um máximo no meio do perfil, em torno de 1 m. Isso decorre do fato de que os conteúdos de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas camadas inferiores do solo são menores do que na superfície, provocando aumento do PST nessas camadas, onde o Na^+ carregado pela solução tem maior efeito.

FIGURA 26 - Porcentagens de Na^+ na soma das bases, no solo e na solução do solo, em 8 profundidades e 3 épocas

Uma uniformização das unidades de concentração de Na^+ foi realizada para permitir uma comparação direta entre os valores no solo e na solução do solo. Para tal, as concentrações na solução do solo, expressas em mmol.L^{-1} , foram multiplicadas pela unidade volumétrica do solo ($\text{dm}^3_{\text{água}} \cdot \text{dm}^{-3}_{\text{solo}}$), e dividida pela densidade do solo ($\text{kg}_{\text{solo}} \cdot \text{dm}^{-3}_{\text{solo}}$) para representar as concentrações em $\text{mmol.kg}^{-1}_{\text{solo}}$, chamadas $[\text{Na}^+]_{\text{ss}}$ e $[\text{Na}^+]_{\text{s}}$ respectivamente, para as concentrações na solução do solo e no solo. As razões $[\text{Na}^+]_{\text{ss}}/[\text{Na}^+]_{\text{s}}$ foram então calculadas e apresentaram duas evoluções distintas em função

do tempo (figura 27): (i) um aumento de $[Na^+]_{ss}/[Na^+]_s$ com a profundidade em 2002 e 2003, e, (ii) ao contrário um decréscimo das razões com a profundidade em 2004. Isso suporta a hipótese de uma difusão lenta de Na^+ entre a solução do solo e o solo. Verifica-se que em 2002 e 2003 as razões são geralmente superiores a 1, isto é há mais Na^+ na solução do solo do que no solo. Já em 2004 as razões passam a ser menores do que 1, sugerindo o estabelecimento de um equilíbrio e de um efeito tampão do Na^+ do solo. Esse equilíbrio pode ser visto através da estabilidade das concentrações de Na^+ no final de 2003 (figura 15). Nota-se que as menores razões em 2004 se encontram no meio do perfil, onde os valores de porcentagem de Na^+ na solução e PST foi maior, corroborando com a idéia de que o aumento de Na^+ aceleraria o processo de difusão.

FIGURA 27 - Razões entre as concentrações de sódio na solução do solo e no solo, em função da profundidade, em 3 épocas

Como o sistema catiônico tem como base a troca iônica entre Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} , a entrada de Na^+ na CTC tem como consequência a saída de um outro elemento. Os sistemas Na/Ca são comumente estudados para identificar reações de troca na CTC em sistemas salinos (ARORA & SINGH, 1980; KEREN & SHAINBERG, 1984; BOND, 1997). Nos gráficos da figura 28 são apresentadas as razões $[Na^+]_{ss}/[Ca^{2+}]_{ss}$ e $[Na^+]_s/[Ca^{2+}]_s$ para cada camada de solo, em função do tempo.

Nota-se que os valores de $[Na^+]_{ss}/[Ca^{2+}]_{ss}$ freqüentemente superiores a 50 são observados. ADAMS (apud GILLMAN & BELL, 1978) ressalta que quando a razão $\Sigma cations_{ss}/[Ca^+]_{ss}$ é superior a 6,7 (20:3), podem ocorrer deficiências de cálcio. No presente estudo, $[Na^+]_{ss}/[Ca^{2+}]_{ss} \approx \Sigma cations_{ss}/[Ca^+]_{ss}$ pois $[Na^+]_{ss}$ equivale em média a 95% de $\Sigma cations$ (sempre superior 87,7%), o que significa que problemas de nutrição de cálcio podem acontecer. Verifica-se que, em profundidade, o decréscimo da razão $[Na^+]_{ss}/[Ca^{2+}]_{ss}$ com o tempo é maior, principalmente nas camadas 62,5 cm, 87,5 cm e 112,5 cm. Na camada 87,5 cm a razão passou de 150 a 26 entre 2002 e 2004.

FIGURA 28 - Razões $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ na solução do solo (tracejado) e no solo (histograma) em função do tempo para cada profundidade

Esse decréscimo coincidiu com um aumento da razão $[\text{Na}^+]_s/[\text{Ca}^{2+}]_s$, que se intensificou nas mesmas camadas (de 1,1 a 1,8 entre 2002 e 2004, a 87,5 cm). Esses gráficos ilustram a troca iônica entre o Na^+ e o Ca^{2+} no complexo de troca do solo que ocorre entre 50 e 100 cm durante a irrigação com efluente, ou seja, representa o processo de sodificação do solo na sub-superfície, que é acompanhado por um processo de dessodificação da solução do solo, que igualmente observado por VAN HOORN (1997), num estudo de laboratório em solo arenoso.

Para verificar se existe interdependência das diferentes espécies químicas na solução do solo e no solo, efetuou-se uma análise de correlação entre os seguintes parâmetros determinados na solução do solo e no solo: pH, MOS, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]$ e $[\text{Na}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$ (tabela 21). $[\text{Na}^+]_{ss}$ foi muito bem correlacionado com $[\text{Mg}^{2+}]_{ss}$ (0,918), evidenciando o efeito do sódio na remobilização deste íon. A mesma observação pode ser feita entre $[\text{Na}^+]$ e $[\text{K}^+]_{ss}$, porém, menos marcado (0,700). Observa-se que, de uma maneira geral, as correlações entre as concentrações na solução do solo e no solo foram negativas, comprovando que os comportamentos das espécies dissolvidas e adsorvidas são opostos, o que está de acordo com o princípio da conservação da massa.

A correlação baixa entre COD e MOS sugere que o COD provém mais da transferência da matéria orgânica do efluente do que da degradação da própria MOS, o que é confirmado pelo alto coeficiente de correlação entre COD e $[\text{Na}^+]_{ss}$. Correlações negativas foram obtidas entre pH_s e pH_{ss} , o que mostra que a adsorção e/ou precipitação dos cátions básicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) no solo provoca ao mesmo tempo aumento do pH no solo e decréscimo do pH na solução.

TABELA 21 - Coeficientes de correlações de Pearson entre os parâmetros químicos na solução do solo (ss) e no solo (s) (14 valores para as correlações com pH ss; 52 para as demais)

	Na ss	K ss	Ca ss	Mg ss	COD ss	pH ss	Na/K ss	Na/Ca ss
Na ss	1							
K ss	0,700 **	1						
Ca ss	-0,055	-0,252	1					
Mg ss	0,918 **	0,532 **	0,185	1				
COD ss	0,735 **	0,393 *	0,045	0,757 **	1			
pH ss	0,162	-0,261	-0,182	-0,013	0,236	1		
Na/K ss	0,245	-0,386 *	0,33 *	0,333 *	0,257	0,173	1	
Na/Ca ss	0,948 **	0,736 **	-0,321 *	0,802 **	0,661 **	0,345	0,155	1
pH s	-0,085	0,079	0,001	-0,109	-0,052	-0,782 *	-0,042	-0,092
MO s	0,462 *	0,592 **	-0,101	0,31 *	0,326 *	-0,722 *	-0,136	0,458 *
K s	0,034	0,149	0,079	0,017	0,035	0,304	-0,288 *	-0,004
Ca s	-0,369 *	-0,202	-0,032	-0,332 *	-0,139	-0,100	-0,103	-0,362 *
Mg s	-0,490 **	-0,378 *	-0,024	-0,397 *	-0,178	0,692 *	-0,135	-0,486 **
Na s	-0,570 **	-0,518 **	-0,145	-0,581 **	-0,407 *	0,645 *	0,001	-0,514 **
Na/K s	-0,502 **	-0,504 **	0,009	-0,464 *	-0,343 *	0,010	0,132	-0,478 **
Na/Ca s	-0,364 *	-0,324 *	-0,216	-0,428 *	-0,391 *	0,746 *	-0,045	-0,287 *

	pH s	MO s	K s	Ca s	Mg s	Na s	Na/K s	Na/Ca s
MO s	0,539 **	1						
K s	-0,065	0,159	1					
Ca s	0,584 **	0,235	-0,047	1				
Mg s	0,136	-0,115	0,057	0,797 **	1			
Na s	-0,067	-0,307 *	-0,297 *	0,527 **	0,728 **	1		
Na/K s	0,05	-0,293 *	-0,606 **	0,427 *	0,499 **	0,777 **	1	
Na/Ca s	-0,374 *	-0,379 *	-0,332 *	-0,121	0,188	0,689 **	0,494 **	1

* valores significativos a $p < 0,05$; ** valores significativos a $p < 0,01$

4.3 FLUXOS E BALANÇOS DE MASSA

Os cálculos dos fluxos e balanços de massa constituem uma ferramenta útil para avaliar e entender a dinâmica das espécies químicas através do perfil do solo. Consegue-se assim estimar o risco de lixiviação, potencial de poluição e capacidade de armazenamento dos nutrientes na zona não saturada do solo. Como estes fluxos são controlados pelas propriedades físicas e hídricas do solo, é necessário avaliar a alteração na estimativa dos fluxos provocada pela modificação destas propriedades durante a irrigação.

4.3.1 Propriedades hidrodinâmicas do solo

O objetivo deste item é definir as propriedades físicas do solo, as quais regem a dinâmica da água, tendo como base as informações contidas em GONÇALVES (2005), que estudou as modificações destas propriedades durante a irrigação com efluente nas mesmas parcelas do que no presente estudo.

4.3.1.1. Propriedades físicas do solo

A distribuição granulométrica do solo da área estudada é apresentada na figura 29. Verifica-se que há uma predominância de areia em todo o perfil, com valor médio de $71,8 \pm 3,3\%$ sendo essa areia constituída principalmente de areia fina ($46,3 \pm 2,0\%$). Os teores de areia e sua composição são regulares em todo o perfil. Entretanto, os teores de silte apresentam um decréscimo com a profundidade e os teores de argila aumentam, porém com gradiente textural fraco. Os horizontes superficiais desse solo pertencem à classe areia-franca (grupamento textura arenosa) enquanto os horizontes sub-superficiais foram classificados na classe franco-argilo-arenosa (grupamento textura média) (IBRAHIM, 2002).

FIGURA 29 - Distribuição granulométrica do solo

A densidade aparente e a densidade de partícula do solo foram relativamente homogêneas ao longo perfil do solo e sofreram poucas alterações durante a irrigação com efluente ou com água (tabela 22). O volume de sólido (V_s) também variou pouco, corroborando com os resultados sobre a densidade. Por outro lado, observou-se uma mudança da porosidade do solo, pois diminui o volume de microporos (V_{mi} com diâmetro de poro, d_p , de 0,2 a 50 μm), e paralelamente um aumento do volume de criptoporos (V_{cri} com $d_p < 0,2 \mu m$), conforme os fenômenos de dispersão e expansão explicados por (SUMNER, 1993).

TABELA 22 - Diferenças em % na densidade aparente (Δda), densidade de partículas (Δdp), volume de sólidos (ΔV_s), macroporos (ΔV_{ma}), microporos (ΔV_{mi}) e criptoporos (ΔV_{cri}) entre o solo irrigado com efluente e o solo não irrigado

Prof. (cm)	Δda (%)	Δdp (%)	ΔV_s (%)	ΔV_{ma} (%)	ΔV_{mi} (%)	ΔV_{cri} (%)
12,5	1	0	1	-48	-27	82
37,5	1	4	-3	-7	10	7
62,5	-3	3	-5	18	7	2
87,5	-8	-1	-7	36	-19	29
112,5	-6	-2	-4	31	-13	14
137,5	-1	-1	0	8	-19	28
162,5	-6	-1	-6	38	-16	24
187,5	4	2	2	-20	-14	33
Média	-2	1	-3	7	-11	27

4.3.1.2. Propriedades hídricas do solo

GONÇALVES (2005) demonstrou o impacto significativo da irrigação com água e com efluente nas propriedades hidráulicas do solo, em comparação com a parcela tomada como referência (não irrigada e não cultivada), mostrando que não só o efluente, mas também a irrigação convencional com água sódica promoveu decréscimo do $K(\theta)$, confirmando resultados obtidos por outros autores em solos irrigados com efluente (BALKS *et al.*, 1998; MAGESAN *et al.* 1999; JNAD *et al.*, 2001b; MEENNER *et al.*, 2001) ou com água sódica (SO & AYLMOORE, 1993; SUMNER, 1993; SHAINBERG *et al.*, 2001; BAGARELLO *et al.*, 2005). O decréscimo significativo de $K(\theta)$ em relação ao solo não irrigado ocorreu principalmente nas umidades elevadas. Por outro lado, a condutividade hidráulica do solo aumenta perto da umidade residual, o que corrobora com os resultados obtidos sobre a mudança da porosidade do solo.

Num experimento de laboratório, GONÇALVES (2005) observou redução significativa de K_{sat} de 47 e 36% nas parcelas irrigadas com água e efluente, respectivamente. Os resultados evidenciaram redução maior na parcela irrigada com água do que na irrigada com efluente, devido a um RAS maior na água do que no efluente. FREIRE *et al.* (2003) estudaram o efeito do RAS em 6 solos tropicais e mostraram que, para um valor fixo de CE

de $175 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, valores de RAS até 16,8 e valor de PST de 1,58 pode levar a uma redução total da condutividade ($K_{\text{sat}}=0$), dependendo do tipo do solo.

Conclui-se que o impacto maior da irrigação na condutividade hidráulica ocorreu nas camadas sub-superficiais, entre 62,5 e 112,5 cm. Tal mudança pode estar relacionada ao aumento da concentração de Na^+ na fração de lixiviação simultaneamente ao decréscimo de Ca^{2+} e Mg^{2+} no solo (ver figuras 15 e 23), induzindo um aumento do PST e uma maior sensibilidade a alterações de $K(\theta)$ e K_{sat} .

O excesso de Na^+ também levou ao aumento da umidade residual (potencial mátrico = -150 m.c.a.) e da umidade na capacidade de campo, como já foi observado por JNAD *et al.* (2001b). Essas observações colocam em evidência o fato de que um solo irrigado com efluente apresenta maior retenção de água, para um determinado potencial mátrico, o que pode ser atribuído ao aumento do potencial osmótico e/ou aumento da porosidade de retenção. Estas alterações na estrutura e hidrodinâmica do solo podem interferir nos cálculos do balanço hídrico (CONNOLLY, 1998), através da estimativa da variação do armazenamento de água no solo (modificação da curva $\theta(h)$) e da estimativa dos fluxos (modificação das curvas $\theta(h)$ e $K(\theta)$) (REICHARDT & TIMM, 2003; LIBARDI, 2005).

4.3.2 Fluxos de solutos durante as culturas

Neste item são apresentadas as alterações das propriedades hidráulicas do solo que afetam diretamente os fluxos de água no solo, através da modificação das formas das curvas de retenção $h(\theta)$ e das curvas de condutividade hidráulica $K(\theta)$.

4.3.2.1. Análises dos potenciais mátricos

Os valores dos fluxos são calculados diretamente a partir dos valores do potencial mátrico h do solo, pois o valor de potencial total H se deduz facilmente de h ($H = h + z$), enquanto o valor de condutividade hidráulica obtém-se pela equação $K(\theta)$ a partir do valor da umidade do solo, a qual se calcula a partir da curva de retenção $\theta(h)$.

Nos gráficos da figura 30 são apresentados os valores dos potenciais totais no solo em função da profundidade, a cada 15 dias durante os quatro ciclos. Quanto mais negativo o potencial, mais baixa a umidade do solo. Os valores no primeiro ciclo de milho (2002) foram próximos de 0, devido à lâmina de irrigação excessiva que ocasionou a saturação do solo. Nos outros ciclos, os valores de potenciais variavam entre 0 e -5 m.c.a.: os mais negativos se encontraram nos dois ciclos de girassol. Como o girassol foi cultivado num período mais chuvoso, esse aumento foi explicado pela maior demanda de água característica desta planta. Os perfis de potencial total apresentaram dois picos de potencial (potencial mais negativo) na porção média do perfil.

FIGURA 30 - Potenciais mátricos em função da profundidade durante os ciclos de milho em 2002 (a) e 2003 (c) e de girassol em 2002 (b) e 2003 (d)

A interpretação dessas curvas (REICHARDT & TIMM, 2003) indica que existe um consumo de água maior nessa camada do solo, correspondendo, provavelmente, à maior concentração de raízes da planta e a uma absorção não inteiramente compensada pelo entrada de solução proveniente dos horizontes vizinhos. No caso dos ciclos de girassol, os picos mais negativos são devidos à maior demanda de água deste tipo de cultura. Os picos negativos dos ciclos de girassol foram menos marcados em 2002 do que em 2003 por causa de um período mais chuvoso.

Os picos negativos das curvas de potencial total permitem identificar processos de percolação da água na metade superior do perfil e ascensão capilar na metade inferior do perfil, com um fluxo de água em direção aos menores potenciais.

4.3.2.2. Sensibilidade dos fluxos às incertezas da determinação da curva $K(\theta)$

Apresentamos aqui três equações de $K(\theta)$ que foram utilizadas para o cálculo dos fluxos:

- ❖ Curva K_{GR} : curva experimental, obtida através do método do perfil instantâneo nas 8 profundidades (GONÇALVES, 2005) e ajustada pelo modelo de Gardner (Eq. 12);
- ❖ Curva K_{MR} : curva experimental, obtida através do sistema WIND (GONÇALVES, 2005) a 0,125 e 0,375 cm, e ajustada pelo modelo de Mualem-Van Genuchten (Eq. 13);
- ❖ Curva K_{MT} : curva calculada pelo modelo de Mualem-Van Genuchten (Eq. 13) a partir dos parâmetros K_{sat} , θ_r e θ_s determinados em laboratório por GONÇALVES (2005).

O modelo de Gardner (Eq. 12) é um modelo exponencial bastante difundido e empregado para cálculo de $K(\theta)$ por ser um modelo mais simples (LIBARDI, 2005); outros modelos derivados do modelo exponencial são explicados por REICHARDT & TIMM (2003). No entanto, o modelo de Gardner, por ser uma função exponencial, apresenta limitações nos valores extremos de umidade (FALLEIROS *et al.*, 1998), por outro lado, o modelo de Mualem-Van Genuchten (curva $K(\theta)$ em S) fornece uma estimativa melhor de $K(\theta)$, permitindo a parametrização de uma curva em S e um melhor ajuste aos dados experimentais, particularmente para valores baixos de umidade (GONÇALVES *et al.*, 2005), e recentemente para umidade perto da saturação (VOGEL *et al.*; 2001). Nos dois casos, a determinação de $K(\theta)$ é um procedimento relativamente longo e trabalhoso, além de ser sujeito à várias interferências durante os experimentos, principalmente quando trata-se de experimentações no campo. Nesta situação, a determinação de curvas $K(\theta)$ teóricas a partir da determinação individual dos parâmetros da equação de Mualem (K_{sat} , θ_s , θ_r) torna-se muito prática. Esta última determinação revela-se bastante eficiente em termos de economia de tempo se as equações obtidas forem relativamente precisas, pois a eficiência de um

método pode ser definida através da razão qualidade da informação/esforço ou qualidade da informação/custo (MINASNI & McBRATNEY; 2002).

No intuito de avaliar a eficiência dos diferentes métodos, os fluxos a 0,375 m foram calculados com as três curvas, K_{MT} , K_{MR} e K_{GR} para os 2º, 3º e 4º ciclos de cultura (tabela 23). Para que os três fluxos possam ser comparados, deve-se considerar os seguintes conjuntos: [Parcela Água + $K(\theta)$ determinado na parcela Água] e [Parcela Efluente + $K(\theta)$ determinado na parcela Efluente]. Os outros dados serão discutidos na próximo item. Os fluxos estimados com a curva calculada K_{MT} foram geralmente maiores do que quando estimados com as curvas experimentais K_{MR} ou K_{GR} . Os fluxos estimados com K_{MT} chegam a 20% das entradas de água no solo, enquanto não ultrapassam 7% quando utiliza-se K_{MR} ou K_{GR} . Por outro lado, os fluxos estimados com K_{MR} ou K_{GR} não diferiram significativamente. Com base nesse resultados, recomenda-se o uso das curvas de $K(\theta)$ experimentais para estimativa dos fluxos e dos balanços hídricos.

TABELA 23 - Fluxo de água no solo a 0,375 m, em mm.dia⁻¹, e percentual (P) das entradas de água no solo (Precipitação + irrigação), em função do modelo utilizado para o cálculo e do local de determinação de K(θ), nas parcelas irrigadas com água e com efluente

Modelo	K(θ) e $\theta(h)$ da parcela	Fluxos (mm.ciclo ⁻¹)	P (%)	Fluxos (mm. ciclo ⁻¹)	P (%)	Fluxos (mm. ciclo ⁻¹)	P (%)
Parcela Água							
		Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
K _{MR} *	Água	-4b**	1	-36a	5	-38a	6
K _{MT} *	Água	4ab	1	-158b	20	-48a	8
K _{GR} *	Água	10 a	2	-40 a	5	-46 a	7
K _{MR}	Efluente	4	1	-45	6	-49	8
K _{MT}	Efluente	-4	1	-190	25	-205	33
K _{GR}	Efluente	12	3	-108	14	-102	17
K _{MR}	Testemunha	137	32	-994	129	-1140	186
K _{MT}	Testemunha	23	5	-	-	-	-
K _{GR}	Testemunha	945	221	-3035	393	-3829	626
Parcela Efluente							
		Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
K _{MR}	Água	-5	1	-29	4	-5	-1
K _{MT}	Água	-1	<0,5	-	-	-	-
K _{GR}	Água	-3	1	-49	6	-7	-1
K _{MR}	Efluente	-7 a	2	-42 a	5	-7 a	1
K _{MT}	Efluente	-30 a	7	-140 b	18	-25 a	-4
K _{GR}	Efluente	-12 a	3	-42 a	5	-19 a	-3
K _{MR}	Testemunha	-93	22	-1023	133	-165	27
K _{MT}	Testemunha	-12	3	-	-	-	-
K _{GR}	Testemunha	-24	6	-5114	663	-577	94

* K_{MR} = Curva de K(θ) real determinada em laboratório usando o modelo de Mualem; K_{MT} = Curva de K(θ) teórica estimada com o modelo de Mualem com os parâmetros K_{sat}, θ_s , θ_r , e m determinados em laboratório. K_{GR} = Curva de K(θ) real determinada em laboratório usando o modelo de Gardner.

**valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre modelos.

4.3.2.3. Sensibilidade dos fluxos à irrigação

A comparação entre os fluxos calculados com as curvas de K(θ) e h(θ), medidas no solo de referência (Testemunha) e nas parcelas irrigadas (Água e Efluente), permite observar a alteração dos fluxos devido à irrigação (tabela 23). Os valores de fluxos obtidos a partir das curvas do solo de referência foram muito maiores do que quando calculados a partir das curvas determinadas no solo irrigado. Isso significa que, apesar do aumento da retenção de água nos solos irrigados observado por GONÇALVES (2005) (isto é, para um determinado valor de potencial mátrico, umidade mais elevada nos solos irrigados do que no solo de referência), obtém-se valores de K menores, ou seja, a redução de K superou o aumento de θ . Nota-se que o decréscimo da condutividade hidráulica durante a irrigação com água sódica e efluente já foi verificado por vários autores (BALKS *et al.*, 1998;

MAGESAN *et al.*, 1999; MEENER *et al.*, 2001; JNAD *et al.*, 2001b; BAGARELLO *et al.*, 2005; GONÇALVES, 2005). Esses resultados mostram que, nestas condições, a irrigação tanto com água como com efluente leva à redução dos fluxos de água no solo, tornando necessária a determinação das curvas de $\theta(h)$ e $K(\theta)$ nas parcelas irrigadas. Seria também de grande importância estabelecer a cinética da mudança dessas curvas, ou seja $\theta(h,t)$ e $K(\theta,t)$, para assim, efetuar-se os cálculos dos balanços hídricos e de massa de forma contínua e precisa.

4.3.2.4. Efeito da alteração dos fluxos no balanço hídrico

As alterações dos fluxos devido às mudanças da condutividade hidráulica, têm um efeito na estimativa da evapotranspiração da cultura (ET), a qual é um componente essencial do balanço hídrico. Por ser difícil de medir, a ET é geralmente a incógnita do balanço hídrico e, conseqüentemente, a variável a ser determinada, sendo então dependente da precisão na determinação dos outros componentes (Eq. 14). Por esta razão, investigou-se o efeito da variabilidade dos fluxos na ET. Na tabela 24, são mostrados os valores de ET obtidos a partir do balanço hídrico (BH) com os fluxos calculados por meio das curvas K_{MR} (BH1) e K_{MT} (BH2). Os valores de ET obtidos com BH2 foram geralmente menores do que os obtidos com BH1, porém, com pequenas diferenças. No ciclo do milho de 2002, a variação chegou a -18,5%, mas nos ciclos de girassol, as diferenças não ultrapassaram 6%. Isso decorre das maiores umidades observadas neste ciclo ($0,335 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$) em relação aos ciclos do girassol ($0,273$ e $0,287 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, em 2002 e 2003, respectivamente), que resulta do maior volume de água entrando no sistema (Irrig. + Prec. = 771 mm no ciclo do milho, 428 e 612 mm nos ciclos de girassol). A maior umidade induziu maior variabilidade do fluxo e da armazenamento de água no solo, alterando significativamente o balanço hídrico de acordo com as conclusões de COPPOLA *et al.* (2004).

O efeito das alterações dos fluxos pela irrigação sobre a estimativa da evapotranspiração é apresentado na tabela 25, onde são mostrados os valores de ET para as duas parcelas, Água e Efluente, calculados a partir do balanço hídrico (BH), incluindo os fluxos calculados por meio das curvas $K(\theta)$ e $\theta(h)$, determinadas na parcela correspondente (BH3) e na parcela Testemunha (BH4). Foram utilizadas as curvas K_{MR} , o que significa que $BH1=BH3$. Verifica-se que a irrigação altera significativamente a estimativa da evapotranspiração, com valores de ET geralmente menores quando foram utilizadas as curvas determinadas no solo de referência. Foram obtidos três valores incoerentes, isto é, valores de ET negativos, o que mostra a necessidade de determinar as curvas $K(\theta)$ e $\theta(h)$ na própria parcela irrigada onde o balanço hídrico deve ser calculado.

TABELA 24 - Evapotranspiração (ET) total e diária a 37,5 cm de profundidade em função do modelo de cálculo, nas parcelas irrigadas com água e com efluente

<i>Parcela Água</i>						
	Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)
K_{MR}^*	408 a**	4,5	706 a	7,9	554 a	6,3
K_{MT}^*	416 a	4,6	585 b	6,5	543 a	6,2
Diferença (%)	2,4		-18,5		-2,1	

<i>Parcela Efluente</i>						
	Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)
K_{MR}	401 a	4,4	718 a	7,9	587 a	6,7
K_{MT}	378 a	4,2	619 b	6,8	569 a	6,5
Diferença (%)	-5,7		-13,9		-2,7	

* K_{MR} = Curva de $K(\theta)$ real determinada em laboratório usando o modelo de Mualem; K_{MT} = Curva de $K(\theta)$ teórica estimada com o modelo de Mualem com os parâmetros K_{sat} , θ_s , θ_r , e m determinados em laboratório.

**valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre os dois modelos.

TABELA 25 - Evapotranspiração (ET) total e diária a 37,5 cm de profundidade em função do local de determinação de $\theta(h)$ e $K(\theta)$ nas parcelas irrigadas com água e com efluente

<i>Parcela Água</i>						
	Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)
$K(\theta)$ e $h(\theta)$ da parcela Água	408 b*	4,5	706 a	7,9	554 a	6,3
$K(\theta)$ e $h(\theta)$ da parcela Testemunha	548 a	6,2	-284 b	-3,2	-548 b	-6,5
Diferença (%)	34,3		-140,2		-199,0	

<i>Parcela Efluente</i>						
	Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)	ET total (mm)	ET diária (mm)
$K(\theta)$ e $h(\theta)$ da parcela Efluente	401 a	4,4	718 a	7,9	587 a	6,7
$K(\theta)$ e $h(\theta)$ da parcela Testemunha	295 b	3,2	-267 b	-3,1	429 b	5,0
Diferença (%)	-26,3		-137,2		-26,9	

* valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente.

4.3.2.5. Fluxos de água no solo irrigado com água e com efluente

Os fluxos acumulados (calculados a partir de K_{MR}) correspondem à integração dos fluxos diários e permitem a observação direta no gráfico do sentido e da amplitude do fluxo de água no solo (figura 31). Assim, uma inclinação positiva da curva significa que há ascensão capilar, enquanto uma inclinação negativa indica que existe drenagem. Quanto maior a inclinação da curva, maior a amplitude do fluxo.

Nos dois ciclos de girassol os fluxos de água foram similares, mostrando processo de drenagem e 37,5 cm, enquanto nas outras profundidades, após uma fase de drenagem na primeira metade do ciclo, o fluxo se inverte ocorrendo uma ascensão capilar. Isso mostra o efeito da evapotranspiração, que aumenta ao longo do ciclo, à medida em que as plantas crescem. No final do ciclo, observou-se novamente uma leve drenagem no primeiro metro de solo, porém sem afetar as camadas inferiores. De um modo geral, o processo de capilaridade predominou sobre o processo de drenagem nas camadas 137,5 e 162,5 cm. Mesmo durante as fases de drenagem, a quantidade de água de gravidade nessa profundidade foi tão pequena (sempre inferior à 2 mm) que pode ser considerada desprezível no balanço hídrico.

No ciclo de milho, os fluxos de água apresentaram um comportamento distinto do girassol, com baixa ascensão capilar e elevada drenagem. A drenagem total chega a quase 14 mm a 87,5 cm ultrapassando os 9 mm alcançados nos ciclos de girassol. Entretanto, nota-se que mesmo este valor ainda é muito baixo, pois representa apenas 2% do volume de água que entra no solo (cerca de 771 mm), tornando evidente que o risco de contaminação das águas subterrâneas pela irrigação é mínimo.

Estes dados mostram o baixo risco de contaminação das águas subterrâneas pela irrigação nessas condições de umidade. No entanto, pode-se esperar maior drenagem durante as épocas das chuvas intensas; por isso foram calculados os valores dos fluxos de água num solo saturado. Verifica-se que os valores de fluxos nesta hipótese superam 1000 mm por dia, isto é, são em torno de 100 vezes mais altos do que os fluxos em situação de irrigação controlada (tabela 26). No entanto, esses valores correspondem a uma situação extrema, com um perfil de solo totalmente saturado, o que praticamente nunca acontece. Durante os eventos de chuvas intensas, o solo fica saturado somente nas camadas superficiais, provocando escoamento superficial. A existência de menores valores de fluxos saturados na superfície do solo indicam que há um fator limitante para a lixiviação das espécies químicas. Nota-se que nos solos irrigados com efluente e água, foram encontrados fluxos menores devido aos valores de condutividade hidráulica menores.

TABELA 26 - Fluxos de água em solo saturado, em função da irrigação e da profundidade

Prof. (cm)	Fluxo em solo saturado (m.dia ⁻¹)		
	Solo irrigado com água	Solo irrigado com efluente	Solo não irrigado
12,5	1,4	6,2	10
37,5	25	17	36
62,5	28	18	55
87,5	26	33	64
112,5	24	56	43
137,5	36	42	52
162,5	29	36	37
187,5	21	50	20

(a)

(b)

(c)

FIGURA 31 - Fluxos acumulados de água em 6 profundidades (cm) na parcela Efluente no ciclo de girassol de 2002 (a), milho 2003 (b) e girassol 2003 (c)

4.3.3 Balanços das espécies químicas

4.3.3.1. Balanços hídricos

Os balanços hídricos completos por ciclo foram calculados a partir da equação 14, sendo os fluxos obtidos com as curvas $K_{MR}(\theta)$ e $\theta(h)$ determinadas na parcela correspondente (tabela 27). É importante lembrar que a irrigação altera as curvas $\theta(h)$ que por sua vez altera a estimativa da variação de armazenamento de água no solo (ΔA), tornando-se necessário o emprego das curvas $\theta(h)$ determinadas na parcela considerada.

Observou-se algumas diferenças nos fluxos e no armazenamento de água entre as parcelas, porém, sem valores sistematicamente menores em uma das parcelas. Apesar destas diferenças, não houve diferença significativa entre a evapotranspiração nas parcelas irrigadas com água e com efluente, o que evidencia que as alterações das curvas de retenção e de condutividade hidráulica não afetaram os valores de ET. De fato pode-se notar que, após a irrigação com água, para um determinado valor de h , obtém-se, através da curva $\theta(h)$, um valor de umidade maior; por outro lado, a alteração de $K(\theta)$ no solo irrigado resulta em valor de K menor na parcela Água para um determinado valor de θ . A soma destes efeitos contrários - aumento do armazenamento e decréscimo dos fluxos- se anulam e não afetam a estimativa de ET (Eq. 14).

TABELA 27 - Balanço hídrico em culturas de milho e girassol irrigadas com água e efluente de esgoto, a 37,5 cm. I: irrigação; P: precipitação; ET: evapotranspiração; Q: fluxo de água no solo; ΔA : variação do armazenamento de água no solo

Componente do balanço hídrico	Girassol 2002		Milho 2003		Girassol 2003	
	Efluente	Água	Efluente	Água	Efluente	Água
I	348	348	557	557	224	224
P	80	80	215	215	388	388
ET	401 a*	408 a	718 a	706 a	587 a	554 a
Q	-7 b	-4 a	-42 a	-37 a	-7 a	-38 b
ΔA	-20 a	-16 a	-12 a	-29 b	-18 a	-21 a

*valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente entre as parcelas Efluente e Água.

4.3.3.2. Balanço químico

Foi mostrado, no item 4.3.1 que o modelo de Mualem-Van Genuchten fornece uma estimativa mais precisa para os valores de K e conseqüentemente os valores de fluxos, porém, é importante avaliar o efeito da escolha do modelo de $K(\theta)$ na estimativa do balanço dos sais. Os balanços dos sais, apresentados na tabela 28, foram obtidos considerando-se os fluxos calculados com as curvas K_{MR} , K_{MT} e K_{GR} e para a profundidade de 37,5 cm que foi escolhida por representar a zona radicular com maior densidade de raízes.

A diferença entre os balanços obtidos com as curvas $K(\theta)$ experimentais (K_{MR} e K_{GR}) e o balanço obtido com a curva calculada K_{MT} é nítida para o sódio: as diferenças entre os fluxos são acentuadas devido à alta concentração deste elemento no sistema estudado,. Exceto na parcela Água no ciclo de milho de 2002, os valores de absorção radicular são

muito semelhantes quando se aplica K_{MR} e K_{GR} , chegando a ser idênticos. Por outro lado, o emprego da curva K_{MT} resultou em valores de fluxos e de absorção muito discrepantes, mostrando que esse modelo não é bem adaptado para cálculo de fluxo de massa.

As diferenças entre os balanços de sais usando K_{MR} , K_{GR} e K_{MT} também foram consideráveis para Mg^{2+} e a matéria orgânica (MO), diferenças essas atribuídas às altas concentrações destas espécies na solução do solo. Para Ca^{2+} e K^+ , como suas concentrações foram menores na solução do solo do que as das outras espécies químicas (tabela 15), isso resultou em menores variações na estimativa dos fluxos de massa e de absorção.

As quantidades de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e MO adicionadas ao solo através do efluente sempre foram maiores do que através da água (tabela 9). A maior aporte de espécies químicas pela chuva foi a MO (10 a 22%), enquanto as entradas totais de MO no solo irrigado com efluente e água, respectivamente, variam entre 34% a 90%.

O balanço do sódio é singular em relação ao balanço dos outros elementos pois, essa espécie química encontra-se em concentração muito elevada em todos os compartimentos do sistema estudado, resultando em valores altos de fluxos de solutos à 37,5 cm, embora os fluxos de água no solo sejam baixos em relação aos outros componentes do balanço hídrico. Mesmo com pequeno volume de solução do solo, a transferência de massa revela-se importante, com valores de fluxos de sódio chegando a ultrapassar os aportes pela irrigação (parcela Água no ciclo de girassol 2003 quando se aplica K_{MT}). As perdas por lixiviação calculadas com K_{MR} corresponderam entre 4 e 27% das perdas totais (fluxos de massa + adsorção no solo + absorção na planta).

No ciclo de girassol de 2002, as variações de armazenamento das espécies químicas no solo (AS) foram função da espécie química. Observou-se acúmulos de Na^+ (27 kg.ha⁻¹) e K^+ (6 kg.ha⁻¹) mas perdas de Ca^{2+} (24 kg.ha⁻¹) e Mg^{2+} (13 kg.ha⁻¹). Nos outros ciclos (ano 2003), houve decréscimo do estoque de todos os sais e da MO no solo a 37,5 cm, o que pode ser explicado pelo fato de que as alturas pluviométricas foram maiores nesse período (tabela 1), promovendo uma concentração dessas espécies no sub-solo.

As diferenças (dif.) entre entradas, variação de conteúdo no solo e fluxos foram elevadas e atribuídas à absorção radicular no caso dos cátions e à degradação pelas bactérias no caso da matéria orgânica. A absorção radicular de sódio superou de longe a absorção dos outros cátions, o que era esperado. A absorção foi maior no ciclo do milho do que nos ciclos de girassol, devido à maior lâmina de irrigação e a um ciclo mais longo, propiciando um efeito cumulativo na planta.

As perdas de MOS também aumentaram quando houve aumento da lâmina de irrigação, o que reforça a hipótese de que existe aumento da degradabilidade da MOS com o aumento da lâmina de irrigação aplicada.

Os resultados apresentados na tabela 29 referem-se às diferenças no balanço químico quando se usam ou as curvas $K_{MR}(\theta)$ e $\theta(h)$ do solo irrigado com efluente, ou as do solo de referência (Testemunha). Como já foi observado para os fluxos de água no solo, quando as propriedades hídricas do solo de referência são utilizadas, isto resulta em valores de fluxos de sais entre 9 e 23 vezes maiores do que quando se usa as propriedades determinadas nas próprias parcelas. Assim, se as alterações das propriedades hídricas não são consideradas, o fluxo de massa total durante os três anos será superestimado em: 2403, 34, 95, 76 e 180 kg.ha⁻¹ para Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e MO, respectivamente, correspondendo a valores de fluxo de 13 (Mg²⁺) a 17 (K⁺) vezes maiores do que quando a alteração das propriedades hídricas não é desprezada. Estas diferenças têm um efeito apreciável na estimativa da absorção dos sais ou degradação da MO (diferença). Desta forma, obtém-se valores positivos de absorção, significando um aporte de sais no solo pelas plantas, ou seja, resultados incoerentes, principalmente para o Na⁺.

Os resultados obtidos neste estudo comprovam a importância de se considerar as alterações do comportamento do solo pela irrigação (redução dos fluxos e aumento da retenção da água) na estimativa do balanço químico.

TABELA 28 - Balanço químico em culturas de milho e girassol irrigadas com água e efluente de esgoto, a 37,5 cm, em kg.ha⁻¹, em função do modelo de condutividade hidráulica. A: adubação; Is: Aporte de sais pela irrigação; Ps: Aporte de sais pela precipitação; Qs: fluxo de sais; AS: adsorção no solo; Dif.(diferença)= -A-Is-Ps-Qs-AS; MO: matéria orgânica

GIRASSOL 2002												
Parâmetro químico	Utilizando as curvas K _{MR} *											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	496	1	-46	-27	-424	0	356	1	-49	-31	-278
K	50	42	5	-1	-6	-90	50	3	5	0	-8	-49
Ca	74	27	1	-1	24	-125	74	6	1	-1	-23	-57
Mg	0	10	0	-1	13	-23	0	1	0	-1	10	-10
MO	0	64	18	-4	0	-79	0	7	18	-3	-3	-19
	Utilizando as curvas K _{MT} *											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	496	1	-200	-27	-271	0	356	1	25	-31	-352
K	50	42	5	-3	-6	-88	50	3	5	0	-8	-50
Ca	74	27	1	-5	24	-121	74	6	1	1	-23	-59
Mg	0	10	0	-5	13	-19	0	1	0	1	10	-12
MO	0	64	18	-17	0	-66	0	7	18	2	-3	-24
	Utilizando as curvas K _{GR} *											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	496	1	-79	-27	-391	0	356	1	63	-31	-390
K	50	42	5	-1	-6	-90	50	3	5	1	-8	-50
Ca	74	27	1	-2	24	-124	74	6	1	2	-23	-60
Mg	0	10	0	-2	13	-22	0	1	0	2	10	-13
MO	0	64	18	-6	0	-77	0	7	18	5	-3	-27

* K_{MR} = Curva de K(θ) real determinada em laboratório usando o modelo de Mualem; K_{MT} = Curva de K(θ) teórica estimada com o modelo de Mualem com os parâmetros K_{sat}, θ_s, θ_r, e m determinados em laboratório. K_{GR} = Curva de K(θ) real determinada em laboratório usando o modelo de Gardner.

TABELA 28 – Continuação

MILHO 2003												
Parâmetro químico	Utilizando as curvas K_{MR}											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	818	1	-109	21	-731	0	628	1	-109	11	-532
K	25	79	1	-1	9	-113	25	5	1	-1	8	-38
Ca	33	50	1	-5	23	-103	33	10	1	-4	33	-73
Mg	0	14	0	-4	10	-21	0	2	0	-4	10	-8
MO	0	94	13	-8	3	-103	0	24	13	-8	3	-31
Utilizando as curvas K_{MT}												
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	818	1	-374	21	-467	0	628	1	-463	11	-178
K	25	79	1	-5	9	-109	25	5	1	-6	8	-34
Ca	33	50	1	-16	23	-92	33	10	1	-18	33	-60
Mg	0	14	0	-12	10	-12	0	2	0	-13	10	2
MO	0	94	13	-27	3	-83	0	24	13	-25	3	-14
Utilizando as curvas K_{GR}												
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	818	1	-109	21	-731	0	628	1	-115	11	-526
K	25	79	1	-1	9	-113	25	5	1	-2	8	-38
Ca	33	50	1	-5	23	-103	33	10	1	-5	33	-73
Mg	0	14	0	-4	10	-21	0	2	0	-4	10	-8
MO	0	94	13	-8	3	-102	0	24	13	-8	3	-32

* K_{MR} = Curva de $K(\theta)$ real determinada em laboratório usando o modelo de Mualem; K_{MT} = Curva de $K(\theta)$ teórica estimada com o modelo de Mualem com os parâmetros K_{sat} , θ_s , θ_r , e m determinados em laboratório. K_{GR} = Curva de $K(\theta)$ real determinada em laboratório usando o modelo de Gardner.

TABELA 28 – Continuação

GIRASSOL 2003												
Parâmetro químico	Utilizando as curvas K_{MR}^*											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	277	3	-12	16	-284	0	232	3	-67	9	-177
K	50	29	4	0	7	-89	50	1	4	-1	7	-60
Ca	74	22	4	-1	18	-117	74	4	4	-5	26	-103
Mg	14	5	1	-1	8	-27	14	1	1	-3	7	-20
MO	0	60	6	-1	3	-68	0	1	6	-8	2	-1
	Utilizando as curvas K_{MT}^*											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	277	3	-46	16	-251	0	232	3	-250	9	5
K	50	29	4	-1	7	-88	50	1	4	-3	7	-59
Ca	74	22	4	-3	18	-114	74	4	4	-16	26	-92
Mg	14	5	1	-2	8	-26	14	1	1	-12	7	-11
MO	0	60	6	-4	3	-65	0	1	6	-33	2	24
	Utilizando as curvas K_{GR}^*											
	Efluente						Água					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	277	3	-32	16	-265	0	232	3	-83	9	-161
K	50	29	4	-1	7	-88	50	1	4	-1	7	-60
Ca	74	22	4	-2	18	-115	74	4	4	-6	26	-102
Mg	14	5	1	-2	8	-26	14	1	1	-4	7	-19
MO	0	60	6	-3	3	-66	0	1	6	-10	2	1

* K_{MR} = Curva de $K(\theta)$ real determinada em laboratório usando o modelo de Mualem; K_{MT} = Curva de $K(\theta)$ teórica estimada com o modelo de Mualem com os parâmetros K_{sat} , θ_s , θ_r , e m determinados em laboratório. K_{GR} = Curva de $K(\theta)$ real determinada em laboratório usando o modelo de Gardner.

TABELA 29 - Balanço químico em culturas de milho e girassol irrigadas com água e efluente de esgoto, a 37,5 cm, em kg.ha⁻¹, em função do local de determinação das propriedades hídricas do solo. A: adubação; Is: aporte de sais por irrigação; Ps: aporte de sais por precipitação; Qs: fluxo de sais; AS: adsorção no solo; Dif.= -A-Is-Ps-Qs-AS; MO: matéria orgânica

Parâmetro químico	GIRASSOL 2002											
	K(θ) e θ(h) da parcela Efluente						K(θ) e θ(h) da parcela Testemunha					
	A	Is	Os	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	496	1	-46	-27	-424 ^{b*}	0	496	1	-639	-27	168 ^a
K	50	42	5	-1	-6	-90 ^a	50	42	5	-9	-6	-82 ^a
Ca	74	27	1	-1	24	-125 ^a	74	27	1	-16	24	-110 ^a
Mg	0	10	0	-1	13	-23 ^b	0	10	0	-16	13	-8 ^a
MO	0	64	18	-4	0	-79 ^a	0	64	18	-53	0	-30 ^a

MILHO 2003												
	K(θ) e θ(h) da parcela Efluente						K(θ) e θ(h) da parcela Testemunha					
	A	Is	Os	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	818	1	-109	21	-731 ^b	0	818	1	-1724	21	884 ^a
K	25	79	1	-1	9	-113 ^a	25	79	1	-23	9	-91 ^a
Ca	33	50	1	-5	23	-103 ^b	33	50	1	-72	23	-36 ^a
Mg	0	14	0	-4	10	-21 ^b	0	14	0	-56	10	31 ^a
MO	0	94	13	-8	3	-103 ^b	0	94	13	-119	3	9 ^a

GIRASSOL 2003												
	K(θ) e θ(h) da parcela Efluente						K(θ) e θ(h) da parcela Testemunha					
	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.	A	Is	Ps	Qs	AS	Dif.
Na	0	277	3	-12	16	-284 ^b	0	277	3	-207	16	-89 ^a
K	50	29	4	0	7	-89 ^a	50	29	4	-4	7	-85 ^a
Ca	74	22	4	-1	18	-117 ^a	74	22	4	-15	18	-103 ^a
Mg	14	5	1	-1	8	-27 ^b	14	5	1	-10	8	-18 ^a
MO	0	60	6	-1	3	-68 ^b	0	60	6	-21	3	-48 ^a

* Para cada linha, valores seguidos da mesma letra não diferem significativamente

5 CONCLUSÕES

A agricultura irrigada com efluente de esgoto doméstico vem sendo considerada como uma prática de irrigação, pois ela permite evitar problemas ambientais de grande escala, tais como o despejo do esgoto tratado nos rios e o elevado consumo de águas de boa qualidade na agricultura. Os estudos atuais sobre tal prática tentam buscar caminhos para sistemas agrícolas irrigados sustentáveis incorporados no seu ambiente.

Para poder antecipar problemas oriundos da qualidade da água utilizada durante a irrigação, é necessário avaliar e classificar o potencial da água em criar condições prejudiciais ao solo, como por exemplo salinização ou contaminação. O emprego do manejo adequado e a adaptação das técnicas agrícolas dependem da avaliação do risco potencial do uso da água de baixa qualidade. Existem vários procedimentos para se realizar esta avaliação, que devem levar em consideração as condições locais, tais como, tipo de solo, clima, cultura. Um dos procedimentos, detalhado neste estudo, consiste nas análises das alterações químicas a curto prazo (solução do solo) e médio prazo (solo), e das alterações dos fluxos e balanços de solutos.

O grau de restrição das águas na irrigação se divide em três categorias: problema de salinidade, problema de sodicidade, e problemas de toxicidade de íons específicos. Neste estudo, a faixa de salinidade das águas utilizadas (efluente e água) não chegou a constituir risco potencial de salinização do solo, nem em termos de toxidez para as plantas. O elemento que se revelou mais importante e que necessitou uma atenção particular foi a sodificação: o íon Na^+ representou 85% no efluente e 97% na água da soma dos cátions. Os valores altos da Razão de Adsorção de Sódio (10 para efluente e 20 para água) acompanhado de valores baixos de salinidade ($\text{CE}=736 \mu\text{S}.\text{dm}^{-1}$ no efluente, 408 na água) foram também indicadores deste risco potencial.

O grau de restrição severa em termos de salinidade corresponde à água com condutividade elétrica (ou total de sais dissolvidos) alta. Se a preocupação do manejo são as propriedades físicas do solo, notadamente a infiltração da água no solo, a razão de adsorção de sódio é o fator limitante. De fato, esse parâmetro traduz o risco de sodicidade no solo, isto é, quanto maior o valor de RAS, maior a alteração da estrutura do solo por substituição dos cátions bivalentes pelo sódio. No entanto, valores altos de RAS (20-40) são tolerados quando são acompanhados de valores altos de CE, pois a presença de outros sais atenua o efeito do sódio. Por outro lado, uma água pouco salina ($\text{CE}<0,2 \text{ dS}.\text{m}^{-1}$) pode apresentar grau de restrição severo em termos de sodicidade, mesmo com valores de RAS relativamente baixos (2-4).

Na solução do solo, a concentração de sódio foi, em média, de 12 (COD) a 1136 vezes (NH_4^+) maior do que as das outras espécies químicas. A percolação da solução ao longo do perfil do solo resultou no aumento das concentrações iônicas, promovendo salinização e alcalinização da solução do solo nas camadas sub-superficiais, até aproximadamente 0,75-1,00 m. Este processo foi principalmente devido à diminuição da fração de lixiviação, que pode ser notada através da queda abrupta do volume de água coletado nos lisímetros entre 0,75 e 1,00 m. A percolação da solução do solo foi acompanhada pela maior troca de Ca^{2+} e Mg^{2+} da solução do solo com o complexo de troca iônico do solo, o qual é menos saturado nesta profundidade, provocando aumento da Razão de Adsorção de Sódio e, conseqüentemente, aumento do risco de sodificação do solo com a profundidade, sem ser observada diferença entre as parcelas irrigadas com efluente e com água da região de Lins (alcalina-sódica).

A entrada de nitrogênio no solo através do efluente, na forma principalmente reduzida, provocou o aumento de nitrato na solução do solo, chegando a uma concentração semelhante à uma situação de adubação mineral e irrigação com água tratada. O processo de nitrificação ocorreu nos primeiros centímetros do solo, de forma rápida e completa. O monitoramento da concentração de nitrato na solução do solo mostrou-se eficaz pois pode-se observar a absorção radicular do nitrato na segunda fase fenológica estudada, correspondendo ao final da fase vegetativa da planta.

Foi identificado aumento a curto prazo de carbono orgânico dissolvido (COD) durante a irrigação, e verificou-se que este aumento continuou após o corte da irrigação. Por outro lado, houve oxidação e mineralização de COD durante os períodos inter-ciclos, resultando em estoque de nitrato na solução do solo. A longo prazo, houve decréscimo do COD e da matéria orgânica do solo (MOS), o que foi atribuído à aceleração da atividade microbiana do solo pela entrada excessiva de nitrogênio. No entanto, não foi detectado diferença de matéria orgânica entre o solo irrigado com efluente e com água, o que mostra que os impactos advindos da fertilização nitrogenada e da irrigação com efluente rico em NH_4^+ são semelhantes.

Uma das principais conseqüências do processo de sodificação foi a alteração das propriedades físicas do solo $h(\theta)$ e $K(\theta)$, havendo decréscimo da condutividade hidráulica simultaneamente ao aumento da retenção de água no solo. Nestas condições, comprovou-se que esta modificação do comportamento hidrodinâmico do solo afetou grandemente os fluxos de água no solo, mostrando assim a necessidade de determinar freqüentemente, no mínimo a cada dois anos, as curvas $h(\theta)$ e $K(\theta)$ para a estimativa correta dos fluxos. Com relação às diferenças significativas das curvas $h(\theta)$ e $K(\theta)$ entre as parcelas irrigadas com efluente e com água, não houve variação na estimativa dos balanços hídricos, devido aos efeitos contrários de decréscimo do fluxo da água e aumento do armazenamento da água no solo. Em relação aos balanços químicos, os cálculos mostraram a necessidade de se

utilizar equações de $h(\theta)$ e $K(\theta)$ obtidos para cada situação de irrigação para poder estimar a absorção radicular de Na e Mg e a degradação de matéria orgânica.

O estudo dos fluxos permitiu identificar fluxos descendentes no primeiro metro do solo, enquanto ocorreu ascensão capilar no segundo metro. Esta ascensão capilar de uma solução do solo enriquecida em sódio durante os períodos de maior percolação (períodos chuvosos) explicou também, parcialmente, o acúmulo de sais identificado entre 0,75 e 1,00 m de profundidade. Apesar do decréscimo da condutividade hidráulica, ocorreu lixiviação de sais e nitrato abaixo de 2,00 m durante os períodos chuvosos, porém, sem nenhum sinal de transferência até o lençol freático, cujo nível médio situa-se a 10 m e nem até o rio, valendo ressaltar o curto prazo deste estudo diante da lentidão do processo de percolação profunda.

Conclui-se deste estudo que o principal problema oriundo da irrigação com efluente é o início do processo de sodificação do solo, causando uma série de problemas de segunda ordem. No entanto, verificou-se que tal irrigação pouco difere da irrigação com uma água sódica encontrada na região, ou seja, em termos estritamente químico-ambientais, o uso do efluente de esgoto na agricultura pode ser efetuado nas mesmas condições do uso de água sódica. Assim, a irrigação com efluente necessitaria do emprego de práticas alternativas que já obtiveram resultados interessantes em situações de irrigação com águas sódicas, tais como aplicação de gesso, lixiviação ou bioremediação.

A partir destes resultados, sugere-se que os principais parâmetros e processos a serem monitorados durante a irrigação com efluente de esgoto sejam: (i) a sodicidade, em particular o equilíbrio entre o Na^+ na solução do solo e o Na^+ da CTC, detalhando o efeito direto do Na^+ na estrutura do complexo de troca iônica do solo, (ii) os mecanismos e condições de degradação da matéria orgânica, (iii) a dinâmica detalhada do nitrogênio, isto é, o processo de nitrificação, lixiviação e absorção radicular, e (iv) uma análise da cinética da alteração do comportamento da hidrodinâmica do solo, ou seja, o estabelecimento de curvas $K(\theta, t)$ e $h(\theta, t)$.

ANEXO

Mapa da área experimental

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL SALEM, S.A. (1996) Environmental considerations for wastewater reuse in agriculture. *Water Science and Technology*, v. 33, n. 10-11, p. 345-353.
- ANGELAKIS, A.N.; MONTE, H.F.M.; BONToux, L.; ASANO, L. (1999) The status of wastewater reuse practice in the mediterranean basin: need for guidelines. *Water Resources*, v. 33, n. 10, p. 2201-2217.
- ARORA, Y.; SINGH, N.T. (1980). A Model for Prediction of Calcium-Sodium Exchange Reactions in Sodic Soils. *Australian Journal of Soil Research*, v. 18, p. 225-232.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1996) *Standards on Field Sampling and Drilling Procedures for Ground Water and Vadose Zone Investigations*. ASTM Committee D-18 on Soil and Rock. 255p.
- AYERS, R.S.; WELSCOT, D.W. (1985) *Water quality of agriculture*. Roma, Food and Agriculture Organization. 174 p.
- BAGARELLO, V.; IOVINO, M.; PALAZZOLO, E.; PANNO, M.; REYNOLDS, W.D. (2006) Field and laboratory approaches for determining sodicity effects on saturated soil hydraulic conductivity. *Geoderma*, v. 130, n. 1-2, p. 1-13.
- BALKS M.R.; BOND, W.J.; SMITH, C.J. (1998). Effects of sodium accumulation on soil physical properties under an effluent-irrigated plantation. *Australian Journal of Soil Research*, v. 36, p. 821-830.
- BARBIERO, L. ; VALLES, V. ; RÉGEARD, A. ; CHEVERRY, C. (2001) Residual alkalinity as tracer to estimate the changes induced by forage cultivation in a non-saline irrigated sodic soil. *Agriculture Water Management*, v. 50, p. 229-241.
- BARCELONA, M.L. (1993) Overview of the Sampling Process. In: KEITH, H.L *Principles of Environmental Sampling*. Washington, American Chemical Society. p. 3-23.
- BENNET, W.F.; PESEK, J.; HANWAY, J.J. (1964) Effect of nitrate and ammonium on growth of corn in nutrient solution sand culture. *Agronomy Journal*, v. 56, p. 342-345.
- BERAN, B.; KARGI, F. (2005) A dynamic mathematical model for wastewater stabilization ponds. *Ecological Modelling*, v. 181, p. 39-57.
- BIRCH, H.F. (1960) Nitrificação in soils after different periods of dryness. *Plant and Soil*, v. 12, p. 81-96.
- BIRCH, H.F. (1964) Mineralization of plant nitrogen following alternate wet and dry conditions. *Plant and Soil*, v. 20, p. 43-49.
- BOND, W.J. (1997) Competitive exchange of K^+ , Na^+ , and Ca^{2+} during transport through soil. *Australian Journal Soil Research*, v. 35, p. 739-752.
- BOND, W.J. (1998) Effluent irrigation – an environmental challenge for soil science. *Australian Journal of Soil Research*, v. 36, p. 543-555.

- BOUWER, H.; CHANEY, R.L. (1974) Land treatment of wastewater. *Advances in Agronomy*, v. 26, p. 133-176.
- BRESLER, E.; MCNEAL, B.L.; CARTER, D.L. (1982) *Saline and Sodic Soils – Principles – Dynamics – Modelling*. Heidelberg, Springer-Verlag. 236p.
- BRIGGS, L.J.; MCCALL, A.G. (1904) An artificial root for inducing capillary movement of soil moisture. *Science*, v. 20, p. 566-569.
- BURT, T.P.; HEATHWAITE, A.L.; TRUDGILL, S.T. (1993) *Nitrate: Processes, Patterns and Management*. Chichester, John Wiley & Sons. 444p.
- CASSIOLATO, M.E. (2002) *Carbono Orgânico Dissolvido na Solução do solo sob floresta e pastagem em Rondônia*. Piracicaba, ?? p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- CHAKRABARTI, C. (1995) Residual effects of long-term land application of domestic wastewater. *Environment International*, v. 21, n. 3, p. 333-339.
- CHEN, J.; LEBOEUF, E.J.; DAI, S.; GU, B (2003) Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, v. 50, p. 639–647
- CONNOLLY, R.D. (1998) Modelling effects of soil structure on the water balance of soil-crop systems: a review. *Soil and Tillage Research*, v. 48, p. 1-19.
- COPPOLA, A. SANTINI, A.; BOTTI, P.; VACCA, S.; COMEGNA, V.; SEVERINO, G. (2004) Methodological approach for evaluating the response of soil hydrological behavior to irrigation with treated municipal wastewater. *Journal of Hydrology*, v. 292, p. 114–134.
- COWGILL, U.M. (1993) Sampling Waters- The Impact of Sample Variability on Planning and Confidence Levels. In: KEITH, H.L *Principles of Environmental Sampling*. Washington, American Chemical Society. p. 171 - 190.
- DAVID, R.; DIMITRIOS, P. (2002) Diffusion and cation exchange during the reclamation of saline-structured soils. *Geoderma*, v. 107, p. 271–279.
- DUWIG, C. ; BECQUER, T.; CLOTHIER, B.E.; VAUCLIN, M. (1999) A simple dynamic method to estimate anion retention in an unsaturated soil. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, v. 328, p. 759-764.
- FALLEIROS, M.C. ; PORTEZAN, O. ; OLIVEIRA, J.C.M. ; BACCHI, O.O.S. ; REICHARDT, K. (1998) Spatial and temporal variability of soil hydraulic conductivity in relation to soil water distribution, using a exponential model. *Soil and Tillage Research*, v. 45, p. 279-285.
- FEIGIN, A.; RAVINA, I.; SHALHEVET, J. (1991) *Irrigation with treated sewage effluent: management for environmental protection*. Berlin, Springer-Verlag. 224p.
- FETTER, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. New York, Macmillan Publishing Company. 457 p.
- FONSECA, A.F. (2005) *Viabilidade agrônomo-ambiental da disposição de efluente de esgoto tratado em um sistema solo-pastagem*. Piracicaba, 174 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. (1996) Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, v. 72, p. 37-51.
- FREIRE, M.B.G.S.; RUIZ, H.A.; RIBEIRO, M.R.; FERREIRA, P.A.; ALVAREZ, V.V.H.; FREIRE, F.J. (2003) Condutividade hidráulica de solos de Pernambuco em resposta à condutividade elétrica e RAS da água de irrigação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 7, n. 1, p. 45-52.
- FRIEDEL, J.K.; LANGER, T.; SIEBE, C.; STAHR, K. (2000) Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in Central Mexico. *Biology and Fertility of Soils*, v. 31, n. 5, p. 414-421.
- GARDNER, W.K. (2004) Changes in soils irrigated with saline groundwater containing excess bicarbonate. *Australian Journal of Soil Research*, v. 42, p. 825-831.
- GILLMAN, G.P.; BELL, L.C. (1978) Soil solution studies on weathered soils from tropical North Queensland. *Australian Journal of Soil Research*, v. 16, p. 67-77.
- GONÇALVES, R.A.B. (2005) *Efeito da irrigação com efluente de esgoto tratado nas propriedades físico-hídricas de um latossolo*. Piracicaba, 119 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- GROSSMANN, J.; UDLUFT, P. (1991). The extaction of soil water by the suction-cup method: a review. *Soil Science*, v. 42, p. 83-93.
- HALLIWELL, D.J.; BARLOW, K.M.; NASH, D.M. (2001) A review of the effects of wastewater sodium on soil physical properties and their implications for irrigation systems. *Australian Journal of Soil Research*, v. 39, p. 1259-1267.
- HANSEN, E.M. (1972) Studies of the chemical composition of isolated soil solution and the cation absorption by plants. I. Relationship between form and amount of added nitrogen and absorption of N, K, Na Ca and Mg by barley. *Plant and Soil*, v. 37, p. 589-607.
- HART, G.L.; LOWERY, B. (1997) Analysis of the axial-radial influence of porous cup soil solution samplers in a sandy soil. *Soil Science Society of American Journal*, v. 61, p. 1765-1773.
- HAYES, A.R.; MANCINO, C.F.; PEPPER, I.L. (1990) Irrigation of turfgrass with secondary sewage effluent: I. Soil and leachate water quality. *Agronomy Journal*, v. 82, n. 5, p. 938-943.
- HAYNES, R.J. (1986). The decomposition process: mineralization, immobilization, humus formation, and degradation. In: HAYNES, R.J. *Mineral Nitrogen in the Soil-Plant System*. Orlando, Academic Press. p. 52 - 126.
- HENDERSHOT, W.H.; COURCHESNE, F. (1991) Comparison of soil solution chemistry in zero tension and ceramic-cup tension lysimeters. *Journal of Soil Science*, v. 42, p. 577-583.
- HILL, P.W.; JONES, D.KL; MARSHALL, C.; FARRAR, J.F.(no prelo) Temporal and spatial dynamics of soil solution C and N concentrations during *Lolium perenne* L. sward establishment and the effects of elevated CO₂ and N additions. *Soil Biology and Biochemistry*, Kidlington, Pergamon-Elsevier.

- HILLEL, D.; KRENTOS, V.D.; STYLIANOU, Y. (1972) Procedure and test of an internal drainage method for measuring soil hydraulic characteristics in situ. *Soil Science*, v. 114, p. 395-400.
- HILLEL, D. (1998) *Environmental Soil Physics*. Hardbound, Academic Press. 771p.
- HOAGLAND, D.R.; MARTIN, J.C.; STEWART, G.R. (1920) Relation of the soil solution to the soil extract. *Journal of Agricultural Research*, v. 20, n. 5, p. 381-395.
- IBRAHIM, L. (2002) *Caracterização física, química, mineralógica e morfológica de uma seqüência de solos em Lins/SP*. Piracicaba, 86 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Agronomia de Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- JNAD, I.; LESIKAR, B.; KENIMER, A.; SABBAGH, G. (2001a) Subsurface drip dispersal of residential effluent: I. Soil Chemical Characteristics. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 44, n. 5, p. 1149-1157.
- JNAD, I.; LESIKAR, B.; KENIMER, A.; SABBAGH, G. (2001b) Subsurface drip dispersal of residential effluent: II. Soil hydraulic characteristics. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 44, n. 5, p. 1159-1165.
- JURY, W.A.; FRENKEL, H.; STOLZY, L.H. (1978) Transient changes in the soil-water system from irrigation with saline water: I. Theory. *Soil Science Society of American Journal*, v. 42, p. 579-585.
- KASS, A.; GAVRIELI, I.; YECHIELI, Y.; VENGOSH, A.; STARINSKY, A. (2005) The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli Coastal Aquifer. *Journal of Hydrology*, v. 300, p. 314-331.
- KATERJI, N.; VAN HOORN, J.W.; HAMDY, A.; KARAM, F.; MASTRORILLI, M. (1996) Effect of salinity on water stress, growth, and yield of maize and sunflower. *Agricultural Water Management*, v. 30, p. 237-249.
- KAYOMBO, S.; MBWETTE, T.S.A.; MAYO, A.W.; KATIMA, J.H.Y.; JØRGENSEN, S.E. (2002) Diurnal cycles of variation of physical-chemical parameters in waste stabilization ponds. *Ecological Engineering*, v. 18, p. 287-291.
- KAYOMBO, S.; MBWETTE, T.S.A.; KATIMA, J.H.Y.; JØRGENSEN, S.E. (2003) Effects of substrate concentrations on the growth of heterotrophic bacteria and algae in secondary facultative ponds. *Water Research*, v. 37, p. 2937-2943.
- KEITH, H.L., ed. (1993) *Principles of Environmental Sampling*. Washington, American Chemical Society. 458p.
- KEREN, R.; SHAINBERG, I. (1984) Colloid properties of clays minerals in saline and sodic solution. In SHAINBERG I.; SHALHEVET, J. *Soil salinity under irrigation. Processes and Management*. New York, Springer-Verlag. p. 32 - 48.
- KLEIN, V.A.; LIBARDI, P.L. (2002) Densidade e distribuição do diâmetro dos poros de um latossolo vermelho, sob diferentes sistemas de uso e manejo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 26, p. 857-867.

- LACLAU, J.P.; RANGER, J.; NZILA J.D.; BOUILLET, J.P.; DELEPORTE, P. (2003) Nutrient cycling in a clonal stand of Eucalyptus and an adjacent savanna ecosystem in Congo. 2. Chemical composition of soil solution. *Forest Ecology and Management*, v. 180, p. 527-544.
- LACLAU, J.P. ; RANGER, J. ; DELEPORTE, P. ; NOUVELLON, Y. ; SAINT-ANDRÁ, L. ; MARLET, S. ; BOUILLET, J.P. (2005) Nutrient cycling in a clonal stand of Eucalyptus and an adjacent savanna ecosystem in Congo 3. Input-output budgets and consequences for the sustainability of the plantations. *Forest Ecology and Management*, v. 210, p. 375-391.
- LANDON, M.K.; DELINA, G.N.; KOMORB, S.C.; REGANC, C.P. (1999) Comparison of the stable-isotopic composition of soil water collected from suction lysimeters, wick samplers, and cores in a sandy unsaturated zone. *Journal of Hydrology*, v. 224, n. 1-2, p. 45-54.
- LIBARDI, P. L. (2005) *Dinâmica da Água no Solo*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo. 344p.
- LILIENFEIN, J.; WILCKE, W.; LIMA, S.C.; VIVELO, L.; THOMAS, R.; ZECH, W. (2000) Nutrient concentrations in soil solution of some Brazilian Oxisols under conventional and no-tillage systems in the early part of rainy season. *Australian Journal of Soil Research*, v. 38, p. 851-866.
- MAGESAN, G.N.; WILLIAMSON, J.C.; SPARLING, G.P.; SCHIPPER, L.A.; LLOYD-JONES, A.R. (1999) Hydraulic conductivity in soils irrigated with wastewaters of differing strengths: Field and laboratory studies. *Australian Journal of Soil Research*, v. 37, p. 391-402.
- MANCINO, C.F.; PEPPER, I.L. (1992) Irrigation of turfgrass with secondary effluent: Soil quality. *Agronomy Journal*, v. 8, n. 4, p. 650-654.
- MARQUES, R. ; RANGER, J. ; GELHAYE, D. ; POLLIER, B.; PONETTE, Q. ; GOEDERT, O. (1996) Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *European Journal of Soil Science*, v. 47, p. 407-417.
- MARTINS, A.R. (2001) *Dinâmica de nutrientes na solução do solo em um sistema agroflorestais em implantação*. Piracicaba, ?? p. Tese (Doutorado) - Escola de Agronomia de Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- MAYO, A.; NOIKE, T. (1996) Effects of temperature and ph on the growth of heterotrophic bacteria in waste stabilization ponds. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 447-455.
- McBRIDE, M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 406p.
- McINTYRE, D.S. (1980) Basic Relationships for Salinity Evaluation from Measurements on Soil Solution. *Australian Journal of Soil Research*, v. 18, p. 199-206.
- McQUARRIE, K.T.B.; SUDICKY, E.A. (2001) Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers. II. Model application to a field site. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 47, p. 85-104.

- MEENNER, J.C.; MCLAY, C.D.A.; LEE, R. (2001) Effects of sodium-contaminated wastewater on soil permeability of two New Zealand soils. *Australian Journal of Soil Research*, v. 39, p. 877-891.
- MENGEL, K. (1997) Agronomic measures for better utilization of soil and fertilizer phosphate. *European Journal of Agronomy*, v. 7, p. 221-233.
- MINASNI, B.; McBRATNEY, A.B. (2002) The efficiency of various approaches to obtaining estimates of soil hydraulic properties. *Geoderma*, v. 107, p. 55-70.
- MORAES, J.F.V. (1991) Movimento de nutrientes em Latossolo Vermelho-Escuro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 26, n. 1, p. 85-97.
- MORENO-GRAU, S.; GARCLA-SFINCHEZ, A.; MORENO-CLAVEL, J.; SERRANO-ANIORTE, J.; MORENO-GRAU, M.D. (1997) A mathematical model for waste water stabilization ponds with macrophytes and microphytes. *Ecological Modelling*, v. 91, p. 77-103.
- NIELSEN, N.E.; HANSEN, E.M. (1984) Macro nutrient cation uptake by plants. II. Effects of plant species, nitrogen concentration in the plant, cation concentration, activity and activity ratio in soil solution. *Plant and Soil*, v. 77, p. 347-365.
- NYBORG, M.; HOYT, P.B. (1978) Effects of soil acidity and liming on mineralization of soil nitrogen. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 58, p. 331-338.
- OLIVEIRA, J.B. (1999) *Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico*. Campinas, Instituto Agrônomo, 122p. (IAC, Boletim Científico, 45).
- PAGANINI, W.S. (1997) *Disposição de esgotos no solo: escoamento à superfície*. 2. ed. São Paulo, Fundo Editorial da AESABESP. 232p.
- PAPADOPOULOS, I.; STYLIANOU, Y. (1991) Trickle irrigation of sunflower with municipal wastewater. *Agricultural Water Management*, v. 19, n. 1, p. 67-75.
- POLGLASE, P.J.; TOMKINS, L.G.; STEWARD, L.G.; FALKINER, R.A. (1995) Mineralization and leaching of nitrogen in an effluent-irrigated pine plantation. *Journal of Environment Quality*, v. 24, p. 911-920.
- RANGER, J.; MARQUES, R.; JUSSY, J.H. (2001) Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutes. *Forest Ecology and Management*, v. 144, p. 129-145.
- RAVETZ, J. (2004) The post-normal science of precaution. *Futures*, v. 36, n. 3, p. 347-357.
- REICHARDT, K.; LIBARDI, P.L.; VICTORIA, R.L.; VIEGAS, G.P. (1979). Dinâmica do nitrogênio num solo cultivado com milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 3, n. 1, p. 17-20.
- REICHARDT, K.; TIMM, L.C. (2003) *Solo, Planta e Atmosfera. Conceitos, Processos e Aplicações*. Barueri, Manole. 478p.
- RING, E. (2004) Experimental N fertilization of Scots pine: effects on solution chemistry 8 years after final felling. *Forest Ecology and Management*, v. 188, p. 91-99.

- ROSS, D.J.; TATE K.R.; CAIRNS, A.; MEYRICK, K.F.; PANSIER, E.A. (1982) Effects of slaughterhouse effluent and water on biochemical properties of two seasonally dry soils under pasture. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, v. 25, p. 341-349.
- RUSSEL, M.B. ; RICHARDS, L.A. (1938) The determination of soil moisture energy relations by centrifugation. *Soil Science Society of America Proceeding*, v. 3, p. 65-69.
- SARAH, P. (2004) Soil sodium and potassium adsorption ratio along a Mediterranean–arid transect. *Journal of Arid Environments*, v. 59, p. 731–741.
- SCHRADER, L.E.; DOMSKA, D.; JUNG, P.E.; PETERSON, L.A. (1972) Uptake and assimilation of ammonium-N and nitrate-N and their influence on the growth of corn (*Zea mays* L.). *Agronomy Journal*, v. 64, p. 690-695.
- SCHIPPER, L.A.; WILLIAMSON, J.C.; KETTLES, H.A.; SPEIR, T.W. (1996) Impact of Land-Applied Tertiary-Treated Effluent on Soil Biochemical Properties. *Journal of Environment Quality*, v. 25, p. 1073-1077.
- SCOFIELD, C.S (1942) *Pecos River joint investigation: Reports of participating agencies*. Washington, US National Resource Planning Board, p. 263-334.
- SHAINBERG, I.; KAISERMAN, A. (1969) Kinetics of the formation and breakdown of Ca-montmorillonite tactoids. *Soil Science Society America Journal*, v. 33, p. 547-551.
- SHAINBERG, I.; LETEY J. (1984) Response of soils to sodic and saline conditions. *Hilgardia*, v. 52, p. 1-57.
- SHAINBERG, I.; LEVY, G.J.; GOLDSTEIN, D.; MAMEDOV, A.I.; LETEY, J. (2001) Prewetting rate and sodicity effects on the hydraulic conductivity of soils. *Australian Journal Soil Research*, v. 39, p. 1279-1291.
- SHUVAL, H.I.; GRUENER, N. (1972) Epidemiological and toxicological aspects of nitrates and nitrites in the environment. *American Journal Public Health*, v. 62, p.1045-1050.
- SIERRA J. (2002) Nitrogen mineralization and nitrification in a tropical soil: effect of fluctuating soil conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 34, p. 1219-1226.
- SIGG, L.; BEHRA, P.; STUMM, W. (2000) *Chimie des milieux aquatiques – Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. 3. ed. Paris, Dunod. 565p.
- SMETHURST, P.J.; HERBERT, A.M.; BALLARD, L.M. (2001) Fertilization Effects on Soil Solution Chemistry in Three Eucalypt Plantations. *Soil Science Society of American Journal*, v. 65, 795–804.
- SMETHURST, P.J. (2000) Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review. *Forest Ecology and Management*, v. 138, p. 397-411.
- SO, H. B.; AYLMOORE, L.A.G. (1993) How do sodic soils behave? The effects of sodicity on soil physical behaviour. *Australian Journal of Soil Research*, v. 31, p. 761-777.
- SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F.; VIDAL-TORRADO, P.; COPPER, M. (2005) Mineralogy and ion exchange properties of the particle size fractions of some Brazilian soils in tropical humid areas. *Geoderma*, v. 125, n. 3-4, p. 355-367.

- STRAHM, B.D.; HARRISON, R.B.; TERRY, T.A.; FLAMING, B.L.; LICATA, C.W.; PETERSEN, K.S. (2005) Soil solution nitrogen concentrations and leaching rates as influenced by organic matter retention on a highly productive Douglas-fir site. *Forest Ecology and Management*, v. 218, n. 1-3, p. 74-88.
- SUMNER, M.E. (1993) Sodic soils: new perspectives. *Australian Journal of Soil Research*, v. 31, p. 683-750.
- TANJI, K.K. (1997) Irrigation with marginal quality waters: issues. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, v. 123, p. 165-169.
- TARCHITZKY, J.; GOLOBATI, Y.; KEREN, R.; CHEN, Y. (1999) Wastewater effects on montmorillonite suspensions and hydraulic properties of sandy soil. *Soil Science Society of American Journal*, v. 63, p. 554-560.
- TATE, K.R. (1973) Respiratory activity of soils irrigated by water and by meatworks effluent: a note. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, v. 16, p. 385-388.
- TIMM, L.C. (1994) Avaliação de alguns modelos matemáticos para a determinação da condutividade hidráulica de solos não saturados. Viçosa, 74 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.
- TITUS, B.D.; ROBERTS, B.A.; DEERING, K.W. (1997) Soil solution composition in three white birch sites in central Newfoundland following different harvesting intensities. *Biomass and Bioenergy*, v. 13, p. 313-330.
- TUCKER, B.M. (1995) The Partitioning of Exchangeable Magnesium, Calcium and Sodium in Relation to their Effects on the Dispersion of Australian Clay Subsoils. *Australian Journal of Soil Research*, v. 23, p. 405-16.
- U.S. SALINITY LABORATORY STAFF. (1954) *Diagnostic and improvement of saline and alkali soils*. Washington, U.S. Dept Agric., 160p.
- VAGEN, T.G.; ANDRIANOROFANOMEZANA, M.A.A.; ANDRIANOROFANOMEZANA, S. (no prelo). Deforestation and cultivation effects on characteristics of oxisols in the highlands of Madagascar. *Geoderma*. Amsterdam, Elsevier.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; DOS ANJOS, L.H.C. (2003) Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. *Bragantia*, v. 62, n. 1, p. 111-118.
- VAN GENUCHTEN, M.T. (1980) A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of American Journal*, v. 44, p. 892-898.
- VAN HOORN, J.W.; KATERJI, N.; HAMDY, A. (1997) Long-term salinity development in a lysimeter experiment. *Agriculture Water Management*, v. 34, p. 47-55.
- VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (2001) *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas, Instituto Agrônomo. 284p.
- VAZQUEZ-MONTIEL, O.; HORAN, N.J.; MARA, D.D. (1994) Effects of nitrogen application rates using treated wastewaters, on nitrogen uptake and crop yield based on pot trials with maize and soyabean. *Water Research*, v. 29, n. 8, p. 1945-1949.

- VOGEL, T.; VAN GENUCHTEN, M.TH.; CISLEROVA, M. (2001) Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions. *Advances in Water Resources*, v. 24, p. 133-144.
- WARNCKE, D.D.; BARBER, S.A. (1973) Ammonium and nitrate uptake by corn (*Zea mays* L.) as influenced by nitrogen concentration and $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ ratio. *Agronomy Journal*, v. 65, p. 950-953.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1998) *Eutrofization of Lakes and Reservoirs in Warm Climates*. Copenhagen, World Health Organization, (Environmental Health Series, 30).
- WIND, G.P. (1968) Capillary conductivity data estimated by a simple method. In: RIJTEMA, P.E.; WASSINK, H. *Water in the unsaturated zone*. Gentbrugge, Int. Assoc. Scientific Hydrol. p. 181 - 191.
- WOLT, J.D. (1994) *Soil Solution Chemistry: Applications to Environmental Science and Agriculture*. New York, Wiley. 345p.
- YANAI, J.; LINEHAN, D.J.; ROBINSON, D.; YOUNG, I.M.; HACKETT, C.A.; KYUMA, K.; KOSAKI, T. (1996) Effects of inorganic nitrogen application on the dynamics of the soil solution composition in the root zone of maize. *Plant and Soil*, v. 180, p. 1-9.
- ZINN, Y.L.; LA, R.; RESCK, D.V.S. (2005) Changes in soil organic carbon stocks under agriculture in Brazil. *Soil and Tillage Research*, v. 84, p. 28–40.