

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE GÁS**  
**CARBÔNICO NA REDUÇÃO DE**  
**PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS EM**  
**SISTEMA DE IRRIGAÇÃO LOCALIZADA**

**Francinete Veloso Duarte**

**Belo Horizonte**

**2010**

**INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE GÁS  
CARBÔNICO NA REDUÇÃO DE  
PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS EM  
SISTEMA DE IRRIGAÇÃO LOCALIZADA**

**Francinete Veloso Duarte**

**Francinete Veloso Duarte**

**INFLUÊNCIA DA APLICAÇÃO DE GÁS  
CARBÔNICO NA REDUÇÃO DE  
PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS EM  
SISTEMA DE IRRIGAÇÃO LOCALIZADA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Avaliação e gerenciamento de impactos e de riscos ambientais

Orientador: Prof. Wilfrid Keller Schuwabe

Coorientador: Prof. Edson de Oliveira Vieira

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2010

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Influência da Aplicação de Gás Carbônico na Redução de Precipitação de Carbonatos em Sistema de Irrigação Localizada

**FRANCINETE VELOSO DUARTE**

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof. WILFRID KELLER SCHWABE

Profa MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Prof. MAURO KOJI KOBAYASHI

Prof. REGYNALDO ARRUDA SAMPAIO

Prof. WELLINGTON FARIAS ARAÚJO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

---

Profa. Mônica Maria Diniz Leão  
Coordenadora

---

Prof. Wilfrid Keller Schwabe  
Orientador

Belo Horizonte, 16 de novembro de 2010.

## **DEDICO**

A meus pais, Rosarina e Francisco,

A meus filhos, Thomás e Thaís,

A meu esposo, Sincero

A meus irmãos, Roger, Robert, Roilan, Francilene e Francineide

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, que me deu saúde, serenidade, compreensão, perseverança, sabedoria e força para vencer todos os empecilhos e dificuldades ao longo dessa jornada.

À minha família Thomas, Thaís e Sincero, por ser fonte de energia e inspiração tendo enfrentado junto comigo todas as adversidades.

A meus pais Rosarinha e Francisco, o apoio, o amor incondicional, a educação e os valores a mim transmitidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais a oportunidade e a confiança.

Ao Professor Keller (DESA/UFMG), os conhecimentos transmitidos, a orientação, a dedicação, a confiança, a sabedoria, a atenção e a amizade.

Ao Prof. Edson (ICA/UFMG), o apoio, a confiança, a orientação, a amizade e a dedicação.

Ao Prof. Cândido (ICA/UFMG), a atenção e o apoio no tratamento estatístico dos dados.

A Olívia, coordenadora dos Laboratórios (DESA/UFMG), a recepção e o apoio, fundamental no início deste trabalho.

A técnica de laboratório Norma (DESA/UFMG), o apoio, a atenção e carinho dispensados.

Aos alunos do GERHISA (Grupo de estudos em recursos hídricos do semi-árido) do ICA/UFMG, o auxílio no experimento de campo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a bolsa

concedida, imprescindível para minha pós - graduação.

A AMANCO, o fornecimento de materiais de irrigação.

Ao Instituto de Ciências Agrárias da UFMG, por ter disponibilizado as instalações do Laboratório de Hidráulica e a área de campo para o experimento.

A Banca examinadora pela valiosa contribuição à pesquisa desenvolvida.

A todos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

## RESUMO

A irrigação localizada por gotejamento é o sistema mais eficiente de aplicação de água, pois mantém a umidade necessária às plantas, reduz o consumo de água para irrigação aumenta a produtividade das culturas e reduz a lixiviação no solo, sendo fundamental para a sustentabilidade da agricultura, principalmente em regiões áridas e semiáridas. Entretanto, muitas dessas áreas, como o norte de Minas Gerais, possuem águas subterrâneas alcalinas, com alta dureza carbonato, o que limita a utilização da irrigação por gotejamento, devido a entupimentos dos emissores de água. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a redução do pH da água e do entupimento de gotejadores, devido à precipitação de carbonatos, com a aplicação de CO<sub>2</sub>, via água com frequências de irrigação de dois em dois dias, uma vez por semana e de duas em duas semanas, em um sistema piloto de irrigação localizada. As variáveis analisadas foram: pH, alcalinidade, variação da vazão dos gotejadores e o coeficiente de uniformidade de aplicação de água de Christiansen (CUC). A água utilizada na irrigação é uma água de alta dureza carbonato, classificada como dura e de médio risco de entupimento de emissores com relação à dureza, à alcalinidade, ao Fe<sup>+2</sup> e ao Mn<sup>+2</sup>, sem risco de salinização do solo. Foi observado que o pH de saturação em CO<sub>2</sub> para essa água (5,5 a 6,0) está dentro da faixa de pH do solo ideal para as culturas agrícolas, que é entre 5,5 e 6,5. O melhor resultado na manutenção da uniformidade de aplicação de água foi obtido com a irrigação com água carbonatada por uma hora, de dois em dois dias. Concluiu-se que a injeção de CO<sub>2</sub> na concentração de saturação é efetiva na redução do entupimento dos gotejadores por carbonato de cálcio para irrigação localizada, utilizando água com alcalinidade em torno de 250 ppm em CaCO<sub>3</sub>, reduzindo em mais de 35% o entupimento dos emissores.

## ABSTRACT

The drip irrigation system is the most efficient water use, since it maintains the necessary moisture to the plants, reduces water consumption for irrigation increases crop yields and reduce leaching in soil being basic to the sustainability of agriculture, especially in arid and semiarid regions. However, many of these areas as the north of Minas Gerais, have alkaline groundwater with high carbonate hardness, which limits the use of drip irrigation due to clogging of the emitters of water. This study aimed to evaluate the reduction of water pH and the clogging of emitters due to the precipitation of carbonates with CO<sub>2</sub> injection, water via irrigation frequencies once every two days, once a week and two in two weeks in a pilot system of drip irrigation. The variables were: pH, alkalinity, variation of the emitter discharge and coefficient of uniformity of water application of Christiansen (CUC). The water used in irrigation is a water of high carbonate hardness is classified as hard, medium risk of clogging of emitters with respect to hardness, alkalinity, the Fe<sup>+2</sup> and Mn<sup>+2</sup>, without risk of soil salinization. It was observed that the pH of saturation in CO<sub>2</sub> to the water (5.5 to 6.0) is within the range of soil pH ideal for crops, which is between 5.5 and 6.5. The best result in the maintenance of uniformity of water application was obtained with irrigation with carbonated water for an hour every two days. It was concluded that injecting CO<sub>2</sub> into the saturation concentration is effective in reducing the clogging of drippers for calcium carbonate for irrigation, using water with alkalinity around 250 ppm CaCO<sub>3</sub>, reducing by more than 35% Clogging.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
2.1 GERAL .....	5
2.2 ESPECÍFICOS .....	5
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>6</b>
3.1 IRRIGAÇÃO LOCALIZADA.....	6
3.2 OBSTRUÇÃO DOS EMISSORES EM SISTEMAS DE IRRIGAÇÃO LOCALIZADA .....	8
3.3 QUALIDADE DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO .....	12
3.3.1 <i>Critério de salinidade</i> .....	14
3.3.1.1 Efeito dos sais na estrutura do solo.....	16
3.3.2 <i>Critério de sodicidade</i> .....	17
3.3.3 <i>Critério de toxicidade</i> .....	20
3.4 EFEITOS DA ÁGUA SALINA SOBRE O SOLO .....	20
3.5 UTILIZAÇÃO DE CO <sub>2</sub> NA AGRICULTURA .....	23
3.6 PRECIPITAÇÃO DE CARBONATO E ADIÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	28
3.7 EQUILÍBRIO DO CARBONATO DISSOLVIDO EM SISTEMA FECHADO .....	29
3.8 PRECIPITAÇÃO/DISSOLUÇÃO DE CaCO <sub>3</sub> .....	31
3.9 ALCALINIDADE .....	33
3.10 ÁGUA EM EQUILÍBRIO COM CaCO <sub>3</sub> E CO <sub>2</sub> .....	35
3.11 DIAGRAMA ALCALINIDADE X CONCENTRAÇÃO TOTAL .....	38
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE TRABALHO .....	42
4.1.1 <i>Metodologias das análises químicas</i> .....	42
4.1.1.1 Análises de rotina .....	42
4.1.2 <i>Cálculos dos parâmetros físico-químicos</i> .....	43
4.1.2.1 Determinação da força iônica (I).....	43
4.1.2.2 Cálculo das Constantes operacionais.....	43
4.1.2.3 Índice de Saturação de Langelier (ISL).....	44
4.1.2.4 Cálculo da RASaj .....	45
4.1.2.5 Determinação da concentração total das espécies carbonato (C <sub>T</sub> ).....	45
4.1.3 <i>Construção do diagrama log C<sub>T</sub> versus pH</i> .....	45
4.1.4 <i>Construção do diagrama Alcalinidade total em função de C<sub>T</sub></i> .....	46
4.1.5 <i>Caracterização do precipitado</i> .....	47
4.2 EXPERIMENTO DE LABORATÓRIO.....	47
4.2.1 <i>Teste de solubilidade de CaCO<sub>3</sub> puro na água de trabalho saturada com CO<sub>2</sub></i> .....	47
4.2.2 <i>Montagem do experimento de laboratório</i> .....	48
4.2.3 <i>Variação do pH da água com adição de CO<sub>2</sub></i> .....	50
4.3. EXPERIMENTO DE CAMPO .....	50
4.3.1 <i>Montagem do experimento de campo</i> .....	50
4.3.2 <i>Montagem do sistema de injeção de CO<sub>2</sub> no sistema de irrigação</i> .....	54
4.3.3 <i>Avaliação da influência do CO<sub>2</sub> no pH da água de trabalho em condições de campo</i> .....	57
4.3.4 <i>Identificação do precipitado</i> .....	57
4.3.5 <i>Avaliação do sistema de irrigação piloto</i> .....	58
4.3.5.1 Determinação dos valores do CUC e do CV .....	58
4.3.6 <i>Análise estatística do sistema de irrigação</i> .....	61
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>62</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE TRABALHO .....	62
5.1.1 <i>Construção do diagrama log C<sub>T</sub> X pH</i> .....	64
5.2 RESULTADOS DO EXPERIMENTO DE LABORATÓRIO .....	66

5.2.1	<i>Obtenção da curva da cinética de dissolução de CO<sub>2</sub> na água de trabalho</i>	66
5.2.2	<i>Determinação da concentração de CO<sub>2</sub> de saturação para a água de trabalho</i>	69
5.2.3	<i>Dissolução de CaCO<sub>3</sub> puro na água de trabalho com injeção de CO<sub>2</sub></i>	71
5.2.4	<i>Identificação do precipitado</i>	74
5.2.5	<i>Resultados da injeção de CO<sub>2</sub> na água de irrigação no experimento de campo</i>	77
5.3	<b>AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE IRRIGAÇÃO</b>	81
5.3.1	<i>Análise do coeficiente de uniformidade de Christiansen(CUC)</i>	81
5.3.2	<i>Análise estatística dos tratamentos realizados no sistema de irrigação piloto</i>	87
5.3.2.1	<i>Avaliação dos valores de vazão para os tratamentos de injeção de CO<sub>2</sub></i>	87
5.3.2.2	<i>Regressão para os valores de vazão</i>	90
5.3.2.3	<i>Avaliação dos valores CUC</i>	92
5.3.2.4	<i>Regressão para os valores do CUC</i>	96
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>100</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b>	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Distribuição de espécies soluto do sistema carbonato aquoso .....	30
FIGURA 3.2 - Modelo de evolução para o sistema calco carbônico incluindo formas hidratadas de $\text{CaCO}_3$ sólido e o complexo de carga zero $\text{CaCO}_3^0$ .....	33
FIGURA 3.3 - Contorno de pH em um diagrama Alcalinidade X $C_T$ .....	39
FIGURA 4.1 - Esquema da montagem do experimento de laboratório para avaliação da variação do pH da água com adição de $\text{CO}_2$ . .....	49
FIGURA 4.2 - Esquema do sistema piloto de irrigação localizada.....	51
FIGURA 4.3 - Vista parcial das linhas principais e das linhas de irrigação, contendo os gotejadores.....	52
FIGURA 4.4 - Vista do bombeamento da água e sistema de filtros do sistema de irrigação. .	52
FIGURA 4.5 - Filtro de areia e filtro de disco no sistema de irrigação.....	53
FIGURA 4.6 - Gotejador tipo labirinto de fluxo turbulento. ....	54
FIGURA 4.7 - Válvula reguladora da vazão de gás com três saídas com fluxímetro, do sistema de distribuição de $\text{CO}_2$ nas linhas de irrigação. ....	54
FIGURA 4.8 - Instalação do sistema de injeção de $\text{CO}_2$ nas linhas principais do sistema de irrigação. ....	55
FIGURA 4.9 - Injetor poroso de sílica sinterizada, dentro do tubo de PVC. a) sistema de injeção; b) Medidor de pressão na linha de irrigação, entrada do injetor de $\text{CO}_2$ e medidor da vazão de água, respectivamente.....	56
FIGURA 4.10 - sistema montado para coleta de amostra de água após injeção de $\text{CO}_2$ . ....	57
FIGURA 4.11 - Gotejadores com precipitados após 112 dias de experimento.....	58
FIGURA 4.12 - Determinação da vazão dos gotejadores no sistema de irrigação. a: Coleta de água do gotejador; b: Medida da água coletada do gotejador.. ....	60
FIGURA 4.13 - Determinação da pressão no final de cada linha de irrigação, após as medidas da vazão dos gotejadores. ....	61
FIGURA 5.1: Diagrama logaritmo de $C_T$ X pH para a água de trabalho sem adição de $\text{CO}_2$ , a $25^\circ\text{C}$ e força iônica (I) $4,9 \cdot 10^{-3}$ . $C_T = 2,4 \cdot 10^{-3}$ . ....	65
FIGURA 5.2 - Variação do pH em função do tempo de injeção de $\text{CO}_2$ para 3 vazões diferentes. ....	66
FIGURA 5.3 - Variação do pH em função do tempo de injeção de $\text{CO}_2$ , a uma vazão de $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , em triplicata. ....	67
FIGURA 5.4 - Variaç de pH no diagrama de alcalinidade <i>versus</i> $C_T$ . ....	69
FIGURA 5.5 - Condutividade de água saturada com $\text{CaCO}_{3(s)}$ em função do tempo de injeção de $\text{CO}_2$ . ....	71

FIGURA 5.6 - Variação do pH de uma solução de água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função do tempo de injeção de CO <sub>2</sub> a uma vazão de 6 L.min <sup>-1</sup> .....	72
FIGURA 5.7 - Variação do pH de uma solução de água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função da condutividade sob injeção de CO <sub>2</sub> .....	73
FIGURA 5.8 - Variação do pH de uma solução de água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função da concentração de Ca <sup>+2</sup> dissolvido durante injeção de CO <sub>2</sub> .....	74
FIGURA 5.9 - Variação da concentração de Ca <sup>+2</sup> de uma de uma água calcária saturada com carbonato de cálcio, em função da condutividade elétrica durante injeção de CO <sub>2</sub> .....	74
FIGURA 5.10 - Difratoograma de raios X do precipitado presente em torno dos gotejadores .	76
FIGURA 5.11 - Variação do pH final x concentração de CO <sub>2</sub> na água após injeção, para o sistema de irrigação piloto.....	77
FIGURA 5.12 - Variação do pH da água após injeção de gás carbônico x concentração de gás carbônico livre na água.....	79
FIGURA 5.13 - Variação da concentração de gás carbônico injetado na água com a concentração de gás carbônico livre.....	80
FIGURA 5.14 - Variação Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento no pH 5,5 para as três frequencias de injeção de CO <sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) e para a testemunha.....	82
FIGURA 5.15 - Variação Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento no pH 6,0 para as três frequencias de injeção de CO <sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) e para a testemunha.....	83
FIGURA 5.16 - Variação Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento no pH 6,5 para as três frequencias de injeção de CO <sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) e para a testemunha.....	84
FIGURA 5.17 - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento para a frecuencia 2D de aplicação de CO <sub>2</sub> , nos valores de pH 5,5, pH 6,0 e pH 6,5 e para a testemunha.....	85
FIGURA 5.18 - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento para a frecuencia 1S de injeção de CO <sub>2</sub> , nos valores de pH 5,5, pH 6,0 e pH 6,5 e para a testemunha.....	86
FIGURA 5.19 - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento para a frecuencia 2S de injeção de CO <sub>2</sub> , nos valores de pH 5,5, pH 6,0 e pH 6,5 e para a testemunha.....	86
FIGURA 5.20 - Estimativas da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para a testemunha.....	90
FIGURA 5.21 - Estimativas da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para o pH 5,5.....	91
FIGURA 5.22 - Estimativas da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para o pH 6,0.....	91
FIGURA 5.23 - Estimativas da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para o pH 6,5.....	92

FIGURA 5.24 - Estimativa da variação dos valores do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de experimento.....	96
FIGURA 5.25 Gotejadores do tipo labirinto de fluxo turbulento após 232 dias de uso. (a):Testemunha e (b): frequencia 2D a pH 6,0. ....	99

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1- Classificação da água de irrigação em função da CE. Comitê consultor da Universidade da Califórnia.....	16
TABELA 3.2- Valores limites para a interpretação da qualidade da água para irrigação .....	19
TABELA 3.3- Relação de algumas referências sobre a utilização de CO <sub>2</sub> na agricultura.....	24
TABELA 4.1- Metodologias de análises físico-químicas utilizadas.....	43
TABELA 4.2 - Dados iniciais do teste de solubilidade de CaCO <sub>3</sub> na água de trabalho com injeção de CO <sub>2</sub> .....	48
TABELA 4.3 - Classificação dos sistemas de irrigação por gotejamento de acordo com o coeficiente de uniformidade de Christiansen (CUC).....	59
TABELA 5.1 – Análises químicas e físico-químicas de amostra de água do poço tubular 01/ICA .....	62
TABELA 5.2 - Risco de entupimento de emissores pela água de irrigação .....	63
TABELA 5.3.- Parâmetros da água de trabalho, calculados a partir dos resultados das análises químicas.....	64
TABELA 5.4 - Valores obtidos nos testes preliminares de injeção de CO <sub>2</sub> à água .....	68
TABELA 5.5 - Valores médios do Coeficiente de Christiansen (CUC) para todos os tratamentos, para os diferentes tempos de experimento .....	81
TABELA 5.6 - Resultados da análise de variância ANOVA da vazão dos gotejadores nos tratamentos com CO <sub>2</sub> com frequências 2D,1S, 2S para os valores de pH 5,6; 6,0 e 6,5.....	87
TABELA 5.7 - Médias da vazão (L h <sup>-1</sup> ) avaliadas em três valores de pH e para a testemunha em quatro tempos de experimento.....	88
TABELA 5.8 - Médias da vazão (Lh <sup>-1</sup> ) avaliadas em três valores de pH e para a testemunha.....	89
TABELA 5.9 – Vazão dos gotejadores (Lmin <sup>-1</sup> ), considerando a interação entre o pH e frequência de aplicação de CO <sub>2</sub> .....	90
TABELA 5.10 - Resultados da análise da variância ANOVA do CUC e dos tratamentos com CO <sub>2</sub> .....	93
TABELA 5.11 - Médias do CUC (%), relacionados com o efeito do tempo do experimento no sistema de irrigação .....	93
TABELA 5.12 – Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) (%) na interação entre o pH e o tempo do experimento.....	94
TABELA 5.13 - Médias do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) avaliadas em três valores de pH e quatro tempos do experimento.....	95
TABELA 5.14 - Médias do CUC(%) avaliadas em três valores de pH e três frequências de injeção de CO <sub>2</sub> .....	95
TABELA 5.15 - Equações obtidas pela regressão para os valores do CUC, para a interação entre pH e tempo do experimento.....	97

# 1 INTRODUÇÃO

A agricultura e o setor rural são fundamentais frente às mudanças climáticas e à segurança alimentar, dois dos maiores problemas enfrentados pela humanidade. Portanto, é imperativo estabelecer as bases da agricultura do futuro de maneira a responder a esses fatos (FAO, 2009). A frequência de eventos de precipitação intensa tem aumentado ao longo da maioria das áreas. Ao mesmo tempo, globalmente, a superfície das áreas de terras classificadas como muito seca, mais do que dobrou desde os anos 1970. Para meados do século XXI, projeta-se que o escoamento médio anual dos rios e a disponibilidade de água irão aumentar como resultado de mudanças no clima em algumas áreas tropicais úmidas e diminuir em algumas regiões secas. Muitas áreas áridas e semiáridas, dentre elas o Nordeste do Brasil, estão particularmente expostas aos impactos das alterações climáticas e sofrerão uma diminuição dos recursos hídricos devido às alterações climáticas. É previsto também que a proporção da superfície da terra em seca extrema irá aumentar e, também, haverá uma tendência para aumento de secas no interior dos continentes durante o verão. Projeta-se que alterações na quantidade e na qualidade da água devido à mudança climática afetem a disponibilidade, a estabilidade, acesso e a utilização dos alimentos (BATES et al., 2008).

Segundo Bates et al. (2008), alterações na demanda e na disponibilidade de água, sob mudança climática, no século XXI, irá afetar, significativamente, a atividade agrícola, a segurança alimentar, a silvicultura e a pesca. De acordo com a FAO (2003), por um lado, mudanças na evaporação e taxas de precipitação vão alterar a demanda de água pela planta. Assim, com os padrões de precipitação e armazenamento modificados, os ciclos das bacias hidrográficas irão mudar a sazonalidade anual, inter-anual e a disponibilidade de água para os ecossistemas terrestres e agroecossistemas aquáticos. Fischer et al. (2006) destaca que as mudanças climáticas aumentarão a demanda de irrigação na maioria das regiões do planeta, devido a uma combinação da diminuição de chuva e ao aumento da evaporação, decorrentes de temperaturas elevadas. É previsto aumento de 40% até 2080 na Ásia, na África e na América Latina. Junta-se a isto, o fato de o aumento do gás carbônico na atmosfera potencializar a mineralização das águas subterrâneas, uma vez que torna as águas de chuva mais ácidas ao mesmo tempo em que aumenta a evapotranspiração. Finalmente, pode ser importante reconhecer que sistemas de produção e recursos hídricos serão críticos nas próximas décadas pelas interações socioeconômicas e controladores do clima, simultaneamente.

A atual vulnerabilidade observada em muitos países da América Latina será aumentada, pelo efeito negativo conjunto da crescente demanda, devido a uma taxa de aumento da população, de água de abastecimento e de irrigação, e as condições mais secas esperadas em muitas bacias hidrográficas. Todas as futuras reduções na precipitação em regiões áridas e semiáridas (como regiões da Argentina, Chile e Brasil) são suscetíveis de conduzir a grave escassez de água (BATES et al., 2008).

Práticas que aumentam a produtividade do uso da água de irrigação podem fornecer potencial de adaptação significativo para todos os sistemas de produção do solo em futuras alterações climáticas. Ao mesmo tempo, melhorias na eficiência da irrigação são fundamentais para assegurar a disponibilidade de água tanto para a produção de alimentos, como para competir com as necessidades humanas e ambientais.

Em regiões áridas e semiáridas, fontes de água de boa qualidade estão se tornando cada vez mais escassas e são alocadas, com prioridade, para abastecimento urbano. Assim, é cada vez mais crescente a falta de água de qualidade para irrigação e outros usos. Por sua irregular disponibilidade, a qual varia marcadamente ao longo do ano, de ano a ano e de região para região, o uso da água de forma contínua e indefinida torna-se impossível. Portanto, uma das metas estratégicas para a preservação da disponibilidade e da qualidade dos recursos hídricos consiste em se estabelecer critérios de uso adequado em todas as atividades produtivas. Os modelos tecnológicos propostos devem considerar um rigoroso equilíbrio entre produção agrícola e preservação dos recursos naturais. O desenvolvimento atual da irrigação depende de procedimentos tecnológicos e econômicos para otimizar o uso da água, melhorar a eficiência de aplicação, proporcionar ganhos de produtividade baseados na resposta da cultura à aplicação de água e de outros insumos, sem contudo, comprometer a disponibilidade e a qualidade do recurso.

O setor agrícola é o maior consumidor de água. No âmbito mundial, a agricultura consome cerca de 70% de toda a água derivada das fontes (rios, lagos e aquíferos subterrâneos); os outros 30% são consumidos pelas indústrias e uso doméstico (CHRISTOFIDIS, 2001). Apesar do grande consumo de água, a irrigação representa a maneira mais eficiente de aumento da produção de alimentos. Estima-se que, no âmbito mundial, no ano de 2020, os índices de consumo de água para a produção agrícola sejam mais elevados na América do Sul, África e Austrália (BATES et al., 2008). Pode-se prever um incremento maior da produção

agrícola no hemisfério sul, especialmente pela possibilidade de elevação da intensidade de uso do solo que, sob irrigação, produz até três cultivos por ano. A expansão da agricultura irrigada se tornará uma questão preocupante, devido ao elevado consumo e às restrições de disponibilidade de água. A água é, portanto, elemento essencial ao desenvolvimento agrícola. O ponto crítico da sustentabilidade é empreender o crescimento de tal maneira que a base do recurso natural não seja degradada.

Avaliando-se a necessidade de água dos cultivos, em termos médios, é possível verificar que, para produzir uma tonelada de grãos, são utilizadas mil toneladas de água, sem considerar a ineficiência dos métodos e sistemas de irrigação e o seu manejo inadequado. Avaliações de projetos de irrigação no mundo inteiro indicam que mais da metade da água derivada para irrigação se perde antes de alcançar a zona radicular dos cultivos (FAO, 2003). O êxito da agricultura sustentável está no desenvolvimento de métodos e instrumentos tecnológicos apropriados a cada situação e região, prontamente acessíveis e possíveis, capazes de promover o aumento de produtividade, com o mínimo risco ao meio ambiente (PAZ et al., 2000).

Entre todos os sistemas de irrigação, o mais eficiente é o método por gotejamento. Entretanto um dos fatores que elevam os custos de operação e manutenção do sistema e, em certos casos, inviabiliza a utilização desse método, é a obstrução de emissores, tendo levado muitos irrigantes a abandonarem precocemente o sistema de irrigação (GHAEMI; CHIENG, 1999). O problema de obstrução dos emissores, se não propriamente resolvido, poderá resultar em completa rejeição ou severa restrição como promessa de método eficiente de irrigação e conservação da água.

A forma mais utilizada para reduzir a precipitação do carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ), em irrigação localizada, é a redução do pH utilizando ácidos inorgânicos, principalmente ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). A utilização de adição de ácido à água de irrigação, além de perigoso, pode comprometer seriamente o meio ambiente, com problemas advindos durante o transporte, manipulação, adição de outros elementos ao solo e redução excessiva no valor do pH (EGREJA FILHO et al., 1999; MAIA et al., 2001; PIZARRO, 1990).

Além da aplicação de ácido para baixar o pH (AYERS; WESTCOT, 1991), outra alternativa para reduzir o pH das águas é a injeção de  $\text{CO}_2$ , via água de irrigação. O dióxido de carbono

reduz o pH da água e do solo. Essa redução do pH do solo, para níveis ótimos, aumenta a absorção de alguns nutrientes, induzindo a um aumento de produtividade, com o uso de CO<sub>2</sub> nas águas alcalinas (BASILE et al.,1993; STORLIE; HECKMAN, 1996).

Assim, a utilização de gás carbônico, como forma de reduzir o pH da água por sua hidratação à ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), pode contribuir para evitar o entupimento dos gotejadores por carbonatos, principal fator de obstrução em irrigação localizada com águas subterrâneas, sem adicionar novos elementos ao solo, sem risco do pH cair abaixo de 5 e é de fácil manejo (WONG; BIOLETTI, 2002). Além disso, aumenta a demanda de utilização de gás carbônico, o que pode servir de incentivo para a separação do CO<sub>2</sub>, pelas indústrias, nas emissões gasosas.

Nesse contexto, esta pesquisa objetivou avaliar uma forma alternativa de reduzir o entupimento dos gotejadores, na irrigação localizada, possibilitando, assim, a utilização desse tipo de irrigação na região do Norte de Minas Gerais, cujas águas subterrâneas são de baixa a média salinidade, mas apresentam caráter predominantemente alcalino, com alcalinidade exclusivamente devido a carbonatos, com valores de dureza acima de 200 mgL<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub> (ANA/GEF/PNUM/OEA, 2004).

Com base nos problemas citados, foram levantadas as seguintes hipóteses: a) águas do Norte de Minas Gerais provocam entupimento dos gotejadores, na irrigação localizada, devido à dureza carbonato; b) CO<sub>2</sub> reduz o pH da água, podendo evitar o entupimento dos emissores na irrigação localizada; c) a quantidade de CO<sub>2</sub> a ser injetada na água varia de acordo com a alcalinidade da mesma (devido ao efeito tampão do sistema carbonato); d) águas com maior teor de CO<sub>2</sub> dissolvem mais carbonato.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a influência da adição de CO<sub>2</sub> em águas alcalinas, contendo dureza carbonato, no entupimento de gotejadores utilizados na irrigação localizada, em um sistema de irrigação piloto.

### **2.2 Específicos**

- 2.2.1** Caracterizar a água de irrigação com relação ao risco de entupimento dos emissores.
- 2.2.2** Propor uma forma prática e simples de determinar a quantidade de CO<sub>2</sub> a ser injetado no sistema de irrigação para reduzir o pH a um valor desejado.
- 2.2.3** Avaliar o desempenho da adição de CO<sub>2</sub> no abaixamento do pH de água subterrânea calcária do Norte de Minas Gerais.
- 2.2.4** Verificar o efeito da concentração de CO<sub>2</sub>, correspondente a três valores de pH (6,5; 6,0 e 5,5) e em três frequências de aplicação (dois em dois dias, uma vez por semana e de duas em duas semanas) na uniformidade de distribuição de água do sistema de irrigação localizada.
- 2.2.5** Avaliar o desempenho de um sistema de irrigação por gotejamento, utilizando água calcária com adição de CO<sub>2</sub>.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Irrigação Localizada

Os sistemas de irrigação localizada como gotejamento e microaspersão são os mais eficientes, requerem baixa pressão, apresentam facilidade de operação e bom controle sobre a umidade e conservação do solo. A irrigação localizada objetiva a otimização da produção agrícola, por meio do fornecimento mínimo de água e nutrientes diretamente sobre o sistema radicular das plantas, de forma a atender as suas necessidades hídricas. O sistema de irrigação localizada mais difundido nas propriedades agrícolas e também mais pesquisado, mundialmente, é a irrigação por gotejamento (FAO, 2003).

Dentre os métodos de irrigação, a irrigação localizada é o que mais se desenvolveu nas últimas décadas devido à maneira racional e econômica do uso da água. De acordo com Pizarro (1990), estudo divulgado pela *International Commission on Irrigation and Drainage* – ICID em 1991 evidenciou um crescimento da área mundial irrigada por métodos de irrigação localizada de 63% em relação aos 5 anos anteriores e de 329% em relação aos 10 anos que o precederam. Esse crescimento foi ainda mais pronunciado nas áreas com maiores problemas de escassez de água (TELTSCHEK et al., 1991).

Esse método de irrigação é utilizado para uma grande variedade de culturas, em especial as de maior rentabilidade econômica, já que seu custo inicial é elevado (SAHIN, 2005 apud AIROLDI, 2007). Conforme Christofidis (2002, apud AIROLDI, 2007), a incorporação de áreas irrigadas pelo método de irrigação localizada elevou de 112.730 ha, em 1996 a 248.414 ha, em 2001, resultando num crescimento relativo de 4,24% para 7,88% de toda a superfície irrigada no país para o período mencionado. O estado da Bahia, entre o período compreendido entre os anos de 1996 e 2001, tornou-se o estado com maior área irrigada pelo método localizado, respondendo por 138.421 ha, seguido por Minas Gerais, com 44.590 ha e São Paulo com 32.010 ha.

A irrigação por gotejamento apresenta uma série de vantagens potenciais sobre outros métodos de irrigação. Portanto, a opção por essa técnica torna-se, também, uma medida fundamental para a preservação dos recursos hídricos de uma dada região. O interesse por esse método deve-se, principalmente, pela economia de água, acompanhada por um aumento substancial na produção das culturas, especialmente aquelas que respondem a maiores níveis

de umidade do solo (BERNARDO, 1997). Benefícios potenciais da irrigação localizada incluem, também, conjunto mais amplo de oportunidades de produção em regiões onde as águas são particularmente escassas ou salinas, redução ou eliminação dos impactos negativos, como lixiviação de nutrientes, alagamento, salinização e o rápido esgotamento das fontes de água (DEHGHANISANIJ et al., 2006).

Mas se, por um lado, esse método reduz a quantidade de água necessária à produção dos alimentos, necessita também de águas de melhor qualidade. Esses sistemas, por terem emissores de água de menor diâmetro e sujeitos ao entupimento, podem ter a eficiência de distribuição de água às plantas reduzida no decorrer de sua utilização. Inúmeras pesquisas demonstram a ocorrência de entupimento dos emissores mesmo quando são empregados tratamentos químicos preventivos (CAPRA; SCICOLONE, 1998; CARVALHO, 2004; DIAS et al., 2004; LIU; HUANG, 2009; QINGSONG et al. 2008; SILVA; RIBEIRO et al., 2004; SOCCOL; BOTREL, 2004; SOUZA et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2010).

Os sistemas de irrigação localizada estão projetados para aplicar a água lentamente através de pequenas aberturas, que constituem os emissores de água e o entupimento desses emissores está diretamente relacionado à qualidade da água e a eficiência do sistema de filtragem.

O desempenho dos sistemas de irrigação localizada pode ser avaliado por meio de medidas de pressão de serviço, de taxas de aplicação (vazão) e de uniformidade de aplicação de água. De acordo com Bralts e Kesner (1983), para determinar a distribuição de água no campo deve-se determinar a vazão dos gotejadores por meio do método volumétrico. Ou seja, mede-se o tempo necessário para encher de água, um recipiente com volume conhecido.

Capra e Scicolone (1998) observaram que a taxa média de fluxo dos emissores foi o índice de desempenho que teve melhor correlação com os parâmetros de qualidade da água (sólidos suspensos, condutividade, Fe, Mn, Mg, Ca) sendo a melhor correlação com a condutividade e ferro total. A influência da qualidade da água já era esperada: em geral, o entupimento aumenta quando os teores de sólidos dissolvidos, ferro total, condutividade elétrica, cálcio, manganês e magnésio aumentam.

Os principais íons analisados na água de irrigação são: cálcio, magnésio, potássio, sódio, cloreto, sulfato, carbonato e bicarbonato. Com especial referência ao carbonato e ao

bicarbonato, pois esses são os principais responsáveis pelo equilíbrio que governa o pH da água de irrigação. Os principais efeitos do excesso de carbonato e bicarbonato são os problemas de precipitações nos gotejadores, diminuindo a eficiência de aplicação de água e fertilizantes quando se utiliza irrigação localizada e se pratica fertirrigação (ALBAJI et al., 2010; AYERS; WESTCOT, 1991; LIU; HUANG, 2009; MAIA et al., 2001; PIZARRO, 1990).

O entupimento dos emissores induz à má distribuição de água, que resulta tanto em deficiência quanto em excesso de água nas plantas. Excesso de irrigação leva à percolação profunda, maior custo de energia, lixiviação de fertilizantes, necessidade de drenagem e risco de contaminação de águas subterrâneas. Por outro lado, deficiência de irrigação devido ao entupimento dos emissores limita o crescimento e pode causar a morte da planta (CAPRA; SCICOLONE, 1998; LIU; HUANG, 2009). Como resultado, o entupimento dos emissores é um dos principais fatores que determinam o sucesso do sistema de irrigação localizada.

### ***3.2 Obstrução dos emissores em Sistemas de Irrigação Localizada***

O grande problema da irrigação por gotejamento está ligado ao processo de entupimento de emissores e de tubulações. Além do silte e argila, as causas mais comuns de entupimento são: precipitados químicos (como o carbonato de cálcio, compostos de fosfato de cálcio, óxido de ferro entre outros), algas e bactérias. A obstrução dos emissores pode ser devida a um só elemento, ou a combinação de vários (AL-NAKSHABANDI et al., 1997; LIU; HUANG, 2009; PIZARRO, 1990).

Processos físicos de filtragem e tratamentos químicos são utilizados, nos sistemas de irrigação por gotejamento, para minimizar a obstrução de emissores. A restauração dos emissores, com tratamento químico, não é prática nem econômica, pois altas concentrações de produtos químicos são necessárias (ALBAJI et al., 2010; SOUZA et al., 2006; SILVA; CARVALHO, 2004; TEIXEIRA et al., 2010). Infelizmente, a injeção de produtos químicos atinge todos os emissores e não necessariamente aqueles com entupimento, onde sua ação deveria ocorrer. Então, na realidade, vê-se que a prevenção do entupimento é a chave do sucesso da operação do sistema de irrigação por gotejamento (NAKAYAMA; BUCKS, 1991). A melhor medida e mais econômica é prevenir a obstrução desde o início do projeto, mediante filtros selecionados segundo a qualidade da água e da operação do sistema. Entretanto a filtragem

não elimina os compostos químicos (sulfatos e carbonatos) e, além disso, a perda de carga dos filtros é bastante alta (CAPRA; SCICOLONE, 1998; LIU; HUANG, 2009; QINGSONG et al., 2008; RIBEIRO, 2005). Em conformidade com Ravina et al. (1997), a filtração da água de irrigação é usualmente realizada com associação de filtros de areia, de tela ou disco. Para se projetar o sistema de filtros e permitir o tratamento de água e a operação do sistema de irrigação localizada, recomenda-se fazer análise completa das águas que serão utilizadas. Em águas superficiais, deve-se analisar: principais sais inorgânicos, dureza, sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos totais (SDT). Para se verificar contaminantes orgânicos, devem ser incluídas as análises de DBO, DQO, matéria orgânica e microorganismos (PIZARRO, 1990).

A uniformidade de distribuição de água às plantas está diretamente ligada ao problema de entupimento dos gotejadores. A detecção de emissores entupidos e limpezas posteriores ou reposição são processos difíceis e que exigem elevado investimento. Essa uniformidade é fundamental para a obtenção da máxima produtividade da lavoura e/ou rentabilidade. Baixa uniformidade significa que há excesso de água em certos pontos do campo e falta em outros (PIZARRRO, 1990; QINSONG et al., 2008).

Nenhum método de avaliação da qualidade da água capaz de representar o entupimento dos emissores foi desenvolvido. A causa do entupimento varia de lugar para lugar e, para a mesma água, o entupimento depende de outras condições locais, como temperatura da água e características construtivas dos emissores.

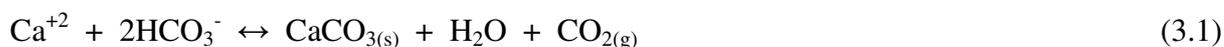
As incrustações causadas pelas precipitações químicas de materiais como o carbonato e o sulfato de cálcio, produzem-se gradualmente e, portanto, são mais difíceis de localizar. As altas temperaturas e os altos valores de pH favorecem a precipitação química, a qual se origina por excesso de carbonatos ou sulfatos de Ca e Mg, ou pela oxidação do Mn e do Fe, que formam precipitados insolúveis. Para se evitar a precipitação de ferro e manganês nas incrustações e nos emissores de água, esses devem ser precipitados e filtrados antes que entrem no sistema de irrigação e ambos os processos são difíceis e caros e, por conseguinte, a viabilidade do tratamento e posterior filtração devem ser bem avaliadas (LIU; HUANG, 2009; SOUZA et. al., 2006; RIBEIRO et. al., 2004; PIZARRO, 1990).

Para prevenir o entupimento dos emissores provocados pela precipitação de  $\text{CaCO}_3$ , o método mais eficaz é controlar o pH da água e limpar periodicamente o sistema com ácido. Além do

mais, é necessário limpar os sistemas com água sob pressão, com frequência de até uma vez por semana. Os ácidos são caros e perigosos, embora, em condições extremas seja preciso aplicá-los continuamente. Como regra prática, recomenda-se que os ácidos sejam aplicados em quantidades suficientes para manter o pH da água próximo, porém não inferior a 6,5. Os ácidos mais utilizados são o nítrico (HNO<sub>3</sub>), o fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), o clorídrico (HCl) e o sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O ácido fosfórico é o preferido em função da maior segurança no manuseio e por ser mais fraco que os demais. Entretanto, águas que requerem mais de 1,5 mmolL<sup>-1</sup> do ácido fosfórico para neutralizar a alcalinidade podem aumentar demasiadamente o teor de fósforo no solo, tornando-o tóxico para as culturas. A adição de fertilizantes fosfatados pode provocar a formação de precipitados se a concentração de cálcio for maior do que 120 mgL<sup>-1</sup> (AYERS; WESTCOT, 1991). Assim, é mais recomendado o uso do ácido sulfúrico que apresenta o menor volume consumido.

Uma recomendação geral é se aplicar ácido sulfúrico para neutralizar quimicamente 90% do bicarbonato (AYERS; WESTCOT, 1991; WHIPKER et al., 1996). O ácido é de ação imediata, porém de difícil e onerosa aplicação, que se efetua, geralmente, por contato e por pessoas experientes e se justifica unicamente com culturas de alto valor comercial (PIZARRO, 1990). Moraes et al. (1997) observaram que a quantidade de ácido sulfúrico necessária para reduzir uma unidade de pH praticamente dobrou, em águas de irrigação na Chapada do Apodi-RN, sendo utilizada a concentração de 0,041 mL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para reduzir o pH para 6,5.

Quando águas contendo concentrações apreciáveis de bicarbonato são utilizadas em irrigação, uma fração variável desses constituintes precipita no solo como CaCO<sub>3</sub>, de acordo com a Equação (3.1):



A extensão da precipitação de carbonatos das águas de irrigação é governada de uma maneira complexa pelo manejo e condições do solo e da água, assim como pela composição da água (MAIA et al, 2001).

A precipitação do cálcio na água pode ser prevista mediante o índice de saturação de Langelier (ISL), Equação (3.2), segundo o qual, o carbonato de cálcio precipita quando

alcança seu limite de saturação em presença de bicarbonato. Esse índice se define pela diferença entre o pH medido ( $\text{pH}_m$ ), pH real da água, e o pH teórico que a água alcançaria em equilíbrio com o  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{pH}_c$ ), que depende da alcalinidade, da concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  e de sais totais na água. O pH calculado deve ser corrigido para a temperatura da água.

$$\text{ISL} = \text{pH}_m - \text{pH}_c \quad (3.2)$$

Os valores positivos do índice de saturação ( $\text{pH}_m > \text{pH}_c$ ) indicam a tendência do  $\text{CaCO}_3$  de precipitar, enquanto os valores negativos ( $\text{pH}_m < \text{pH}_c$ ) sugerem que o  $\text{CaCO}_3$  se mantém em solução (AYERS; WESTCOT, 1991; PIZARRO, 1990; USDA, 1965). Toda água com índice de saturação positivo deve ser considerada no projeto desses sistemas, como água problemática, que requer medidas preventivas. Nakayama e Bucks (1991) recomendam utilizar esse clássico conceito do índice de saturação, para estimar o risco de precipitação de  $\text{CaCO}_3$ .

Capra e Scicolone (1998) observaram que, quando o teor de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) é alto, o entupimento é baixo e vice versa, o que pode ser explicado pelo fato de que maiores teores de alcalinidade bicarbonato ocorrem em águas com valores de pH mais baixos. Eles observaram, também, que a taxa média de fluxo dos emissores aumenta quando a diferença entre o pH medido ( $\text{pH}_m$ ) e o teórico ( $\text{pH}_c$ ) aumenta. Esses autores não puderam explicar essa observação, mas estudos do USDA (1965) mostram que  $\Delta\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{pH}_c$  e pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $\text{PCO}_2$ ) são altamente inter-relacionados e que, quanto menor a alcalinidade, maior  $\text{pH}_c$  e mais negativo se torna o índice de saturação indicando menor probabilidade de precipitação.

O Norte de Minas Gerais apresenta águas subterrâneas com salinidade elevada, predominantemente alcalina e com dureza total acima de  $200 \text{ mgL}^{-1}$  em  $\text{CaCO}_3$ , exclusivamente devido a íons cálcio e magnésio, classificadas como águas duras a muito duras e valores de Fe, Mn e P elevados ( $0,55$ ,  $0,23$ ,  $0,15 \text{ mgL}^{-1}$ , respectivamente) (ANA/GEF/PNUM/OEA, 2004). Essas águas levam ao rápido entupimento dos gotejadores, sendo, portanto, impróprias para a irrigação localizada.

A injeção de ácido no sistema de irrigação tem o objetivo de baixar o pH da água para dissolver os precipitados. Ácidos fracos, como ácido acético e ácido cítrico e o ácido carbônico, também, são efetivos na dissolução dos carbonatos. O ácido carbônico e,

consequentemente, o gás carbônico reduzem o pH da água e influenciam o sistema carbonato, tendo, assim, um efeito sinérgico. Portanto, uma técnica com potencial a ser utilizado como tratamento para a desobstrução de gotejadores é a injeção de dióxido de carbono na água de irrigação, uma vez que esse gás é de baixo custo, além de ser facilmente manipulado e aplicado. Somando-se a isso, o gás carbônico é uma substância bastante volátil e de baixo risco ambiental. Sabe-se, também, que a injeção de dióxido de carbono no meio líquido propicia a diminuição do pH, podendo, dessa forma, auxiliar na inativação de microorganismos patogênicos do meio (AIROLDI, 2007; FERREIRA FILHO; CHUI 2006; MÉLO, 2007; STORLIE; HECKMAN, 1996;). D'Andria (1990, apud Gomes, 2001) observou redução de 6,4 para 4,5 no pH da água de irrigação em tratamentos que receberam injeção de CO<sub>2</sub>.

O dióxido de carbono atua como inibidor do processo de entupimento devido aos fatores de origem biológica dos emissores empregados na irrigação por gotejamento (AIROLDI, 2007). Diversos estudos indicam benefícios de ordem produtiva com a aplicação de dióxido de carbono, seja pelo enriquecimento da atmosfera em cultivo em casas de vegetação ou na própria água de irrigação (BRANCO et al., 2007; CARRARO; DUARTE, 2002; CRAMER; RICHARDS, 1999; DIJKSTRA et al., 2010; GOMES et al., 2005; MÉLO, 2007; STORLIE; HECKMAN, 2001).

Devido às características do sistema tampão CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente, o pH final de neutralização da água calcária não se altera mesmo com a adição de excesso de dióxido de carbono. Isso representa uma vantagem sobre o processo com ácidos minerais, pois um pequeno excesso desses já levaria o pH da água a valores muito baixos (pH<4), levando a consequências adversas no solo e no meio ambiente. Ao contrário dos ácidos minerais, o dióxido de carbono tem a vantagem de não adicionar sais à água e permitir uma regulação mais precisa do pH da água e aumentar a disponibilidade de cálcio e outros nutrientes com a redução momentânea do pH da solução do solo.

### ***3.3 Qualidade da água de irrigação***

A água utilizada para irrigação pode variar muito em qualidade, dependendo do tipo e da quantidade dos sais dissolvidos. Sais estão presentes na água de irrigação em quantidades relativamente pequenas, mas significativas. Esses sais são transportados com a água onde ela

é usada. No caso da irrigação, os sais são aplicados com a água e ficam para trás no solo quando a água evapora ou é utilizada pela cultura. A adequação de uma água para irrigação é determinada não apenas pela quantidade total de sal presente, mas também pelo tipo de sal. Vários problemas do solo e cultivo desenvolvem a medida que se aumenta o conteúdo total de sal. Práticas de gestão especiais podem ser necessárias para manter o rendimento das culturas aceitável. A qualidade da água ou da aptidão para utilização é avaliada como potencial de gravidade dos problemas que pode ser esperado ocorrer durante o uso a longo prazo.

O conceito de qualidade de água refere-se às suas características físico-químicas, que podem afetar a adaptabilidade para seu uso específico; em outras palavras, a relação entre a quantidade da água e as necessidades do usuário. Deve ser avaliado o potencial da água em criar condições no solo que possam restringir o seu uso e avaliar a possibilidade de técnicas de manejo especiais para manter rendimentos das culturas (AYERS; WESTCOT, 1991; PIZARRO, 1990).

Quando se fala de qualidade de água de irrigação refere-se a qualidade com relação à salinidade, no sentido amplo do termo, sem considerar outros critérios de qualidade. Por exemplo, em águas provenientes de efluentes de tratamento de esgoto, é necessário considerar os desequilíbrios nutricionais ocasionados por excesso de nitrogênio. No caso de irrigação localizada, é muito importante o risco de obstruções.

Na região Norte Mineira, há poucos trabalhos sobre qualidade de água, porém sabe-se que a grande maioria das águas possui ISL positivo, próximo da neutralidade e, ainda assim, apresentam natureza precipitante. Com o uso dessas águas na irrigação, tornar-se-á mais frequente a ocorrência de problemas de incrustações, quando comparados àqueles advindos de sua ação corrosiva. Para as águas subterrâneas de Janaúba e Jaíba, é necessária a aplicação sistemática de ácido clorídrico (HCl) e fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) nas quantidades médias de 1,0 Lm<sup>-3</sup> e 0,3 Lm<sup>-3</sup>, respectivamente (RIBEIRO et al., 2009).

A avaliação do risco da irrigação criar problemas no solo, como salinidade, sodicidade e toxicidade, é uma questão complexa porque a evolução do processo não depende só da água de irrigação, mas também de como ela é manejada e do solo, já que intervêm fenômenos de troca de cátions nas partículas do solo.

Ao usar água de baixa qualidade, como águas salinas ou águas de reuso, a irrigação por gotejamento apresenta várias vantagens sobre outros métodos de irrigação. Por exemplo: a não ocorrência de possíveis danos à folhagem, devido à acumulação de sais pelo molhamento, a salinidade do solo (CE) na zona de raiz é semelhante à salinidade inicial da água de irrigação quando a irrigação é gerida de forma adequada (DEHGHANISANIJ, 2006).

Como resultado, não há limite estabelecido na qualidade da água, pois esta está relacionada com qualidade e com o manejo do solo, com o manejo e com o sistema de irrigação, e com o tipo de cultura. A adequação da água para uso é determinada pelas condições de utilização que afetam o acúmulo de água e os componentes que podem restringir a produtividade da cultura. Os problemas mais comuns encontrados no solo usados como base para avaliar a qualidade da água são aqueles relacionados à salinidade, à taxa de infiltração de água, à toxicidade e a um grupo de outros problemas diversos (AYERS; WESTCOT, 1994; BAUDER; BROCK, 2001).

A dificuldade do assunto é que têm sido desenvolvidos muitos critérios de qualidade da água para irrigação.

### **3.3.1 Critério de salinidade**

De uma maneira geral, a salinização decorre especialmente da aplicação inadequada de água, resultando em elevação do lençol freático. Este por sua vez, carrega os sais (mesmo a água considerada de boa qualidade para irrigação contém sais dissolvidos) para camadas próximas à superfície do solo. Com a evaporação, ocorre a concentração de sais na superfície. Essa situação é agravada por condições de alta demanda evapotranspirométrica, as quais aceleram o processo de acumulação de sais na zona radicular das plantas (PIZARRO, 1990).

Em soluções complexas, em geral, a presença de sais com íons comuns diminui a solubilidade desses sais. Por outro lado, quando os íons são diferentes, só aumenta a solubilidade do sal menos solúvel. Por exemplo: a solubilidade do sulfato de cálcio (gesso) é  $2,04 \text{ gL}^{-1}$  em ausência de NaCl, mas se eleva a  $7,09 \text{ gL}^{-1}$  quando se tem  $358 \text{ gL}^{-1}$  de NaCl na solução (PIZARRO, 1990).

Diante do exposto, torna-se compreensível que uma agricultura irrigada, caso não seja efetuada dentro de padrões técnicos recomendados, pode ser uma atividade não sustentável,

em função de resultar em rendimentos decrescentes das culturas exploradas, à medida que se incorporam sais ao solo e não se toma medidas cabíveis, até atingir-se o ápice da degradação com o conseqüente abandono da área. Os sais mais importantes, em relação aos solos alcalinos, são:  $MgSO_4$ ,  $NaSO_4$ ,  $NaCl$ , seguidos de  $NaCO_3$ ,  $MgCl_2$ .

Outros sais relacionados aos solos salinos são o  $CaCO_3$  e o  $MgCO_3$ . O carbonato de cálcio é um sal muito pouco solúvel ( $0,0131\text{ gL}^{-1}$ ) e, por isso não é nocivo às plantas. Quando as águas freáticas calcárias se aproximam da superfície e se expõem à evaporação de transpiração, uma grande quantidade de  $CaCO_3$  passa para o horizonte do solo, podendo chegar a valores de 80 a 100 % do mesmo. Assim, formam-se horizontes fortemente cimentados impermeáveis e impenetráveis pelas raízes. O carbonato de magnésio é muito mais solúvel do que o de cálcio, entretanto raras vezes ocorrem acumulação de  $MgCO_3$  devido à adsorção do Mg pelas argilas (PIZARRO,1990).

A produtividade das culturas parece ser menor nos solos com altos teores de magnésio, ou quando se irriga com águas que contêm altos níveis desse elemento, mesmo quando a infiltração é adequada, o que se deve, possivelmente, à deficiência de cálcio, induzida por excesso de magnésio trocável no solo. A função do cálcio nas plantas não está completamente estabelecida. Aparentemente, o cálcio reduz o efeito tóxico de outros íons ( $Na^+$ ,  $Mg^{+2}$ ) quando são adsorvidos pelas raízes. Quando a relação Ca/Mg é menor que um, a extração de cálcio da solução do solo e sua posterior translocação na planta, são menores, por causa dos efeitos do alto teor de magnésio no solo. Neste caso, pode-se manifestar deficiência de cálcio, mesmo em concentrações que não seriam deficientes, se essa relação fosse maior que um. Todavia, ainda que não esteja definitivamente comprovado, pode-se inferir que as águas de irrigação com excesso de magnésio ( $Ca/Mg < 1$ ) podem produzir sintomas de deficiência nas plantas, caso não haja, no solo, suficiente cálcio para contrabalançar os seus efeitos (AYERS; WESTCOT, 1999; PIZARRO, 1990). As águas do Norte de Minas Gerais possuem uma relação Ca/Mg bem maior que 1 e, portando, não apresentam problemas com o magnésio, mas sim uma elevação do pH do solo a valores em torno de 8 devido à irrigação com água calcária (SILVA; CARVALHO, 2004).

Um alto teor de sais dissolvidos no solo diminui o potencial osmótico (reduz o valor negativo do mesmo) e exige das raízes um esforço adicional para absorver água, o que ocasiona uma queda no rendimento das culturas, o qual diminui quase linearmente com a concentração dos

sais. Portanto os critérios que analisam o risco de salinidade da água se baseiam em índices que expressam a concentração de sais da água de irrigação. Um dos mais utilizados é a condutividade elétrica (CE) da água. Uma classificação da água de irrigação com relação a condutividade é apresentada na TAB. 3.1.

**TABELA 3.1-** Classificação da água de irrigação em função da CE. Comitê consultor da Universidade da Califórnia.

Índice de salinidade	CE (dS m <sup>-1</sup> )	Risco de salinização
1	< 0,75	Sem problemas
2	0,75 – 3,0	Problemas crescentes
3	> 3,0	Problemas sérios

Adaptado de: PIZARRO, 1990.

A CE de uma solução é diretamente proporcional à sua concentração de sais. Quando a solução se dilui, a condutividade elétrica diminui na mesma proporção e o contrário acontece quando a solução se concentra. Entretanto essa relação se altera na presença de sais pouco solúveis, devido à precipitação.

### 3.3.1.1 Efeito dos sais na estrutura do solo

A argila, fase ativa do solo, no estado coloidal possui propriedades de expansão, contração, dispersão, plasticidade e coesão. Essas propriedades, de caráter físico-químico, são devido à elevada superfície específica e à carga elétrica na estrutura das placas de argila. A expansão ocorre em argilas pouco intemperizadas e é reforçada pela presença de sódio.

As partículas de argila possuem cargas elétricas, originadas da quebra de ligações e substituições dos átomos. Devido à predominância de cargas negativas na superfície das mesmas, a concentração de cátions próxima à partícula de argila é muito maior do que em pontos distantes, como na solução do solo. Caso os átomos estejam hidratados, os seus diâmetros aumentam consideravelmente, forçando a expansão da argila (distanciamento de uma placa para outra). Os íons sódio (Na<sup>+</sup>), Cálcio (Ca<sup>+2</sup>) e magnésio (Mg<sup>+2</sup>) apresentam diâmetro não hidratado de 1,96, 2,12 e 1,56 Å e diâmetro hidratado de 15,8, 19,2 e 21,6 Å, respectivamente (GRIM, 1968).

Apesar do cálcio e do magnésio apresentarem diâmetro hidratado maior que o sódio, esses cátions possuem carga bivalente e são, portanto, atraídos com maior força eletrostática, impedidos portanto de promoverem o distanciamento entre as placas de argila. Já o sódio, além de ter um tamanho hidratado considerável, é fixado com uma força bastante inferior às forças que retêm cálcio e magnésio.

A força de hidratação expande a argila, enquanto a força eletrostática prende o sódio à argila. Os íons bivalentes possuem força eletrostática muito maior que a força de hidratação, enquanto que íons monovalentes possuem força de hidratação muito maior que a força eletrostática. Assim, argilas com concentração acentuada de sódio expandem-se com mais facilidade (GRIM, 1968), reduzindo a permeabilidade do solo e causando problemas de drenagem. No Brasil, esse fenômeno é mais comum nas áreas áridas e semiáridas.

Por outro lado, toda vez que a solução do solo (água + íons existentes nos poros) apresentar concentração muito reduzida, haverá uma tendência de a solução penetrar no espaço entre placas, para promover um equilíbrio de pressão, já que a diferença de concentração cria um potencial osmótico. Esse fenômeno também é responsável pela expansão das argilas. Assim, a expansão pode ser causada também pela ausência de sais. Por isso, recomenda-se  $CE \geq 0,20 \text{ dSm}^{-1}$ .

Toda vez que a expansão for superior a  $40 \text{ \AA}$ , o processo é irreversível, ou seja, há a separação definitiva das placas de argila. A esse fenômeno dá-se o nome de dispersão química. Esse é o mecanismo capaz de fragmentar a argila e conferir turbidez à água que contém argila. Resultados obtidos em análises de raio X revelam que placas de argila saturadas com cálcio não se distanciam mais que  $20 \text{ \AA}$  (GRIM, 1968).

### **3.3.2 Critério de sodicidade**

Na determinação do potencial de uso da água para fins de irrigação, deve-se considerar, além dos teores dos sais, os efeitos específicos do íon sódio na permeabilidade do solo e a sua toxicidade para as plantas (AMORIM et al., 2008; QADIR et al., 2008). A relação de adsorção do sódio ajustada ( $RAS_{aj}$ ) é utilizada como medida do risco de sodicidade, visto que ela expressa a relação entre as concentrações dos íons sódio, cálcio e magnésio e alcalinidade, que compõem os sais de maior influência nas condições de infiltração da água no solo, podendo ainda ser correlacionada com a  $RAS_{aj}$  do solo, depois de atingido o equilíbrio

dinâmico (ANDRADE JUNIOR et al., 2006). Recomenda-se, também, o uso da condutividade elétrica da água de irrigação (CE), associada à  $RAS_{aj}$ , para a avaliação do risco de redução da capacidade de infiltração de água no solo, considerando-se que os sais presentes na solução do solo têm efeito floculante, oposto ao efeito dispersante do sódio trocável. Logo, para um mesmo valor de  $RAS_{aj}$ , o risco de sodicidade será tanto menor quanto maior for a CE (ANDRADE JÚNIOR et al., 2006; AMORIM et al., 2008; AYERS; WESTCOT, 1994).

Um alto teor de sódio na água de irrigação pode induzir elevados teores de percentagem de sódio trocável (PSI), com seus efeitos consequentes da perda de estrutura por dispersão, inchamento e diminuição da infiltração de água no solo. A possibilidade de que uma água ocasione esses problemas pode ser avaliada por meio da relação de adsorção de sódio ( $RAS_{aj}$ ), definida pela Equação (3.3), na qual as concentrações são expressas em  $meq.L^{-1}$ :

$$RAS_{aj} = \frac{Na}{\sqrt{(Ca + Mg)/2}} \cdot [1 + (8,4 - pH_C)] \quad (3.3)$$

Onde:

$pH_C$  – pH corrigido (pH da água em equilíbrio com carbonato).  
Na, Ca, Mg – teores de sódio, cálcio e magnésio, respectivamente

A água com altos teores de sais limitam a germinação, provocam toxidez de boro e induzem deficiências de ferro, cobre, zinco e até de cálcio e magnésio, devido a altos teores de carbonato e bicarbonato, que tornam esses nutrientes indisponíveis pela precipitação na forma de carbonatos.

A aridez de uma região é definida pelo déficit de precipitação de chuvas, ou seja, a precipitação efetiva inferior à evapotranspiração real tem que ser considerada. Características do solo que devem ser consideradas são a capacidade de retenção de água e a condutividade hidráulica vertical que depende da textura e da estrutura do solo. O carbonato de cálcio e a quantidade de sulfato são importantes para controlar o risco de alcalinização. As condições de

boa drenagem do solo são essenciais para manter um equilíbrio favorável de sal na zona radicular.

Uma abordagem simples para avaliar a adequação da água de irrigação é observar a influência a longo prazo, de uma água com composição química similar, em solos e culturas em uma região onde outros fatores e condições são semelhantes às da área do projeto. No entanto, nem sempre é possível aplicar essa abordagem e, portanto, algum tipo de classificação da água é necessário. A TAB. 3.2 mostra os valores limites para interpretação da qualidade da água de irrigação.

**TABELA 3.2-** Valores limites para a interpretação da qualidade da água para irrigação

Problema potencial de irrigação	Unidades	Grau de restrição de uso		
		Nenhum	Leve a Moderado	Severo
<b>Salinidade</b>				
CE (condutividade elétrica)	dS m <sup>-1</sup>	<0,7	0,7–3,0	>3,0
STD (sólidos totais dissolvidos)	mg L <sup>-1</sup>	<450	450-2000	>2000
<b>Infiltração (avaliação usando RAS e CE)</b>				
	dS m <sup>-1</sup>	>0,7	0,7-0,2	<0,2
RAS=0-3	dS m <sup>-1</sup>	>1,2	1,2-0,3	<0,3
RAS =3-6	dS m <sup>-1</sup>	>1,9	1,9-0,5	<0,5
RAS=6-12	dS m <sup>-1</sup>	>2,9	2,9-1,3	<1,3
RAS=12-20	dS m <sup>-1</sup>	>5,0	5,0-2,9	<2,9
RAS=20-40				
<b>Toxicidade específica</b>				
<b>Sódio (Na):</b>				
Irrigação de superfície	RAS	<3,0	3,0-9,0	>9,0
Irrigação por aspersão	meq L <sup>-1</sup>	<3,0	>3,0	
<b>Cloro (Cl):</b>				
Irrigação de superfície	meq L <sup>-1</sup>	<4,0	4,0-10,0	>10,0
Irrigação por aspersão	meq L <sup>-1</sup>	<3,0	>3,0	
Boro (B):	mg L <sup>-1</sup>	<0,7	0,7-3,0	>3,0
<b>Efeitos mistos</b>				
Nitrogênio (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N),	mg L <sup>-1</sup>	<5,0	5,0-30,0	>30,0
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	meq L <sup>-1</sup>	<1,5	1,5-8,5	>8,5

Fonte: AYERS; WESTCOT (1985).

Nessa tabela, as águas foram classificadas segundo a sua condutividade elétrica (CE) e a sua relação de adsorção de sódio (RAS). A relação entre a composição química da água e a salinidade do solo, o efeito do sódio sobre a taxa de infiltração, a toxicidade de íons específicos são levados em consideração nessas orientações.

Essas orientações podem ser amplamente aplicadas às terras irrigadas de regiões áridas e semiáridas e cobrir toda a gama de solos franco-arenosos a argilas permeáveis. Deve-se ter boas condições de drenagem: presume-se que haja um lençol freático profundo. Esse pressuposto é válido para irrigação por aspersão (BELTRÁN, 1999).

Se predominarem bicarbonatos na água de irrigação, é mais importante controlar o aumento do teor de sódio do que a concentração total de sais solúveis. Por esse motivo, para diminuir a relação de adsorção de sódio, aumenta-se o teor de cálcio na água de irrigação, por exemplo, pela dissolução de gesso. Outra opção é a aplicação de gesso diretamente ao solo para aumentar o teor de cálcio na solução do solo.

### **3.3.3 Critério de toxicidade**

Alguns íons causam efeitos tóxicos às plantas, mesmo em concentrações inferiores às necessárias para prejudicar os cultivos via efeito osmótico ou via dispersão dos colóides. O mecanismo pelo qual se produz a toxicidade não é bem conhecido e, provavelmente, é diferente em cada caso. Parece que a toxicidade não é devida ao efeito direto dos íons que a ocasionam, mas esses induzem alterações no metabolismo, ocasionando a acumulação de produtos tóxicos. Os íons que com mais frequência ocasionam a toxicidade são o sódio, cloreto e boro (PIZARRO, 1990).

Para avaliar o risco de uma água de irrigação em induzir toxicidade, segue-se a classificação da FAO (AYERS; WESTCOT, 1991) quanto ao sódio, cloretos e boro, ver Tabela 3.2.

No caso de irrigação por aspersão sobre a folhagem, Na e Cl são muito tóxicos, para todas as plantas. Nesse caso, é recomendado não utilizar água com mais de  $3 \text{ meqL}^{-1}$  de qualquer desses íons.

### **3.4 Efeitos da água salina sobre o solo**

A mineralização progressiva das águas salinas depende de fatores climáticos e hidrogeológicos. A evaporação e a transpiração consomem grandes quantidades de água, mas praticamente não afetam os sais dissolvidos, portanto aumentam a concentração salina das águas. Em áreas onde predominam os fatores salinizantes (evaporação e transpiração), as águas freáticas irão paulatinamente mineralizando-se. Por essa razão, a maior parte dessas

áreas está situada em regiões de clima árido e semiárido. Os sais assim acumulados podem permanecer na solução do solo, em cujo caso seu principal efeito é dificultar o desenvolvimento das culturas.

Outras vezes quando o teor de sódio é elevado em relação aos demais cátions, esse elemento pode ser absorvido pelo complexo de troca de cátions em quantidades excessivas. O solo perde a sua estrutura, ficando impermeável. Esse é o processo geral de salinização dos solos provocado por irrigação inadequada e/ou por águas salinas. Esses problemas afetam a circulação do ar e da água, retenção de águas disponíveis para a planta, a penetração da raiz, enxurradas, erosão e preparo do solo e as operações de semeadura. Além disso, os desequilíbrios de nutrientes disponíveis em ambos os solos salinos e sódicos afetam o crescimento da planta (QADIR et al., 2008).

Depois da realização de uma irrigação, os sais contidos na solução do solo mais os adicionados pela água de irrigação se encontram dissolvidos na água do solo. A partir desse momento, tanto a evaporação quanto a transpiração diminuem a umidade do solo, entretanto não eliminam os sais dissolvidos. Em consequência, a concentração salina vai aumentando até que se aplica a irrigação seguinte. Quanto maior for o intervalo entre as irrigações, maior será a salinidade da solução do solo. O efeito dos sais dissolvidos é aumentar a pressão osmótica da solução e, em consequência, dificultar a absorção de água pelas raízes, fenômeno que se soma à maior dificuldade de absorção, devido à diminuição da umidade.

A alta frequência nas irrigações facilita a absorção de água pelo duplo efeito de manter a alta umidade e baixa a salinidade. Isso explica os resultados favoráveis que se tem obtido utilizando a irrigação por gotejamento com águas cuja salinidade é pouco recomendável em sistemas tradicionais de irrigação.

Ao se adicionar um íon solúvel ao solo, a sua concentração aumenta na solução e tende a ser adsorvido pelo complexo de troca. A adsorção se torna cada vez mais lenta à medida que se aproxima do equilíbrio e nunca é total. O equilíbrio se alcança para certa porcentagem do íon adicionado (QADIR et al., 2008).

As plantas realizam uma osmose inversa, similar à dessalinização de água salgada. Semelhante a esses processos, a obtenção de água de menor salinidade exige um consumo de

energia. Quanto maior a concentração salina da água do solo, maior é a pressão osmótica que as plantas têm que superar e pode chegar um momento em que a absorção de água não mais ocorra. Por essa razão, os sintomas de salinidade coincidem com os de seca e isso explica o aparente paradoxo de que as plantas sofrem seca em terras com abundância de água salina (USDA, 1965).

A irrigação é um importante fator de salinização do solo quando não é manejado corretamente. Todas as águas de irrigação têm um teor maior ou menor de sais solúveis, entretanto nas regiões que mais necessitam de irrigação, essa salinidade é, com frequência, alta. A maioria das águas consideradas perigosas tem um teor de sais que em si mesmo não é muito prejudicial. O problema se apresenta quando essas águas avançam através do solo. A evapotranspiração diminui a umidade do solo, mas praticamente não elimina os sais, de forma que a solução do solo se torna mais salina a medida que o solo seca. Assim, uma água que, inicialmente, tinha uma concentração salina aceitável pode alcançar valores elevados. Além disso, outros fenômenos podem ocorrer: ao concentrarem os sais, alguns deles podem alcançar o seu limite de solubilidade e precipitar, retirando da solução do solo determinados cátions alterando as proporções iniciais. Isso só ocorre com alguns sais de cálcio de baixa solubilidade ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ ), o que tem como consequência um aumento da proporção de sódio na água do solo e da porcentagem de sódio trocável (PSI) do mesmo (PIZARRO,1990).

Em áreas irrigadas com água com altos teores de carbonato e bicarbonato, na região da Chapada do Apodi -RN, a qual apresenta solos de boa qualidade, de origem calcária, com pH de neutro a alcalino, ocorre um aumento nos valores de pH dos solos depois de alguns anos de cultivo. Esse aumento é devido aos elevados teores de carbonato e bicarbonato na água de irrigação, principalmente as de poço tubular. Uma estimativa do carbonato de cálcio aplicado via água de irrigação em cultivo de melão, para essa região, cujas águas superficiais apresentaram dureza variando de 135 a 177  $\text{mgL}^{-1}$ , verificou que a irrigação levaria a um aumento do pH dos solos dessa região, pois, para a cultura do melão, equivaleria à aplicação anual de 1,4  $\text{Mgha}^{-1}$  de carbonato de cálcio. Assim, a aplicação dessas águas ao solo tem um efeito no pH desses (MAIA et al., 2001).

A principal implicação dessa quantidade de carbonato e bicarbonato aplicada no solo pode ser uma precipitação de micronutrientes pelo aumento do pH do solo, bem como favorecimento da precipitação de fosfato de cálcio e causar entupimentos nas tubulações. Em culturas

perenes (ex: banana), com aplicação de água de 2000 mm ano<sup>-1</sup>, a aplicação de CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup> é muito maior (MAIA et al, 2001; MEDEIROS et al., 2003).

Portanto, a acumulação de carbonato, principalmente de cálcio, pela água de irrigação, pode provocar o processo de cimentação no solo, que pode ocorrer depois de um período de 5-7 anos de irrigação, dificultando, assim, a penetração da água de irrigação e de raízes. Em ambientes que possuam carbonato de sódio e gesso (CaSO<sub>4</sub>), pode ocorrer a formação de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que é muito tóxico às plantas (MAURER, 2000; PIZZARRO, 1990).

É necessário que se revertam certas tendências, como processos de desertificação que ameaçam 70% das áreas secas produtivas e a devastação florestal, que têm convertido ecossistemas naturais em áreas de pecuária; a inundação e a salinização, a erosão e perdas de solos e o rebaixamento dos níveis freáticos subterrâneos, entre outros (FAO, 1996). Uma avaliação mundial da degradação dos solos, devido à intervenção humana, tem revelado que 15% dos solos mundiais estão danificados. Entre os fatores mais frequentes, tem-se a erosão pela água, seguida da erosão pelo vento, o empobrecimento de nutrientes, a salinização e a compactação (SILVA PAZ et al., 2000).

Na América Latina, mais de 3 milhões de quilômetros quadrados de terras agrícolas estão degradadas e vastas superfícies de terras áridas correm riscos de desertificação (FAO; 1998a). Na Argentina e no Chile, 35% das áreas irrigadas estão salinizadas e 30% das terras de regiões costeiras do Peru também apresentam esse problema (ALFARO, 1990). No Brasil, principalmente no Nordeste, cerca de 30% das áreas irrigadas dos projetos públicos estão com problemas de salinização (BERNARDO, 1997; GONDIM, 1999).

### ***3.5 Utilização de CO<sub>2</sub> na agricultura***

A aplicação de CO<sub>2</sub> na agricultura, via água ou ar, baseia-se no fato de que alguns processos fisiológicos ou bioquímicos das plantas são beneficiados por esse gás, causando respostas positivas na produção em várias culturas agrícolas. O enriquecimento atmosférico com CO<sub>2</sub> é uma prática bastante antiga, praticada principalmente pelos agricultores europeus (MACHADO et al., 2005). Somente na década de 1990, introduziu-se, no Brasil, a aplicação de CO<sub>2</sub> via água de irrigação, aproveitando os sistemas de irrigação já existentes, com o objetivo de promover aumentos na produtividade das culturas. Apesar de haver pesquisas em

que a aplicação de CO<sub>2</sub>, via água de irrigação não tenha acarretado aumento na produção (STOFFELLA et al.,1995), há várias outras, conduzidas tanto em condições de casa de vegetação como de campo, que relatam incrementos significativos na produção de biomassa total, na fotossíntese e na resistência ao estresse hídrico (BIALCZYK, 1992). Algumas dessas pesquisas estão relacionadas na TAB. 3.3.

**TABELA 3.3-** Relação de algumas referências sobre a utilização de CO<sub>2</sub> na agricultura.

Autor	Concentração de CO <sub>2</sub> na água	Resultados
AIROLDI (2007)	9350 mgL <sup>-1</sup>	-Maior produtividade em pimentão -pH do solo: 7,5 para 5,16 -Menor consumo de água -Remoção de 97% de <i>E-coli</i> -Remoção de 67% Fe -Aumento da eficiência do uso de água
ARAÚJO (2002)	300, 600 e 900 mgL <sup>-1</sup>	-Aumento da área foliar e nº de frutos -Maior produtividade -Aumento das raízes -Aumento de nutrientes (P, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu e B) -Apresentou viabilidade econômica em abobrinha
ARIENZO <i>et al.</i> (1993)	1000 e 1500 mgL <sup>-1</sup>	-Redução do pH solo de 7,5 para 5,7 por 24 h -Com exceção do Ca e Mg, não alterou a lixiviação dos elementos abaixo de 12 cm
BASILE <i>et al.</i> (1993)	1000 e 1500 mgL <sup>-1</sup>	-Redução do pH do solo em 1,5 unidades até 1 h após irrigação -Aumento de certos microrganismos no solo
BIALCZYK <i>et al.</i> (1992)	-	-N, K e Ca
BIALCZAYK <i>et al.</i> (1994)	250 e 1000 mgL <sup>-1</sup>	-Aumento de biomassa em tomate -Aumento de N, K e Ca -Foi adicionado bicarbonato para atingir os valores

---

		de CO <sub>2</sub> citados
BRANCO <i>et al.</i> (2007)	110g por planta	> produção de frutos, > nº de frutos comerciais de tomate -Não alterou N -Vazão de CO <sub>2</sub> 2 Lmin <sup>-1</sup> 90% do tempo de irrigação
CAÑIZARES <i>et al.</i> (2005)	250 e 1000 mgL <sup>-1</sup> em pepino	-Aumento de K -Vazão de CO <sub>2</sub> 12, 6 e 3 Lmin <sup>-1</sup> por 30 min -Observou clorose, provavelmente devido a Adubação
CARRARO; DUARTE (2002);	7730 mgL <sup>-1</sup>	-Aumento de 8,2% na produtividade de tomate -13% aumento do peso dos frutos menores -Incremento da receita -Maior crescimento das raízes -Aumento de nutrientes
CRAMER; RICHARDS (1999)	1000 mgL <sup>-1</sup>	-Aumento de 7% na produtividade de tomate -Maior podridão apical -Aumento de CO <sub>2</sub> na rizosfera em tomate hidropônico -Absorção de CO <sub>2</sub> , com baixa utilização de água -Sob alta irradiação, salinidade e temperatura o crescimento pode ser melhorado
D'ANDRIA <i>et al.</i> (1993)		-Aumento das raízes
DIJKSTRA <i>et al.</i> (2010)	400 e 780 mgL <sup>-1</sup> na atmosfera de 27- 29° C	-Aumento de 6,8% na biomassa a baixa umidade -Aumento de 14% na umidade do solo em pastagem em região semi-árida -Economia de água em condições de campo com alto CO <sub>2</sub> -A absorção de N é maior para maior umidade do solo
DURAND (1994)	0,0008 e 0,01 atm, na	-Redução de 0,4 a 1 unidade no pH do solo -Ca <sup>+2</sup> e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na solução de drenagem em cultivo

---

---

	atmosfera do solo	em calcário 99%
GOMES et al. (2005)	153 kg $ha^{-1}$	-Aumento de 20,5% na produção de alface -Aumento de nutrientes, -Não houve alteração na condutividade do solo
IBRAIHIM (1992, apud GOMES, 2001)	50, 150 e 200 1500 mgL $^{-1}$	-Aumento na eficiência do uso de água
MAUNEY; HENDRIX (1998)		-Aumento da produtividade por absorção de CO $_2$ pelas raízes
NOVERO et al. (1991)	-	-Aumento de P,K,Ca, Mg, Zn, Fe, Mn, Cu e B -Redução do pH do solo por 5 horas após a irrigação -Maior crescimento das raízes
PINTO et al. (2001)		-Aumento de 21,4% na produtividade do melão
ROBLES et al. (2003)	210, 420, 630 e 840 mgL $^{-1}$ 20 minutos por dia	-Aumento da disponibilidade de nutrientes -Nenhum aumento de produtividade -Redução temporária do pH do solo de 5,68 para 4,83
STOFFELLA (1995)	1,36 mgL $^{-1}$	-Sem aumento de nutrientes e produtividade -Redução do pH do solo de 6,9 para 5.65 -Intervalos de 4 a 7 dias
STORLIE; HECKMAN (1996)	390, 800 e 1200 mgL $^{-1}$	-Sem aumento de produtividade -Aumento de microrganismos benéficos -Aumento da influencia de água carbonatada pode ser melhor em zonas áridas e semiáridas
TAMAGI et al. (2007)	327 e 982 mgL $^{-1}$	-Aumento de 26,5 e 14,5% na produtividade de alface, respectivamente -10 min.dia $^{-1}$ de irrigação, -Há viabilidade econômica

---

A irrigação com água carbonatada diminuiu o pH do solo em 1,5 unidades de pH até 1h após o término da irrigação. A redução temporária do pH do solo induz a maior mobilidade para a maioria dos elementos. Com o enriquecimento com dióxido de carbono, particularmente, via água de irrigação, aumenta-se a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera do solo e também aumenta-se a concentração de íons bicarbonato na solução do solo. O conseqüente abaixamento do pH do solo a uma faixa ótima pode aumentar a disponibilidade de certos nutrientes no solo (BASILE et al. (1993). Cramer e Richards (1999) observaram que as plantas podem assimilar CO<sub>2</sub> fotossinteticamente com baixa utilização de água. O crescimento de plantas com alto carbono inorgânico dissolvido, alta taxa de transpiração e baixa intensidade de luz exibiu uso mais eficiente de água e taxa fotossintética inalterada. Sob condições de alta irradiação, salinidade e altas temperaturas as condições de crescimento podem ser significativamente melhoradas por elevados teores de carbono inorgânico dissolvido.

Em solos ácidos, a redução do pH do solo pode causar toxicidade por alumínio ou limitar a disponibilidade de nutrientes essenciais para as plantas. A redução do pH do solo, também, pode aumentar a atividade de certos microrganismos benéficos (BAKER, 1988 apud STORLIE, 1996).

Storlie e Heckman (1996), em uma revisão de artigos publicada sobre a utilização de CO<sub>2</sub> na agricultura, sugeriram que a resposta a água carbonatada é mais provável onde o pH do solo e o pH da água estão acima do valor ótimo (5,5 a 7). A influência do CO<sub>2</sub> no pH da água e do solo sugere que a localização geográfica pode influenciar a resposta das plantas à irrigação com água carbonatada. Portanto, a influência da irrigação localizada com água carbonatada, na fotossíntese, pode ser maior em regiões que requerem irrigações frequentes e de longa duração. Essas condições prevalecem em zonas áridas e semiáridas.

O CO<sub>2</sub> pode, ainda, diminuir a disponibilidade de sódio na solução do solo, pois o ácido carbônico reage com o carbonato de sódio, formando bicarbonato de sódio, Equação (3.4), que é menos solúvel do que o carbonato. A 30°C a solubilidade de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é 371 gL<sup>-1</sup>, enquanto a do NaHCO<sub>3</sub> é 107 gL<sup>-1</sup> (STORLIE; HECKMAN; 1996).



Além dos cultivos comerciais, ocorre também o aumento do crescimento de determinadas espécies de gramíneas do semiárido em resposta à concentração de  $\text{CO}_2$  elevada. Em pesquisas sobre o efeito do  $\text{CO}_2$  atmosférico, tem-se sugerido que esse aumento é resultado mais devido à melhoria das condições de umidade do solo, pelo alto teor de  $\text{CO}_2$  no mesmo, do que do aumento da fotossíntese. Portanto, em ecossistemas áridos, o aumento de  $\text{CO}_2$  no solo pode melhorar significativamente as condições de umidade do solo, aumentando, assim, a mineralização do N e a adsorção de nitrogênio pela planta (DIJKSTRA et al., 2010; MÜLLER et al., 2010).

### **3.6 Precipitação de carbonato e adição de $\text{CO}_2$**

A precipitação do cálcio na água pode ser prevista mediante o índice de saturação de Langelier, segundo o qual, o carbonato de cálcio precipita quando alcança o seu limite de saturação em presença de bicarbonato (AYERS; WESTCOT, 1994; PIZARRO, 1990; USDA, 1965). Precipitados de carbonato de cálcio podem ser depositados em águas neutras e alcalinas e podem ser facilmente dissolvidos por ácido (GAL et al., 2002a; GAL et al., 2002b; SPIEGLER, 1965). Todas as águas com índice de saturação positivo devem ser consideradas, no projeto desses sistemas, como águas problemáticas, que requerem medidas preventivas.

A adição de gás carbônico à água reduz o pH até um valor de saturação em aproximadamente 20 segundos. Esse pH de saturação somente atinge valores inferiores a 6 em águas com dureza muito baixa (STUMM; MORGAN, 1996; SAWYER et al., 1994). Robles (2003), em pesquisa de campo com adição de dióxido de carbono à água de irrigação para fins de adubação verificou que os emissores das linhas laterais de irrigação que recebiam a injeção desse gás, apresentaram problemas de entupimento reduzidos.

De acordo com Basile et al. (1993), a irrigação por gotejamento com adição de  $\text{CO}_2$  à água reduz o pH do solo momentaneamente e atinge no máximo 20 cm de profundidade, não chegando, assim, a percolar pelo solo até às águas subterrâneas, portanto não contribuiria para o aumento da dissolução de carbonatos, formando porosidades ao infiltrarem no solo.

O controle da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na prevenção de precipitação de carbonatos é interessante e o monitoramento do dióxido de carbono é importante no manejo do

comportamento da precipitação em águas duras (GAL et al., 2002a). Em sistemas de resfriamento, devido ao aquecimento, na maioria dos casos, o aumento do pH é causado pela perda de dióxido de carbono, que envolve precipitação de carbonato de cálcio. Numerosos trabalhos têm sido publicados sobre a precipitação de carbonato de cálcio, causada pela perda de CO<sub>2</sub>, mostrando que a precipitação pode ocorrer a valores de pH inferiores a 8 e que a precipitação depende da velocidade da perda de gás carbônico (CLARKSON et al., 1992; DITTRICH et al., 1997; GAL et al., 2002a e 2002b; LANGERAK et al., 2000; SINGURINDY et al., 2004).

### **3.7 Equilíbrio do carbonato dissolvido em sistema fechado**

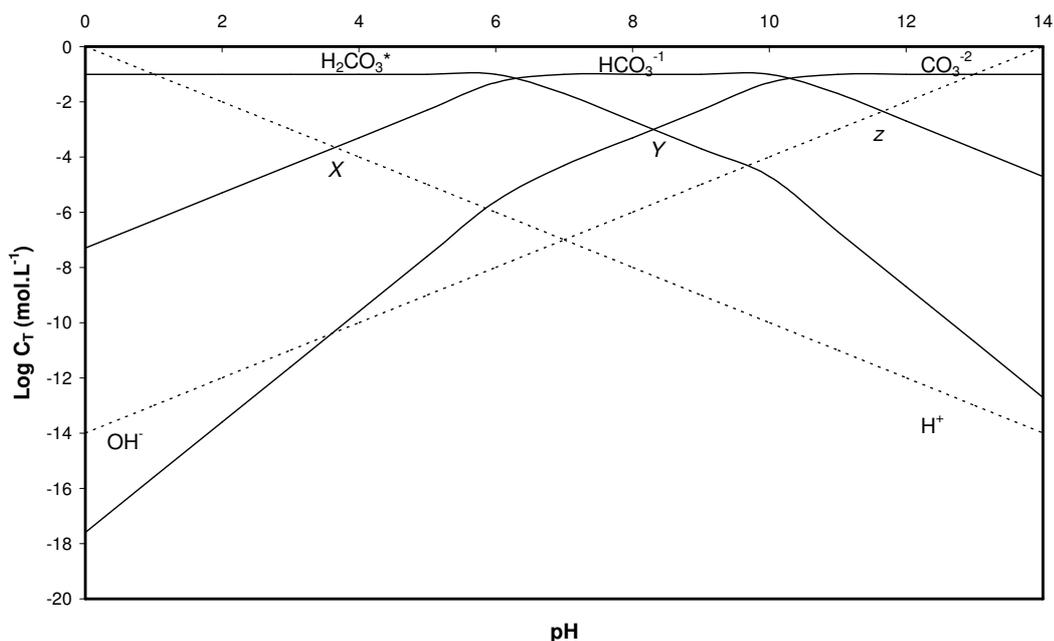
Quando se resolvem problemas de equilíbrio ácido/base, assume-se que os equilíbrios ocorrem muito rapidamente; então são negligenciadas as considerações cinéticas (SAWYER et al., 1994; STUMM; MORGAN,1996). Uma técnica utilizada usa diagramas de concentração logarítmica. Nesse procedimento gráfico, o pH é usado como a variável principal e é plotado na abscissa. O logaritmo da concentração de cada constituinte de importância é plotado na ordenada, para o sistema carbonato. Esses constituintes são: concentração de ácido carbônico [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*]<sup>1</sup>, concentração de bicarbonato [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] e concentração de carbonato [CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>]. O diagrama logaritmo da concentração *versus* pH para o sistema carbonato é apresentado na FIG. 3.1.

O balanço de massa é válido em vários valores de pH, ou seja, a soma das espécies carbonato (C<sub>T</sub> = [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*] + [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>]) é constante em qualquer pH no diagrama logaritmo para o sistema fechado. Entretanto a proporção entre as espécies é alterada com a variação do pH, ou a alteração da proporção entre elas altera o pH da água.

O diagrama logaritmo da concentração *versus* pH para o sistema ácido carbônico é o mais importante para regular o pH da maioria das águas naturais. Ele representa o balanço de massa, para o sistema carbonato, a qualquer pH.

---

<sup>1</sup> H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* = CO<sub>2(aq)</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; gás carbônico dissolvido mais gás carbônico hidratado.



**FIGURA 3.1** - Distribuição de espécies soluto do sistema carbonato aquoso,  $C_T = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  (1 atm, Força iônica,  $I = 0$ ).  
 Fonte: Adaptado de STUMM; MORGAN (1996)

A FIG. 3.1 representa a distribuição no equilíbrio das espécies numa solução de carbonato como função do pH. Os valores do pH de soluções puras do ácido, do anfótero e da base, isto é, de soluções puras de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , correspondem, respectivamente, aos pontos de equivalência *x*, *y* e *z* nas titulações alcalimétricas e acidimétricas de águas naturais (SAWYER et al., 1994; STUMM; MORGAN, 1996).

Águas naturais não são sistemas fechados. O modelo idealizado é útil para amostras de água em laboratório, por exemplo, durante titulação ácido/base, ou águas em sistemas subterrâneos, águas de sistemas de distribuição, muitas vezes, comportam-se, em primeira aproximação, como um sistema fechado. O equilíbrio  $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$  em águas subterrâneas frequentemente é modelado como um sistema fechado ou como um sistema aberto (STUMM; MORGAN, 1996). O sistema de irrigação localizada, durante a irrigação, mantém um volume constante de água e ar em sua tubulação, podendo ser considerado como um sistema fechado.

Obviamente, os diagramas  $\log C_T \times \text{pH}$  para água doce e para água do mar são de forma geral, similares, mas diferem em certos detalhes. Devido ao efeito da força iônica (sais dissolvidos), as constantes de acidez operacionais são maiores em água do mar do que em água doce; isto é valores negativos do logaritmo da constante de acidez ( $\text{pK}'$ ), assim como valores de  $\text{pH}$  nos pontos de equivalência, especialmente o ponto de equivalência  $y$ , são menores para água do mar do que para água doce (STUMM; MORGAN, 1996). Águas salobras ou salinas têm concentração de íons muito menor do que da água do mar e terão os valores de suas constantes operacionais um pouco maiores do que a para a água fresca, devido ao efeito da força iônica.

### **3.8 Precipitação/dissolução de $\text{CaCO}_3$**

A solubilidade dos sais na água do mar e águas salobras difere entre limites amplos. A presença de outros sais exerce forte influência na solubilidade. Por exemplo, sulfato de cálcio e carbonato de cálcio são mais solúveis em soluções concentradas de cloreto de sódio do que em água pura, enquanto cloreto de magnésio é menos solúvel do que na água pura (SPIEGLER, 1965). Quando for determinado o limite de solubilidade, é necessário considerar a presença de todos os sais dissolvidos.

Por muitos anos, a formação de precipitados tem sido explicada meramente pela curva de solubilidade invertida (a solubilidade diminui com o aumento da temperatura) de alguns minerais. Atualmente, reconhece-se que a supersaturação não é o único pré-requisito para a deposição de precipitados. A menos que a solução seja altamente supersaturada, núcleos de cristalização podem também estar presentes.

A estabilidade de águas com respeito à precipitação de sulfato de cálcio é quase independente da acidez da água, ao contrario da precipitação de hidróxido de magnésio e de carbonato de cálcio. Os carbonatos são depositados de águas neutras ou alcalinas e podem ser facilmente dissolvidos por ácido, enquanto que o sulfato, não.

A solubilidade de carbonato de cálcio em água pura é muito pequena. A solubilidade menor do que  $0,01\text{gL}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$  pode ser facilmente aumentada, por adição de ácidos. Ácidos fracos, como ácido carbônico, são efetivos. O ácido carbônico é formado quando dióxido de carbono dissolve na água. Em águas submetidas a pressões de dióxido a  $25^\circ\text{C}$  de carbono de 1, 10 e

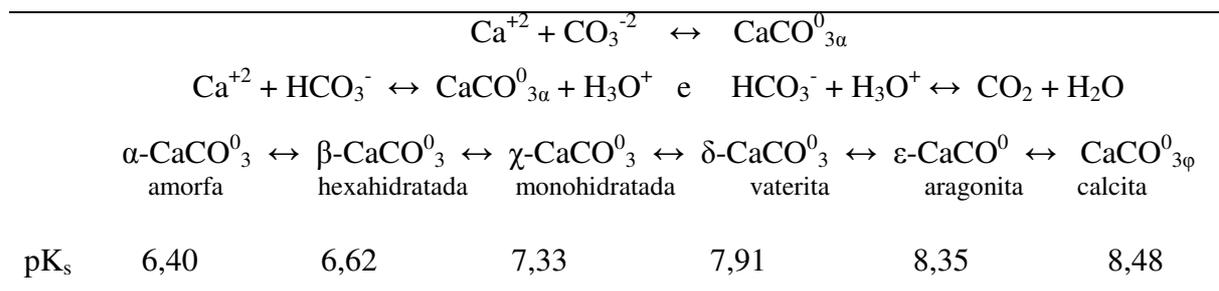
50 atm, a solubilidade aumenta de 0,84; 1,73 e 2,88 gL<sup>-1</sup>, respectivamente. A solubilidade diminui com o aumento da temperatura (SPIEGLER, 1965; STUMM; MORGAN, 1996).

A perda de dióxido de carbono durante a evaporação é, também, de crucial importância para a deposição de precipitado de carbonato de cálcio. Algumas águas naturais em alguns locais são saturadas com carbonato de cálcio. Quando essas águas são aquecidas, alguma precipitação de carbonato de cálcio poderá ocorrer, mesmo se nenhum dióxido de carbono for perdido da solução e nenhuma evaporação ocorrer. Na prática, entretanto, o aquecimento de águas usualmente leva a perda de dióxido de carbono. Esse fator, assim como a concentração progressiva por meio da evaporação da água, são as principais causas de formação de precipitados de carbonato de cálcio. Na maioria dos casos, é o pH, elevado pela perda de dióxido de carbono, que leva à precipitação de CaCO<sub>3</sub> (SPIEGLER, 1965; STUMM; MORGAN, 1996).

Carbonato de cálcio existe em várias formas sólidas que podem ser divididas em duas classes: as formas anidras (calcita, aragonita e vaterita) e as formas hidratadas (carbonato de cálcio hidratado e carbonato de cálcio amorfo). As formas anidras são diferenciadas por sua estrutura cristalina. Calcita é termodinamicamente a mais estável: rochas calcárias em ambientes naturais são essencialmente compostas por calcita (CLARKSON et. al., 1992; GAL et al., 2002a).

Dittrich et al. (1997) observaram que a elevação da concentração de CO<sub>2</sub> resultante da redução de matéria orgânica no sedimento, em um lago contendo água dura, aumentou a dissolução de calcita, enquanto a concentração de CO<sub>2</sub> reduziu e o pH foi aumentado.

Gal et al. (2002a) propuseram um novo modelo para a evolução entre as formas hidratadas de CaCO<sub>3</sub>: CaCO<sub>3</sub>-amorfo, CaCO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O do sistema calco carbônico. Supôs-se que o par iônico CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup> evolui por desidratação para formar várias formas precursoras de carbonato de cálcio sólido. O modelo proposto leva em consideração que CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup>-complexo tende a ser a representação global de formas solúveis com diferentes hidratações, com solubilidade limitada. Considerando as várias formas posicionadas da esquerda para a direita, na FIG. 3.2, seus produtos de solubilidade e, conseqüentemente, os seus respectivos valores de solubilidade diminuem: S<sub>α</sub> > S<sub>β</sub> > S<sub>x</sub> > S<sub>δ</sub> > S<sub>ε</sub> > S<sub>φ</sub>.



**FIGURA 3.2** - Modelo de evolução para o sistema calco carbônico incluindo formas hidratadas de CaCO<sub>3</sub> sólido e o complexo de carga zero CaCO<sub>3</sub><sup>0</sup>.

Fonte: GAL et al., 2002a.

A FIG. 3.2 permite entender como o sistema é capaz de evoluir em direção à forma menos solúvel. Imagina-se a precipitação do tipo  $\alpha$  com solubilidade  $S_\alpha$ . O sólido dessa forma está em equilíbrio com seu precursor na solução na concentração  $S_\alpha$ . Mas a concentração atinge valores que levam ao aparecimento dos precursores da forma de solubilidade  $S_\beta$ , menos solúvel. Esse precipita na solução em detrimento aos precursores da forma anterior de solubilidade  $S_\alpha$ , que retornam à solução pela redissolução do sólido  $S_\alpha$ . Então, por sucessivas reações de precipitação e redissolução, e nova precipitação, o sistema evolui gradualmente em direção à formação de cristais de calcita. A transformação de uma forma na seguinte requer a passagem pela solução. Por isso, é possível manter formas intermediárias após filtração e secagem (GAL *et al.*, 2002a).

### 3.9 Alcalinidade

A alcalinidade de uma amostra de água é a sua capacidade de reagir ou neutralizar íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) até um valor de pH igual a 4,5. A alcalinidade é causada, principalmente, pelos bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos presentes na solução e, em menor grau, pelos boratos, fosfatos e silicatos que podem estar presentes na amostra. Entretanto, na maioria das águas naturais, a alcalinidade está associada ao sistema carbonato, isto é, aos carbonatos, aos bicarbonatos e ao ácido carbônico. Por essa razão, a alcalinidade considera apenas essas substâncias, sem que isso queira dizer que, para todos os casos, a alcalinidade se deva somente ao sistema carbonato. Devido ao bicarbonato ter características anfóteras, uma das principais consequências do sistema carbonato na água, consiste em que esse dá à mesma uma

ligeira “capacidade tampão”. Assim, a quantidade ou concentração do sistema carbonato determina a sua capacidade amortecedora; a proporção entre os componentes do dito sistema,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , determina o seu valor de pH, ver figura 3.1 (STUMM; MORGAN,1996).

Já que a alcalinidade é uma função direta do sistema carbonato na amostra, os valores de alcalinidade obtidos “in situ” podem diferir dos obtidos no laboratório de amostras que foram transportadas, devido ao fato de que elas podem absorver ou desprender  $\text{CO}_2$ , antes da medição no laboratório. Esta variação é especialmente importante em amostras de águas subterrâneas provenientes de aquíferos confinados ou em amostras provenientes de águas profundas, devido aos equilíbrios de dissolução dos gases contidos serem determinados pela pressão nessa água.

Para distinguir entre concentração do íon  $\text{H}^+$  (ou atividade) como fator intensidade e disponibilidade de  $\text{H}^+$ , o reservatório de íon  $\text{H}^+$  é dado por acidez, e a deficiência de íons  $\text{H}^+$ , por alcalinidade. Alcalinidade e acidez são conceitos muito importantes, entretanto os caminhos para definir esses fatores capacidade são diferentes. Todas as definições relacionam essencialmente a condição protônica com um nível de referência dado. Para o sistema carbonato, alcalinidade [Alc] refere-se conceitualmente à condição protônica, com referência ao  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , representado nas Equações (3.5) e (3.6) (STUMM; MORGAN,1996):

:

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3.5)$$

$$- \text{HTOT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\text{Alc}] \quad (3.6)$$

Onde:

[Alc.] = alcalinidade total

[HTOT] = acidez total

A titulação acidimétrica de um carbonato conduz ao ponto de equivalência aproximado da água (isto é, a condição de zero próton) e representa um procedimento operacional para determinar a alcalinidade, que é a soma equivalente das bases que são tituladas com ácido forte. Uma definição operacional pode então ser dada, como a seguir: para soluções que não contêm outro sistema de protólise diferente de carbonato, alcalinidade é a medida da

quantidade de ácido forte requerida para atingir o pH igual ao de uma solução  $C_T$  molar de  $H_2CO_3^*$  (correspondendo ao ponto  $x$  do diagrama logarítmico do carbonato). A alcalinidade da água se expressa como a concentração equivalente de íons hidróxido, em  $mgL^{-1}$  ou como a quantidade equivalente de  $CaCO_3$ , em  $mgL^{-1}$ .

Considerando o balanço de cargas para águas naturais típicas contendo  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $Cl^-$  e  $NO_3^-$  ( $[H^+]$  e  $[OH^-]$  são negligenciados),  $[Alc]$  e  $[HTOT]$ , também, podem ser expressos por balanço de carga, isto é, a soma dos cátions conservativos (derivados de bases fortes) menos a soma dos ânions conservativos (derivados de ácidos fortes), Equações (3.7), (3.8) e (3.9):

$$HCO_3^- + 2 CO_3^{-2} = (Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^+ + Na^+) - (SO_4^{-2} + Cl^- + NO_3^-) \quad (3.7)$$

$$[Alc.] = (2 Ca^{+2} + 2 Mg^{+2} + K^+ + Na^+) - (2 SO_4^{-2} + Cl^- + NO_3^-) \quad (3.8)$$

$$[HTOT] = - [Alc.] \quad (3.9)$$

Se a água natural contém mais prótons do que o necessário para a condição protônica zero (ou ponto de equivalência do  $H_2CO_3$ ), então essa água contém  $[HTOT]$  ou acidez mineral. A alcalinidade, entendida como a concentração de metais alcalino terrosos, tem importância na determinação da qualidade da água para irrigação.

### **3.10 Água em equilíbrio com $CaCO_3$ e $CO_2$**

A alcalinidade da água é representada pela presença de íons hidróxido, carbonato e bicarbonato. O conhecimento da concentração dessas espécies fornece informações sobre as características corrosivas ou incrustantes da água analisada. Todos os íons causadores de alcalinidade têm característica básica, sendo assim reagem quimicamente com soluções ácidas, ocorrendo a reação de neutralização (SAWYER *et al.*, 1994).

A combinação de quantidades equimoleculares de carbonato de cálcio e dióxido de carbono atmosférico produz bicarbonato de cálcio aquoso, sem que ocorra produção de alcalinidade. As águas naturais em que ocorre esse processo podem ser consideradas vistas como o local de uma titulação gigantesca de um ácido, o qual se origina do  $CO_2$  do ar com uma base, que se origina do íon carbonato das rochas (SAWYER *et al.*, 1994; STUMM; MORGAN, 1996).

Essa reação global não é constituída de uma única reação, contudo ela é o processo dominante, sendo conveniente, para estimar a extensão em que  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CO}_2$  se dissolvem em água quando ambos estão presentes. A quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvida na água contendo carbonatos é 35 vezes maior que aquela sem a presença de carbonato de cálcio. Além disso, a concentração de cálcio em águas contendo  $\text{CO}_2$  é quatro vezes maior que aquela sem o envolvimento de dióxido de carbono, ou seja, a água que contém dióxido de carbono dissolve mais facilmente o carbonato de cálcio. De fato as águas subterrâneas podem se tornar supersaturadas com dióxido de carbono, como resultado do processo de decomposição biológica. Neste caso, a solubilidade de carbonato de cálcio aumenta ainda mais, pelo menos até a água atingir a superfície, quando ocorre a desgaseificação do  $\text{CO}_2$  e a precipitação de carbonatos (BAIRD, 2002; SPIEGLER, 1965; STUMM; MORGAN,1996).

Em águas que percorrem regiões calcárias, o gás carbônico combina-se com os carbonatos, transformando-os em bicarbonatos que, ao contrário dos primeiros, são solúveis (SAWYER et al., 1994; STUMM; MORGAN,1996). Isso ocorre segundo a Equação (3.10):



Dessa maneira, a presença de bicarbonato em solução ou de carbonatos precipitados em uma água depende da presença de maiores ou menores quantidades de gás carbônico no meio. O gás carbônico, contudo, nunca é totalmente consumido na reação com os carbonatos. Mesmo havendo excesso desses sais, há permanência de certa quantidade do gás, denominado *gás carbônico de equilíbrio*, o qual é responsável pela estabilidade do teor de bicarbonatos existentes. Se esse gás carbônico for, por qualquer processo, retirado da água, parte do bicarbonato presente converte-se em carbonato, libertando quantidade equivalente do gás. Quando, porém, todo o carbonato presente é transformado em bicarbonato, pode haver, além da parcela em equilíbrio, um excesso de gás carbônico livre, que é denominado de *gás carbônico agressivo*, o qual pode reagir com novas quantidades de carbonato que sejam adicionadas ao meio (RODIER, 1981).

Para uma dada concentração em bicarbonato de cálcio e magnésio há certa quantidade de anidrido carbônico ( $\text{CO}_2$ ) livre, cuja presença é necessária para evitar uma decomposição dos bicarbonatos, e conseqüentemente, uma precipitação dos carbonatos correspondentes. Considerando uma água que contenha  $\text{CO}_2$  e colocando-a em contato com o carbonato de

cálcio sólido em excesso, esse  $\text{CaCO}_3$  é atacado pelo  $\text{CO}_2$ . Ao final de certo tempo, um equilíbrio físico-químico se produz entre o  $\text{CaCO}_3$  sólido restante e o  $\text{CO}_2$  dissolvido (RODIER, 1981).

Assim, há um equilíbrio de saturação de  $\text{CaCO}_3$  e um pH de saturação do  $\text{CaCO}_3$  já que o pH depende da relação  $\text{CO}_2$  livre/ $\text{CO}_2$  de bicarbonatos. Se a totalidade de  $\text{CO}_2$  carbônico contido na água é superior à quantidade de  $\text{CO}_2$  em equilíbrio, o seu excesso constitui o  $\text{CO}_2$  agressivo. Esse último dissolve os carbonatos e impede a formação do depósito carbonatado sobre as paredes em contato com tais águas (RODIER, 1981; STUMM; MORGAN,1996).

Em águas carbonatadas (com adição de  $\text{CO}_2$ ), o pH será determinado pela relação entre  $\text{CO}_2$  e carbonatos, ou melhor, pela relação entre os íons  $\text{H}^+$  resultantes da dissociação do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e os íons  $\text{OH}^-$  provenientes da hidrólise dos carbonatos. Nessas condições, produz-se o *efeito tampão* da mistura carbonato-ácido carbônico, a qual dificulta a existência de flutuações de pH, além de limites estreitos. Somente águas, relativamente pobres em carbonatos, nas quais o enriquecimento em gás carbônico pode levar a uma concentração elevada de  $\text{CO}_2$  agressivo, chegam a possuir pH inferior a 6 (BRANCO, 1978).

O efeito tampão pode ser representado pelas Equações (3.11) a (3.14):



Das equações acima, fica claro que o dióxido de carbono e as três formas de alcalinidade são todas parte de um sistema que existe em equilíbrio, pois todas as equações envolvem  $\text{HCO}_3^-$ . Uma mudança na concentração de um dos membros do sistema causará uma alteração no equilíbrio, alterando a concentração dos outros íons e resultando numa variação do pH e conseqüentemente, uma mudança no pH mudará essas relações. Ver FIG 3.1 (STUMM; MORGAN,1996).

### 3.11 Diagrama Alcalinidade X Concentração total

Variáveis gráficas com propriedades conservativas (concentração total de espécies carbonato- $C_T$ , alcalinidade-[Alc] ou acidez-[HTOT]) como coordenadas podem ser usadas para mostrar contornos de pH,  $[H_2CO_3^*]$ ,  $[HCO_3^{-1}]$  e assim por diante. Em cada diagrama, a adição ou remoção de base, ácido,  $CO_2$ ,  $HCO_3^{-}$  ou  $CO_3^{-2}$  é um vetor propriedade, altera a alcalinidade e  $C_T$ . Esses gráficos podem ser usados para facilitar cálculos de equilíbrio (STUMM; MORGAN, 1996).

Na FIG 3.3, alcalinidade é plotada como uma função de  $C_T$  para vários valores de pH . A construção do diagrama pode ser derivada da definição de alcalinidade, Equação 3.15 e das Equações (3.16) e (3.17):

$$[Alc] = C_T(\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+] \quad (3.15)$$

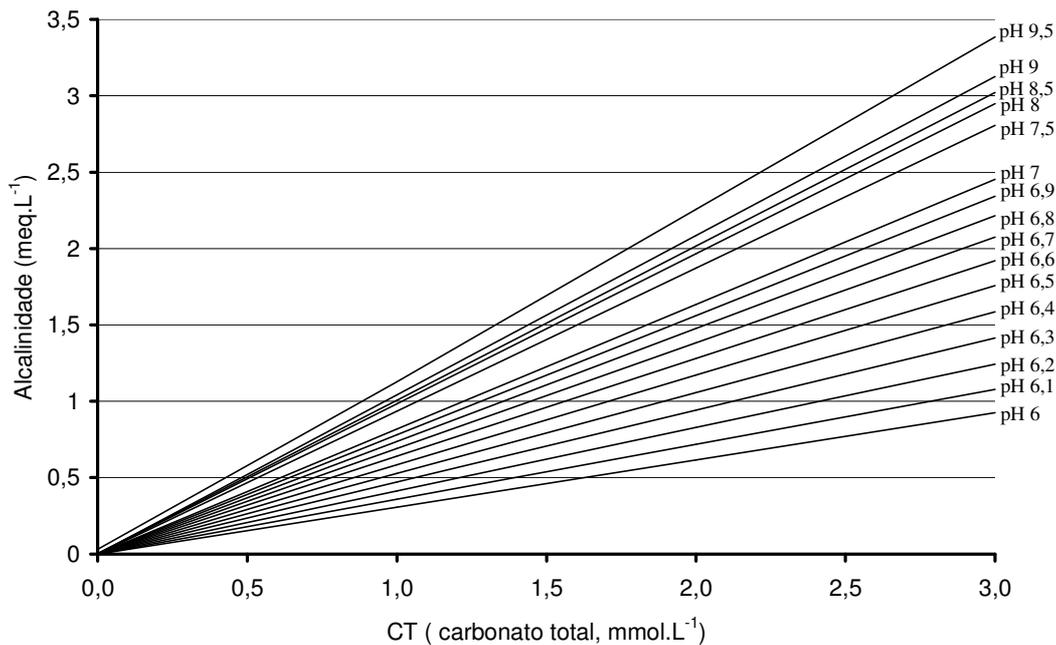
$$\alpha_1 = \frac{C_T}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \quad (4.16)$$

$$\alpha_2 = \frac{C_T}{1 + \frac{[H^+]^2}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}} \quad (4.17)$$

Onde:

$K_1 = 1^a$  constante de acidez do  $H_2CO_3$

$K_2 = 2^a$  constante de acidez  $H_2CO_3$



**FIGURA 3.3** - Contorno de pH em um diagrama Alcalinidade X  $C_T$   
 Fonte: STUMM; MORGAN (1996)

Da equação (3.15) observa-se que para qualquer  $[H^+]$ , Alc. é uma função linear de  $C_T$ ; isto é, o sistema é completamente definido pela especificação de  $C_T$  e [Alc.]. A maioria das utilizações desse diagrama origina do fato de que variações na solução movem o ponto que representa a composição da solução em direções definidas no diagrama, por exemplo: adicionando ácido forte a [Alc.] diminui sem variar  $C_T$ . Linhas verticais na FIG. 3.3, portanto, dão curvas de titulação alcalimétrica ou acidimétrica para cada valor de  $C_T$  (STUMM; MORGAN,1996).

Por outro lado, adição e remoção de  $CO_2$  aumentam ou diminuem  $C_T$  sem variar [Alc.] e um ponto, em determinado pH, se move para a direita pela adição de  $CO_2$ , mantendo a alcalinidade e diminuindo o pH. A variação na composição da solução (pH) pela variação de  $CO_2$  causada, por exemplo, pela respiração, fotossíntese ou injeção de  $CO_2$ , pode ser explicado pelas linhas horizontais que definem a curva de titulação com  $CO_2$  para qualquer alcalinidade. O diagrama é menos sensível em regiões de pH de baixa intensidade tampão (pH 8 e pH 4,5) (STUMM; MORGAN,1996).

Em soluções que contêm bases e ácidos diferentes de  $H^+$ ,  $OH^-$  e espécies carbonato, o contorno no diagrama será deslocado verticalmente. Por exemplo, se  $[Alc]$  contém outras bases, a interseção da linha pH com a linha  $C_T = 0$  será deslocada verticalmente proporcional à concentração das bases não carbonatadas (STUMM; MORGAN, 1996).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A presente pesquisa foi conduzida no Laboratório de Hidráulica, e na área de campo adjacente, do Instituto de Ciências Agrárias, no *Campus* Regional da Universidade Federal de Minas Gerais (ICA-UFMG), localizado no município de Montes Claros, na região do Norte de Minas Gerais, cujas coordenadas geográficas de referência são: latitude 16°40'54'' S, longitude 43°50'27'' W e altitude 630m.

A pesquisa foi composta de três etapas, sendo a primeira a caracterização da água de irrigação; a segunda, o “Experimento de laboratório”, no qual foi realizado o levantamento da curva de solubilidade do CO<sub>2</sub> na água de irrigação, utilizada para definir a melhor vazão de CO<sub>2</sub> para atingir os valores de pH desejados (5,5, 6,0 e 6,5) na água de trabalho. Na terceira etapa, realizada em condições de campo no período de 26 de maio a 30 de outubro de 2009, foram avaliadas a relação do pH com a concentração de gás carbônico na água em condições de campo e a variação da uniformidade de aplicação de água (CUC) do sistema de irrigação.

Na etapa de laboratório, foram realizados os ensaios para a determinação do pH de estabilização ou de saturação de CO<sub>2</sub> nas condições ambientais de pressão e temperatura, o levantamento das curvas de solubilização do gás carbônico em função do tempo de injeção (pH *versus* tempo de aplicação de CO<sub>2</sub>) para três vazões de gás carbônico e determinação da concentração de CO<sub>2</sub> e da alcalinidade no pH de saturação, para cada vazão de CO<sub>2</sub>. Nessa etapa, também, foi realizado o teste de solubilidade do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) na água de trabalho com injeção de CO<sub>2</sub>.

Em campo, um sistema de irrigação por gotejamento com sistema de injeção de CO<sub>2</sub> foi montado para verificar a variação da uniformidade de distribuição de água dos gotejadores, onde foram testadas três vazões e três frequências de injeção de CO<sub>2</sub> na água de irrigação, em triplicata. Nesse sistema de irrigação, a uniformidade de aplicação de água foi avaliada pelo coeficiente de uniformidade de Christiansen (CUC) e foram monitorados: a variação de pressão, o pH, a concentração de CO<sub>2</sub> e a alcalinidade da água.

No desenvolvimento da pesquisa, foi utilizada água do poço tubular que atende ao consumo humano da Unidade e a área de fruticultura, horticultura e hidroponia do ICA - UFMG, doravante chamada de “água de trabalho”. A análise da água de trabalho foi realizada pelo

Laboratório de Análises Físicas, Físico-químicas e Químicas de águas e Efluentes do DESA/UFMG. Os parâmetros determinados foram: alcalinidade total, dureza, pH, STD,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Fe, Mn, Cu, Cr,  $\text{CO}_2$ . As amostras foram coletadas na saída do poço, depois de passar por um filtro de disco.

O monitoramento da alcalinidade e pH da água foram realizados no Laboratório de Química do ICA - UFMG. Durante o experimento de campo, esses parâmetros foram determinados semanalmente, em amostras de água coletadas na entrada do sistema de irrigação após os filtros de areia e de disco. O pH foi determinado sempre que ocorria injeção de  $\text{CO}_2$ , antes e durante a injeção, em cada uma das três linhas principais de irrigação após o injetor de gás carbônico.

#### **4.1 Caracterização da água de trabalho**

Para a caracterização da água de trabalho, foram utilizados os resultados das análises físico-químicas e químicas e dados extraídos da literatura (BUCKS; NAKAYAMA, 1986; FAO, 1976; PIZARRO, 1990), que relacionam o risco de entupimento dos emissores a qualidade da água. Foram calculados o índice de saturação de Langelier (ISL), as constantes de equilíbrio operacionais para o sistema carbonato e a relação de adsorção de sódio ajustada ( $\text{RAS}_{aj}$ ).

##### **4.1.1 Metodologias das análises químicas**

###### **4.1.1.1 Análises de rotina**

Todas as análises foram realizadas de acordo com o Standard Methods for the examination of water and waste water 21st (2005). Os métodos utilizados estão resumidos na TAB. 4.1.

Na determinação do  $\text{CO}_2$  na água após adição de gás carbônico, foi utilizada a metodologia titulométrica com  $\text{NaOH}$   $0,20 \text{ molL}^{-1}$  padronizado, utilizando fenolftaleína, sem presença de dióxido de carbono.

**TABELA 4.1-** Metodologias de análises físico-químicas utilizadas.

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico
Condutividade elétrica	Condutimétrico
Sólidos dissolvidos	Gravimétrico
Cloreto	Colorimétrico
Acidez carbônica	Titulométrico
Alcalinidade bicarbonatos em CaCO <sub>3</sub>	Titulométrico
Alcalinidade bicarbonatos em HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Titulação potenciométrica
Dureza total em CaCO <sub>3</sub>	Titulométrico
Nitrogênio nítrico	Colorimétrico
Sulfatos	Gravimétrico
Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K, Cu, Cr, Al	Espectrométrico

#### 4.1.2 Cálculos dos parâmetros físico-químicos

Utilizando os dados da análise físico-química e química da água, foram determinados a força iônica (I), os valores das constantes operacionais de equilíbrio para o sistema carbonato (K<sub>1</sub>' , K<sub>2</sub>' , K<sub>S</sub>' ), a relação de adsorção de sódio ajustada (RAS<sub>aj</sub>) e o índice de saturação de Langelier (ISL).

##### 4.1.2.1 Determinação da força iônica (I)

O cálculo da força iônica foi realizado utilizando a equação de Debye Hückel (STUMM e MORGAN, 1996), Equação (4.1).

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (4.1)$$

Onde:

C<sub>i</sub> = concentração molar do íon

Z<sub>i</sub> = carga do íon.

##### 4.1.2.2 Cálculo das Constantes operacionais

Foram determinadas a 1ª e 2ª constantes de equilíbrio corrigidas para a salinidade, para o ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), utilizando a Equação (4.2)

$$pK' = pK + \frac{0,5(Z_{HB}^2 - Z_B^2)\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.2)$$

Onde:

K' = constante de equilíbrio operacional

K = constante de equilíbrio a 25°, 1 atm

Z<sub>HB</sub> = carga da espécie ácida

Z<sub>B</sub> = carga da espécie básica

Os valores das constantes utilizadas a CNTP, retiradas de Stumm e Morgan (1996), foram: K<sub>1</sub> = 10<sup>-6,35</sup>, primeira constante de acidez do ácido carbônico; K<sub>2</sub> = 10<sup>-10,33</sup>, segunda constante de acidez do ácido carbônico e K<sub>S</sub> = 10<sup>-8,4</sup>, constante de solubilidade para CaCO<sub>3</sub>.

Os valores da força iônica (I) e das constantes operacionais (corrigidas para a temperatura e força iônica) foram utilizados na determinação do ISL, na construção do diagrama log C<sub>T</sub> x pH e do diagrama Alcalinidade x C<sub>T</sub>.

#### 4.1.2.3 Índice de Saturação de Langelier (ISL)

Para o valor do pH inicial foi determinado o índice de saturação de Langelier, considerando todos os íons presentes na água de trabalho e utilizando as Equações (4.3) e (4.4) (USDA, 1965):

$$ISL = pH_m - pH_c \quad (4.3)$$

$$pH_c = (pK_2' - pK_S') + pCa + pAlc \quad (4.4)$$

Onde:

ISL = Índice de saturação de Langelier

pH<sub>m</sub> = pH medido

pH<sub>c</sub> = pH calculado (pH de equilíbrio com CaCO<sub>3(s)</sub>)

K<sub>2</sub>' = 2ª constante de equilíbrio do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, corrigida para a temperatura e força iônica

K<sub>S</sub>' = constante de solubilidade do CaCO<sub>3</sub>, corrigida para a temperatura e força iônica

Ca = concentração de cálcio em molL<sup>-1</sup>

Alc = alcalinidade em molL<sup>-1</sup>

O índice de saturação de Langelier foi utilizado para avaliar a possibilidade de precipitação de carbonato de cálcio para a água de trabalho (ROLDIER, 1981; LANGELIER, 1965).

#### 4.1.2.4 Calculo da RASaj

A RAS<sub>aj</sub> foi calculada pela Equação (4.5) a seguir, segundo Ayers e Westcot (1991):

$$RAS_{aj} = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}} [1 + (8,4 - pH_c)] \quad (4.5)$$

#### 4.1.2.5 Determinação da concentração total das espécies carbonato (C<sub>T</sub>)

Nesta pesquisa, o sistema de irrigação, assim como a montagem para o experimento em laboratório foram considerados como um sistema carbonato fechado em equilíbrio com pCO<sub>2</sub>, sem presença de CaCO<sub>3</sub> sólido. A influência da salinidade foi considerada, utilizando a força iônica para a correção das constantes de equilíbrio.

A determinação da Alcalinidade foi realizada pelo método potenciométrico, utilizada para a determinação da concentração total das espécies carbonato, C<sub>T</sub> ([H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] + [HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>]), que para águas com pH entre 6,3 e 8,3 é predominantemente bicarbonato ([HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>]).

### 4.1.3 **Construção do diagrama log C<sub>T</sub> versus pH**

Utilizando as equações para os equilíbrios, do balanço de massa, balanço de carga e concentração das espécies carbonato, Equações (4.6) a (4.17), respectivamente e algumas aproximações, determinaram-se as concentrações das espécies carbonato, em função do pH.



$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (4.9)$$

$$\text{Balanço de massa: } C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^{-1}] + [CO_3^{-2}] \quad (4.10)$$

$$\text{Balanço de carga: } [H^+] = [HCO_3^{-1}] + [2CO_3^{-2}] + [OH^-] \quad (4.11)$$

$$[H_2CO_3^*] = C_T \alpha_0 \quad (4.12)$$

$$[H_2CO_3^{-1}] = C_T \alpha_1 \quad (4.13)$$

$$[CO_3^{-2}] = C_T \alpha_2 \quad (4.14)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}} \quad (4.15)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \quad (4.16)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]^2}{K_2} + \frac{[H^+]}{K_1 K_2}} \quad (4.17)$$

Onde:

$K_1 = 1^{\text{a}}$  constante de acidez

$K_2 = 2^{\text{a}}$  constante de acidez

#### 4.1.4 Construção do diagrama Alcalinidade total em função de $C_T$

Para saber em quanto se deveria aumentar  $C_T$  para atingir os valores de pH desejados (5,5; 6,0 e 6,5) foi construído o diagrama alcalinidade x  $C_T$  para valores de pH entre 5,0 e 7,5 (valor médio do pH da água de trabalho). Foi utilizada a equação para alcalinidade, Equação (4.18) e as Equações (4.15) e (4.16) citadas anteriormente.

$$[\text{Alc}] = C_T (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (4.18)$$

#### **4.1.5 Caracterização do precipitado**

O precipitado foi recolhido da parte externa da mangueira de irrigação na região imediatamente em torno do gotejador. Foi realizada uma leve raspagem dos precipitados secos, com uma espátula em vários gotejadores, aleatoriamente. Para a identificação do mineral e das fases cristalinas presentes realizou-se a análise por difração de raios X. Essa análise foi realizada no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG.

### **4.2 Experimento de laboratório**

#### **4.2.1 Teste de solubilidade de $\text{CaCO}_3$ puro na água de trabalho saturada com $\text{CO}_2$**

Com o objetivo de obter a curva de solubilidade do carbonato de cálcio com saturação de gás carbônico, foi utilizada a montagem do experimento de laboratório, na qual foi instalado um condutivímetro. No recipiente da montagem, foi adicionada uma massa conhecida, acima da massa de saturação, de carbonato de cálcio puro finamente pulverizado dissolvido em 22 L de água de trabalho. Mediu-se a condutividade e iniciou-se a injeção de  $\text{CO}_2$  a uma vazão de 6  $\text{Lmin}^{-1}$ . Injetou-se gás carbônico por 10 minutos, realizando-se as leituras de pH, condutividade e temperatura de 30 em 30 segundos. Amostras da solução foram retiradas em 5 tempos de injeção (0, 120, 240, 360, 480 e 600 segundos) para determinação da concentração de  $\text{Ca}^{+2}$ . A concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  foi determinada por absorção atômica no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química da UFMG. Os dados desse teste são apresentados na TAB. 4.2.

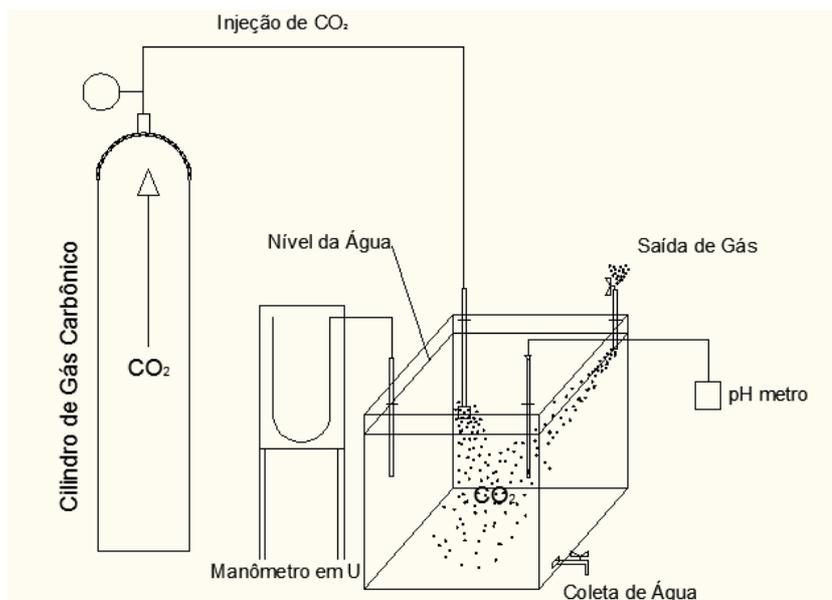
**TABELA 4.2** - Dados iniciais do teste de solubilidade de  $\text{CaCO}_3$  na água de trabalho com injeção de  $\text{CO}_2$

Variável	Valor
Massa de $\text{CaCO}_3$	10,13 g
Volume de água	22 L
Concentração de $\text{CaCO}_3$	0,0046 molL <sup>-1</sup>
Temperatura da água	25,7 °C
Pressão do cilindro de $\text{CO}_2$	70 kPa x 100
Vazão de $\text{CO}_2$	6 Lmin <sup>-1</sup>
pH inicial	7,3
Condutividade elétrica inicial	0,444 dSm <sup>-1</sup>

#### 4.2.2 Montagem do experimento de laboratório

Para a condução do experimento de laboratório foi montado um sistema no qual o  $\text{CO}_2$  foi injetado em um volume conhecido de água (22 litros), no qual, durante o experimento foram monitorados o pH, a pressão, a temperatura e a vazão de  $\text{CO}_2$ . O objetivo desse experimento foi verificar a variação do pH com a dissolução de  $\text{CO}_2$  na água de trabalho e determinar o pH de saturação e, a partir desses dados, determinar a vazão de  $\text{CO}_2$  a ser injetada no sistema de irrigação piloto, utilizando a mesma água e com pressão de serviço aproximadamente igual.

A montagem do experimento é mostrada na FIG. 4.1. Consta de um recipiente de polietileno de formato cúbico com capacidade para 30 litros, contendo quatro aberturas superiores: sendo uma para entrada do gás (introdução da mangueira contendo um injetor para gás, de aço inox sinterizado de ½ polegada com 10 cm de comprimento), uma para introdução do eletrodo de pH, uma para a circulação do gás e uma para conexão do manômetro em U (para monitoramento da pressão). Foi instalada uma torneira na parte inferior do recipiente para a coleta da amostra de água. O gás foi alimentado por um cilindro de  $\text{CO}_2$  de 4,5 kg com regulador de pressão e medidor de vazão para oxigênio de 0 – 15 Lmin<sup>-1</sup>, adaptado para  $\text{CO}_2$ , calibrado para uma pressão de 3,5 kgfcm<sup>-2</sup> ( $3,5 \cdot 10^5$  Pa) a fim de controlar a vazão de injeção de  $\text{CO}_2$ . Todas as conexões foram feitas com rolhas de borracha e devidamente vedadas.



**FIGURA 4.1** - Esquema da montagem do experimento de laboratório para a avaliação da variação do pH da água, com adição de  $\text{CO}_2$

O recipiente contendo a água com o  $\text{CO}_2$  dissolvido foi fechado (fechando-se a abertura de circulação de gás) após a saturação, isto é, após a estabilização do pH, o que, de acordo com Stumm e Morgan (1996) e Ferreira e Chui (2006), ocorre após aproximadamente 20 segundos.

O levantamento das curvas pH x tempo de aplicação de  $\text{CO}_2$  foi realizado, medindo-se o pH da água de 10 em 10 segundos, durante a injeção de gás carbônico, utilizando-se um pHmetro de bancada da marca Procyon e um eletrodo combinado de pH. Após a estabilização do pH, uma amostra da água foi coletada para a análise imediata do  $\text{CO}_2$  e da alcalinidade, realizadas por titulometria, na mesma bancada onde estava a montagem do experimento de laboratório.

Para a coleta das amostras foi utilizado um vidro de borossilicato de boca estreita de 200 mL, que foi completamente cheio e coberto com filme plástico. Imediatamente foi pipetado 50 mL, furando-se o filme com a pipeta, que foram transferidos para erlenmeyer de 250 mL contendo fenolftaleína e uma barra magnética (para determinação de  $\text{CO}_2$ ), também, coberto com filme plástico para reduzir a saída de  $\text{CO}_2$ , e imediatamente titulado. Para cada triplicata foi feita uma coleta de amostra. Os mesmos cuidados para reduzir a perda de  $\text{CO}_2$ , foram utilizados para a determinação da alcalinidade.

### **4.2.3 Variação do pH da água com adição de CO<sub>2</sub>**

Para determinar a vazão de gás a ser utilizada foram levantadas curvas da variação do pH em função do tempo de injeção de CO<sub>2</sub> para 3 vazões diferentes (6 L min<sup>-1</sup>, 10 L min<sup>-1</sup> e 14 L min<sup>-1</sup>) para as quais foram também determinados a concentração de CO<sub>2</sub> após a estabilização do pH. Estas vazões foram escolhidas em função do medidor de vazão utilizado (0 a 15 L min<sup>-1</sup>). O valor do pH foi registrado de 20 em 20 segundos durante a injeção do gás carbônico, a partir do tempo 0 até 4 minutos.

Depois de verificada a estabilidade do pH, foram coletadas amostras, em frasco de borossilicato, de cor âmbar, completamente cheio, sendo: 250 ml para determinação imediata da concentração do CO<sub>2</sub> (acidez carbônica), 250 ml para determinação da alcalinidade e 250 ml para determinação da dureza carbonato.

### **4.3. Experimento de campo**

O experimento foi realizado em uma área de aproximadamente 500 m<sup>2</sup>, adjacente ao Laboratório de Hidráulica do ICA.

#### **4.3.1 Montagem do experimento de campo**

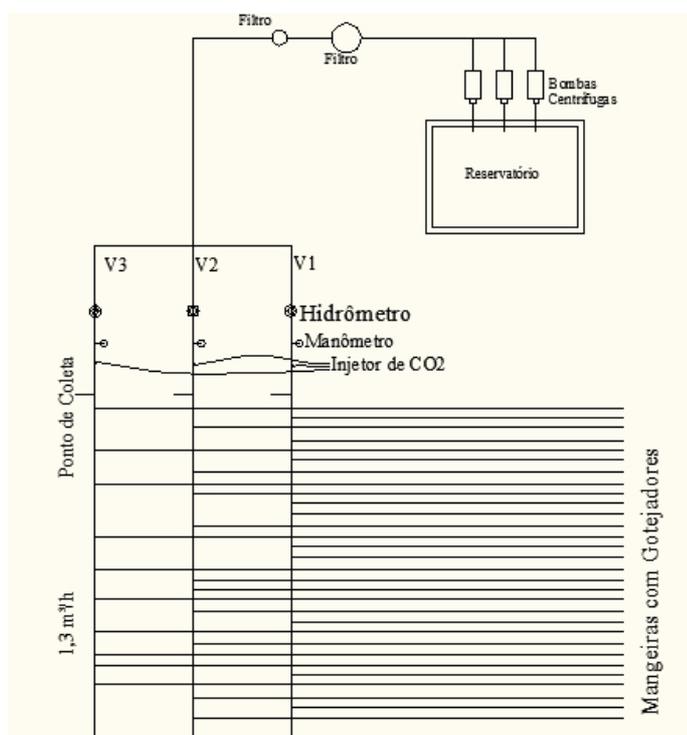
O delineamento experimento utilizado foi o inteiramente casualizado, em esquema fatorial sendo os tratamentos na combinação de 3 vazões de CO<sub>2</sub> (pH<sub>saturação</sub>= 5,6, pH=6,0 e pH=6,5) e 3 frequências de aplicação: de 2 em 2 dias (2D), 1 vez por semana (1S) e de 2 em 2 semanas (2S) e a testemunha, com 3 repetições, resultando em um sistema de gotejamento com 30 linhas de 50m de comprimento cada, com 10 gotejadores em cada linha.

Foram instaladas três linhas principais de irrigação (linha V1, linha V2 e linha V3), Figura 4.2, sendo que cada linha principal correspondia a um pH utilizado nos tratamentos: linha V1 com pH 5,6; linha V2, com pH 6,0 e linha V3, com pH 6,5. Para atingir os valores de pH desejado nas linhas, injetou-se uma vazão diferente de CO<sub>2</sub> (determinada no experimento de laboratório) em cada linha principal, durante a aplicação dos tratamentos, suficiente para manter o pH desejado.

De cada linha principal com 12 m de comprimento, composta por tubos de 50 mm, saíram 10 linhas de irrigação dispostas de forma inteiramente casualizada, constituídas de mangueiras de

polietileno de 16 mm de diâmetro e comprimento de 50 m, sendo que cada linha de irrigação continha 10 gotejadores AMANCO do tipo labirinto de fluxo turbulento, o mais utilizado na região, com vazão de  $4 \text{ L h}^{-1}$  a 100 kPa, com espaçamento regular de aproximadamente 3 m entre os mesmos. Cada linha principal continha as três frequências de aplicação de  $\text{CO}_2$  (2D, 1S e 2S) em triplicata e uma linha sem tratamento de injeção de  $\text{CO}_2$  (testemunha), totalizando 10 linhas de irrigação saindo de cada linha principal. O sistema de irrigação constou de 3 linhas principais e 30 linhas de irrigação laterais, sem derivação, como ilustram as FIG. 4.2 e 4.3.

Nesse sistema de irrigação por gotejamento, a água foi bombeada do poço tubular para um reservatório de  $5,7 \text{ m}^3$  por uma bomba hidráulica de 1,5 cv para o sistema de irrigação, mantendo-se uma pressão de 100 kPa (Figura 4.4).



**FIGURA 4.2** - Esquema do sistema piloto de irrigação localizada

Antes de chegar à área do experimento de campo, a água passou por um filtro de areia e, em seguida, por um filtro de disco de 200 mesh (Figura 4.5), com uma vazão correspondendo a vazão do sistema de irrigação, que é de aproximadamente  $1,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . A água foi bombeada

diariamente para o reservatório, imediatamente, antes de iniciar cada irrigação e o filtro de areia foi lavado por retrolavagem, também, antes de cada procedimento.



**FIGURA 4.3** - Vista parcial das linhas principais e das linhas de irrigação, contendo os gotejadores



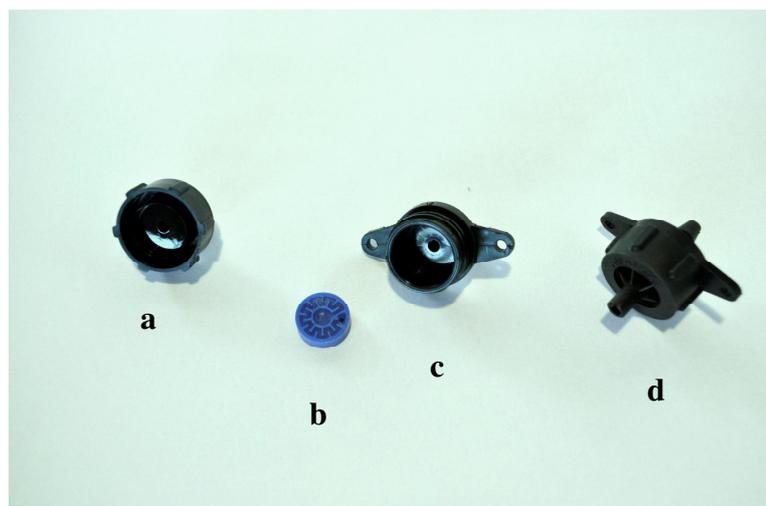
**FIGURA 4.4** - Vista do bombeamento da água e sistema de filtros do sistema de irrigação



**FIGURA 4.5** - Filtro de areia e filtro de disco do sistema de irrigação

A irrigação foi realizada todos os dias durante 4 horas, e a injeção de gás carbônico foi realizada na última hora da irrigação, sempre com 1 h de duração.

O gotejador é do tipo labirinto de fluxo turbulento com vazão de  $4 \text{ L h}^{-1}$  para uma pressão de serviço de 1 atm (100 kPa), o mais utilizado na região (Figura 4.6). A medida da vazão dos gotejadores foi realizada segundo a metodologia de Bralts e Kesner (1983), que sugerem que, para determinar a distribuição de água no campo, deve-se determinar a vazão dos gotejadores, por meio do método volumétrico. O volume de água coletado em cada gotejador durante um minuto foi medido utilizando uma proveta, medindo-se também a pressão no final de cada linha de irrigação, que ficou entre 0,7 e 1,0 atm. Foram realizadas quatro avaliações do sistema de irrigação durante o tempo de realização do experimento nas seguintes datas: 19/05, 06/06, 21/08 e 17/10/2009. Nesta pesquisa, as medidas foram realizadas manualmente e foram tomadas as vazões de todos os gotejadores, pois assim se tem uma melhor representação do sistema de irrigação.



**FIGURA 4.6** - Gotejador tipo labirinto de fluxo turbulento. a e c – partes externas do gotejador, b – sistema labirinto, d – gotejador montado

#### 4.3.2 Montagem do sistema de injeção de CO<sub>2</sub> no sistema de irrigação

Um sistema de injeção de CO<sub>2</sub> foi montado, utilizando injetor de sílica sinterizado acoplado, por meio de mangueiras de silicone, diretamente ao cilindro de CO<sub>2</sub>, com medidor de vazão para gás (fluxímetro) com três saídas (Figura 4.7), sendo uma saída de 0 a 6 L min<sup>-1</sup> e duas de 0 a 10 L min<sup>-1</sup> (uma saída para cada linha principal). Um injetor de CO<sub>2</sub> foi introduzido no tubo, de 50 mm de diâmetro, de PVC de cada linha principal, utilizando um sistema de adaptação (Figura 4.8).



**FIGURA 4.7** - Válvula reguladora da vazão de gás com três saídas com fluxímetro, do sistema de distribuição de CO<sub>2</sub> nas linhas de irrigação



**FIGURA 4.8** - Instalação do sistema de injeção de CO<sub>2</sub> nas linhas principais do sistema de irrigação

O sistema de injeção do CO<sub>2</sub>, foi montado para cada uma das três linhas principais de irrigação. A pressão de serviço do sistema de irrigação foi estabilizada a 1 atm (100 kPa), por meio do uso de uma válvula reguladora de pressão, instalada em seu início e monitorada a partir de um manômetro de Bourdon. A vazão da água foi monitorada por hidrômetros em cada linha principal (Figura 4.9). As linhas principais contaram ainda com pontos de coleta por meio dos quais foram retiradas amostras de água, para a determinação do pH, da temperatura, da alcalinidade e da concentração de CO<sub>2</sub>. O início do experimento ocorreu em 19 de maio de 2009 e finalizou em 17 de outubro de 2009.



(a)



(b)

**FIGURA 4.9** - Injetor poroso de sílica sinterizada, dentro do tubo de PVC. a) sistema de injeção; b) Medidor de pressão na linha de irrigação, entrada do injetor de CO<sub>2</sub> e medidor da vazão de água, respectivamente.

As frequências de injeção do CO<sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) foram controladas por registros instalados nas conexões entre as linhas principais de PVC e cada linha de gotejamento. O pH foi controlado durante o tempo de injeção. A amostra para medida do pH foi retirada em erlenmeyer de 250 ml e tampado imediatamente com uma rolha de borracha, contendo o eletrodo de pH adaptado à mesma e realizada a leitura do pH. O teor de CO<sub>2</sub> e a alcalinidade foram medidos por titulometria imediatamente em outra amostra retirada com o amostrador de 1L, para reduzir a saída de CO<sub>2</sub> (Figura 4.10). Os equipamentos para titulometria foram montados no Laboratório de Hidráulica, próximo ao ponto de coleta de água. O procedimento e os cuidados para reduzir a perda de CO<sub>2</sub> foram os mesmos utilizados no experimento de laboratório.



**FIGURA 4.10** - Sistema montado para a coleta de amostra de água durante a injeção de  $\text{CO}_2$

#### **4.3.3 Avaliação da influência do $\text{CO}_2$ no pH da água de trabalho em condições de campo**

A determinação da concentração de  $\text{CO}_2$ , por titulometria, na água e do pH foram realizadas sempre que havia injeção de gás carbônico, o que ocorria praticamente todos os dias (em linhas de irrigação distintas). A alcalinidade e o pH da água também foram medidos sempre após aplicação de  $\text{CO}_2$ . Durante algum tempo, a alcalinidade foi determinada também durante a injeção de  $\text{CO}_2$ , mas como não se verificou alteração com a concentração de gás carbônico não houve continuidade dessa análise.

#### **4.3.4 Identificação do precipitado**

As fases cristalinas presentes no precipitado foram identificadas por difração de raios X. A análise foi realizada pelo Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da E.E.UFMG. A amostra foi submetida a análise semi-quantitativa por Difractometria de Raios X (DRX), realizada em um Difractômetro Philips-PANalytical PW1710, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de

referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

A amostra foi retirada dos precipitados nas mangueiras de irrigação no entorno adjacente aos gotejadores (Figura 4.11), após 112 dias do início do experimento.



Tratamento 1S pH 5,5



Testemunha

**FIGURA 4.11** – Visualização dos gotejadores com precipitados após 112 dias de experimento

#### **4.3.5 Avaliação do sistema de irrigação piloto**

Para avaliar o entupimento dos gotejadores, os parâmetros utilizados foram o coeficiente de uniformidade de aplicação de água de Christiansen (CUC) e o coeficiente de variação de vazão (CV).

##### **4.3.5.1 Determinação dos valores do CUC e do CV**

O coeficiente de uniformidade de Christiansen (CUC) representa o desvio da vazão dos gotejadores de um valor médio, Equação 4.19, podendo ser usado para descrever especialmente a uniformidade do sistema de irrigação localizada (NAKAYAMA; BUCKS, 1986). O CUC pode ser calculado como (LIU; HUANG, 2009):

$$CUC = 100 \left( 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (|q_i - \bar{q}|)}{n\bar{q}} \right) \quad (4.19)$$

Onde:

$\bar{q}$  = vazão média dos gotejadores para a linha de irrigação

$q_i$  = vazão do gotejador

$n$  = número de gotejadores na linha

A TAB 4.3 apresenta a classificação dos sistemas de irrigação localizada de acordo com os valores do CUC.

**TABELA 4.3** - Classificação dos sistemas de irrigação por gotejamento de acordo com o coeficiente de uniformidade de Christiansen (CUC).

Classe	CUC (%)
Excelente	> 89
Bom	80 - 89
Aceitavel	70 - 79
Ruim	< 70

Fonte: MERRIAM; KELLER, 1978.

Na Equação (4.20), o valor de coeficiente de variação ( $CV$ ) inclui a variação da vazão dos emissores, devido a todas possíveis causas, incluindo os efeitos da tubulação, das características hidráulicas dos emissores e da obstrução parcial ou total dos mesmos. Os gotejadores podem ser classificados, de acordo com o valor de  $CV$ , sendo de categoria A para  $CV < 5\%$  e de Categoria B para  $5\% \leq CV < 10\%$ . O coeficiente de variação de fabricação ( $CV_f$ ) é praticamente independente da pressão de trabalho, para valores em torno da pressão especificada para o gotejador. Os gotejadores com peças desmontáveis costumam ter valores altos de  $CV_f$ .

O coeficiente de variação da vazão dos gotejadores foi calculado com a equação (BRALTS; KESNER, 1983):

$$CV = 100 \cdot \frac{\sigma}{\bar{q}} \quad (4.20)$$

Onde:

$\sigma$  = desvio padrão

$\bar{q}$  = vazão média dos gotejadores para a linha de irrigação

Na FIG. 4.12 é mostrado a medida da vazão, realizada para todos os gotejadores, medindo-se o volume emitido em um minuto, a pressão de 100 kPa. Foi medida também a pressão no final de cada linha de gotejadores (Figura 4.13).



(a)



(b)

**FIGURA 4.12** - Determinação da vazão dos gotejadores no sistema de irrigação. a: Coleta de água do gotejador; b: Medida da água coletada do gotejador



**FIGURA 4.13** - Determinação da pressão no final de cada linha de irrigação, após as medidas da vazão dos gotejadores

#### **4.3.6 Análise estatística do sistema de irrigação**

Os dados foram submetidos a análise de variância utilizando o software para Windows (SAEG, Viçosa, MG, Brasil). As relações entre os índices de desempenho do sistema de irrigação e os tratamentos da água foram analisadas graficamente por meio de regressão linear simples e múltipla passo a passo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da água de trabalho

O resultado da análise da água é apresentado na TAB. 5.1. Observa-se que se trata de uma água com alta alcalinidade bicarbonato ( $249 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{CaCO}_3$  ou  $151,9 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{HCO}_3^-$ ), com dureza carbonato de  $222 \text{ mg L}^{-1}$ , considerada dura, teores de Ca, Mg, Fe, Mn e Al totais altos. Os valores de Na, dureza, condutividade, Ca, Fe e Mn tornam essa água não recomendada para irrigação localizada (BUCKS; NAKAYAMA, 1991; PIZARRO, 1996).

**TABELA 5.1** – Análises químicas e físico-químicas de amostra de água do poço tubular 01/ICA

Parâmetro	Resultado
	Água do poço 01/ICA
Temperatura	26 °C
pH	7,6
Condutividade Elétrica	0,468 dS $\text{m}^{-1}$
	$\text{mg L}^{-1}$
Sólidos dissolvidos	306
Cloreto	3,0
Acidez carbônica	2,0
Alcalinidade bicarbonatos em $\text{CaCO}_3$	249
Alcalinidade bicarbonatos em $\text{HCO}_3^-$	151,6
Dureza total em $\text{CaCO}_3$	222
Nitrogênio nítrico	< 0,1
Sulfatos	3,0
Fe	0,46
Mn	0,165
Ca	51,25
Mg	7,50
Na	13,49
K	1,4
Pb	<0,05
Zn	<0,003
Cu	<0,01
Al	1,30
Cd	<0,05
Cr	<0,01
$\text{CO}_3^{-2}$	133,2
$\text{HCO}_3^-$	151,9

Fonte: Laboratório de Análises Físicas, Físico-químicas e Químicas de águas e Efluentes do DESA/UFMG

De acordo com a análise da água, trata-se de uma água com risco de entupimento moderado, com relação ao pH e ao Fe, moderado com relação ao manganês, baixo com relação à condutividade e de alto risco com relação ao Mn de acordo com a classificação de Bucks e Nakayama (1991) e Gilbert e Ford (1986) (Tabela 5.2). A alcalinidade, durante o tempo do experimento, variou entre 248 e 265 mg L<sup>-1</sup>.

**TABELA 5.2** - Risco de entupimento de emissores pela água de irrigação

Constituintes Relacionados	Severidade			Fonte
	Baixo	Moderado	Alto	
Sólidos suspensos (ppm)	<50	50 - 100	>100	1
Sólidos dissolvidos (ppm)	<500	500 - 2000	>2000	1
pH	<7,0	7,0 - 8,0	>8,0	1
Ferro	<0,1	0,1 - 1,5	>1,5	2
Ferro	<0,2	0,2 - 1,5	>1,5	3
Sulfeto de hidrogênio (ppm)	<0,2	0,2 - 1,5	>1,5	2
Sulfeto de hidrogênio (ppm)	<5	5 - 30	>30	3
Manganês (ppm)	<0,1	0,1 - 1,5	>1,5	3
Condutividade elétrica (dS m <sup>-1</sup> )	<0,75	0,75 - 3,00	>3,00	2
População bacteriana (UFC m L <sup>-1</sup> )	<10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> - 5.10 <sup>4</sup>	>5.10 <sup>4</sup>	3
NO <sub>3</sub> -N (ppm)	<5	5 - 30	>30	2
Boro (ppm)	<0,5	0,5 - 2,0	2,0-10,0	
Cloreto (meq L <sup>-1</sup> )	<142	142 - 335	>335	

Fonte: Adaptado pelo autor de BUCKS; NAKAYAMA (1991) e GILBERT; FORD (1986)

Utilizando os resultados da análise da água, foram determinados os valores das constantes operacionais (1ª constante de acidez do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>1</sub>'; 2ª constante de acidez do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>'; constante de solubilidade do CaCO<sub>3</sub>, K<sub>s</sub>'), a relação de sódio adsorvido (RAS<sub>aj</sub>) e o índice de saturação de Langelier (ISL), apresentados na Tabela 5.3. O valor para RAS<sub>aj</sub>, entre 0 e 6, indica uma água própria para irrigação com relação ao sódio (MATTHESS, 1982; PIZARRO, 1990), mas o resultado para ISL indica água imprópria, devido à probabilidade de precipitação de carbonatos (ISL positivo) (AYERS; WESTCOT, 1991).

**TABELA 5.3** - Parâmetros da água de trabalho, calculados a partir dos resultados das análises químicas

Parâmetro	valor
I	$4,9 \cdot 10^{-3}$
$K_1$	$10^{-6,37}$
$K_2$	$10^{-10,33}$
$K_s$	$10^{-8,4}$
$K_1'$	$10^{-6,30}$
$K_2'$	$10^{-10,23}$
$K_s'$	$10^{-8,27}$
pH	7,6
pH <sub>c</sub>	7,3
ISL	0,34
RAS <sub>aj</sub>	1,0
pH <sub>sat</sub>	5,6

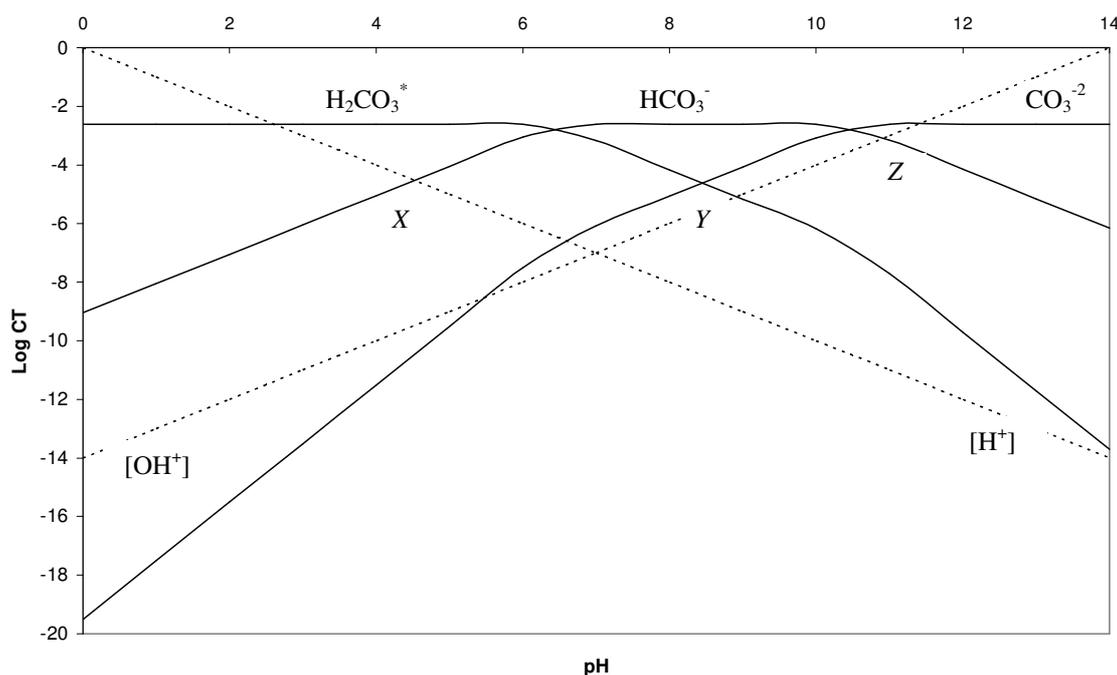
Entretanto, reduzindo o pH da água para um valor menor que 7, ter-se-á uma água sem probabilidade de precipitação de carbonato de cálcio, de acordo com o ISL, Equação 4.3. No pH de saturação com CO<sub>2</sub> (pH = 5,5), o ISL cai para -1,79, o que reduz a probabilidade de precipitação de carbonatos.

A injeção de CO<sub>2</sub> na água reduz o pH da água e aumenta a concentração total das espécies carbonato ( $C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ ). Esse aumento, para o sistema fechado, aumenta a concentração de saturação de Ca<sup>+2</sup>. Isto é, para ocorrer a precipitação de CaCO<sub>3</sub> será necessária uma maior concentração de cálcio na água (SAWYER et al., 1994).

### 5.1.1 Construção do diagrama log C<sub>T</sub> X pH

As constantes físico-químicas operacionais determinadas (Tabela 5.3) foram utilizadas para o estudo do comportamento do sistema carbonato para essa água. Para a determinação da força iônica (I) foram considerados os íons Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+1</sup>, K<sup>+1</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> presentes na água de trabalho. Entretanto, mesmo as concentrações de Fe<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> sendo altas para a irrigação localizada, as concentrações praticamente não alteram o valor calculado da força iônica.

A alcalinidade foi determinada por titulação potenciométrica, para construir o diagrama  $\log C_T \times \text{pH}$  para a água de trabalho (Figura 5.1). No valor do pH da água de trabalho,  $\text{pH} = 7,6$ , a alcalinidade é devido exclusivamente a bicarbonatos. A concentração de  $[\text{HCO}_3^-]$  é igual a  $C_T$ . Isto é, o valor de  $C_T$  é  $244 \text{ mg L}^{-1}$  expresso em  $\text{CaCO}_3$  ou  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Utilizando as Equações (4.6) a (4.17), foram realizados os cálculos das concentrações das espécies carbonato ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Com esses dados, foi e construído o diagrama  $\log C_T \times \text{pH}$  para o carbonato, em sistema fechado, da água de trabalho.



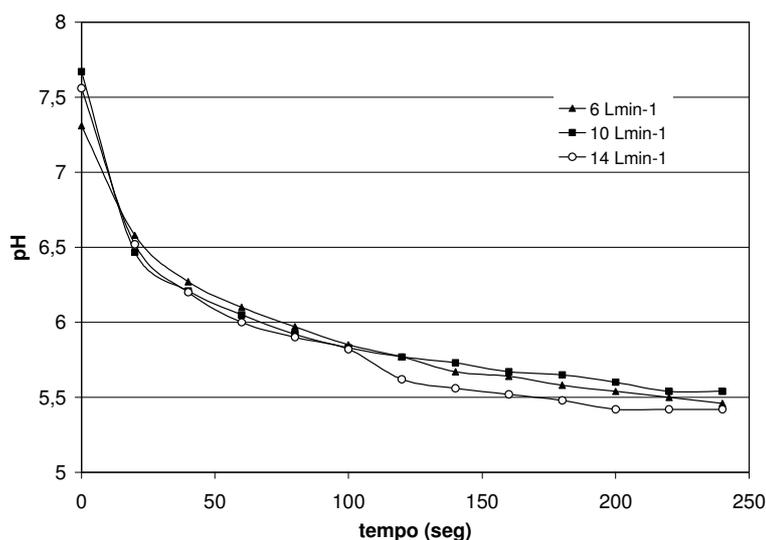
**FIGURA 5.1** - Diagrama logaritmo de  $C_T \times \text{pH}$  para a água de trabalho, sem adição de  $\text{CO}_2$ , a  $25^\circ\text{C}$  e força iônica (I)  $4,9 \cdot 10^{-3}$ .  $C_T = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Pode-se observar pelo diagrama do sistema carbonato (Figura 5.1) que, aumentando  $C_T$ , todo o sistema sobe no eixo de  $C_T$ , permanecendo fixa a reta correspondente à variação de  $[\text{H}^+]$  e a acidez total da água será aumentada, isto é, o ponto X do diagrama, no qual  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-]$ , desloca-se para a esquerda, para valores mais baixos de pH.

## 5.2 Resultados do experimento de laboratório

### 5.2.1 Obtenção da curva da cinética de dissolução de CO<sub>2</sub> na água de trabalho

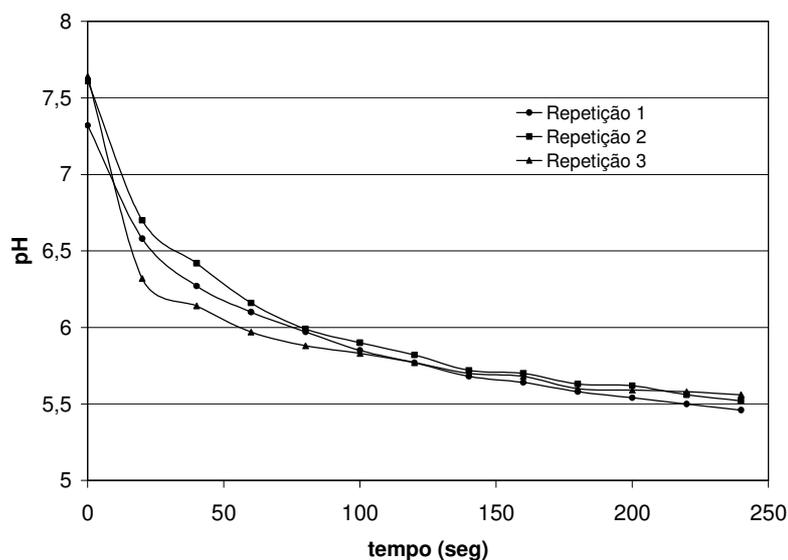
O pH inicial da água (pH=7,6 ± 0,03) atingiu na saturação o valor médio de 5,6 ± 0,03 em um tempo aproximado de 3 minutos de injeção de CO<sub>2</sub>, com vazão do gás de 6 L min<sup>-1</sup>, ficando estável (Figura 5.2).



**FIGURA 5.2** - Variação do pH em função do tempo de injeção de CO<sub>2</sub> para 3 vazões diferentes

O pH de saturação foi o mesmo para as vazões de CO<sub>2</sub> de 10 e 14 L min<sup>-1</sup> (Figura 5.2) como era de se esperar, já que dissolução máxima de CO<sub>2</sub> independe da vazão e, a pressão do sistema permaneceu a mesma para as três vazões. A vazão de CO<sub>2</sub> escolhida foi a de 6 L min<sup>-1</sup>, que apresenta um tempo maior para chegar à saturação, mas corresponde a um consumo menor de gás carbônico para um tempo de injeção de aproximadamente 3 minutos, no qual atinge o pH de saturação (pH=5,6). A variação de pH em função do tempo assemelha-se nas três repetições, para a vazão de CO<sub>2</sub> de 6 L min<sup>-1</sup> (Figura 5.3).

Assim, a curva experimental de dissolução do CO<sub>2</sub> na água de trabalho pode ser utilizada para determinar a vazão de CO<sub>2</sub> a ser injetada na água de irrigação.



**FIGURA 5.3** - Variação do pH, em função do tempo de injeção de CO<sub>2</sub>, a uma vazão de 6 L min<sup>-1</sup>, em triplicata

A injeção de CO<sub>2</sub>, com as diferentes vazões do gás, no experimento em laboratório resultou em diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> livre na água. Os resultados para a concentração de CO<sub>2</sub>, apresentados na TAB. 5.4, mostram que o CO<sub>2</sub> livre é maior para vazões maiores, o que é esperado uma vez que a solubilidade não se altera com a vazão do gás e ao atingir a saturação o gás injetado a mais permanece na solução na forma de bolhas de CO<sub>2</sub> que é gradualmente liberado para a atmosfera. O pH de saturação é o mesmo, independente da vazão do gás injetado, isto é devido ao efeito tampão do carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>), isto é, o pH de saturação depende da concentração de carbonato, quanto mais carbonato presente mais H<sup>+</sup> será consumido fazendo com que mais CO<sub>2</sub> seja hidrolizado produzindo mais H<sup>+</sup> (Equações 4.6 a 4.8). Assim águas saturadas com carbonato (com presença de carbonato sólido) nunca terá um pH abaixo de 6,0, mas quando todo o carbonato sólido for dissolvido esse pH poderá ser reduzido a valores abaixo de 6 com o aumento de C<sub>T</sub>, isto é, com o aumento das espécies carbonato que neste caso ocorre com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. O valor do pH mínimo (pH de saturação) a ser atingido dependerá da alcalinidade (teor de bicarbonato) da água, mas nunca será abaixo do pH correspondente ao ponto X na FIG. 4.3, aproximadamente 4,7 para a água em estudo, pois abaixo desse pH predomina o equilíbrio entre ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>) de acordo com a Equação 4.7.

**TABELA 5.4** - Valores obtidos nos testes preliminares de injeção de CO<sub>2</sub> à água

Teste N°	T(°C)	pH inicial	pH de saturação	Vazão CO <sub>2</sub> (L min <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Alc.(mgL <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )
01	28,0	7,5	5,5	6	205	239,2
02	25,0	7,7	5,5	10	563	237,6
03	24,5	7,7	5,5	14	656	238,5

\*valor do pH após término da injeção de gás carbônico (nova estabilização).

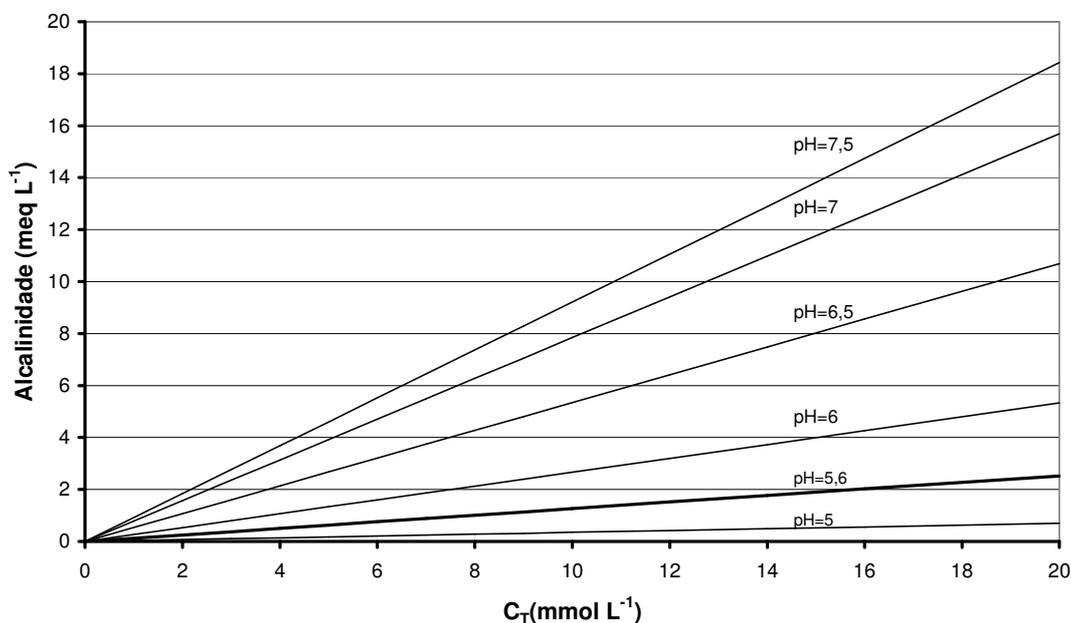
O valor do pH da água caiu aproximadamente 2 unidades de pH. Esse valor é um pouco maior do que o valor verificado na literatura para a variação do pH do solo que é de 1,5 unidade (AIROLDI, 2007; BAZILE *et al.*, 1993; DURAND; BELLOW, 1994; NOVERO *et al.*, 1991; STOFFELLA *et al.*, 1995). Enquanto a irrigação com água calcária aumenta o pH do solo (SILVA; CARVALHO, 2004), a irrigação com a mesma água com adição de CO<sub>2</sub> causa uma redução no pH, ainda que momentânea. Essa redução leva a um aumento na condutividade elétrica do solo, isto é, aumenta a dissolução de sais presentes no solo, dentre eles, do CaCO<sub>3</sub> precipitado pela da água de irrigação, durante o intervalo entre uma e outra aplicação de CO<sub>2</sub>.

A alcalinidade permanece praticamente constante após a injeção de gás carbônico (239,2 mg L<sup>-1</sup>), comparado com o valor determinado para a água de trabalho, que é de 238,2 mg L<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub>. A adição de CO<sub>2</sub> a água aumenta a concentração total das espécies carbonato, como dito anteriormente, entretanto sem alterar significativamente a alcalinidade, pois aumenta na mesma proporção todas as espécies carbonato e H<sup>+</sup> como observado no diagrama log C<sub>T</sub> X pH (Figura 5.1) e pela definição de alcalinidade, Equação (4.18) (STUMM, 1996). Como o aumento de C<sub>T</sub> reduz o pH de equilíbrio entre ácido carbônico e bicarbonato (ponto X na Figura 5.1), isto é, reduz o pH de saturação, o valor teórico (obtido com a construção do diagrama) calculado para o pH de saturação da água de trabalho foi de 4,7 (Figura.5.1), enquanto o valor obtido experimentalmente foi de 5,6, essa diferença, provavelmente, é devido ao fato de que as constantes de equilíbrio e a força iônica são valores aproximados e que não levam em consideração todos os constituintes da água de trabalho, além de outras aproximações consideradas para a obtenção das equações que representam a curva de cada espécie carbonato no diagrama da FIG. 5.1. Entretanto, um estudo mais detalhado sobre essa diferença não cabe no escopo dessa pesquisa. Nesse caso uma redução do pH para valores

abaixo de 6,0 é suficiente para confirmar a formação de ácido carbônico e a possibilidade de dissolução de carbonatos.

### 5.2.2 Determinação da concentração de CO<sub>2</sub> de saturação para a água de trabalho

O aumento de C<sub>T</sub> na água, pela dissolução de CO<sub>2</sub> não altera a alcalinidade, mas reduz o pH até que o equilíbrio  $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^{-1}$  seja atingido (pH de saturação). O diagrama Alcalinidade x C<sub>T</sub> (Figura. 5.4) foi então construído, para se ter uma aproximação de quanto a concentração total das espécies carbonato (C<sub>T</sub>) precisaria aumentar para se chegar ao pH de saturação observado experimentalmente, isto é pH = 5,6.



**FIGURA 5.4** – Variação do pH no diagrama de Alcalinidade *versus* C<sub>T</sub>. mmol = meq, para bicarbonatos

Fonte: adaptado de STUMM; MORGAN, 1996.

A alcalinidade para essa água é devido a bicarbonatos (HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>), como caracterizada anteriormente, e permaneceu aproximadamente constante em 239 mg L<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub>, como observado na TAB.5.4, o que equivale a 152 mg L<sup>-1</sup> ou 2,5 mmol L<sup>-1</sup> ou 2,5 meq L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup> (para o bicarbonato, um equivalente-grama corresponde a um mol) o que está de acordo com Stumm e Morgan (1996). Para reduzirmos o pH da água de trabalho, levando-a

do pH 7,5 para o pH 5,6 basta seguir uma linha paralela ao eixo X, correspondente a alcalinidade de  $2,5 \text{ meq L}^{-1}$ , até atingir a linha correspondente ao pH 5,6. Neste ponto o valor de  $C_T$  corresponde, aproximadamente, a  $19,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (Figura 5.4), que equivale a  $19,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  aquoso em uma água com alcalinidade de aproximadamente  $2,5 \text{ meq L}^{-1}$ . Assim pode-se determinar a quantidade de  $\text{CO}_2$  na solução para se atingir o pH desejado, teoricamente, utilizando a Fig. 5.4.

O determinação do  $\text{CO}_2$  a ser injetado no sistema de irrigação piloto também foi realizado experimentalmente, utilizando a curva pH x Tempo de injeção de  $\text{CO}_2$  (Figura 5.3), obtida no experimento de laboratório. Conhecendo-se a vazão de  $\text{CO}_2$ ,  $6 \text{ L min}^{-1}$ , o tempo necessário para atingir o pH desejado, o volume de água utilizado na construção da curva (22 litros) e sabendo-se a vazão de água para cada linha principal de irrigação calculou-se a vazão de gás carbônico necessária para atingir os valores de pH desejados: pH 5,6 (linha V1), pH 6,0 (linha V2) e pH 6,5 (linha V3).

Cada linha principal (V1, V2 e V3) foi composta de 10 linhas de irrigação, sendo uma delas testemunha (sem receber  $\text{CO}_2$ ), cada linha continha 10 gotejadores cuja vazão individual foi de  $4 \text{ L h}^{-1}$ , assim a vazão de água em cada linha principal foi de  $40 \text{ L h}^{-1}$  multiplicado por 10 linhas, desconsiderando a testemunha, correspondendo a  $400 \text{ L h}^{-1}$ , ou  $0,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  ou ainda  $6,7 \text{ L min}^{-1}$ . Entretanto cada tratamento corresponde a 3 linhas de irrigação em cada linha principal e, portanto durante a injeção de  $\text{CO}_2$ , a vazão de água foi de  $120 \text{ L h}^{-1}$  ou  $0,12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  ou ainda  $2 \text{ L min}^{-1}$  em cada linha principal.

Na FIG. 5.3 observou-se que o tempo necessário para a água de trabalho atingir o pH 5,6 foi de 200 segundos, com injeção de uma vazão de  $6 \text{ L min}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  a um volume de 22 litros de água. Portanto, se em 60 segundos foram injetados 6 L de  $\text{CO}_2$ , em 200 segundos foram injetados 20 litros de  $\text{CO}_2$  em 22 L de água de trabalho. Isto é, para a água de trabalho atingir o pH 5,6 são necessários 0,91 L de  $\text{CO}_2$  por litro de água, ou seja, é preciso injetar  $\text{CO}_2$  na linha de irrigação a uma vazão de aproximadamente  $1,8 \text{ L min}^{-1}$ .

Seguindo o mesmo procedimento, o tempo necessário para a água de trabalho atingir o pH 6,0 foi de, aproximadamente, 80 segundos (Figura 5.3), durante os quais foram injetados 8 L de  $\text{CO}_2$  a uma vazão de  $6 \text{ L min}^{-1}$  nos 22 litros de água, Portanto, para atingir o pH 6,0 foi

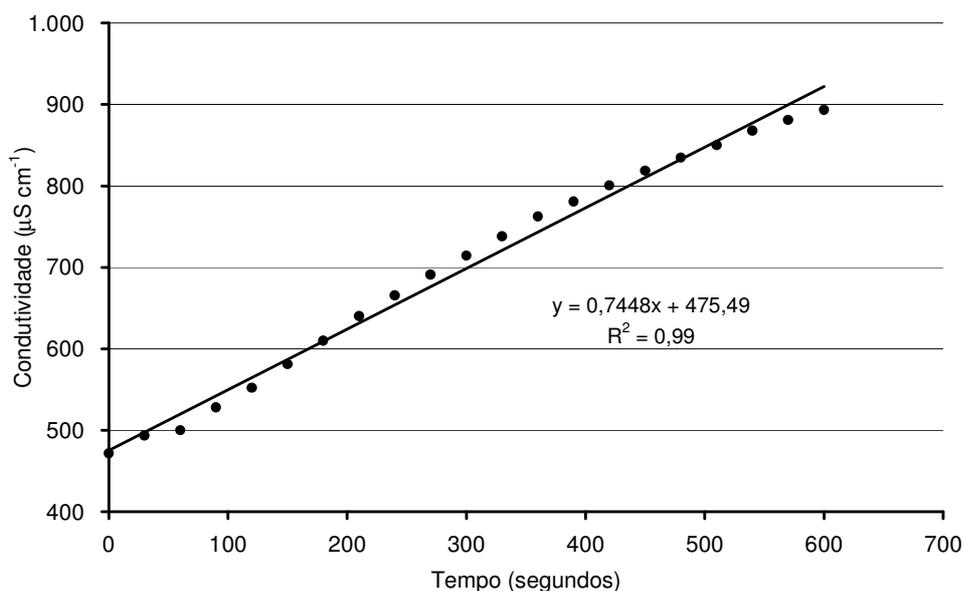
necessário a injeção de 0,73 L de CO<sub>2</sub> por litro de água de trabalho, ou seja, é preciso injetar CO<sub>2</sub> na linha de irrigação a uma vazão de aproximadamente 0,7 L min<sup>-1</sup>.

E para atingir o pH 6,5, cujo tempo necessário para ser atingido de foi 20 segundos, foram injetados 2 L de CO<sub>2</sub> em 22 litros de água de trabalho, ou seja, na linha de irrigação, cuja vazão de água é 2 L min<sup>-1</sup>, é necessário injetar CO<sub>2</sub> a uma vazão de aproximadamente 0,2 L min<sup>-1</sup>.

Assim para atingir pH 5,6 (saturação), pH 6 e pH 6,5, foram calculadas as seguintes vazões aproximadas de CO<sub>2</sub>: 1,8; 0,7 e 0,2 L min<sup>-1</sup>, para as linhas de irrigação V1, V2 e V3, respectivamente (ver Figura 4.2).

### 5.2.3 Dissolução de CaCO<sub>3</sub> puro na água de trabalho com injeção de CO<sub>2</sub>

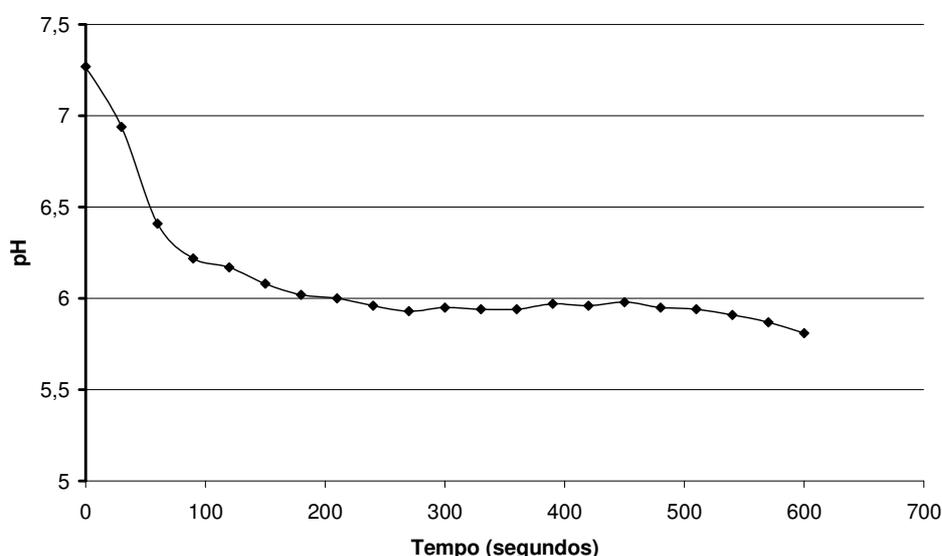
Na FIG. 5.5 é apresentada a variação da condutividade elétrica com a injeção de gás carbônico na água de trabalho saturada com carbonato de cálcio sólido (CaCO<sub>3(s)</sub>).



**FIGURA 5.5** - Condutividade elétrica de uma solução da água de trabalho saturada com CaCO<sub>3(s)</sub> em função do tempo de injeção de CO<sub>2</sub>

Observa-se que a dissolução de  $\text{CaCO}_3$  em água saturada com  $\text{CO}_2$  ocorre de forma linear, enquanto houver  $\text{CO}_2$  livre acima da concentração de equilíbrio. Isto é, enquanto houver injeção de  $\text{CO}_2$ , haverá dissolução de carbonato, pois o equilíbrio:  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$ , está constantemente sendo alterado pela injeção de gás carbônico.

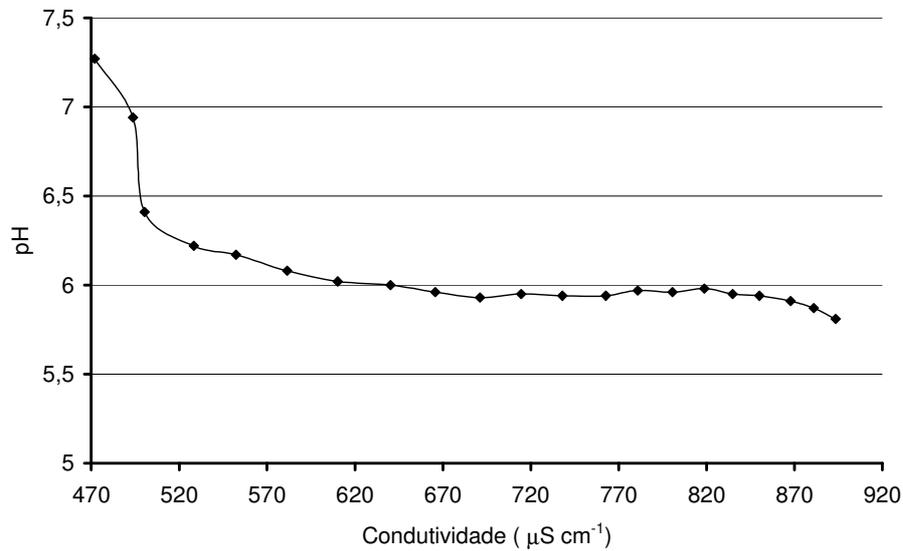
O pH reduz de 7,3 a 6,0 em 180 segundos (3 min), aproximadamente, e permanece constante, mesmo com a adição contínua de gás carbônico (Figura 5.6), devido ao efeito tampão do sistema carbonato.



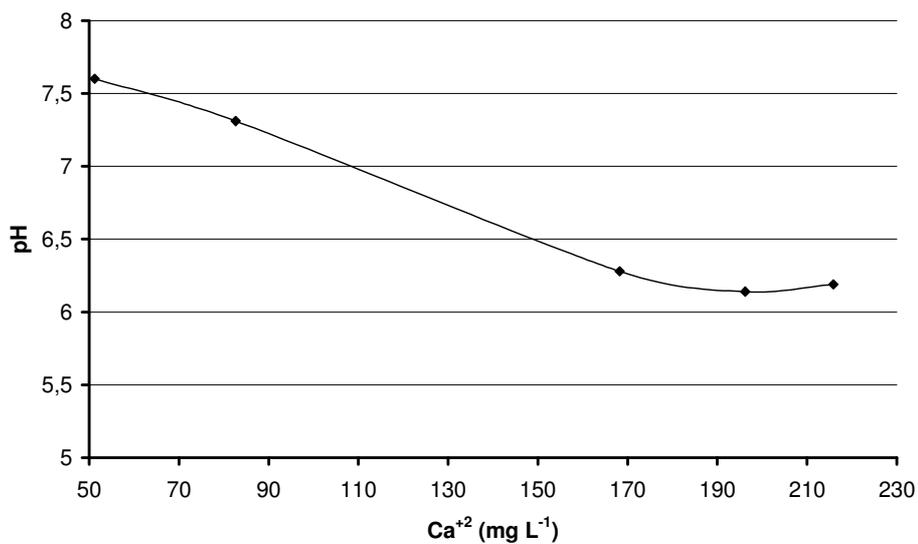
**FIGURA 5.6** - Variação do pH de uma solução da água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função do tempo de injeção de  $\text{CO}_2$  a uma vazão de  $6 \text{ L min}^{-1}$

Com a alteração da condutividade elétrica (CE) da água alcalina, dissolução do carbonato, o pH variou até à saturação (pH 6). A partir daí, houve alteração da CE da água com a injeção de  $\text{CO}_2$  sem, contudo, alterar seu pH (Figura. 5.7). Isto é, a dissolução de carbonato continua aumentando mesmo com o pH estável, pois a dissolução do carbonato de cálcio depende da concentração de  $\text{CO}_2$  livre, e não do pH (GAL et al., 2002b; STUMM; MORGAN, 1996). Como a velocidade da hidrólise do  $\text{CO}_2$  é lenta, a dissolução do carbonato é limitada por ela e pela turbulência do meio (DEYBROD et al., 1996; LIU; DEYBROD, 1997). Entretanto, mesmo com a estabilização do pH, a dissolução de  $\text{CaCO}_3$  continua a ocorrer, enquanto tiver  $\text{CO}_2$  livre na solução (Figura 5.8). Observa-se que essa dissolução ocorre com uma menor

velocidade, a partir de uma concentração de aproximadamente  $170 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{+2}$ . Assim, mesmo que a injeção de  $\text{CO}_2$  seja mantida até todo o carbonato ser dissolvido, o pH não reduzirá a valores inferiores a 6,0 enquanto tiver carbonato sólido presente (ROLDIER, 1981; SAWYER *et al.*, 1994; STUMM; MORGAN, 1996).

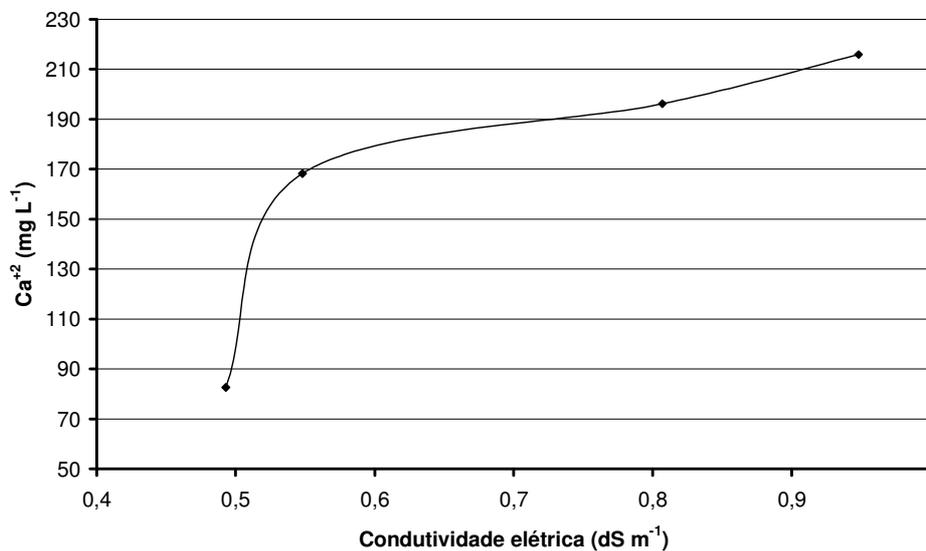


**FIGURA 5.7** - Variação do pH de uma solução da água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função da condutividade elétrica sob injeção de  $\text{CO}_2$



**FIGURA 5.8** - Variação do pH de uma solução da água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função da concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  dissolvido durante a injeção de  $\text{CO}_2$

Na FIG. 5.9 observa-se uma redução da velocidade de dissolução do carbonato, a partir de determinada concentração, isto é, águas com concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  acima de aproximadamente  $170 \text{ mg L}^{-1}$ , terão um efeito reduzido na dissolução de carbonato, mesmo com supersaturação de  $\text{CO}_2$ . Entretanto têm-se aumentos maiores de condutividade elétrica para menores aumentos na concentração do íon cálcio. Esse aumento na condutividade provavelmente é devido ao aumento das espécies carbonato na solução, aumento de  $C_T$  que são espécies iônicas.

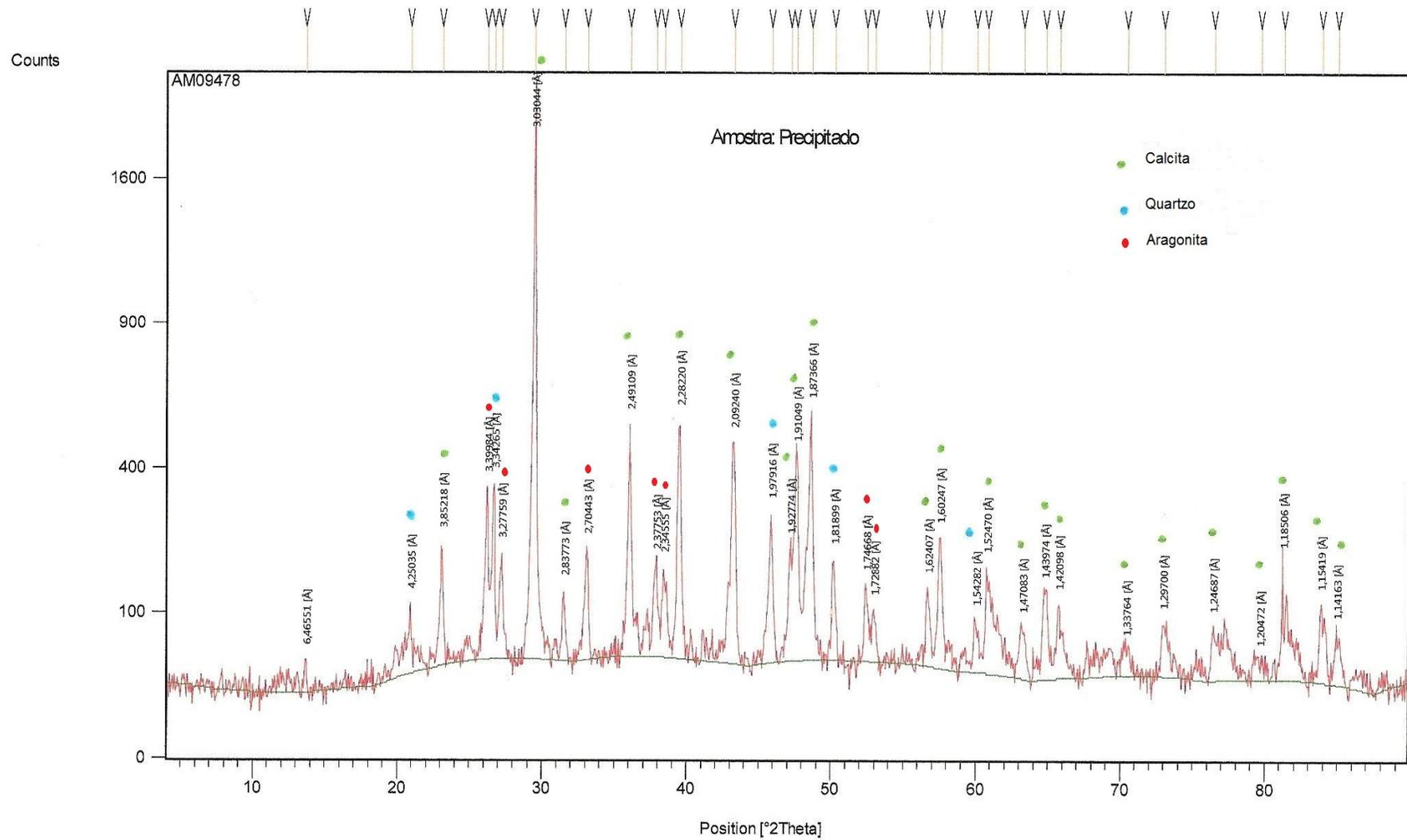


**FIGURA 5.9** - Variação da concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  de uma solução de água calcária, saturada com carbonato de cálcio, em função da condutividade elétrica durante a injeção de  $\text{CO}_2$

#### 5.2.4 Identificação do precipitado

Após início do experimento de irrigação observou-se a formação de precipitados nas mangueiras de irrigação, em torno dos gotejadores. Os resultados obtidos na caracterização das fases cristalinas, por meio da técnica de difratometria de raios X do precipitado formado, identificaram como fases majoritárias presentes: a calcita, o quartzo e a aragonita, em ordem decrescente (Figura 5.10). O precipitado é composto basicamente de carbonato de cálcio na forma de calcita. Como esperado, o quartzo presente é devido a impurezas em função do

contato da mangueira com o solo e a aragonita formada é devido às temperaturas da água atingidas nos horários de maior insolação, 39°C. A tendência de formação da aragonita a partir de soluções aquosas aumenta com a temperatura (BESSLER; RODRIGUES, 2008; GAL et al., 2002a; GRIM, 1968; SPIEGLER, 1965).

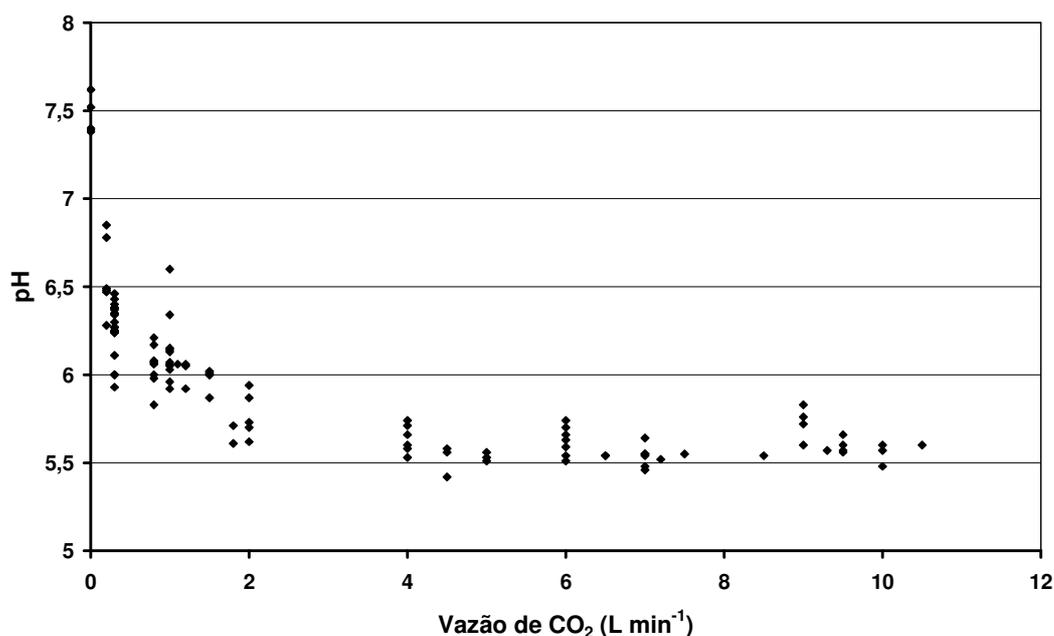


**FIGURA 5.10** - Difratograma de raios X do precipitado presente em torno dos gotejadores  
 Fonte: Laboratório de raios X, Fundação Christiano Ottoni, Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais/UFMG.

Para verificar a precipitação de carbonato no solo, foi realizada a medida do pH do solo antes e após 202 dias do início do experimento. O pH do solo aumentou de 5,6 para aproximadamente 8,1 para todos os tratamentos. Isso indica que ocorreu precipitação de carbonatos de cálcio e magnésio no solo. Esse aumento era esperado devido às características calcárias da água de irrigação (HANSON *et al.*, 2000).

### 5.2.5 Resultados da injeção de CO<sub>2</sub> na água de irrigação no experimento de campo

A realização do cálculo teórico da vazão de gás carbônico, necessário para cada tratamento, utilizando as equações de equilíbrio do sistema carbonato (Equações 4.6 a 4.17), e não a curva experimental pH x tempo de injeção, resultou nos valores 0,75 L min<sup>-1</sup>, 0,24 L min<sup>-1</sup> e 0,08 L min<sup>-1</sup>, para baixar o pH para 5,6; 6,0 e 6,5, respectivamente. Esses valores, apesar de utilizarem as constantes corrigidas para salinidade estão bem abaixo daqueles determinados pela curva experimental, ver FIG. 5.3 e confirmados no experimento de campo (Figura 5.11).



**FIGURA 5.11** - Variação do pH final x vazão de CO<sub>2</sub> na água após injeção, para o sistema de irrigação piloto

A diferença entre os valores teóricos e os experimentais, pode ser devido às aproximações realizadas nos cálculos das concentrações e das constantes de equilíbrio. Os valores utilizados neste experimento foram os experimentais, os quais foram eficazes.

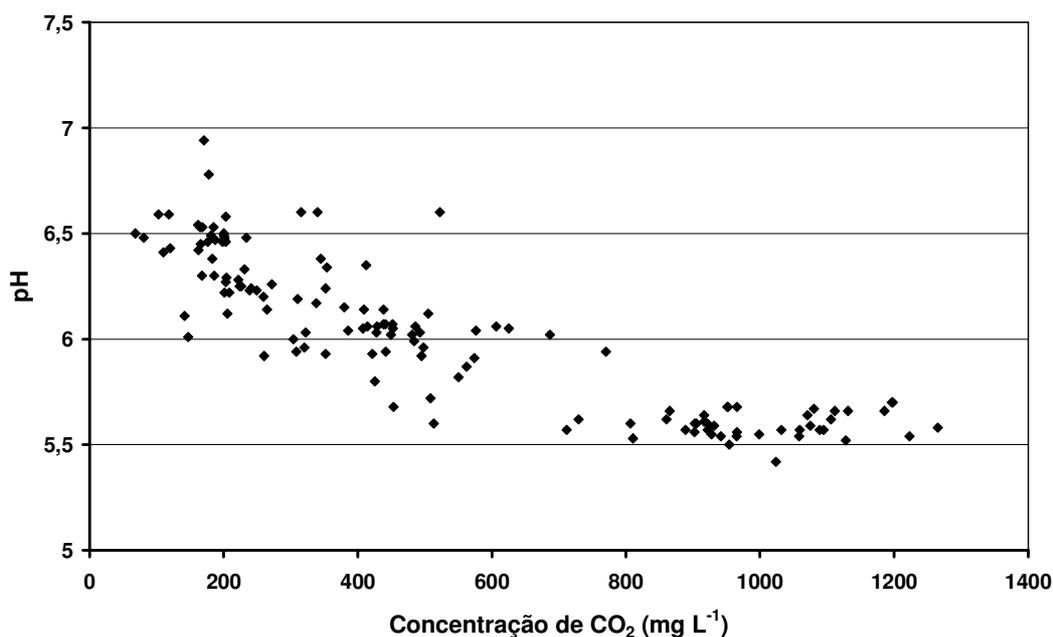
Observa-se que os valores de pH 5,6, pH 6,0 e pH 6,5 foram alcançados com vazões de CO<sub>2</sub> acima de 4 L min<sup>-1</sup>, entre 0,7 e 2 L min<sup>-1</sup> e 0,3 L min<sup>-1</sup>, respectivamente, próximo aos valores calculados utilizando a curva de dissolução do CO<sub>2</sub> (Figura 5.3) obtida experimentalmente em laboratório. Em algumas medidas, uma vazão de 2 L min<sup>-1</sup> foi suficiente para atingir pH 5,6, porém a vazão de 4 L min<sup>-1</sup> garante o pH 5,6. As variações entre os valores obtidos no laboratório e no experimento de campo, podem ser atribuída ao fato de a pressão do sistema de irrigação ter sido maior (1 atm) do que no laboratório (pressão atmosférica), consequentemente, no sistema de irrigação foram necessárias vazões menores de CO<sub>2</sub> para atingir os valores de pH desejados.

Entretanto, as vazões calculadas teoricamente utilizando as equações do sistema carbonato, (Equações 4.6 a 4.17) levariam a um erro no cálculo do volume de gás carbônico necessário e, consequentemente, não atingiria a saturação e os valores de pH esperados. E levaria a determinação de um custo, da injeção de CO<sub>2</sub> no sistema de irrigação, bem menor do que o real.

A FIG. 5.12 mostra que uma concentração de gás carbônico livre de 300 a 500 mg L<sup>-1</sup> é suficiente para reduzir o pH da água de trabalho para pH 6 no experimento em escala piloto e que, mesmo com concentração de CO<sub>2</sub> livre acima de aproximadamente 800 mg L<sup>-1</sup>, o pH dessa água não reduziria a valores abaixo de 5,5.

Vários autores como: Basile et al. (1993), Cramer (2001), Ibrahim (1992), Stoffella *et al.* (1995), Storlie (1995), Storlie e Heckman (1995), utilizaram, para efeito de fertilização, concentrações de CO<sub>2</sub> acima dos valores de saturação encontrados para a água utilizada nesta pesquisa, no entanto, não foram informados a alcalinidade da água utilizada e o pH final da mesma, e assim não se sabe se foi ou não atingido o pH de saturação, por esses autores. Entretanto, aqueles autores que obtiveram redução do pH do solo, provavelmente trabalharam com pH de saturação ou próximo dele.

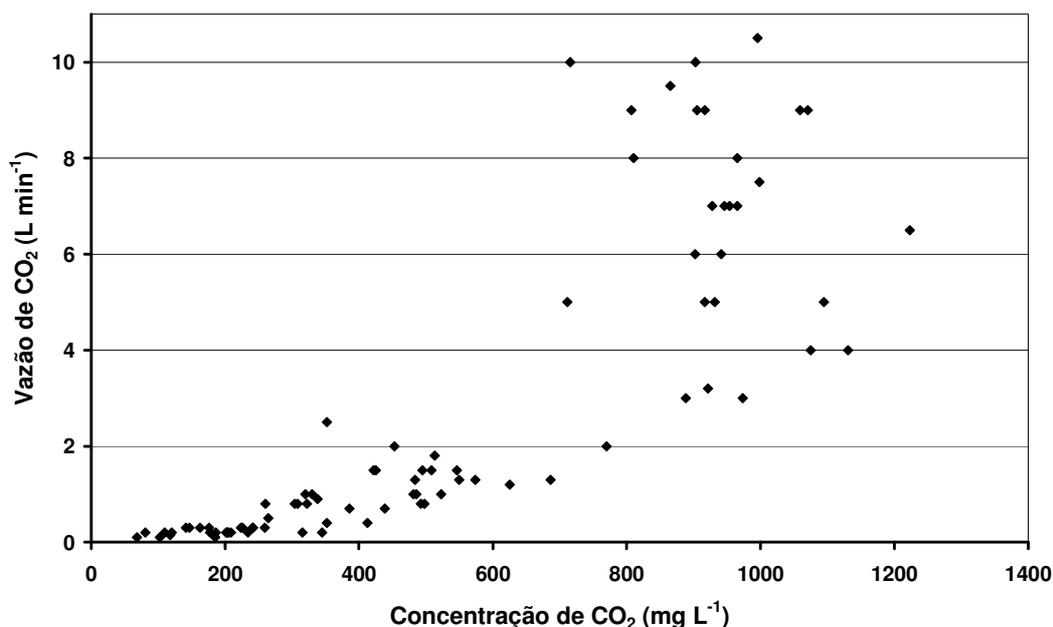
Os resultados da concentração de CO<sub>2</sub> no experimento de campo estão de acordo com os cálculos teóricos utilizando as Equações 3.15 a 3.17, e a FIG. 5.4, onde foi determinado que a concentração de CO<sub>2</sub> necessária para a água de trabalho atingir o pH 5,6 seria de aproximadamente 19 mmol L<sup>-1</sup> que corresponde a 836 mg L<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> aquoso.



**Figura 5.12** - Variação do pH da água após injeção de gás carbônico x concentração de gás carbônico livre na água

Isso é confirmado pela FIG. 5.13, na qual se observa que, para vazão de gás carbônico injetado entre, aproximadamente, 0,7 e 2 L min<sup>-1</sup> (para atingir pH 6), a concentração de CO<sub>2</sub> livre fica entre 300 e 500 mg L<sup>-1</sup>. O pH mínimo é atingido com uma concentração de CO<sub>2</sub> de, aproximadamente, 800 mg L<sup>-1</sup>, este pH é em torno de 5,6 a temperaturas de 24 a 30 °C, mesmo para concentrações de CO<sub>2</sub> maiores.

Esses resultados concordam com os cálculos realizados a partir de dados obtidos pelo experimento de laboratório, curva de dissolução do CO<sub>2</sub> na água de trabalho, que indicam que a vazão de gás carbônico a ser injetado no sistema piloto para atingir o pH 5,6 e o pH 6 é, respectivamente, de 1,8 L min<sup>-1</sup> e 0,7 L min<sup>-1</sup>, ver item 4.2.3.



**FIGURA 5.13** - Variação da vazão de gás carbônico injetado na água com a concentração de gás carbônico livre.

A injeção de gás carbônico até a saturação aumenta a concentração de CO<sub>2</sub> na água de irrigação, reduzindo o pH e aumentando a concentração de carbono total. Como consequência, a concentração de Ca<sup>+2</sup> necessária para atingir a saturação em CaCO<sub>3</sub> será maior e, assim, não ocorre a precipitação dentro do sistema de irrigação (sistema fechado) durante a injeção. A redução do pH, juntamente com a maior capacidade, da água, de dissolver de CaCO<sub>3</sub>, levará á dissolução de carbonatos precipitados durante o período de irrigação sem a injeção de CO<sub>2</sub>.

Uma concentração de CO<sub>2</sub> entre 800 e 1000 mg L<sup>-1</sup> é suficiente para garantir a saturação da água de trabalho com alcalinidade de, aproximadamente, 250 mg L<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub>. A quantidade de CO<sub>2</sub> necessária para atingir a saturação depende da alcalinidade da água calcária e a obtenção da curva de dissolução de CO<sub>2</sub> na água a ser utilizada, leva a resultados mais próximos dos valores reais para o cálculo dessa quantidade.

### 5.3 Avaliação do sistema de irrigação

#### 5.3.1 Análise do coeficiente de uniformidade de Christiansen(CUC)

A utilização da água de trabalho na irrigação causou redução na uniformidade de distribuição de água (CUC) para todas as linhas de irrigação, evidenciando entupimento dos gotejadores para todos os tratamentos e para a testemunha, como pode ser observado na TAB. 5.5. A redução percentual do CUC, em relação aos gotejadores novos (0 dias), mostra que a testemunha sofreu maior redução no CUC e apenas as frequências 1S e 2S em pH 6,0 sofreram redução semelhante, o que não era esperado. Com uma redução do CUC de 4,8% em 202 dias de irrigação, considerando-se 10 meses de irrigação ao ano, período de produção irrigada na região Norte Mineira, possivelmente ter-se-ia uma redução de no mínimo 14% em, aproximadamente, 2 anos ficando abaixo de 85% após esse período, o que não é compatível com a expectativa de vida útil dos sistemas de irrigação localizada que é de 8 a 10 anos. De acordo com Pizarro (1990) para um clima árido o valor do CUC deve ficar acima de 85%.

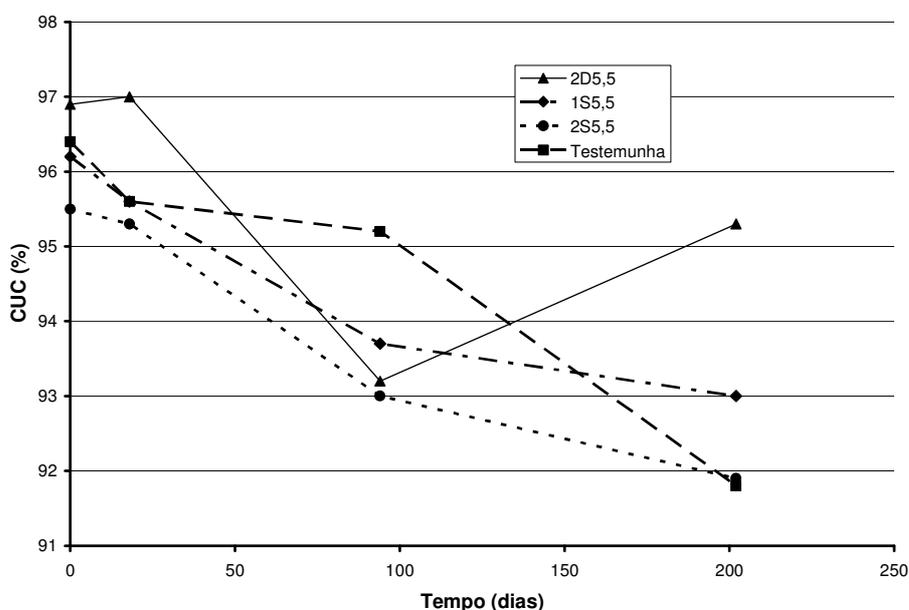
**TABELA 5.5** - Valores médios do Coeficiente de Christiansen (CUC) para todos os tratamentos, para os diferentes tempos de experimento

Tratamento	CUC (% média)				Redução do CUC entre 0 e 202 dias (%)
	0 dias	18 dias	94 dias	202 dias	
Testemunha	96,4	95,6	95,2	91,8	4,8
2D 5,5	96,9	97,0	93,2	95,3	1,7
2D 6,0	97,7	91,8	92,7	94,9	2,9
2D 6,5	96,6	95,6	90,8	94,6	2,1
1S 5,5	96,2	95,6	93,7	93,0	3,3
1S 6,0	95,3	95,3	90,6	90,3	5,2
1S 6,5	96,2	91,2	94,7	95,8	0,5
2S 5,5	95,5	95,3	93,0	91,9	3,8
2S 6,0	96,8	92,8	93,8	92,0	4,9
2S 6,5	97,1	98,0	91,3	94,7	2,5

Em geral, os valores do CUC indicam que o entupimento dos emissores por precipitação de carbonatos é, de modo geral, menor do que para a testemunha. Isto é devido às sucessivas injeções de CO<sub>2</sub>, dos tratamentos, os quais dissolveram os precipitados formados. Observa-se que o tratamento com maior frequência de injeção de CO<sub>2</sub> (2D) e, que o pH mais baixo levaram a uma menor redução nos valores do CUC, com exceção da frequência 1S no pH 6,5.

Observa-se que a redução do CUC no pH 6,0 foi maior para todas as frequências. Esperava-se que essa redução ficasse em valores intermediários entre os valores do CUC dos pH 5,5 e 6,5. O motivo desse comportamento, assim como para o tratamento 1S no pH 6,5, provavelmente seria evidenciado utilizando um tempo maior de execução do experimento e maior número de avaliações. Entretanto, é evidente o menor entupimento com frequência 2D e pH 5,5.

Para se entender a influência da frequência de aplicação de CO<sub>2</sub> na uniformidade de distribuição de água, comparou-se a variação do CUC para os tratamentos em cada valor de pH (5,5, 6,0 e 6,5) com a testemunha. Observou-se que no pH 5,5 (Figura 5.14), os tratamentos com frequência 1S e 2S comportaram-se de forma semelhante à testemunha, tendo o valor do CUC reduzido gradativamente com o tempo do experimento, enquanto para a frequência 2D, houve uma redução no CUC, com 94 dias de tratamento, e um aumento, com 202 dias.

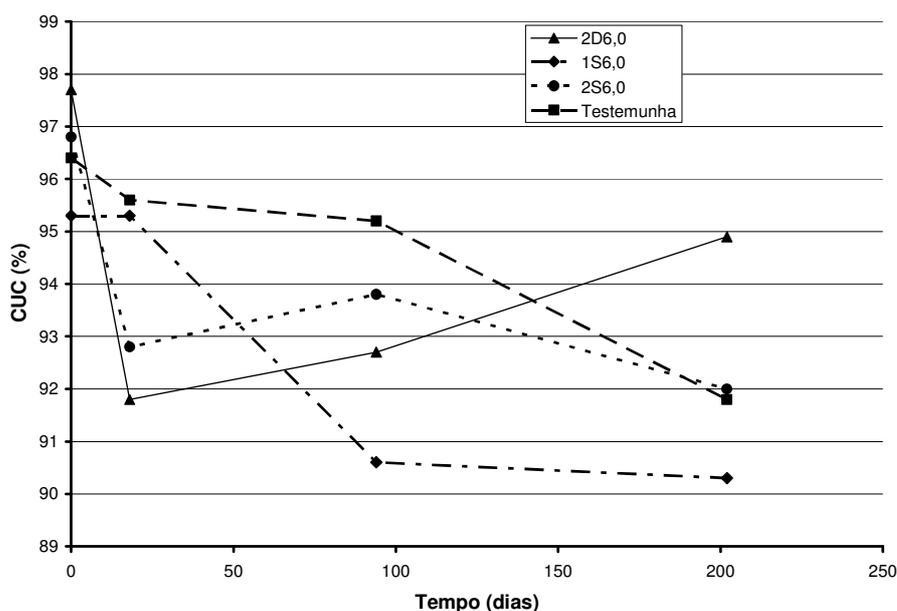


**FIGURA 5.14** - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento no pH 5,5 para as três frequências de injeção de CO<sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) e para a testemunha

As frequências 1S e 2S tiveram uma menor redução, em relação à testemunha, a partir de 94 dias. Isto é, houve uma melhora na uniformidade de aplicação de água, significando uma redução no entupimento dos gotejadores a partir de 94 dias, provavelmente devido às injeções de CO<sub>2</sub> dissolverem parte do carbonato precipitado.

A diferença em relação à frequência 2D é devido ao fato do maior intervalo entre as injeções de CO<sub>2</sub>, para 1S e 2S, não ser suficiente para a dissolução de todo o carbonato precipitado no intervalo. Entretanto, observa-se uma melhora no valor do CUC para a frequência 1S, em relação à testemunha.

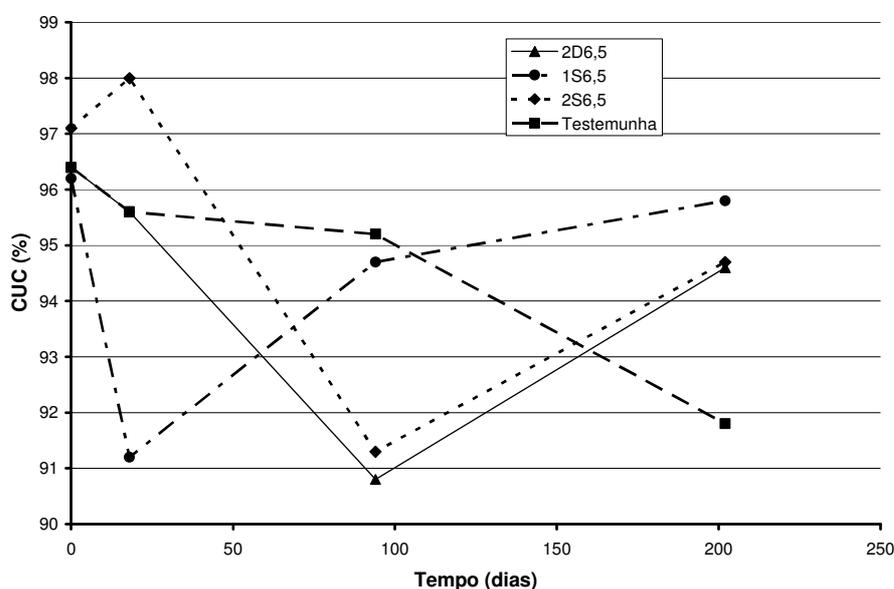
Comparando o perfil dos valores do CUC para os tratamentos a pH 6,0 (Figura 5.15), observa-se que, nas frequências 1S e 2S, o CUC comporta-se de maneira semelhante à testemunha, mas tendo uma redução mais acentuada, principalmente até 94 dias.



**FIGURA 5.15** - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento no pH 6,0 para as três frequências de injeção de CO<sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) e para a testemunha

Entretanto para o tratamento com frequência 2D, ocorre o inverso. Após uma redução no valor do CUC, esse aumenta com o tempo do experimento e, conseqüentemente, com o número de injeções de gás carbônico. Como observado anteriormente, o pH 6,0 na frequência 2D leva à dissolução dos precipitados formados. A redução do CUC nos tratamentos com frequência 1S e 2S pode ser explicada pelo maior intervalo entre as injeções de CO<sub>2</sub>, fazendo com que essas não sejam suficientes para dissolver todo o precipitado acumulado no intervalo, mas parte foi dissolvida, já que a redução no valor do CUC foi menos acentuada após 94 dias.

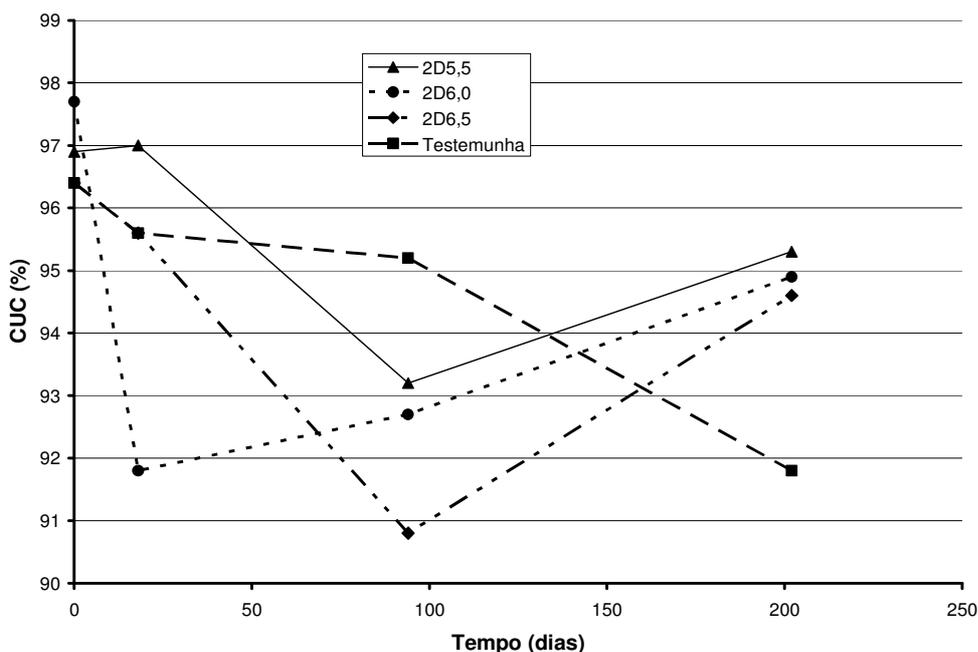
Na FIG. 5.16, é mostrada a variação do CUC para as três frequências de injeção de CO<sub>2</sub> no pH 6,5. Observa-se que, para todas as frequências ocorre uma redução nos valores do CUC a 94 dias e um aumento a 202 dias, que não ocorre com a testemunha. Isto é, ocorre a dissolução do precipitado para as três frequências. Entretanto, esse comportamento para as frequências 1S e 2S não era esperado, por ser o inverso do apresentado no pH 6,0 (Figura 5.15), isto é, ocorre maior dissolução no pH 6,5 do que para o pH 6,0. Esse resultado, provavelmente, é devido a algum entupimento maior em alguns gotejadores levando a uma alta vazão em outros, mascarando o valor médio do CUC determinado a 94 dias no pH 6,5.



**FIGURA 5.16** - Variação Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento no pH 6,5 para as três frequências de injeção de CO<sub>2</sub> (2D, 1S e 2S) e para a testemunha

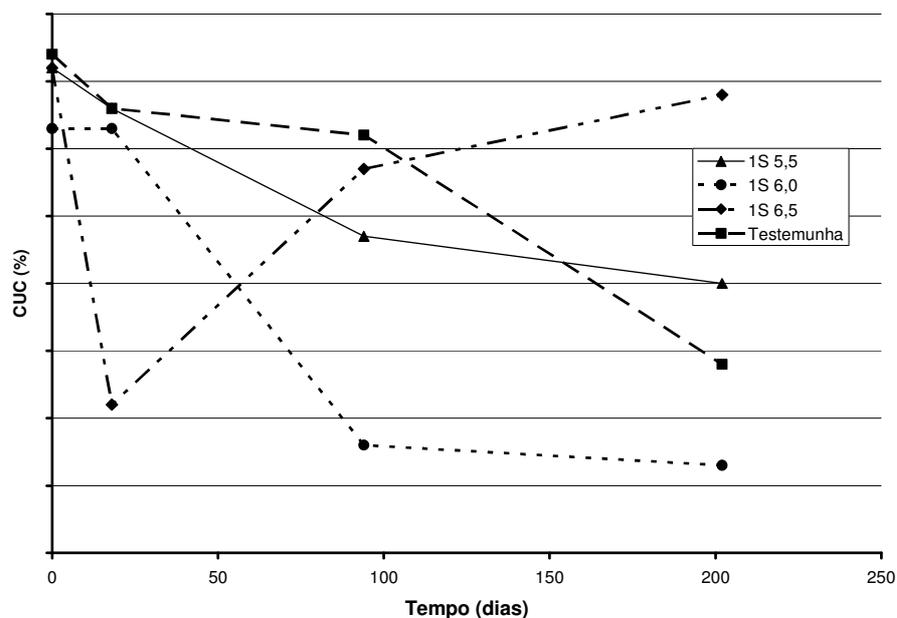
Observando a FIG. 5.17, vê-se que a frequência 2D apresenta tendência a uma variação nos valores de CUC entre 91 e 97%, reduzindo para 18 e 94 dias e aumentando para 202 dias, para os três valores de pH (5,5, 6,0 e 7,5). Observa-se que, à medida que o pH é menor, o CUC torna-se maior, indicando um menor entupimento dos emissores à medida que o pH é reduzido, o que está de acordo com a literatura (EGREJA FILHO et al., 1999).

Para o tratamento a pH 5,5, tem-se o mesmo comportamento do CUC para os outros pHs, mas os valores médios do CUC são maiores, ver TAB. 5.5. Isso indica que com uma maior frequência de injeção de CO<sub>2</sub>, o acúmulo de carbonato é reduzido pelas sucessivas dissoluções com a água ácida a pH 5,5 e que, para pH mais baixo, o efeito da frequência é maior.

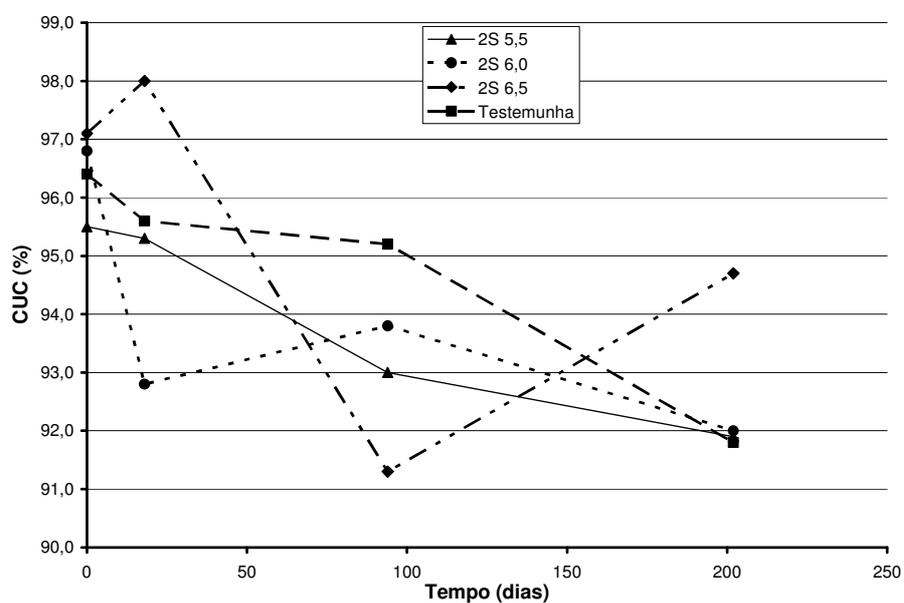


**FIGURA 5.17** - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento para a frequência 2D de aplicação de CO<sub>2</sub>, nos valores de pH 5,5, pH 6,0 e pH 6,5 e para a testemunha

Na FIG. 5.18, observa-se que a frequência 1S não apresentou o mesmo comportamento para os três valores de pH. Houve aumento do CUC para o pH 6,5 tanto a 94 dias quanto a 202 dias, enquanto, nos outros pHs, ocorreu redução, o que não era esperado. Para a frequência 2S (Figura 5.19), o comportamento do CUC, nos três valores de pH, apresenta um comportamento semelhante à frequência 1S, entretanto o aumento do CUC, no pH 6,5, ocorre apenas a 202 dias de experimento.



**FIGURA 5.18** - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento para a frequência 1S de injeção de CO<sub>2</sub>, nos valores de pH 5,5, pH 6,0 e pH 6,5 e para a testemunha.



**FIGURA 5.19** - Variação do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de tratamento para a frequência 2S de injeção de CO<sub>2</sub>, nos valores de pH 5,5, pH 6,0 e pH 6,5 e para a testemunha

Analisando o perfil do CUC com relação ao tempo do experimento, observou-se que o pH 5,5 (pH de saturação) para a frequência 2D leva à recuperação da uniformidade de aplicação de água, pela dissolução dos carbonatos e que para as frequências 1S e 2S, em maiores intervalos de injeção de CO<sub>2</sub>, o tempo de 1 hora não é suficiente para dissolver totalmente os carbonatos e recuperar a uniformidade, sendo necessário provavelmente, um tempo maior de injeção CO<sub>2</sub> para aumento do CUC.

### 5.3.2 Análise estatística dos tratamentos realizados no sistema de irrigação piloto

#### 5.3.2.1 Avaliação dos valores de vazão para os tratamentos de injeção de CO<sub>2</sub>

Na TAB 5.6, são apresentados os dados estatísticos do teste ANOVA para a vazão de água dos gotejadores para cada tratamento.

**TABELA 5.6** - Resultados da análise de variância ANOVA da vazão dos gotejadores nos tratamentos com CO<sub>2</sub> com frequências 2D, 1S, 2S para os valores de pH 5,6; 6,0 e 6,5

Fontes de variação	GL	Soma dos Quadrados	Media dos Quadrados	F	Significância
Total	143	3,509858			
Total de redução	47	1,663728	0,03539847	1,84	0,0060
pH	3	0,02849873	0,009499578	0,49	NS
Frequência de aplicação de CO <sub>2</sub>	2	0,05124061	0,0256203	1,33	NS
Tempo do experimento (dias)	3	0,6596466	0,2198822	11,43	0,0000
Interação entre pH e frequência	6	0,2751469	0,04585781	2,38	<5%
Interação entre pH e tempo do experimento	9	0,323647	0,03596077	1,87	<10%
Interação entre frequência e tempo do experimento	6	0,07138923	0,0118982	0,62	NS
Interação entre pH, frequência e tempo do experimento	18	0,2541589	0,01411994	0,73	NS
Resíduo	96	1,84613	0,01923052		

Número de dados=144, Média geral=4,5019, Coeficiente de variação=3,0799, NS=não significativo

Observa-se que a vazão e o tempo do experimento assim como a interação entre pH e frequência foram significativos a 5%, enquanto a interação entre pH e tempo do experimento teve significância a 10%.

Para essas interações significativas, foi realizado o teste de médias Tukey a 5% e a 10%, respectivamente, e a regressão seqüencial. Essa última devido ao intervalo entre as avaliações ter sido desigual. A interação tripla entre as variáveis pH, frequência de aplicação de CO<sub>2</sub> e tempo do experimento não foi significativa, assim como a interação entre frequência e tempo do experimento.

A significância de 10% foi assumida como válida devido ao fato de que, ao ser realizada a interação para os diferentes valores de pH, o programa estatístico utilizado não diferencia a frequência com a qual o CO<sub>2</sub> é injetado, por exemplo, para o pH 5,5 são utilizados todos os dados de vazão, independente da frequência de injeção (2D, 1S, 2S). Isso faz com que a vazão média seja a média aritmética entre as três frequências de injeção para o pH 5,5 e não a média de cada frequência.

Os resultados do teste de médias da vazão (Tabela 5.7) nos valores de pH (5,5, 6,0, 6,5) e testemunha, com relação ao tempo do experimento mostram, pelo teste Tukey a 10%, que houve diferença significativa apenas entre os tratamentos a pH 5,5 e a testemunha até 94 dias, entretanto foi significativo desde o tempo 0 (zero) dias, que corresponde aos gotejadores novos, não sendo portanto devido ao tratamento.

**TABELA 5.7-** Médias da vazão (L h<sup>-1</sup>) avaliadas em três valores de pH e para a testemunha em quatro tempos de experimento.

pH	Tempo do experimento			
	0	18	94	202
5,5	4,55aA	4,49aA	4,4aA	4,53aA
6,0	4,57abA	4,43bA	4,46abA	4,61abAB
6,5	4,45abA	4,55abA	4,39bA	4,56abAB
<b>Testemunha</b>	4,53bA	4,43bA	4,4bA	4,7aAB

Para a variável, médias seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferiram estatisticamente entre si a 10% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Entretanto, a interação a 5% (Tabela 5.8) mostrou que há diferença significativa entre o tratamento a pH 5,5 e a testemunha a partir de 202 dias. Pode-se afirmar com 95% de probabilidade que não houve variação na vazão média entre os valores de pH até 94 dias e que, a 202 dias, houve variação significativa entre o tratamento a pH 5,5 e a testemunha. Com 90% de certeza, afirma-se que não houve variação da vazão média com o tempo de experimento para nenhum dos valores de pH nem para a testemunha até 202 dias, ver FIG. 5.8. Entretanto, como mostrado anteriormente, ver TAB. 5.5, ocorre uma redução do CUC para a maioria dos tratamentos.

**TABELA 5.8** - Médias da vazão ( $Lh^{-1}$ ) avaliadas em três valores de pH e para a testemunha

pH	Tempo do experimento			
	0	18	94	202
5,5	4,55a	4,49a	4,4a	4,53b
6,0	4,57a	4,43a	4,46a	4,61ab
6,5	4,45a	4,55a	4,39a	4,56ab
Testemunha	4,53a	4,43a	4,4a	4,7a

Para a variável, médias seguidas da mesma letra minúscula na vertical, não diferiram estatisticamente entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

O fato de não ocorrer variação significativa da vazão média é justificado pelo curto tempo do experimento para a água de trabalho e devido ao entupimento dos gotejadores não ocorrer de forma homogênea. A vazão média dos gotejadores não diz nada sobre a uniformidade da irrigação, ou seja, não informa qual é a extensão da variação entre os 10 gotejadores da linha de irrigação. Portanto, mesmo o teste de médias não tendo apresentado diferença significativa a 5% e 10%, pode-se concluir, pelo CUC, que houve entupimento de gotejadores.

A interação entre o pH e a frequência de injeção de  $CO_2$  foi significativa. No teste de médias, cujo resultado é apresentado na TAB. 5.9, observa-se uma variação significativa das vazões para a frequência 2S entre os valores de pH 5,5 e os outros tratamentos, indicando o efeito da saturação com  $CO_2$  na dissolução dos carbonatos.

Para o mesmo pH, houve diferença significativa a 5% apenas entre 1S e 2S para o pH 5,5, que pode ser explicado pelo fato de o intervalo entre as injeções de  $CO_2$  na frequência 2S ser o dobro da 1S.

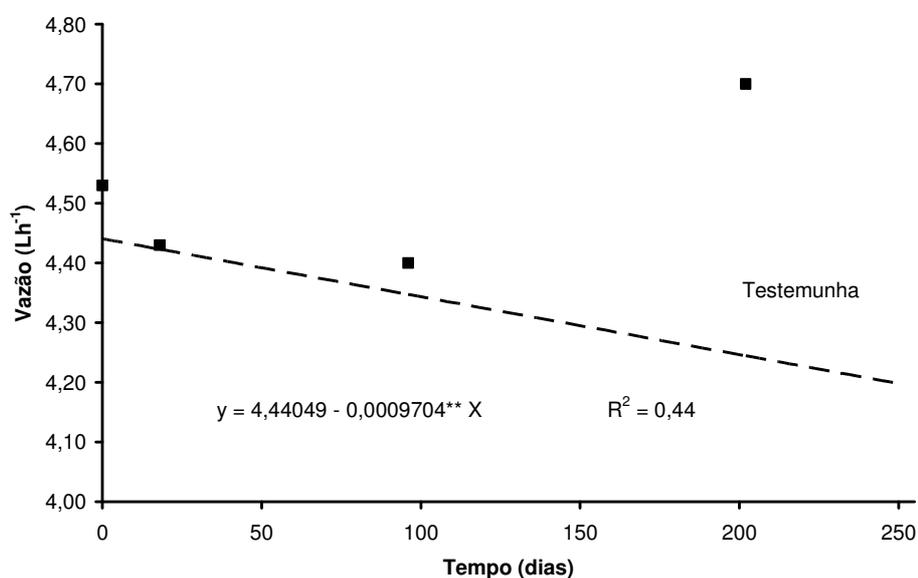
**TABELA 5.9** – Vazão dos gotejadores ( $L\text{min}^{-1}$ ), considerando a interação entre o pH e frequência de aplicação de  $\text{CO}_2$

pH	Frequência		
	2D	1S	2S
5,5	4,47 <b>aAB</b>	4,58 <b>aA</b>	4,43 <b>bB</b>
6,0	4,49 <b>aA</b>	4,47 <b>aA</b>	4,6 <b>aA</b>
6,5	4,45 <b>aA</b>	4,52 <b>aA</b>	4,52 <b>abA</b>
Testemunha	4,52 <b>aA</b>	4,52 <b>AaA</b>	4,52 <b>abA</b>

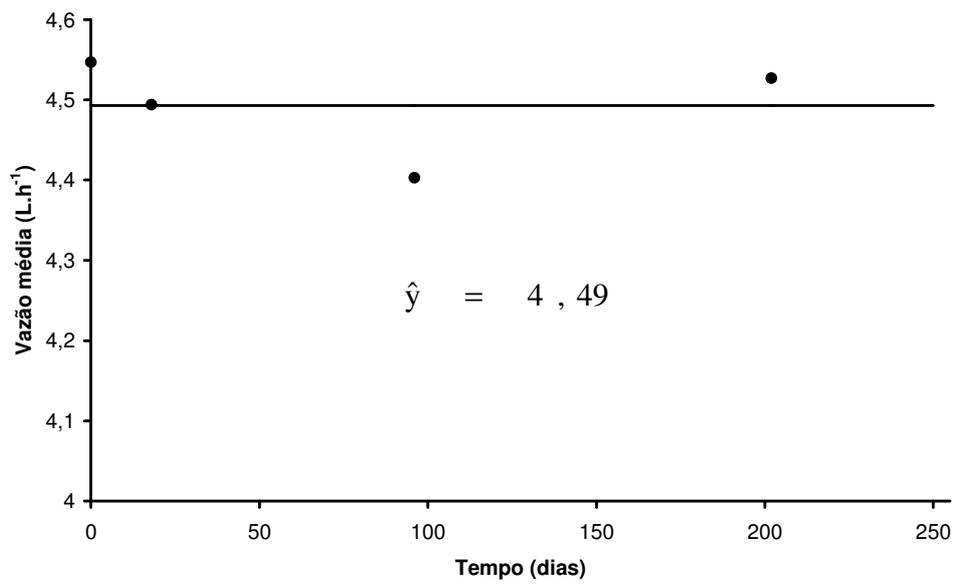
Para a variável, médias seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferiram estatisticamente entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

### 5.3.2.2 Regressão para os valores de vazão

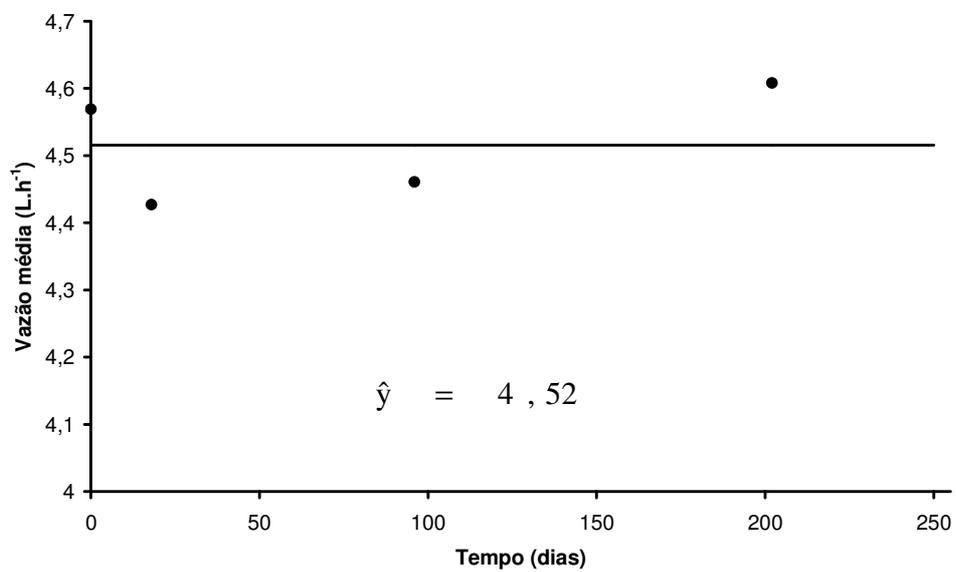
Pela regressão seqüencial, observou-se que a variação das vazões médias não foi significativa ( $p \leq 0,10$ ) para nenhum dos tratamentos. Apenas a testemunha foi influenciada pelo tempo do experimento ( $p \leq 0,01$ ) (Figuras 5.20 a 5.23).



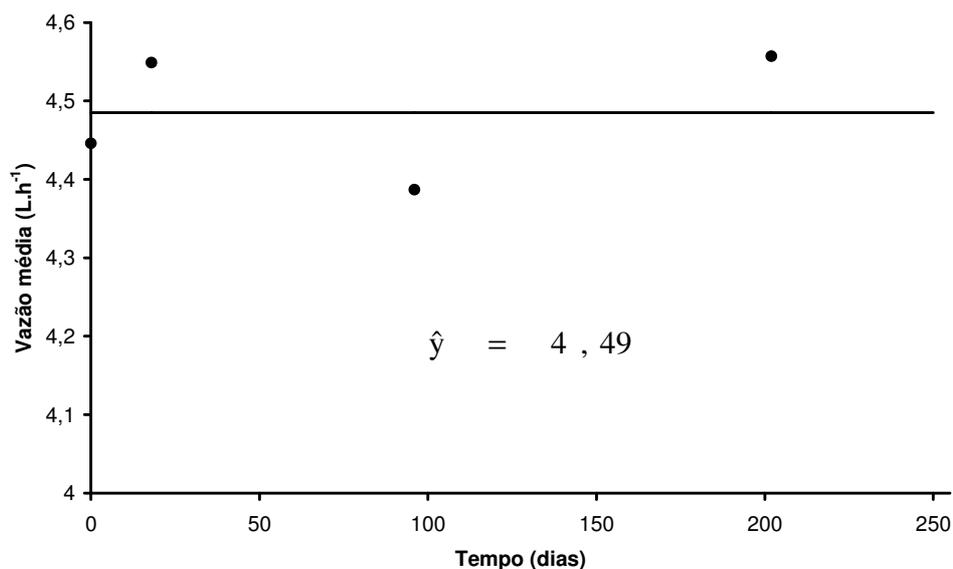
**FIGURA 5.20** - Estimativa da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para a testemunha. \*\*significativo a 1% de probabilidade pelo teste T.



**FIGURA 5.21** - Estimativa da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para o pH 5,5



**FIGURA 5.22** - Estimativa da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para o pH 6,0



**FIGURA 5.23** - Estimativa da vazão média dos gotejadores em função do tempo do experimento para o pH 6,5

A testemunha apresentou redução contínua da vazão ( $p \leq 0,01$ ), com o tempo do experimento, representando precipitação de carbonatos de forma crescente, como esperado de acordo com o ISL (positivo) apresentado pela água de irrigação.

A variação das vazões médias é devido ao fato de que foram obtidas as médias para todas as frequências em cada pH. A injeção de  $\text{CO}_2$  tem efeitos diferentes para cada frequência, ainda que não significativo. Para o tempo do experimento, esses valores ficaram em torno de  $4,45 \text{ L h}^{-1}$  para todos os pHs.

### 5.3.2.3 Avaliação dos valores CUC

A TAB. 5.10 apresenta a ANOVA dos valores do CUC para todos os tratamentos. Observa-se que os valores foram influenciados pelos parâmetros tempo do experimento e interação entre pH x tempo do experimento, para os quais foi realizado o teste de médias Tukey a 5% e a regressão. Entretanto, a interação tripla entre os parâmetros pH x frequência de aplicação de  $\text{CO}_2$  x tempo do experimento não foi significativa até 202 dias, semelhante ao comportamento da vazão, assim como a interação entre frequência x tempo do experimento.

**TABELA 5.10** - Resultados da análise da variância ANOVA do CUC e dos tratamentos com CO<sub>2</sub>

Fontes de variação	GL	Soma do Quadrado	Quadrado Médio	F	Significância
Total	143	1111,809			
Total de redução	47	615,8634	13,10348	2,54	0,0001
pH	3	17,60766	5,869221	1,14	NS
Frequência de aplicação de CO <sub>2</sub>	2	7,811068	3,905534	0,76	NS
Tempo do experimento	3	278,5196	92,83988	17,97	0,0000
Interação entre pH e frequência	6	34,62877	5,771461	1,12	NS
Interação entre pH e tempo de experimento	9	100,84	11,20445	2,17	<5%
Interação entre frequência e tempo do experimento	6	36,0689	6,011484	1,16	NS
Interação entre pH, frequência e tempo do experimento	18	140,3873	7,799293	1,51	NS
Resíduo	96	495,9457	5,166101		

Número de dados=144, Média geral=94,537, Coeficiente de variação=2,4042, NS=não significativo

O teste de Tukey a 10% do CUC, em relação ao tempo do experimento, é apresentado na TAB. 5.11. Os valores do CUC diferenciaram significativamente para 0, 18 e 94 dias de experimento, mantendo constante a partir de 94 dias. Isso mostra que a aplicação de CO<sub>2</sub> na água de irrigação alcalina reduz o potencial risco de entupimento dos gotejadores a partir de 94 dias de uso do gás no experimento.

**TABELA 5.11** - Médias do CUC (%), relacionados com o efeito do tempo do experimento no sistema de irrigação

Tempo do experimento (dias)	Médias	Comparação por Tukey a 10%
0	96,48	<b>A</b>
18	95,23	<b>B</b>
94	93,28	<b>C</b>
202	93,16	<b>C</b>

Observa-se por meio do teste de médias do CUC, nos três pHs, com relação ao tempo do experimento, que houve diferença significativa pelo teste Tukey a 10% para o pH 5,5 e o pH 6,5 a partir de 94 dias (Tabela 5.12).

**TABELA 5.12** – Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) (%) na interação entre o pH e o tempo do experimento.

pH	Tempo de experimento			
	0	18	94	202
5,5	96,25 <b>aA</b>	95,98 <b>aA</b>	93,28 <b>abB</b>	93,42 <b>abB</b>
6,0	96,6 <b>aAB</b>	94,40 <b>aAB</b>	92,35 <b>bB</b>	92,37 <b>bB</b>
6,5	96,67 <b>aA</b>	94,86 <b>aA</b>	92,26 <b>bB</b>	95,0 <b>abA</b>
Testemunha	96,40 <b>aA</b>	95,57 <b>aA</b>	95,2 <b>abA</b>	91,83 <b>bB</b>

Para a variável, médias seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferiram estatisticamente entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Os valores do CUC para a testemunha foram significativos a 5%, aos de 202 dias de experimento. Para o pH 6,0, os valores do CUC começam a diferenciar a partir de 94 dias, mas a 202 dias, essa diferença ainda não é significativa. Para a testemunha, o entupimento dos gotejadores foi evidenciado mais tardiamente, mas a 202 dias, o valor do CUC atingido foi inferior ao dos tratamentos com CO<sub>2</sub>. Isso indica que a carbonatação da água calcária inicialmente acelera a precipitação de carbonatos, devido a alguma perda de CO<sub>2</sub> dentro da tubulação.

A diferença nos valores do CUC no teste de médias a 5%, entre os valores de pH para um mesmo tempo de experimento (Tabela 5.13) é significativa a partir de 94 dias entre a testemunha e os tratamentos a pH 6,0 e 6,5. Entretanto o valor médio do CUC no pH 6,0 passa a ser igual ao pH 5,5 a partir de 202 dias, apresentando uma tendência à manutenção da uniformidade de aplicação de água.

**TABELA 5.13 5-** Médias do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) avaliadas em três valores de pH e quatro tempos do experimento

pH	Tempo de experimento			
	0	18	94	202
5,5	96,25 <b>a</b>	95,98 <b>a</b>	93,28 <b>ab</b>	93,42 <b>ab</b>
6,0	96,6 <b>a</b>	94,40 <b>a</b>	92,35 <b>b</b>	92,37 <b>ab</b>
6,5	96,67 <b>a</b>	94,86 <b>a</b>	92,26 <b>b</b>	95,0 <b>a</b>
Testemunha	96,40 <b>a</b>	95,57 <b>a</b>	95,2 <b>a</b>	91,83 <b>b</b>

Para a variável, médias seguidas da mesma letra minúscula na vertical, não diferiram estatisticamente entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

O efeito do pH e da frequência de injeção de CO<sub>2</sub> no CUC não apresentou uma interação significativa pela análise de variância, ver TAB. 5.10. Entretanto observou-se anteriormente (Figuras 5.14 e 5.15) que, nos valores de pH 5,5 e 6,0 há uma diferença de comportamento do CUC para a frequência 2D em relação as outras frequências, o que está de acordo com a literatura, pois, no pH de saturação, tem-se maior concentração de CO<sub>2</sub> livre, possibilitando maior dissolução de carbonatos (RODIER, 1981).

É importante observar que, mesmo a interação não sendo significativa (Tabela. 5.14) uma variação no valor médio do CUC de 95,53% para 93,95%, em 202 dias do experimento, representa uma redução no valor do CUC, que pode comprometer a eficiência da irrigação em menos de 2 anos para sistemas de irrigação utilizados durante 10 meses ao ano.

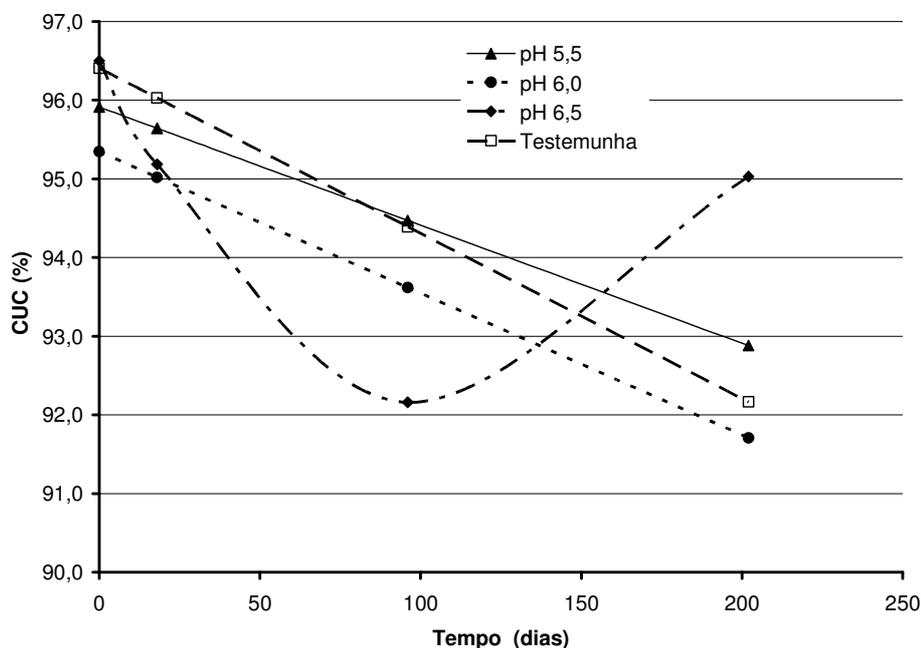
**TABELA 5.14 -** Médias do CUC(%) avaliadas em três valores de pH e três frequências de injeção de CO<sub>2</sub>

pH	Frequência		
	2D	1S	2S
5,5	95,53 <b>aA</b>	94,72 <b>aA</b>	93,95 <b>aA</b>
6,0	94,27 <b>aA</b>	92,86 <b>aA</b>	94,67 <b>aA</b>
6,5	94,39 <b>aA</b>	94,51 <b>aA</b>	95,28 <b>aA</b>
Testemunha	94,76 <b>aA</b>	94,76 <b>aA</b>	94,76 <b>aA</b>

Para a variável, médias seguidas da mesma letra maiúscula na horizontal e minúscula na vertical, não diferiram estatisticamente entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

### 5.3.2.4 Regressão para os valores do CUC

Observou-se uma redução linear nos valores do CUC para a testemunha ( $p \leq 0,05$ ) assim como para os valores da vazão no decorrer do tempo do experimento (Figura 5.24).



**FIGURA 5.24** - Estimativa da variação dos valores do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) com o tempo de experimento

De acordo com a FIG. 5.24, todos os tratamentos com  $\text{CO}_2$  apresentaram tendência à redução do CUC, com o tempo de experimento. Os tratamentos a pH 5,5 ( $p \leq 0,10$ ) e 6,0 ( $p \leq 0,05$ ) apresentaram uma redução linear com relação ao tempo, assim como a testemunha ( $p \leq 0,05$ ). Entretanto, a reta que representa a testemunha apresentou uma maior inclinação, indicando que ocorre o entupimento mais rápido dos gotejadores quando não há injeção de  $\text{CO}_2$ . O tratamento a pH 6,5 apresentou uma tendência à rápida recuperação do CUC, o que não era esperado, com um valor mínimo do CUC a 94 dias, provavelmente, com um tempo maior de experimento a relação do CUC com o tempo para esse valor de pH tenderá à linearidade, e com uma menor velocidade de entupimento do que a testemunha, devido às dissoluções e às precipitações intercaladas.

A variação do CUC para o pH 5,5 apresenta uma redução mais lenta, reta com menor inclinação, ( $p \leq 0,10$ ) do que para a testemunha e para o pH 6,0, essa redução ( $p \leq 0,05$ )

apresenta uma velocidade intermediária entre o tratamento a pH 5,5 e a testemunha. Portanto, tanto a água saturada com CO<sub>2</sub> livre ([CO<sub>2</sub>] ≥ 800 mg L<sup>-1</sup>) quanto a água com aproximadamente a metade da concentração de saturação ([CO<sub>2</sub>] ≥ 400 mg L<sup>-1</sup>) apresentam um menor entupimento dos gotejadores em relação à testemunha.

Esses resultados tornam possível a utilização de CO<sub>2</sub> como tratamento preventivo ao entupimento dos emissores na irrigação localizada. Otimizando o tempo de aplicação com a frequência de aplicação de acordo com faixas de alcalinidade da água de irrigação, pode-se ter uma solução para a irrigação por gotejamento com água calcária.

As equações que descrevem a regressão sequencial dos valores do CUC, para a interação entre pH e tempo do experimento, para cada valor de pH são mostradas na TAB. 5.15.

**TABELA 5.15** - Equações obtidas pela regressão para os valores do CUC, para a interação entre pH e tempo do experimento

pH	Equação	R <sup>2</sup>
5,5	Y = 95,9123 - 0,0150098*** X	0,98
6	Y = 95,3453 - 0,018004*X	0,67
6,5	Y = 96,5014 - 0,079568**X + 0,0003578*X <sup>2</sup>	0,99
(testemunha)	Y = 96,4069 - 0,0210014*X	0,97

\*, \*\*, \*\*\*, significativo a 5%, 1% e 10% respectivamente pelo teste T  
X - tempo do experimento e Y – CUC.

É importante ressaltar que a análise de regressão dos valores do CUC com o tempo de tratamento, realizada pelo programa estatístico, não leva em consideração as frequência de injeção de CO<sub>2</sub>, isto é, as médias dos valores do CUC para cada valor de pH são o resultado de todos os tratamentos naquele pH e não apenas o resultado para cada tratamento separadamente. Portanto, os valores dos CUC para as frequências menores (1S e 2S), podem estar reduzindo o real efeito da injeção de CO<sub>2</sub> na frequência 2D. Assim uma significância de 10%, para a interação entre o CUC e o tempo de tratamento, é um valor aceitável uma vez que os valores do CUC estão sendo “contaminados” por valores de CUC mais baixos, ocorridos

nos tratamentos com frequências de injeção de CO<sub>2</sub> menores, como mostrado na TAB. 5.5, principalmente a 202 dias de tratamento.

Pelo tratamento estatístico, observou-se que as diferenças nos valores do CUC entre as frequências de injeção de CO<sub>2</sub> não são significativas. Entretanto, o perfil do comportamento do CUC com a frequência foi avaliado, uma vez que o tempo do experimento, principalmente para as frequências 1S e 2S, não foi suficiente para causar uma maior redução do entupimento, isto é, um aumento dos valores do CUC.

Os resultados para os valores do CUC mostraram uma redução no entupimento dos emissores com a injeção de CO<sub>2</sub> na saturação, pH 5,5, ocorrendo uma redução na velocidade de entupimento para a frequência 2D.

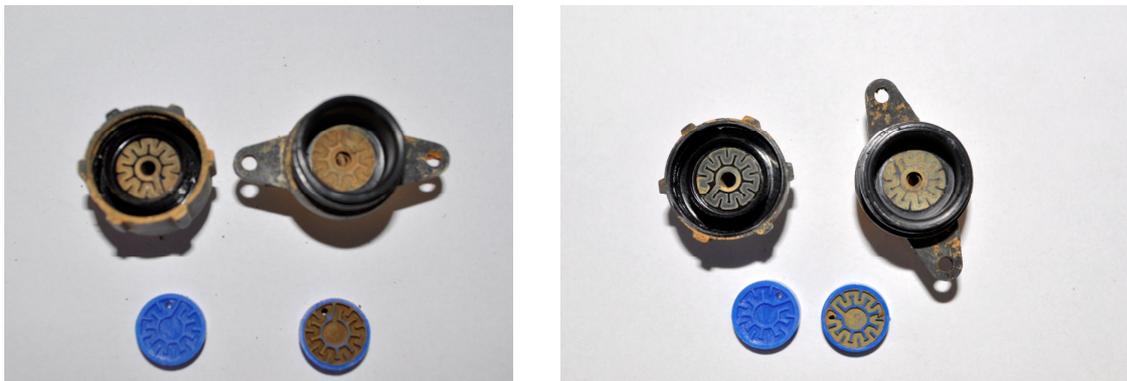
Pode-se afirmar que a injeção de CO<sub>2</sub> apresenta efeito positivo na dissolução dos precipitados nos gotejadores. Entretanto é necessário que haja uma saturação em CO<sub>2</sub>, pois, enquanto o CO<sub>2</sub> estiver acima da concentração de equilíbrio com carbonato, haverá dissolução desse carbonato (ROLDIER, 1981). Assim, um tratamento de limpeza com injeção de CO<sub>2</sub>, à concentração de saturação ou acima, terá resultados no desentupimento de emissores na irrigação localizada.

Como a dissolução de carbonatos em água contendo gás carbônico depende da lenta reação de hidrólise do CO<sub>2</sub> (DREYBROD et al., 1996; LIU; DREYBROD, 1997), maiores concentrações do gás e turbulência aumentam a velocidade dessa reação. Assim, os gotejadores de fluxo turbulento terão melhor desempenho no processo de desentupimento, utilizando CO<sub>2</sub> dissolvido.

De acordo com Liu e Dreybrod (1997), a utilização da enzima anidrase carbônica para catalisar a reação de hidrólise do CO<sub>2</sub> aumenta em uma ordem de grandeza a dissolução do carbonato. Entretanto, os resultados obtidos neste experimento indicam que apenas a injeção de CO<sub>2</sub> é eficiente na redução do entupimento dos emissores, podendo-se controlar o tempo de injeção do gás na água de irrigação. Para ilustração, são apresentados gotejadores após uso sem e com injeção de CO<sub>2</sub>, Figura 5.25.

Observa-se na FIG.5.25, que há maior quantidade de precipitados para a testemunha do que para o tratamento à frequência 2D de injeção de CO<sub>2</sub> a pH 6,0. Tanto no labirinto do gotejador

quanto na parte externa do mesmo, há a presença de menos precipitados para a frequência 2D no pH 6,0.



(a)

(b)

**FIGURA 5.25** - Gotejadores do tipo labirinto de fluxo turbulento após 202 dias de uso.  
(a):Testemunha e (b): frequência 2D a pH 6,0

Observa-se também que, em sistemas de cultivo que utilizam a injeção de  $\text{CO}_2$ , com objetivo de fertilização, essa injeção deve ser com concentração maior ou igual à concentração de saturação para águas com alcalinidade bicarbonato e ocorrer nos horários de temperaturas mais baixas, a fim de evitar a perda de  $\text{CO}_2$  pelo aquecimento da água e, conseqüentemente, o entupimento dos emissores e o mascaramento da quantidade de  $\text{CO}_2$  fornecida às plantas.

## 6 CONCLUSÃO

Os dados de análise de água evidenciam que a água do poço tubular que atende à área de irrigação do ICA/UFMG é adequada para a irrigação, em termos de salinidade e teor de sódio, mas inadequada à irrigação localizada, pois apresenta risco de entupimento devido ao ferro, ao manganês e aos carbonatos.

Os resultados dos valores do CUC indicam que:

1. A água do poço 01 do ICA/UFMG provoca entupimento nos gotejadores do tipo labirinto de fluxo turbulento, projetando-se ineficiência do sistema a partir de 2 anos de utilização, ficando com um baixo coeficiente de uniformidade de aplicação de água.
2. A injeção de gás carbônico reduz o pH da água a um valor de pH de saturação dentro da faixa ideal para as plantas, isto é, entre 5,5 e 6,5 para um período de 180 segundos e 20 segundos, respectivamente.
3. A injeção de CO<sub>2</sub> na água de irrigação acima da concentração de saturação é efetiva na redução do entupimento dos gotejadores na irrigação localizada.
4. Para águas com alcalinidade exclusivamente bicarbonato em torno de 250 ppm em CaCO<sub>3</sub>, uma concentração de CO<sub>2</sub> livre de aproximadamente 900 ppm pode ser utilizada para garantir a saturação.
5. A concentração, ou o pH de saturação, da água de irrigação é facilmente determinada experimentalmente, obtendo-se a curva de solubilidade nas condições ambientais. Utilizando esse procedimento, não se corre o risco de ter os valores de CO<sub>2</sub> necessário à saturação, subestimados.
6. Há viabilidade técnica do uso de CO<sub>2</sub> via água de irrigação com o objetivo de minimizar o efeito do entupimento dos gotejadores causado pela água calcária.

## 7 RECOMENDAÇÕES

1. Pesquisar tempos maiores com intervalos mais longos de irrigação com água saturada com CO<sub>2</sub>. Por exemplo: aproximadamente 4 horas uma vez por semana deverá resultar em um efeito semelhante ao da frequência 2D.
2. Pesquisar o comportamento de vários tipos de gotejadores de fluxo turbulento e tipos de microaspersores, com relação ao entupimento por precipitação de carbonatos sob irrigação com água saturada com CO<sub>2</sub>.
3. Pesquisar a influência da irrigação com água calcária saturada com CO<sub>2</sub> na estrutura e na fertilidade do solo.
4. Pesquisar a quantidade de CO<sub>2</sub> precipitada no solo na forma de carbonato e a quantidade de CO<sub>2</sub> que retorna para a atmosfera, sob irrigação com água saturada, com gás carbônico.
5. Pesquisar a quantidade de CO<sub>2</sub> liberado após a redissolução do carbonato, que é liberada para a atmosfera e quanto é utilizado pelas plantas.
6. Pesquisar o efeito da irrigação com água carbonatada sobre a salinização do solo e sobre a qualidade da água subterrânea.
7. Pesquisar a influência da irrigação com água saturada com gás carbônico nos microrganismos do solo de regiões semiáridas.

## REFERÊNCIAS

AIROLDI, R.P.S. *Análise do desempenho de gotejadores e da prevenção do entupimento em irrigação localizada com água residuária*. 2007. 140 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

ALFARO, J.F. Assessment of Progress in the Implementation of the Mar del Plata Action Plan and Formulation of a Strategy for the 1990s (Latin America and the Caribbean).

AL-NAKSHABANDI, G.A.; SAQQAR, M.M.; SHATANAWI, M.R.; FAYYAD, M.; AL-HORANI, H. Some environmental problems associated with the use of treated wastewater for irrigation in Jordan. *Agricultural Water Management*, Amsterdam, v.34, n.1, p.81-94, 1997.

AMORIM1, J. R. A.; CRUZ, M. A. S.; RESENDE, R. S. Qualidade da água subterrânea para irrigação na bacia hidrográfica do Rio Piauí, em Sergipe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.14, n.8, p.804–811, 2010.

ANA/GEF/PNUM/OEA. *Qualidade das águas*. Estudo Técnico de Apoio ao PBHSF – Nº 17. Subprojeto 4.5C - Atividades desenvolvidas em terra na Bacia do São Francisco. Plano Decenal de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do São Francisco – PBHSF (2004 – 2013). Abril, 2004. Brasília, DF. Disponível em <<http://www.ana.gov.br/prhbsf/arquivos/Estudos/ET%2017%20Qualidade%20das%20Aguas.pdf>> Acesso em 22/04/2007.

APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed.. Washington: APHA, 2005.

AYERS,R.S.; WESTCOT, D.W. - *A qualidade da água na agricultura*. Campina Grande: UFPB, Paraíba, 1ª ed., 1991. 218p.

AYERS,R.S.; WESTCOT, D.W. - Water quality for agriculture. FAO Irrigation And Drainage Paper, Revisão 1, 1994.

BAIRD, C. *Química ambiental* / Colin Baird; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. – 2ª ed. – Porto Alegre: Bookman, 2002. Pag. 468.

BAKER, R. Trichoderma spp as plant-growth stimulants. *Critical Rev.Biotechnology*, v.7, n.2, p. 97-107, 1988.

BARRETT, R.A.; PARSONS, S.A. The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. *Water research*, v.32, n. 3, pp. 609-612, 1998.

BASILE, G.; ARIENZO, M.; ZENA, A. Soilnutrient mobility in response to irrigation with carbon dioxide enriched water. *Commun. Sci. Plant anal.*, 24 (11&12), 1183-1195. Napoli, Italy, 1993.

BATES, B. C.; KUNDZEWICZ, Z.W.; WU, S.; PALUTIKOF, J.P. Climate change water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, 2010 pp. Geneva, 2008.

BAUDER, J. W.; BROCK, T. A. Irrigation Water Quality, Soil Amendment, and Crop Effects on Sodium Leaching. *Arid Land Research and Management*, v.15, n.2, 2001.

BELTRÁN, J.A. Irrigation with saline water: benefits and environmental impact. *Agricultural Water Management*, v.40, p. 183-194, 1999.

- BERNARDO, S. Impacto ambiental da irrigação no Brasil. In: Silva, D. D. da.; Pruski, F.F. (Ed.). *Recursos Hídricos e Desenvolvimento Sustentável da Agricultura*. Viçosa: MMA, SRH, ABEAS, UFV, 1997. 252p.
- BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polímeros de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita. *Química Nova*, v.31, n.1, p. 178-180, 2008.
- BIALCZYK, J.; LECHOWSKI, Z. Absorption of  $\text{HCO}_3^-$  by roots and its effect on carbon metabolism of tomato. *Journal of Plant Nutrition*, v.15, p.293-312, 1992.
- BIALCZYK, J.; LECHOWSKI, Z.; LIBIK, A. A growth of tomato seedlings under different  $\text{HCO}_3^-$  concentration in the medium. *Journal of Plant Nutrition*, v.17, p.801-816, 1994.
- BRALTS, V.F. Field performance and evaluation. In. NAKAYAMA F.S.; BUCKS S.A. EDS. *Trickle Irrigation for Crop Production. Design, Operation and Management*. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- BRALTS, V. F.; KESNER, C. D. Drip irrigation fiel uniformity estimation. *Transactions of ASAE*, St. Joseph, v. 26, n. 5, p. 1369-1374, 1983.
- BRANCO, R. B. F.; GOTO, R.; CARNEIRO JUNIOR, A. G.; GUIMARÃES, V. F.; RODRIGUES, J.AD. Enxertia e água de irrigação carbonatada no transporte de  $^{15}\text{N}$  na produção do tomateiro, v.11, n. 4, p. 374-379, 2007.
- BRANCO, S. M. *Hidrologia Aplicada à Engenharia Sanitária* – 2ª ed.- São Paulo.CETESB, 1978. 620 p. Pág.156.
- BUCKS, D. A.; NAKAYAMA, F. S.; GILBERT, R. G. Trickle irrigation water quality and preventive maintenance. *Agricultural Water Management*, 1979, v.2, p.149-162.
- BURT, C.; O'CONNOR, K.; RUEHR, T. *Fertigation*. San Luis Obispo: Califórnia Polytechnic State University, Irrigation Training and Research Center, 1995, 295p.
- CANIZARES, K.A.L.; RODRIGUES, J.D.; GOTO, R.; VILAS BOAS, R.L. Influência da irrigação com água enriquecida com dióxido de carbono e da enxertia sobre o estado nutricional de plantas de pepino. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.23, n.1, p.09-14, 2005.
- CAPRA, A.; SCICOLONE, B. Water quality and distribution uniformity in drip/trickle irrigation systems. *J. agric. Engng Res.*, v. 70, p 355-365, 1998.
- CAPRA, A.; SCICOLONE, B. Emitter and filter tests for wastewater reuse by drip irrigation.. *Agricultural Water Management.*, v. 68, p 1355-149, 2004.
- CARRARO, D. C.; DUARTE, S. N. Injeção de  $\text{CO}_2$  e lâminas de irrigação em tomateiro sob estufa. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 20, n. 3, p. 432-437, 2002.
- CHRISTOFIDIS, D. Os recursos hídricos e a prática da irrigação no Brasil e no mundo. **Item**, Brasília, n. 48, p.8 – 13, 2001.
- CHRISTOFIDIS, D. Irrigação, a fronteira hidrica na produção de alimentos. **Item**, Brasília, n. 54, p.46 – 55, 2002.
- CLARKSON, J. R.; PRICE, T. J.; ADANS, C. J. Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate. *J. Chemical Society Faraday Transaction*, v.88, n. 2, pp. 243-249,1992.
- CRAMER, M. D.; RICHARDS, M.B. The effect of rhizosphere dissolved inorganic carbon on gas exchange characteristics and growth rates of tomato seedlings. *Journal of Experimental Botany*, v. 50, n. 330, pp. 79-87, january 1999.

D'ANDRIA, R.; NOVERO, R.; SMITH, D. H.; SHANAHAN, J. F.; MOORE, D. F. Drip irrigation of tomato using carbonated water and mulch in Colorado. *ISHS Acta horticulturae* 278 : In. Symposium on Scheduling of Irrigation for Vegetable Crops under Field Condition. 1990.

DREYBROD, W.; LAUCKNER, J.; LIU, Z.; SVENSSON, U.; BUHMANN, D. The kinetics of the reaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$ . *Geochimica et cosmochimica Acta*. v. 60, n.18, p.3375-3381, 1996.

DIAS, N. S.; OLIVEIRA, M. V. A. M.; COELHO R. D. Resistência de diferentes tipos de tubos gotejadores ao entupimento por precipitação química do cálcio. *Irriga*. v.9, n.2, p. 115-125, 2004.

DIAS, N. S.; MEDEIROS, J.F., CHEVYI, H. R.; SILVA, F. V.; BARROS, A. D. Evolução da salinidade em um argissolo sob cultivo de melão irrigado por gotejamento. *Revista Brasileira de Engenharia agrícola e Ambiental*. v.8, n. 2/3, p. 240-246, 2004.

DIJKSTRA, F. A; BLUMENTHAL, D.; MORGAN, J.A.; LECAIN, D.R.; FOLLETT, R.F. Elevated CO<sub>2</sub> effects on semi-arid grassland plants in relation to water availability and competition. *Functional Ecology*, British Ecological Society, P.1-10, 2010.

DITTRICH, M.; DITTRICH, T.; SIEBER, I.; KOSCHEL, R. A balance analysis of phosphorus elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake. *Water Research*, v.31, n.2, pp. 237-248, 1997.

DURAND, R.; BELLON, N. The influence of the growth media and mineral nutrition on corn root hydrogen/bicarbonate release and rhizosphere pH. *Journal of Plant Nutrition*, v. 17, n.5, p. 817-838, 1994.

EGREJA FILHO, F. B.; MAIA, C.E.; MORAIS, E. R. C. Método computacional para correção da alcalinidade de águas para fertirrigação. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v.23, p. 415-423, 1999.

FAO. *La conservación de las tierras en América Latina*. Disponível em: <[www.fao.org/ag.esp/revistas/spot4.htm](http://www.fao.org/ag.esp/revistas/spot4.htm)> 1998a. Acesso em: 05/05/2007

FAO. *La seguridad alimentaria y el medio ambiente*. Disponível em: <[http://www.fao.org/wssd/docs/WSSD02\\_es.pdf](http://www.fao.org/wssd/docs/WSSD02_es.pdf)>1996. Acesso em: 05/05/2007.

FAO (Food and Agriculture Organization), 2003: *World Agriculture Towards 2015/2030*. [http://www.fao.org/documents/show\\_cdr.asp?url\\_file=/docrep/004/y3557e/y3557e00.htm](http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/docrep/004/y3557e/y3557e00.htm). Acesso em: 26/03/2009.

FARIA, L. F.; COELHO, R. D.; FLECHA, P. A. N.; ROBLES, W. G. R. VÁSQUEZ, M. A. N. Entupimento de gotejadores e seu efeito na pressão da rede hidráulica de um sistema de microirrigação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n. 2, p. 195-198, 2002.

FERREIRA FILHO, E.A.; CHUI, Q.S.H.. Qualidade de medições e neutralização de efluentes alcalinos com dióxido de carbono. *Eng. sanit. ambient.*, v.11, nº 2, abr/jun, p. 169-174, 2006.

FISCHER, G., F.N. TUBIELLO, H. VAN VELTHUIZEN AND D. WIBERG: Climate change impacts on irrigation water requirements: global and regional effects of mitigation, 1990–2080. *Tech. Forecasting. Soc. Ch.*, v.74, 2006. doi:10.1016/j.techfore.2006.05.021.

- GAL, J.Y.; FOVET, Y.; GACHE, N. Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part II. *Water Research*, v.36, p. 755-763, 2002. (a)
- GAL, J.Y.; FOVET, Y.; GACHE, N. Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part II. *Water Research*, v.36, p. 764-773, 2002. (b)
- GHAEMI, A.; CHIENG, S. Emitter clogging and hydraulics in micro-irrigation lines. In. annual International Meeting, 1999, ASAE/CSAE-SGCR, Toronto, p. 8.
- GILBERT, R.G.; FORD, H.W. *Operational principles/emitter clogging*. In: Nakayama, F.S.; Bulks, D.A. *Trickle irrigation for crop production*. Amsterdam: Elsevier, 1986. cap.3, p. 142-163.
- GOMES, T.M.; BOTREL, T. A.; MODOLO, V. A.; OLIVEIRA, R. F. Aplicação de CO<sub>2</sub> via água de irrigação na cultura da alface. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.23, n.2, p.316-319, 2005.
- GONDIM, R. S. *Estratégias e ações para prevenção e mitigação dos efeitos da salinização no pólo de Petrolina (PE) - Sistema de Gerenciamento Ambiental dos Pólos de Desenvolvimento Integrado*. Fortaleza –Ceará. Agosto, 1999.
- GONZALEZ P. E.; VILLAFRANCA, m.; VALVERDE, A.; SOCIAS, M.; DELREY, F.; GARCIA, A. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* n 42, 105-112 (1988).
- GONZALEZ P. E.; VILLAFRANCA, m.; VALVERDE, A.; SOCIAS, M.; DELREY, F.; GARCIA, A. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* n 59, 289-295 (1994).
- GRIM, R. E. *International series in the earth and planetary sciences: clay mineralogy*. NewYork: Mc.Graw-Hill International editions. 2<sup>nd</sup> edition. 1968. 596p.
- HANSON, E; DEMORANVILLE, C.; LITTLE, B.; MCARTHUR, D; PAINCHAUD, J.; PATTEN, K.; ROPER, T.; VORSA, N.; YARBOROUGH, D. Chemical characteristics of water used for cranberry production. *HortTechnology*, v.10, p. 603-607, 2000.
- IBRAHIM, A. Response of plant irrigation with CO<sub>2</sub> enrichment water. *Acta Horticulturae*, v. 323, p. 205-214, 1992.
- LANGERAK, E.P.A.V.; BEEKMANS, M. M. H.; BEUN, J. J.; HAMELERS, H.V.M.; LETTINGA G. Influence of phosphate and iron on the extent of calcium carbonate precipitation during anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.74, n.11, p.1030-1036, 1999.
- LIU, H.; HUANG, G. Laboratory experiments on drip emitter clogging with fresh water end treated sewage effluent. *Agricultural water management*. p. 745-756, 2009. doi:10.1016/j.agwat.2008.10.014.
- LIU, Z; DREYBROD, W. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H<sub>2</sub>O -- CO<sub>2</sub> solutions flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> → H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. *Geochimica et cosmochimica Acta*. v. 61, n.14, p.2879-2889, 1997.
- MACHADO, E.C.; TAKANE, R.J.; FERRO, R. Aplicação de CO<sub>2</sub> via água de irrigação em agricultura. apud: GOMES, T.M.; BOTREL, T. A.; MODOLO, V. A.; OLIVEIRA, R. F.. Aplicação de CO<sub>2</sub> via água de irrigação na cultura da alface. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.23, n.2, p.316-319, 2005.
- MAIA, C.E.;MORAIS, E.R.C.;OLIVEIRA, M. Estimativa de carbonato de cálcio aplicado via água de irrigação nas regiões da Chapada de Apodi e Baixo Açu. *Revista Brasileira de Engenharia agrícola e Ambiental*, v.5,n.1, p. 71-75, 2001.

- MATTHESS, G. *The properties of Groundwater*. New York, Jon Willey & Sons, 1982. 406 p.
- MAUNEY, J. R.; HENDRIX, D. L. Responses of glasshouse grown cotton to irrigation with carbon dioxide –saturated water. *Crop Science*, v. 28, p. 835-838, 1988.
- MAURER, E.J. Fundamentos de Química do Solo. Biblioteca da Faculdade de Agronomia da UFRGS. Porto Alegre: Gênese, 2000.
- MEDEIROS, J.F. de; LISBOA, R. de A.; OLIVEIRA, M. de; JUNIOR, M.J. da S.; ALVES, L.P., Caracterização das águas subterrâneas usadas para irrigação na área produtora de melão da Chapada do Apodi. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.7,n.3,p.469-472. Campina Grande, PB, DEAg/UFPB, 2003.
- MÉLO, R. F. *Dinâmica e controle do entupimento de gotejadores em função de precipitados químicos e fitoplâncton*. 2007. 189p. Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- MERRIAM, J. L.; KELLER, J. *Farm irrigation system evaluation: a guide for management*. 3 ed. Logan, Utah, USA: Utah State University. 1978.
- MODOLO, V.A.; GOMES, T.M.; BOTREL, T.A.; DELGADO ROJAS, J.S. Avaliação econômica da produtividade de alface sob aplicação de CO<sub>2</sub> via água de irrigação. In: 45 CONGRESSO BRASILEIRO DE OLLERICULTURA, 2005, Fortaleza. *Anais*, Horticultura Brasileira, Brasília: Associação Brasileira de horticultura, v.23, 2005.
- MÜLLER, K.; DEURER, M.; NEWTON, P.D. Is there a link between elevated atmospheric carbon dioxide concentration, soil water repellency and soil carbon mineralization? *Agriculture. Ecosystems and Environment* (2010), doi:10.1016/j.agee.2010.07.005
- NAKAYAMA, F. S. Water analysis and treatment technidques to control emitter plugging. In: PROC.IRRIGATION ASSOCIATION CONFERENCE, 21-24 February 1982, Portland, Oregon, 1982.
- NAKAYAMA, F. S.; BUCKS, D.A. Water quality in trickle irrigation: a review. *Irrig. Sci.* 12: 187-192, 1991.
- NOVERO, R.; SMITH, D.H.; MOORE, F.D.; SHANAHAN, J.F; D’ANDRIA, R. Field grown tomato response to carbonated water application. *Agronomy Journal*, v.83, p.911-916, 1991.
- PARSONS, S. A.; WANG, B.; JUDD, S. J.; STEPHENSON, T. Magnetic treatment of calcium carbonate scale-effect of pH control. *Water Research*, v.31, n.2, pp. 339-342, 1997.
- PINTO, J. M.; BOTREL, T. A.; MACHADO, E. C.; FEITOSA FILHO, J. C. Aplicação de co<sub>2</sub> via água de irrigação em relação à produtividade do meloeiro. *Science. agricola*. [online], vol.58, n.1, pp. 27-31. 2001.
- PIZARRO, F. *Riegos localizados de alta frecuencia*. 3.ed. Madrid: Mundi Prensa, 1990. 513p.
- QADIR, M.; TUBEILEH, A.; AKHTAR, J.; LARBI, A.; MINHAS, P. S.; KHAN, M. A. Productivity enhancement of salt-affected environments through crop diversification. *Land Degradation & Development*, v.19, n.4, p.429-453, 2008.
- RAVINA, I.; PAZ, E.; SOFER, Z.; MARCU, A.; SCHICHA, A.; SAGI, G.; YECHIALY, Z.; LEV, I. Control of clogging in drip irrigation with stored treated municipal sewage effluent. *Agricultural Water Management*, Amsterdam, v. 33, p. 127-137, 1997.

RIBEIRO, M. S.; FARIA, F. H. S.; LIMA, L. A.; SANTOS, S. R.; JESUS, M. R. Avaliação da qualidade e tratamento das águas subterrâneas para irrigação em Jaíba e Janaúba – precipitação química e corrosão. *Irriga*, Botucatu, v. 14, n. 3, p. 336-347, 2009.

RIBEIRO, T.A.P.; PATERNIANI, J.E.S.; SILVA, R.P.; SILVA, M.J.M.E. Water quality and loss in irrigation filters. *Sci. Agric* v.61.- Piracicaba, Braz - p.563-572, Nov./Dec. 2004.

ROBLES, Walter Geremias Rodrigues. *Dióxido de carbono via fertirrigação em batateira (Solanum tuberosum L.) sob condições de Campo*. 175 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

RODIER, J. *Análise de Las Águas: Águas naturais, Águas residuales, Água del Mar* (química, físico-química, bacteriología, biología). Ed. Omega, S. A. Barcelona, 1981.

SAHIN, U.; ANAPOLI, O.; SAHIN, F. Biological treatment of clogged emitters in a drip irrigation system. *Journal of Environmental Management*. London, v. 76, p. 338-341, 2005.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for environmental engineering*. McGraw-Hill séries in water resources and environmental engineering. Fourth edition. 1994. 658p. New York. USA.

SILVA, J. T. A.; CARVALHO, J. G. Propriedades do solo, estado nutricional e produtividade de bananeiras ‘Prata Anã’(AAB) irrigadas com águas calcárias. *Ciência Agrotécnica*, v.28, n. 2, p. 332-338, 2004.

SILVA PAZ, P. V.; TEODORO, R.E.F.; MENDONÇA, F.C. Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente. *Revista Brasileira de Eng. Agr. e Ambiental*. v. 4, n. 3, Set-Dez., 2000.

SOCOL, J. O.; BOTREL, T. A. Hydrocyclone for pré-filtering of irrigation water. *Science Agricola*. v. 61, n. 2, p. 134-140, 2004.

SOUZA, J. A. A.; CORDEIRO, E. A.; COSTA, E. L. Aplicação de hipoclorito de sódio para recuperação de gotejadores entupidos em irrigação com água ferruginosa. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. V.10, n.1, p.5-9, 2006.

SPIEGLER, K.S. – *Salt-Water Purification*. John Wiley & Sons, Inc., New York. London. Sydney. Second. Edition, 1965

STOFFELLA, P.J.; LI, Y.; PELOSI, R.R.; HAMER, A.M. Citrus rootstock and carbon dioxide enriched irrigation influence on seedling emergence, growth, and nutrient content. *Journal of Plant Nutrition*, v.18, p.1439-1448, 1995.

STORLIE, C.A.; HECKMAN, J.R. responses to carbonated irrigation water. *Journal of Plant Nutrition*, v.19, p.1477-1484, 1995.

STORLIE, C.A.; HECKMAN, J.R. Soil, plant, and canopy responses to carbonated irrigation water. *HortTechnology*. v.6, p.111-114, 1996.

STUMM, W.; MORGAM, JAMES J. *Aquatic chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3ed. John Wiley. New York, NY. 2022 p., 1996.

TAMAJI, J.T.; VILAS BOAS, M. A.; SAMPAIO, S. C.; DAMASCENO, S.; GUIMARÃES, V. F. Efeito do CO<sub>2</sub> aplicado via água de irrigação sobre cultura da alface (*Lactuca sativa* L.). *Irriga*, v. 12, n.4, p. 492-504, 2007.

TEIXEIRA, M. B.; COELHO, R.D.; ALVES, P. R. Avaliação de tratamentos utilizados para

desobstrução de tubos gotejadores. *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada*. v.4, n.1, p. 43-55, 2010.

TELTSCH, B.; JUANICO, M.; AZOV, Y.; HARIM, I.B.; SHELF, G. The clogging capacity of reclaimed wastewater: a new quality criterion for drip irrigation. *Water Science Technology*, Amsterdam, v. 24, n. 9, p. 123-131, 1991.

USDA - United States Department of Agriculture - An index of the tendency of  $\text{CaCO}_3$  to precipitate from irrigation waters U.S. salinity laboratories. *Proceedings/Soil Science Society of American*, V. 29, 1965.

VALENZUELA DIÁZ, F.R.; SANTOS, P.S. – Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 3, 345-353, 2001.

WANG, Y.; BABCHIN, A. J.; CHERNYI, L.T.; CHOW, R. S.; SAWATZKY, R. P. Rapid onset of calcium carbonate crystallization under the influence of a magnetic field. *Water Research*, v.31, n. 2, pp. 346-350, 1997.

WELSCH, D. L.; COSBY, B. J.; HORNBERGER, G. M. Simulation of stream water alkalinity concentrations using coupled models of soil air  $\text{CO}_2$  and stream water chemistry. *Biogeochemistry*, v.79, p. 339-360, 2006.

WHIPKER, B. E.; BAILEY, D. A.; NELSON, P.V.; FONTENO W. C.; HAMMER P.A. A novel approach to calculate acid additions for alkalinity control in greenhouse – irrigation water. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.27, n.5-8, p.959-976, 1996.

WONG, S.; BIOLETTI, R. Carbon dioxide separation technologies. In. *Carbon & Energy Management*. Alberta Research Council, 2002, Edmonton, Alberta. Canadá, 2002.