

# MÉTODO COMPUTACIONAL PARA CORREÇÃO DA ALCALINIDADE DE ÁGUAS PARA FERTIRRIGAÇÃO<sup>(1)</sup>

F. B. EGREJA FILHO<sup>(2)</sup>, C. E. MAIA<sup>(3)</sup> & E. R. C. MORAIS<sup>(3)</sup>

## RESUMO

A alcalinidade excessiva das águas destinadas à fertirrigação pode criar uma série de inconvenientes, que vão desde o entupimento dos emissores, pela precipitação de carbonatos, até a redução da disponibilidade dos micronutrientes para as culturas. Com o propósito de auxiliar a tomada de decisão quanto ao manejo da alcalinidade dessas águas, desenvolveu-se o ALKA 1.0, um software em CLIPPER 5.2, que pode ser rodado em microcomputadores IBM-PC/XT/AT/PENTIUM ou outros 100% compatíveis. A partir do fornecimento do pH original da água de irrigação, da sua alcalinidade total ou subdividida em  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  (em  $\text{mmol L}^{-1}$ ), e da lâmina de irrigação utilizada durante o ciclo da cultura, o ALKA 1.0 fornece as quantidades de HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que devem ser adicionadas à água de irrigação para que o seu pH atinja o valor estipulado pelo usuário. Além do volume de cada ácido a ser adicionado, o programa fornece a quantidade de nutrientes introduzidas pelos ácidos, na dosagem recomendada, bem como o custo total de cada uma das possíveis escolhas. Para tal, cadastram-se, inicialmente, a densidade e a pureza (%p/p) de cada ácido, bem como seu custo por litro. O ALKA 1.0 oferece, ainda, a opção de adições mistas dos diversos ácidos, visando não só à remoção da alcalinidade excessiva da água, mas também a um balanço adequado à cultura em questão dos nutrientes (N, P, S) adicionados via ácido. Por fim, o ALKA 1.0 oferece a possibilidade de trabalhar-se com bancos de dados, pré-cadastrados, que contêm informações sobre as origens (localidades) e fontes (rios, poços, lagos, açudes e outros) de diversas águas, além do seu pH e alcalinidade total. Desta forma, podem-se conhecer as características de manejo da alcalinidade dessas águas em função de características definidas pelo usuário, tais como um município em particular, determinada fonte, pH, e outros. O ALKA 1.0 foi validado com uma mistura sintética de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , com pH 9,19, em que se verificou a eficiência dos cálculos efetuados para o abaixamento do pH para 7,0, 6,5 e 5,5; e com amostras de águas naturais, para o abaixamento do pH para 6,5 e 6,0; obtendo-se resultados bastante satisfatórios. A redução do pH das amostras naturais para 5,0 não foi eficiente.

**Termos de indexação:** manejo de alcalinidade, águas alcalinas, software.

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em março e aprovado em dezembro de 1998.

<sup>(2)</sup> Professor do Departamento de Química/ICEx/UFGM, Estudante de Doutorado do Curso de Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa - UFV. CEP: 36571-000, Viçosa (MG). E-mail: fegreja@homenet.com.br.

<sup>(3)</sup> Engenheiro-Agrônomo, estudante de Mestrado do curso de Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Solos, UFV. E-mail: celsemy@solos.ufv.br.

**SUMMARY:** *A COMPUTATIONAL METHOD FOR ALKALINITY CORRECTION OF FERTIGATION WATERS*

*Excessive alkalinity of fertigation waters can create a series of problems such as the blockage of water emitters, carbonate precipitation and the reduction of micronutrient availability for crops. A software, ALKA 1.0, was developed in CLIPPER 5.2, to help manage the alkalinity of those waters. The Program runs in computers IBM-PC/XT/AT/PENTIUM or other 100% compatible. It is initiated with the input of the actual irrigation water pH, its total alkalinity, and the irrigation sheet used during the crop cycle from which ALKA 1.0 calculates the amounts of HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to be added to the irrigation water to reach the target pH, specified by the user. Besides the volume of each acid, the Program calculates the amount of introduced nutrients by each one of the acids, and their total cost. For this, the density and purity (%w/w) of each acid, as well as their cost, per liter, have to be supplied by the user. ALKA 1.0 still offers the option of mixing different acids seeking the removal of the excessive alkalinity of the water, and also the appropriate nutrient (N, P, S) balance for the crop. Finally, ALKA 1.0 also works with databases with prior information on the origin (place) and sources (rivers, wells, lagoons, and others) of several waters, besides the pH and total alkalinity of these waters. In this way, the management of the alkalinity of those waters can be planned for a particular county, a given source, pH, and other characteristics defined by the user. ALKA 1.0 was validated with a mixture of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pH 9.19, analyzing the program's performance in calculating acid volumes to decrease the solution pH to 7.0, 6.5 and 5.5, with quite satisfactory results. Natural water samples were also used to validate the program's performance with the decreasing of the samples' pH to 6.5 and 6.0 being quite satisfactory. The program was not efficient in reducing natural samples pH to 5.0.*

*Index terms: alkalinity handling, alkaline waters, software.*

## INTRODUÇÃO

Valores elevados de alcalinidade das águas de irrigação podem provocar uma série de prejuízos às plantas e ao sistema de irrigação. Segundo Whipker et al. (1996), os íons bicarbonato e carbonato são as principais formas químicas responsáveis pela alcalinidade de águas naturais, embora hidróxidos dissolvidos, amônia, boratos, bases orgânicas, fosfatos e silicatos também possam contribuir.

O sistema de irrigação localizada é projetado para aplicar água, lentamente, por pequenas aberturas, os emissores de água. Tais emissores podem ser obstruídos por sedimentos, substâncias químicas e organismos, contidos freqüentemente na água de irrigação (Burt et al., 1995). Segundo esses autores, as obstruções causadas pela precipitação química de sais como o carbonato e o sulfato de cálcio ocorrem gradualmente, são mais difíceis de ser localizadas e são favorecidas por altas temperaturas e altos valores de pH.

Para Babcock & Egorov (1973), 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. Diferentes autores enumeraram uma série de possíveis soluções para

esse problema, dentre elas a utilização de alguns injetores de gases de hidrólise ácida, tais como o SO<sub>2</sub> (Burt et al., 1995) e o CO<sub>2</sub> (Storlie & Heckman, 1996), que reduzem o pH da água para próximo de 6,5, prevenindo a precipitação de CaCO<sub>3</sub>. A precipitação de sais de cálcio e magnésio ainda pode ser evitada pela injeção de polifosfatos de cadeia longa (1 a 2 mg L<sup>-1</sup>) e pelo tratamento da água por atividade magnética, que transforma a calcita em partículas microscópicas de aragonita que passam pelos emissores (Burt et al., 1995). Recentemente, Basile et al. (1993) mostraram que a disponibilidade de Zn, Mn, Fe e Ca aumentou com a aplicação de CO<sub>2</sub> via água, na irrigação localizada, com a redução do pH do solo de 7,5 para 6,0. Bialczyk et al. (1994) também verificaram o efeito do CO<sub>2</sub> no aumento da produtividade de tomate, com um aumento na absorção de N, K e Ca.

A despeito das várias alternativas apresentadas para a redução da alcalinidade das águas de irrigação, Burt et al. (1995) afirmam que a solução mais popular tem sido a adição de ácido, que remove o carbonato da água de irrigação na forma de CO<sub>2</sub>, o que evita ocorrência de precipitação. Muitos ácidos podem ser adicionados, sendo os mais comuns: nítrico (HNO<sub>3</sub>), fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), clorídrico (HCl) e sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O ácido fosfórico é geralmente o preferido pela maior segurança no seu manuseio e por ser mais fraco que os demais. Entretanto, águas que requerem

mais de 1,5 mmol L<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. Além disso, a adição de fertilizantes fosfatados pode provocar a formação de precipitados, se a concentração de cálcio for superior a 120 mg L<sup>-1</sup> (Ayers & Westcot, 1991). Nesse caso, é mais recomendado o uso de ácido nítrico ou sulfúrico. Como regra prática, recomenda-se que os ácidos sejam aplicados em quantidades suficientes para manter o pH da água próximo a 7,0, porém não inferior a 6,5 (Ayers & Westcot, 1991).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um programa computacional para o manejo de águas utilizadas na fertirrigação com problemas de alcalinidade, visando calcular a quantidade de diferentes ácidos (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a serem injetados para o abaixamento do pH da água para um valor escolhido. O programa oferece, ainda, a opção de adição mista dos ácidos, com vistas em obter um balanço adequado de N, P e S.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Sistema necessário

O ALKA 1.0 foi desenvolvido em CLIPPER 5.2, podendo ser rodado em microcomputadores IBM-PC/XT/AT e PENTIUM ou outros 100% compatíveis. A memória RAM mínima exigida é de 256 Kbytes, podendo ser utilizados monitores tipo VGA, SVGA, rodando em MS-DOS 3.3 ou posteriores. O ALKA 1.0 trabalha com banco de dados com extensão DBF (Straley, 1994).

### Sub-rotinas

O programa é composto pelo arquivo ALKA.EXE e o banco de dados ACIDOS.DBF. No Menu principal, o usuário tem as opções de ANÁLISE, ARQUIVO, BANCO DE DADOS e SAIR.

Em ANÁLISE, é permitido ao usuário calcular a quantidade de ácido para determinada análise de água, ocasião em que devem ser fornecidos ao programa o pH, os teores de carbonato (mmol L<sup>-1</sup>) e bicarbonato (mmol L<sup>-1</sup>) da água e o pH desejado após a correção com ácido.

Em ARQUIVO, o ALKA 1.0 permite calcular a quantidade de ácido para todas as análises contidas em um banco de dados com extensão DBF, fazendo os cálculos para cada análise cadastrada, como também para a média das águas na condição desejada pelo usuário. Esta rotina é de fundamental importância para o estudo da qualidade de água para irrigação. O pesquisador cadastra em um banco de dados todas as análises obtidas de diferentes localidades e origens (fontes). Com estes dados, o ALKA 1.0 calcula a quantidade média de ácido

(HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) para uma dada condição desejada, ou seja, a quantidade média de ácido para a correção do pH das águas de determinada localidade ou fonte. Podem-se, ainda, com o cruzamento de condições, obter informações mais precisas sobre a necessidade (quantidade de ácido a ser adicionado) de correção do pH em situações específicas a critério do usuário, dentre os dados cadastrados no banco de dados. Por exemplo, cruzando as informações da fonte da água com a localidade, podem-se conhecer as diferentes necessidades de aplicação de ácido às águas, dentro de um mesmo município, comparando-se diferentes fontes (rios, poços, açudes, etc). Outra possibilidade é estudar cada tipo de fonte de água, comparando as diversas localidades onde elas se encontram.

Em BANCO DE DADOS, o usuário cadastra as informações de densidade e pureza (%p/p) dos ácidos - clorídrico, nítrico, sulfúrico e fosfórico - além da lâmina de irrigação utilizada durante o ciclo da cultura a ser irrigada e o preço de cada ácido (R\$ L<sup>-1</sup>). A informação da lâmina de água a ser aplicada durante o ciclo da cultura é utilizada pelo programa para calcular a quantidade de nutriente adicionado ao solo pelos ácidos quando do abaixamento do pH. Em SAIR, o ALKA 1.0 encerra o programa e retorna ao DOS.

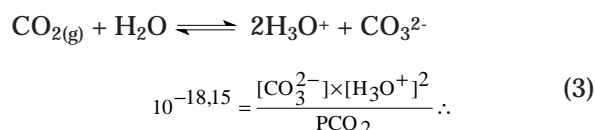
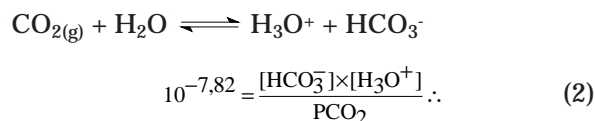
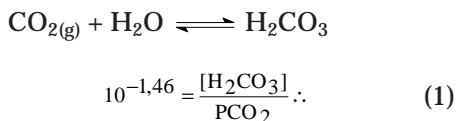
### Base química

O ALKA 1.0 calcula a quantidade do ácido concentrado a ser adicionada à água de irrigação para que se atinja um pH final desejado, admitindo que a alcalinidade presente na água seja principalmente devida à presença dos íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Em função disso, a adição de ácidos provoca a transformação de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e deste último em CO<sub>2</sub>, que é perdido para a atmosfera, em parte. Assim sendo, o pH do sistema de interesse será sempre uma função da relação CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, desde que não se diminua o pH ao ponto de transformar tudo em CO<sub>2</sub>, o que se dá em pH abaixo de 4,0 (Lindsay, 1979), que é um valor muito baixo, inadequado para o cultivo de plantas.

O ALKA 1.0 considera como alcalinidade, portanto, o somatório do dobro da concentração de carbonato (mmol L<sup>-1</sup>) com a concentração de bicarbonato (mmol L<sup>-1</sup>) da água de irrigação. A determinação desses íons se dá por titulação com uma solução padronizada de um ácido, sendo necessárias duas titulações de cada amostra, uma com fenolftaleína e outra com alaranjado de metila. Tais análises são realizadas rotineiramente com as águas a serem utilizadas para fertirrigação. Entretanto, o programa oferece a opção de substituir os teores de carbonato e bicarbonato pela "alcalinidade total" (em mmol L<sup>-1</sup>), que seria o resultado de uma única titulação de cada amostra, usando, como indicador, o alaranjado de metila. Dessa forma, o programa possibilita economia de tempo e reagentes, ao optar por apenas uma titulação,

podendo, entretanto, utilizar dados de análises de águas de quaisquer bancos de dados que disponham dos teores de carbonato e bicarbonato e do pH.

A relação dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  com o pH de suas soluções pode ser visualizada por meio dos equilíbrios de dissolução do  $\text{CO}_2$  em água, e pode ser quantificada pelas expressões que regem as constantes termodinâmicas de cada equilíbrio envolvido (Lindsay, 1979), como ilustrado a seguir.



As frações molares (FM) dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , em qualquer valor de pH, são dadas, conceitualmente, pelas seguintes expressões:

$$\text{FM}_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (4)$$

$$\text{FM}_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (5)$$

Isolando  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  e  $[\text{CO}_3^{2-}]$  das equações (1), (2) e (3) e substituindo nas equações (4) e (5), obtém-se:

$$\text{FM}_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{\text{PCO}_2(10^{-18,15}/[\text{H}_3\text{O}^+]^2)}{\text{PCO}_2(10^{-1,46} + 10^{-7,82}/[\text{H}_3\text{O}^+] + 10^{-18,15}/[\text{H}_3\text{O}^+]^2)} \quad (6)$$

$$\text{FM}_{\text{HCO}_3^-} = \frac{10^{-18,15}/(10^{-\text{pH}})^2}{10^{-1,46} + 10^{-7,82}/(10^{-\text{pH}}) + 10^{-18,15}/(10^{-\text{pH}})^2} \quad (6)$$

Analogamente:

$$\text{FM}_{\text{HCO}_3^-} = \frac{10^{-7,82}/(10^{-\text{pH}})}{10^{-1,46} + 10^{-7,82}/(10^{-\text{pH}}) + 10^{-18,15}/(10^{-\text{pH}})^2} \quad (7)$$

Utilizando as equações (6) e (7), o ALKA 1.0 calcula as frações molares dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  em qualquer valor de pH (inicial e final desejado).

#### Cálculo da alcalinidade a ser removida

Uma vez que a alcalinidade total é tida como a soma das concentrações de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$  e que a adição de certa quantidade de ácido provoca uma alteração equivalente nos teores de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , o programa calcula a quantidade de alcalinidade a

ser removida, para atingir o pH desejado, com a seguinte expressão:

$$\text{QAR} = ((\text{FM1}_{\text{CO}_3^{2-}} + \text{FM1}_{\text{HCO}_3^-}) - (\text{FM2}_{\text{CO}_3^{2-}} + \text{FM2}_{\text{HCO}_3^-})) \times \text{ALCA} \quad (8)$$

em que

$\text{QAR}$  = quantidade de alcalinidade a ser removida ( $\text{mmol L}^{-1}$ );

$\text{FM1}_{\text{HCO}_3^-}$  = fração molar do bicarbonato no pH original da água;

$\text{FM2}_{\text{HCO}_3^-}$  = fração molar do bicarbonato no pH desejado após a aplicação do ácido;

$\text{FM1}_{\text{CO}_3^{2-}}$  = fração molar do carbonato no pH original da água;

$\text{FM2}_{\text{CO}_3^{2-}}$  = fração molar do carbonato no pH desejado após a aplicação do ácido;

$\text{ALCA}$  = soma ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) do dobro da concentração de carbonato com a concentração de bicarbonato na água de irrigação.

#### Cálculo da quantidade de ácido a ser adicionada

Calculada a quantidade de alcalinidade a ser removida, o ALKA 1.0 calcula o volume de cada um dos ácidos concentrados, com os quais o programa trabalha, de forma que a quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$  (em  $\text{mmol L}^{-1}$ ) seja igual à da alcalinidade a ser removida. Utiliza-se, para tal, o conceito de equivalência e, considerando que na lista de ácidos existem dois polipróticos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), a massa de ácido puro a ser adicionado ( $m_{\text{AC}}$ ) é calculada pela equação (9), em que  $n$  é o número efetivo de íons hidrônio que participarão da reação de neutralização e  $m_{\text{AC}}$  é a massa, em gramas, de um milimol do ácido em questão.

$$m_{\text{AC}} = \text{ALCA} \times \frac{\text{mmol}_{\text{AC}}}{n} \quad (9)$$

Uma vez que os ácidos concentrados, comercialmente disponíveis têm sua concentração expressa em % p/p, após calculada a massa de ácido a ser adicionado, por litro, esta é transformada em volume (mL) pelo uso das seguintes equações (10) e (11):

$$m_{\text{S}} = \frac{m_{\text{AC}} \times 100}{P_{\text{AC}}} \quad (10)$$

$$V_{\text{S}} = \frac{m_{\text{S}}}{d_{\text{AC}}} = \frac{m_{\text{AC}} \times 100}{P_{\text{AC}} \times d_{\text{AC}}} \quad (11)$$

em que

$m_{\text{S}}$  e  $V_{\text{S}}$  = massa e volume da solução concentrada do ácido, respectivamente;

$P_{\text{AC}}$  = % p/p ou pureza da solução do ácido;

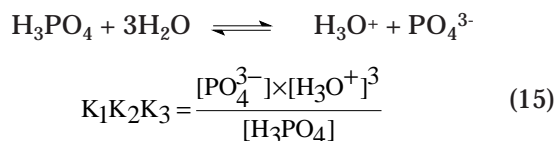
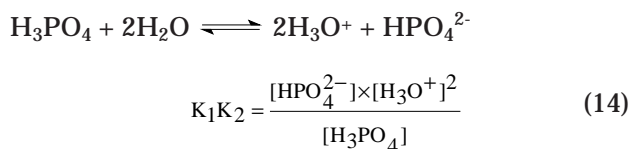
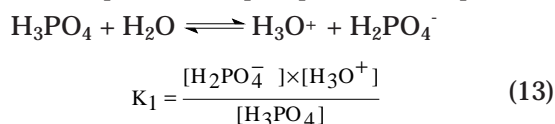
$d_{\text{AC}}$  = densidade da solução concentrada do ácido ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

Na verdade, o valor  $n$  da equação (9) só é variável para o ácido fosfórico, uma vez que as duas ionizações do ácido sulfúrico são praticamente completas, dentro da faixa de pH freqüentemente utilizada. Assim sendo, para os ácidos clorídrico e nítrico,  $n = 1$ , e para o ácido sulfúrico,  $n = 2$ . No cálculo do valor de  $n$ , para o  $H_3PO_4$ , deve-se levar em conta o pH final desejado, para avaliar precisamente o grau de ionização que, dada a magnitude de suas constantes de ionização, é altamente dependente do pH (Figura 1). Observa-se que em torno do pH 4,5 todo o ácido fosfórico já se encontra na forma de  $H_2PO_4^-$  ( $\alpha_1 = 1$ ) e que, a partir desse valor, o segundo hidrogênio inicia a sua ionização, completando-se em torno do pH 9,5. Portanto, na faixa entre 4,5 e 9,5, o valor de  $n$  será fracionário, entre 1 e 2.

Para calcular o valor de  $n$ , em dado pH, entre 4,5 e 9,5, deve-se conhecer o valor de  $\alpha_2$  e somá-lo a 1, que corresponde à contribuição da 1ª ionização. Chega-se, então, à seguinte fórmula:

$$n = 1 + \alpha_2 \quad (12)$$

O cálculo de  $\alpha_2$  envolve a dedução de uma série de expressões derivadas dos equilíbrios de dissociação do ácido fosfórico, em que  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  representam as constantes de ionização sucessivas do  $H_3PO_4$  e CT representa a soma das concentrações de todas as espécies, em qualquer valor de pH.



$$CT = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (16)$$

As frações de cada uma das espécies em relação à soma total são denominadas por  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$ , como detalhado a seguir, sendo a soma de todas elas igual a 1.

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{CT} \quad (17) \quad \alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{CT} \quad (18)$$

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{CT} \quad (19) \quad \alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{CT} \quad (20)$$

Isolando os termos  $[H_3PO_4]$ ,  $[H_2PO_4^-]$ ,  $[HPO_4^{2-}]$ ,  $[PO_4^{3-}]$  das equações (17), (18), (19) e (20) e substituindo os resultados nas equações (13), (14) e (15), podem-se calcular as frações  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  em função apenas do pH e de  $\alpha_0$ , uma vez que  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  são constantes.

$$K_1 = \frac{\alpha_1 \times CT \times [H_3O^+]}{\alpha_0 \times CT} \therefore \alpha_1 = \frac{\alpha_0 K_1}{[H_3O^+]} \quad (21)$$

$$K_1K_2 = \frac{\alpha_2 \times CT \times [H_3O^+]^2}{\alpha_0 \times CT} \therefore \alpha_2 = \frac{\alpha_0 K_1 K_2}{[H_3O^+]^2} \quad (22)$$

$$K_1K_2K_3 = \frac{\alpha_3 \times CT \times [H_3O^+]^3}{\alpha_0 \times CT} \therefore \alpha_3 = \frac{\alpha_0 K_1 K_2 K_3}{[H_3O^+]^3} \quad (23)$$

Para chegar à expressão que calcula o valor de  $\alpha_0$ , substituem-se os termos  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  pelas equações

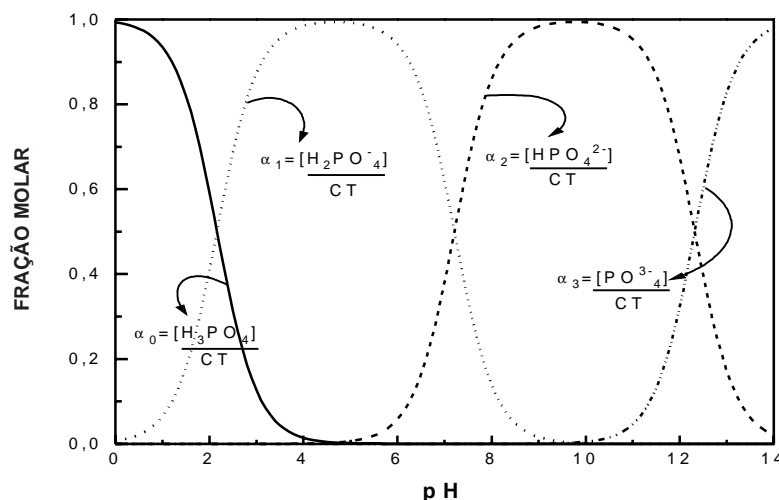


Figura 1. Distribuição das espécies ácido-básicas em uma solução de ácido fosfórico em função do pH.

(21), (22) e (23) na equação  $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$  e desenvolve-se a soma, como mostrado a seguir, obtendo-se a equação (24).

$$1 = \alpha_0 + \frac{\alpha_0 K_1}{[H_3O^+]} + \frac{\alpha_0 K_1 K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{\alpha_0 K_1 K_2 K_3}{[H_3O^+]^3}$$

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + K_1 K_2[H_3O^+] + K_1 K_2 K_3}{[H_3O^+]^3} \therefore$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + K_1 K_2[H_3O^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (24)$$

Por fim, substituindo  $\alpha_0$ , (equação 24) na equação (22), obtém-se a expressão que calcula o valor de  $\alpha_2$  para o pH final escolhido:

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2 [H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + K_1[H_3O^+]^2 + K_1 K_2[H_3O^+] + K_1 K_2 K_3}, \text{ ou}$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-9,37} \times 10^{-pH}}{(10^{-pH})^3 + 10^{-2,16} \times (10^{-pH})^2 + 10^{-9,37} \times 10^{-pH} + 10^{-21,69}} \quad (25)$$

### Informações geradas pelo ALKA 1.0

Após a entrada dos dados, o programa calcula a quantidade da alcalinidade ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) a ser removida, a quantidade do ácido a ser adicionado à água ( $\text{mL L}^{-1}$ ), a quantidade do ácido gasto por hectare ( $\text{L ha}^{-1}$ ), a quantidade do nutriente fornecido pelo ácido ( $\text{kg ha}^{-1}$ ) e o custo de cada ácido ( $\text{R\$ ha}^{-1}$ ).

Para calcular a quantidade de nutriente adicionado pelo ácido durante o ciclo da cultura, o Programa utiliza a seguinte fórmula:

$$QN = \frac{d_{AC} \times PAC \times \%NAC}{10.000} \times VA \quad (26)$$

em que

$\%N_{AC}$  = percentagem do nutriente no ácido (%);

VA = volume de ácido necessário para diminuir o pH da água ao nível desejado ( $\text{L/ha/ciclo}$ ).

### Validação dos cálculos realizados pelo ALKA 1.0

Com o intuito de validar os cálculos realizados pelo ALKA 1.0, preparou-se uma amostra com  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  em uma proporção equivalente a 6:1, semelhantemente às proporções comumente encontradas em algumas águas naturais, cadastradas no ALKA 1.0. Preparada a solução, a dosagem com HCl padronizado revelou a seguinte composição:  $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$  e  $0,45 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  e o pH final da solução foi de 9,19. Este pH, bastante elevado para águas naturais, é o esperado para uma mistura de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , nas citadas proporções, sem a presença de outros solutos que possam abaixar o pH. Além da amostra sintética, utilizaram-se três amostras de águas naturais alcalinas dos municípios de Assu, Ipanguaçu e

Mossoró, todos situados no Rio grande do Norte. As duas primeiras amostras foram coletadas na barragem Armando Ribeiro Gonçalves, que abastece os dois municípios, e a terceira amostra corresponde à água de poço tubular. Os valores de pH e os teores de carbonato e bicarbonato das amostras naturais estão apresentados no quadro 1.

Após a entrada dos dados no programa, foram calculados os volumes de HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , necessários para o abaixamento do pH da solução preparada para 7,0; 6,5 e 5,5. Procedeu-se da mesma forma, no caso das amostras naturais, sendo os valores finais de pH 6,5; 6,0 e 5,0, já que os valores de pH iniciais das amostras eram mais baixos do que os da mistura sintética. Uma vez que os volumes calculados são muito pequenos, efetuou-se uma diluição de 100 vezes nos ácidos concentrados, para que os volumes, 100 vezes maiores, pudessem ser medidos, com maior precisão, em buretas de 10,00 mL. A título de ilustração, são apresentados os volumes dos diferentes ácidos, calculados para o abaixamento do pH da mistura sintética para os valores desejados (Quadro 2).

**Quadro 1. Valores de pH e teores de carbonato e bicarbonato das amostras de águas alcalinas naturais**

Amostra <sup>(1)</sup>	pH original	$\text{CO}_3^{2-}$ e $\text{HCO}_3^{2-}$	
		mmol L <sup>-1</sup>	
A	7,2	0	6,6
B	6,8	0	3,0
C	7,4	0	2,0

<sup>(1)</sup> Amostras: A - Poço (Mossoró); B - Ipanguaçu; C - Projeto Baixo Assu - Alto Rodrigues.

**Quadro 2. Volumes de HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , calculados pelo ALKA 1.0 para o abaixamento do pH de uma solução com  $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{HCO}_3^-$  e  $0,45 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{CO}_3^{2-}$ , de pH 9,19, para 7,0, 6,5 e 5,5**

Ácido utilizado	Volume de ácido calculado ( $\text{mL L}^{-1}$ ) <sup>(1)</sup>		
	pH 5,5	pH 6,5	pH 7,0
HCl 37%(p/p), d = 1,18 g cm <sup>-3</sup>	0,268	0,129	0,057
$\text{HNO}_3$ 65%(p/p), d = 1,40 g cm <sup>-3</sup>	0,225	0,107	0,047
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 97%(p/p), d = 1,84 g cm <sup>-3</sup>	0,089	0,043	0,019
$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%(p/p), d = 1,69 g cm <sup>-3</sup>	0,222	0,106	0,047

<sup>(1)</sup> Os volumes utilizados na prática foram 100 vezes maiores do que os calculados, com vistas em diminuir o erro de pipetagem de volumes muito pequenos.

As adições dos ácidos foram efetuadas em 200 mL de amostra e cada teste foi realizado em triplicata. Após a adição dos ácidos à solução, procedeu-se à medição do pH final com um pHmetro, com eletrodo combinado de vidro, com precisão de  $\pm 0,1$  unidade de pH. Os resultados para a amostra sintética estão apresentados na figura 2 e os resultados para as águas naturais no quadro 3.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados com a mistura sintética (Figura 2) demonstram claramente a eficiência dos cálculos realizados pelo ALKA 1.0 no abaixamento do pH da solução para os valores desejados. Os valores de pH levemente inferiores aos esperados provavelmente são devidos à imprecisão da concentração dos ácidos utilizado e ao erro da tomada de pequenos volumes, mesmo após a diluição de 100 vezes dos mesmos.

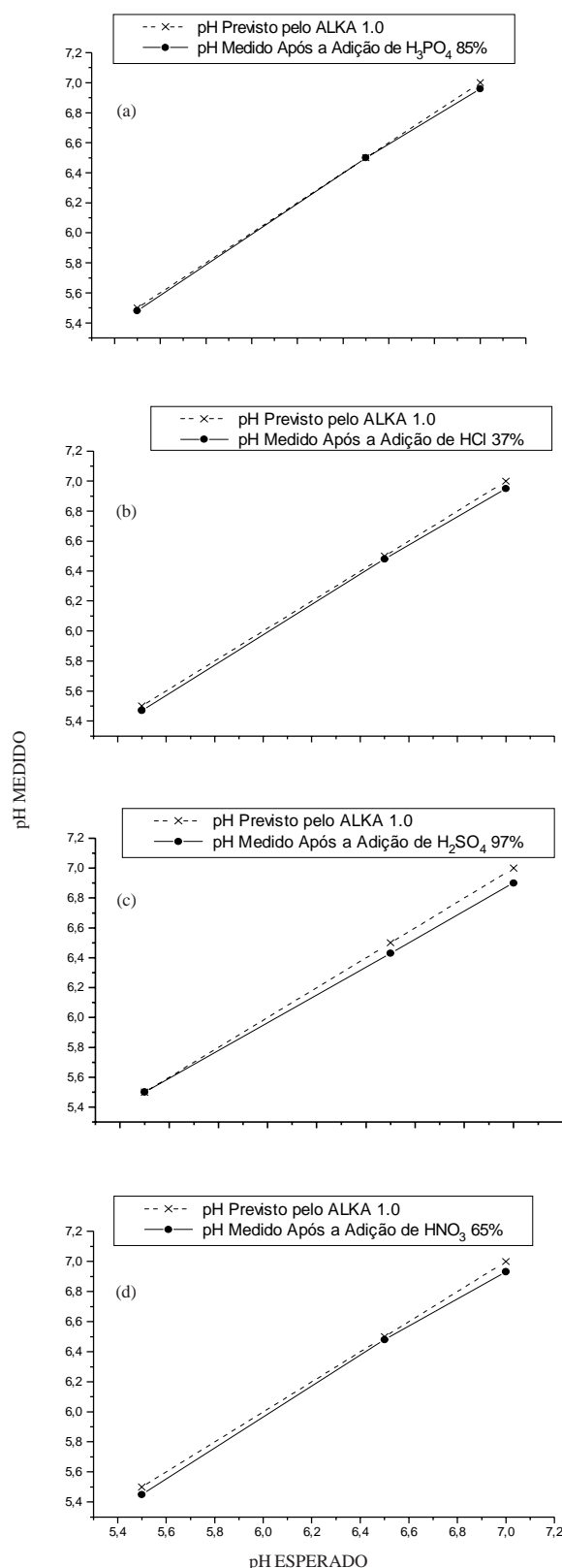
Os resultados obtidos após a adição dos ácidos às amostras naturais (Quadro 3) demonstraram não só a grande utilidade do programa no manejo de águas alcalinas, mas também a influência que tem a composição química de cada amostra no seu valor original de pH e no seu comportamento frente à adição de ácidos.

Os melhores resultados foram observados quando da tentativa de redução do pH de todas as amostras para 6,0, que é o valor mais recomendado para águas de fertirrigação, segundo Ayers & Westcot (1991).

**Quadro 3. Valores de pH finais, obtidos após a adição dos volumes de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, calculados pelo ALKA 1.0 para o abaixamento do pH das amostras de águas naturais, para diferentes valores de pH**

Amostra <sup>(1)</sup>	pH final desejado	pH atingido com cada ácido <sup>(2)</sup>			
		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
A	6,5	6,5 a	6,5 a	6,4 a	6,5 a
	6,0	6,0 a	6,0 a	6,0 a	6,0 a
	5,0	5,4 a, *	5,4 a, *	5,3 a, *	5,3 a, *
B	6,5	6,6 a, *	6,6 a, *	6,6 a, *	6,5 a, *
	6,0	6,0 a	6,0 a	6,0 a	6,0 a
	5,0	5,6 a, *	5,6 a, *	5,6 a, *	5,6 a, *
C	6,5	6,4 a, *	6,3 a, *	6,3 a, *	6,4 a, *
	6,0	5,8 a, *	5,8 a, *	5,8 a, *	5,8 a, *
	5,0	4,4 a, *	4,2 a, *	4,5 a, *	4,4 a, *

<sup>(1)</sup> Amostras: A - Poço (Mossoró); B - Ipanguaçu; C - Projeto Baixo Assu - Alto Rodrigues. <sup>(2)</sup> As médias seguidas de uma mesma letra (na horizontal) não diferem entre si pelo teste t a 5%. As médias seguidas de \* (na horizontal) diferem do pH final desejado a 5% pelo teste t.



**Figura 2. Valores de pH, previstos pelo ALKA 1.0 e medidos após a adição dos volumes calculados (mL L<sup>-1</sup>) de (a) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (b) HCl; (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (d) HNO<sub>3</sub>.**

A única amostra que apresentou discrepância do valor 6,0 foi a C, situando-se os valores em 5,8. Embora seja estatisticamente diferente do valor esperado, em termos práticos, o valor 5,8 é bastante aceitável. Essa discrepância e as observadas para as tentativas de redução do pH para 5,0 evidenciam a influência da natureza da amostra no pH inicial e no seu abaixamento e serão discutidas posteriormente.

Os resultados obtidos pela tentativa de abaixamento do pH para 6,5 foram também bastante satisfatórios, com pequenas diferenças nas amostras B e C. Como comentado, tais diferenças de 0,1 unidade de pH, embora estatisticamente significativas, na prática da fertirrigação não constituem problema. É importante ainda frisar que, dada a baixa precisão das medidas de pH ( $\pm 0,1$  unidade de pH), não houve variação das leituras entre as repetições, sendo as médias iguais às leituras individuais. Isto faz com que o rigor na análise estatística seja maior, diferenciando, possivelmente, resultados que não seriam estatisticamente diferentes, caso fosse utilizada maior precisão nas leituras de pH. Entretanto, para fins de fertirrigação, a precisão utilizada é adequada.

Como se pode observar, todos os ácidos utilizados apresentaram a mesma eficiência na redução dos valores de pH de todas as amostras testadas (Quadro 3).

A influência da composição química da amostra no seu pH, como já mencionado, pode ser avaliada pelo pH original e final, após a adição dos ácidos. Observa-se, no quadro 1, que os valores originais de pH das três amostras não diferiam muito, embora as alcalinidades, avaliadas por titulação, fossem bastante diversas. A alcalinidade da amostra A, expressa como teor de  $\text{HCO}_3^-$ , era 3,3 vezes superior à da amostra C; contudo o pH da última era ligeiramente superior ao da primeira. Isto significa que a amostra C continha bases mais fortes do que as responsáveis pela alcalinidade da amostra A e, embora tituladas como bicarbonato, provavelmente não se tratavam desse íon.

Este raciocínio encontra respaldo nos valores de pH obtidos após a adição dos ácidos, nas quantidades calculadas para um pH final de 5,0. A neutralização das bases mais fortes do que o bicarbonato ocasionou valores finais de pH abaixo do esperado na amostra C. Por outro lado, nas amostras A e B, cujos teores de alcalinidade, expressos em teores de bicarbonato, foram elevados, observou-se efeito tamponante do pH em torno de 5,4 e 5,6, respectivamente. Isto confirma a existência de bases mais fracas nessas amostras que, além de elevarem menos o pH original, apresentam após a adição dos ácidos um par conjugado ácido-base que opõe maior resistência à diminuição do pH abaixo de 5,3. Comparando esses resultados com os obtidos com a mistura sintética,

verifica-se que a alcalinidade dessas águas naturais provavelmente não se deva apenas aos íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , como considerado pelo programa para efetuar os cálculos.

A limitação do abaixamento do pH para 5,0, ainda baseado nas diferentes composições químicas das amostras, pode ser explicada pela forma com que o ALKA 1.0 calcula a alcalinidade a ser removida (equação 8), que é baseada nas frações molares dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . Assim sendo, a obtenção de resultados satisfatórios é limitada pela existência de concentrações mínimas dos íons mencionados, na solução, quando o pH for corrigido para o valor desejado.

Se se consultar um diagrama de distribuição das espécies  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , em função do pH (Lindsay, 1979), observa-se que em  $\text{pH} = 5,0$ , praticamente não existe mais  $\text{CO}_3^{2-}$  e restam apenas 3,3% da soma das três espécies, na forma de  $\text{HCO}_3^-$ . Nesse ponto, o pH da solução é governado por uma mistura  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ , com baixa capacidade de tamponamento alcalino. Isto significa que qualquer imprecisão na adição dos ácidos, que resulte em ligeiro excesso, pode levar ao consumo total do  $\text{HCO}_3^-$ , de forma que o pH final refletirá o de uma solução de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Isto explica os valores observados, que são coerentes e dependentes da concentração do  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Além disso, caso haja outras fontes de alcalinidade, que não  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , a quantidade de ácido a ser adicionado para remover a alcalinidade excessiva pode provocar um total consumo do íon bicarbonato, que estava superestimado, e resultar em um pH final menor, como os observados. Contudo, espera-se, e os resultados estão mostrando isso, que esse problema só ocorra em situações extremas de pH ou quando a concentração de outras formas de alcalinidade for de grande importância.

Para a mistura sintética de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , os cálculos efetuados pelo programa para a redução do pH para 5,5 foram precisos e os valores finais de pH foram praticamente os desejados (Figura 2), independentemente do ácido utilizado e da exatidão da sua concentração. Seria lógico esperar, contudo, que a presença de outras fontes de alcalinidade resultassem em grandes erros. A despeito disso, Whipker et al. (1996), utilizando princípios semelhantes de cálculos, obtiveram resultados satisfatórios na redução do pH de águas naturais para 5,4. Embora tenham sido os piores resultados obtidos pelos autores, espera-se que o abaixamento do pH para 5,5 seja muito menos sujeito a erros e influência de pequenas quantidades de outras espécies alcalinas, como as observadas em  $\text{pH} 5,0$ . Isto porque, em  $\text{pH} = 5,5$ , a fração molar de  $\text{HCO}_3^-$  corresponde a 10%, contra os 3,3% em  $\text{pH} = 5,0$ . Essa maior quantidade de bicarbonato, o triplo da existente em  $\text{pH} = 5,0$ , minimiza pequenas influências de interferentes e oferece certo poder tamponante.



A despeito dos problemas supracomentados, os resultados obtidos após a tentativa de abaixamento do pH para 6,5 e 6,0 foram muito bons, conforme já discutido (Quadro 3). Em média, as tentativas de abaixamento do pH para 6,5 resultaram em um pH final de 6,47, enquanto a tentativa de redução para 6,0 obteve uma média de 5,93. Além disso, é interessante que se frise que o pH recomendado para águas usadas em fertirrigação situa-se na faixa de 6,0-6,5, e o valor de pH = 5,0 foi escolhido apenas para teste do programa em condições mais extremas. Dessa forma, os cálculos efetuados pelo ALKA 1.0 mostraram-se eficientes para a redução do pH das amostras, dentro da faixa mais utilizada, entre 6,0 e 6,5.

### CONCLUSÕES

1. O ALKA 1.0 mostrou-se bastante prático, em termos de rapidez de resultados, e eficiente no cálculo para o abaixamento do pH da mistura sintética de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^-$  e de águas alcalinas naturais, na faixa de pH entre 5,0 e 6,0, pela utilização de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ .

2. Além de propiciar o abaixamento do pH de águas de irrigação para valores desejados, o ALKA 1.0 fornece a quantidade de nutrientes adicionados à água de irrigação, pela utilização dos ácidos, e permite a adição mista de diferentes ácidos, visando obter uma proporção ideal de N, P e S. O programa fornece, ainda, o custo da operação de abaixamento de pH para cada ácido cadastrado.

3. A diferença de composição química das amostras mostrou-se importante fator na determinação da eficiência dos resultados gerados pelo ALKA 1.0, e o abaixamento do pH para 5,0, por meio dos cálculos efetuados pelo programa, não foi eficaz.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Maurício Paulo Ferreira Fontes do DPS/UFV, pelas valiosas sugestões, ao Laboratório de Análise de Água e Solo

(LAAS) do Departamento de Solos da Escola Superior de Agricultura de Mossoró, por ter cedido as amostras das águas alcalinas, e ao Departamento de Química da UFV, onde foram efetuados os testes de validação do programa.

### LITERATURA CITADA

- AYERS, R.S. & WESTCOT, D.W. A qualidade da água na agricultura. Tradução de GHEYI, H.R.; MEDEIROS, J.F. & DAMASCO, F.A.V. Campina Grande, Universidade Federal da Paraíba, 1991. 218p. (Estudos FAO: Irrigação e Drenagem, 29)
- BABCOCK, K.L. & EGOROV, V.V. Chemistry of saline and alkali soil of arid zone. In: IRRIGATION, drainage and salinity. Paris: FAO/UNESCO, 1973. p.122-127.
- BASILE, G.M., ARIENZO, M. & ZENA. A. Soil nutrient mobility in response to irrigation with carbon dioxide enriched water. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24:1183-1195, 1993.
- BIALCZYK, J.; LECHOWSKI, Z. & LIBIK, A. Growth of tomato seedlings under different  $\text{HCO}_3^-$  concentrations in the medium. *J. Plant Nutr.*, 17:801-8016, 1994.
- BURT, C. O'CONNOR, K. & RUEHR, T. Fertigation. San Luis Obispo: California Polytechnic State University, 1995. 295p. (Irrigation Training and Research Center)
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- STORLIE, C.A. & HECKMAN, J.R. Soil, plant, and canopy responses to carbonated irrigation water. *Hort Techn.*, 6:111-114, 1996.
- STRALEY, S.J. Clipper 5.2 – Programação avançada. 4.ed. Rio de Janeiro, Berkeley, 1994. 1118p.
- WHIPKER, B.E.; BAILEY, D.; NELSON, P.V.; FONTENO, W.C. & HAMMER, P.A. A novel approach to calculate acid additions for alkalinity control in greenhouse irrigation water. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 27:959-976, 1996.