

VARIABILIDADE ESPACIAL DE CU E ZN NO PERFIL DE UM SOLO COM APLICAÇÃO CONTINUA DE LODO DE ESGOTO¹

André Suêlto Tavares de Lima⁽²⁾, Wanderley José de Melo⁽³⁾, Mauricio Gomes de Andrade⁽⁴⁾,
Terezinha Ferreira Xavier⁽⁵⁾, José Marques Júnior⁽⁶⁾, Diego Silva Siqueira⁽⁷⁾

⁽¹⁾Parte da Tese do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) da Universidade Estadual de São Paulo – UNESP - Campus de Jaboticabal, Prof. Paulo Donato Castellane km 5 – CEP:14884-900 - Jaboticabal, SP - BR.

⁽²⁾Doutorando do PPGCS da UNESP - Campus de Jaboticabal - Depto. de Tecnologia, andresuelto@ig.com.br.

⁽³⁾Orientador e Professor do Depto. de Tecnologia UNESP - Campus de Jaboticabal, wjmelo@fvav.unesp.br.

⁽⁴⁾Doutorando do PPGCS da UNESP - Campus de Jaboticabal - Depto. de Tecnologia, mandrade@utfpr.edu.br.

⁽⁵⁾Doutoranda do PPGCS da UNESP - Campus de Jaboticabal - Depto. de Tecnologia, teferxa@hotmail.com.

⁽⁶⁾Co-orientador e Professor do Depto. de Solos e Adubos UNESP - Campus de Jaboticabal, marques@fcav.unesp.br.

⁽⁷⁾Doutorando do PPGPV da UNESP - Campus de Jaboticabal - Depto. de Solos e Adubos, diegopimpao@hotmail.com.

RESUMO

Em solos tratados com lodo de esgoto por vários anos, existe grande preocupação para que o uso deste resíduo não venha a contaminar aquíferos com metais pesados. Objetivo deste trabalho foi determinar a variabilidade dos teores de Cu e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades a fim de verificar a mobilidade destes elementos num solo tratado com lodo de esgoto por treze anos. Foram avaliados 2 tratamentos com aplicação de 0 t de ha⁻¹ e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca e coletadas amostras nas profundidades de 0 – 20 cm, 20 – 40 cm, 40 – 60 cm, 60 – 80 cm e 80 – 100 cm. As variáveis estudadas apresentaram estrutura de dependência espacial, o que permitiu o seu mapeamento, utilizando-se técnicas geoestatísticas. A aplicação de lodo de esgoto proporcionou movimentação de Zn do solo para camada sub superficial de 20 – 40 cm.

Termos de indexação: biosólidos, geoestatística, semivariograma, lixiviación, metais

INTRODUÇÃO

A poluição dos solos por metais pesados é um problema urgente em todo o mundo. O conteúdo de metais pesados nos solos pode ser influenciado por muitos fatores de ordem natural ou decorrente de ações antrópicas (Reimann y De Caritat 2005). Estudos para avaliar os padrões espaciais de metais pesados no solo podem fornecer informações valiosas para permitir a elucidação destes processos de contaminação (Carlson et al. 2001; Facchinelli et al. 2001).

Metais pesados em solos agrícolas são controlados por muitos fatores, como a composição da rocha mãe (Nan et al. 2002), deposição atmosférica, atividades urbano-industrial, e as práticas agrícolas (Mantovi et al. 2003) como por exemplo a aplicação de lodo de esgoto servindo de fonte de nutrientes para plantas. De maneira geral estudos de mobilidade têm demonstrado que os metais pesados Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo enquanto Zn, Mn e Cd são relativamente mais móveis (Fontes et al. 1993, Matos, 1995).

Objetivou-se, neste estudo, determinar a variabilidade dos teores de Cu e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades a fim de verificar a mobilidade destes elementos num solo tratado com lodo de esgoto por treze anos.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado em um Latossolo Vermelho distrófico, localizado na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias Jaboticabal, SP. As coordenadas geográficas da área são de 21°14'04" Sul e 48°17'14" Oeste e 613 m de altitude. Os teores cobre no lodo utilizado até o 12° ano foram os seguintes: 664, 551, 660, 719, 627, 722, 690, 998, 998, 204, 573 e 193 respectivamente. Os teores zinco no lodo utilizado até o 12° ano foram os seguintes: 1800, 3810, 2328, 1745, 2354, 2159, 2930, 2474, 2474, 705, 1028 e 979 respectivamente. Foi utilizado lodo de esgoto, obtido na Estação de Tratamento de Esgoto da cidade de Barueri, SP, e para a caracterização do lodo de esgoto foi determinado os teores totais de Cu e Zn no lodo de esgoto obtidos de acordo com metodologia da Environmental Protection Agency – EPA que recomenda o método de preparo 3051A (EPA, 2009), que emprega digestão com microondas em meio com ácido nítrico em frasco de perfluoralcóxi-fluorcarbono (PFA ou TFM) de 120 mL de capacidade. Foi adicionada ao tubo uma alíquota de aproximadamente 0,5 g da amostra de lodo de esgoto, e foi adicionado 8,0 mL HNO₃ concentrado e em seguida submetida a digestão em aparelho de micro-ondas. Os Atributos do potencial agrônomo do lodo de esgoto de Barueri foram avaliados segundo CONAMA, 2006 (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos do potencial agrônomo e teores dos elementos traço do lodo de esgoto de Barueri (base seca) aplicado no período 13°.

Parâmetros	Concentrações
P total	20,36 g/kg
N Kjeldahl	24,8 g/kg
pH em água	5,80
K total	2,38 g/kg
Na total	1,08 g/kg
Ca total	15,87 g/kg
Mg total	4,23 g/kg
Umidade	81,3 %

Após a digestão, as amostras foram diluídas a 25 mL com água ultrapura, e as concentrações de Cu e Zn no lodo de esgoto foram determinadas pelo instrumento espectrômetro de absorção atômica. Os resultados de Cu e Zn foram de 756 e 2320, respectivamente, expressos em mg do parâmetro por kg de lodo de esgoto em base seca.

Cada parcela experimental tem dimensão 10 m x 5 m e uma declividade de 6,5 %. Foram utilizadas as seguintes doses de lodo de esgoto (base seca) por parcela: 0 t ha⁻¹ e 20 t ha⁻¹, aplicadas manualmente na superfície e incorporadas até 0,1 m de profundidade com grade. Ao longo dos treze anos de aplicação de lodo de esgoto teremos as doses acumuladas 0 t ha⁻¹ e 207,5 t ha⁻¹.

Para análise geoestatística de cada tratamento após transcorridos 60 dias da aplicação do lodo de esgoto, foram coletados amostras de solo em 33 pontos (Figura 1) na profundidade de 0–20 cm, 20–40 cm, 40–60 cm, 60–80 cm e 80–100 cm. As amostras deformadas foram secas a sombra, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de

malha 2 mm para determinação dos teores totais de Cu e Zn no solo de acordo com metodologia da Environmental Protection Agency – EPA que recomenda o método de preparo 3051A (idem para lodo de esgoto).

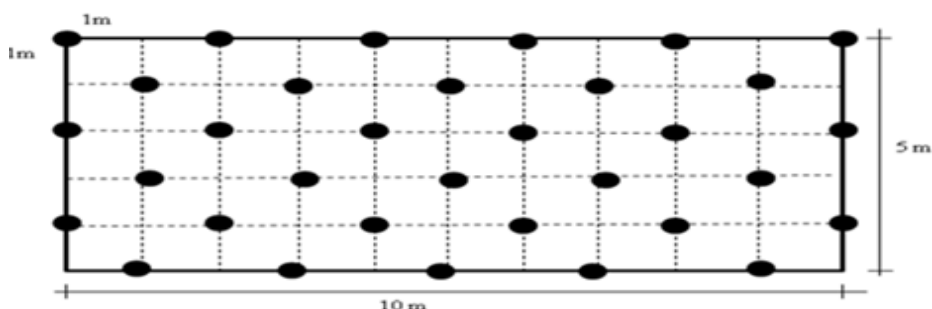


Figura 1. Esquema da malha de amostragem.

Para estatística descritiva os resultados foram analisados com uso do programa estatístico ASSISTAT versão 7.5 beta (Silva, 2008) e para a análise geoestatística utilizou-se o programa GS⁺ Versão 7.0 (Gamma Design Software, 1992). Para analisar os teores de Cu e Zn no perfil do solo foi realizado um delineamento em parcela sub-dividida e aplicado teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o teor de cobre houve diferença significativa na camada 0 – 20 cm e 80 – 100 cm de profundidade entre o tratamento com e sem aplicação de lodo de esgoto (Tabela 2). Para as demais profundidades não houve diferença significativa demonstrando que não está havendo movimentação deste elemento no perfil do solo. Para o teor de zinco houve diferença significativa entre os tratamentos com e sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades 0 - 20 cm e 20 – 40 cm evidenciando que este elemento está se movimentando no perfil do solo. Estes dados corroboram com os achados por Fontes et al. 1993 e Matos, 1995, que informam que o Cu é pouco móvel enquanto o Zinco tem maior movimentação no solo. Segundo Scherer et al. (2010), o Cu e Zn adicionados ao solo via dejetos de suínos apresentam pouca mobilidade, acumulando-se em maiores quantidades na camada superficial, sem maiores riscos ambientais por lixiviação, no entanto o teor de Zn observado neste trabalho na profundidade 20 – 40 cm no tratamento com aplicação de lodo de esgoto diferiu estatisticamente do tratamento sem lodo evidenciando movimentação no perfil do solo e que este elemento pode provocar contaminação nas camadas mais profundas com a contínua aplicação de lodo de esgoto.

Para o teor de Cu os semivariogramas não apresentaram tendência tanto para tratamentos com e sem aplicação de lodo de esgoto. Os semivariogramas dos tratamentos sem aplicação de lodo de esgoto se ajustaram melhor ao modelo gaussiano, enquanto os tratamentos com aplicação de lodo de esgoto se ajustaram a modelos esféricos e exponencial. No tratamento com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades 60 – 80 cm e 80 – 100 cm ocorreu efeito pepita puro ou seja que não possuem dependência espacial e tem distribuição espacial aleatória. De acordo com os mapas de isolinhas do teor de Cu em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm, 20-40 cm os

teores aumentam no sentido da declividade da área (6,5%), demonstrando que praticas conservacionistas como plantio em curva de nível e construção de terraços técnicas que podem evitar a movimentação horizontal deste elemento. Apesar deste tratamento não receber lodo de esgoto está movimentação de cobre pode ser decorrente da aplicação de fertilizantes minerais (fosfato super simples e cloreto de potássio), herbicidas e inseticidas que foram aplicados ao longo destes 13 anos. Os mapas de isolinhas do teor de Cu no tratamento com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm, 20-40 cm e 40 – 60 cm os teores aumentam no sentido da declividade da área (6,5%), ocorre movimento horizontal deste elemento. Nas demais profundidades os pontos amostrados não apresentaram dependência espacial não sendo possível forma mapas de isolinhas.

Os semivariogramas para teor de Zn não apresentaram tendência e poderão ser ajustados em modelos: gaussianos, exponenciais e esférico Figura 1. No tratamento sem aplicação de lodo de esgoto na profundidade 60 – 80 cm e com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades 40 – 60 cm e 80 – 100 cm ocorreu efeito pepita puro ou seja que não possuem dependência espacial e tem distribuição espacial aleatória. Os mapas de isolinhas do teor de Zn no tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm e 20-40 cm aumentam no sentido da declividade (6,5%) da área. Os pontos amostrados não apresentaram dependência espacial não sendo possível forma mapa de isolinhas. Os mapas de isolinhas do teor de Zn no tratamento com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A) Figura 2 aumentam no sentido da declividade (6,5%) da área. Na Figura 2 C e E os pontos amostrados não apresentaram dependência espacial não sendo possível forma mapa de isolinhas.

Tabela 2. Teores médios de Cu e Zn nas profundidades de 0 – 20 cm, 20 – 40 cm, 40 – 60 cm, 60 – 80 cm e 80 – 100 cm. em parcela sem aplicação de lodo de esgoto e com aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca.

Profundidade (cm)	Cobre		Zinco	
	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
0 – 20	12,81 b A	30,53 a A	20,39 b A	61,06 a A
20 – 40	11,03 a A	11,12 a BC	15,28 b AB	20,33 a B
40 – 60	12,17 a A	11,31 a B	16,24 a A	16,84 a BC
60 – 80	10,97 a A	11,49 a B	14,87 a AB	15,61 a BC
80 – 100	6,69 b B	8,60 a C	9,65 a B	11,33 a C

Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

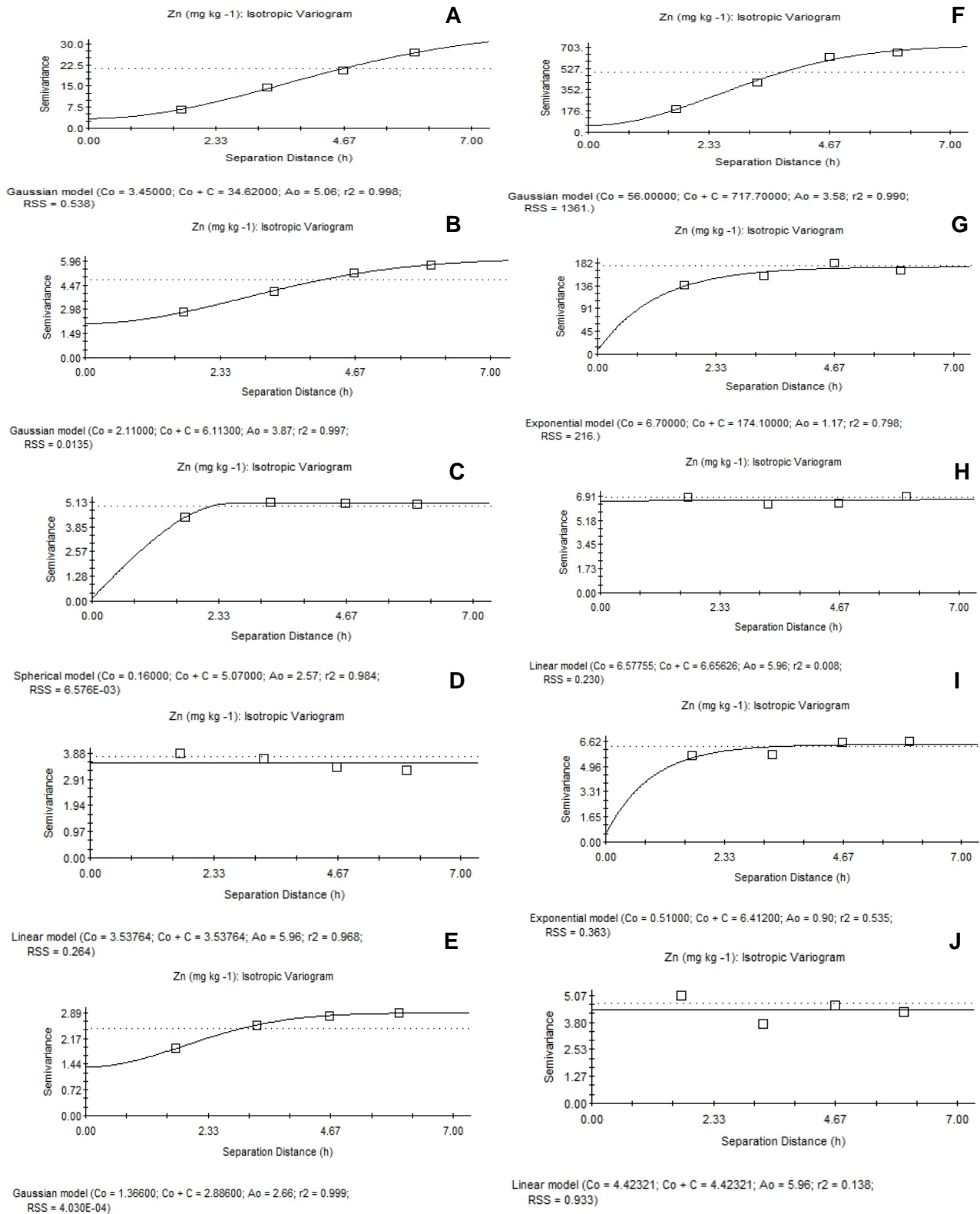


Figura 1. Semivariogramas do teor de Zn em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E) e com aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (F), 20-40 cm (G), 40-60 cm (H), 60-80 cm (I) e 80-100 cm (J).

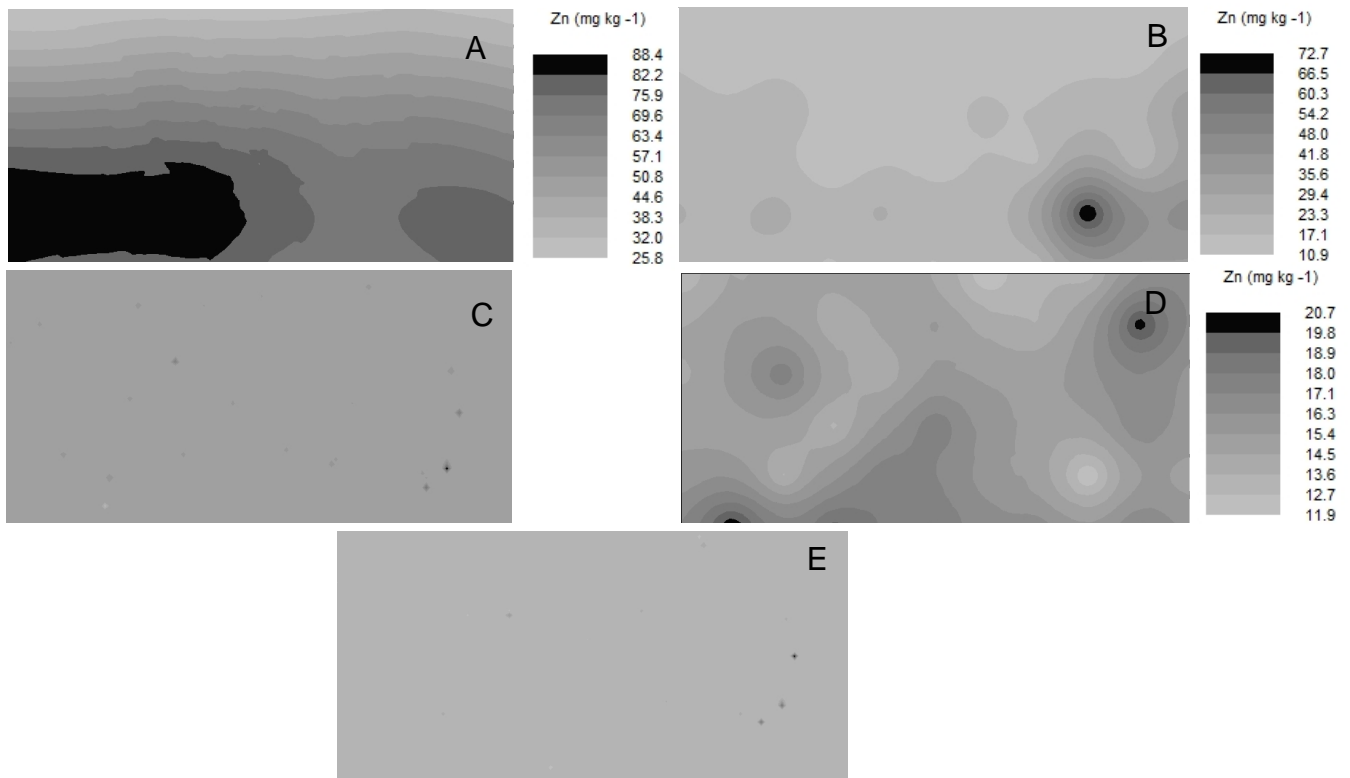


Figura 2. Mapa de isolinhas do teor de Zn em tratamento com aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E)

O efeito do lodo de esgoto sobre os teores de Cu restringiu-se à camada superficial (0–20 cm). Os teores mais elevados de Cu foram encontrados na área tratada com lodo de esgoto. Um maior acúmulo de Cu na camada superficial do solo com a utilização de dejetos de suínos também foi constatado em outros trabalhos (Konzen, 2000, Mattias, 2006, Giroto, 2007). Não se observou efeito significativo do tempo de uso de lodo de esgoto sobre os teores de Cu no solo, o que corrobora os resultados de Mattias, (2006), que constatou baixa relação entre o tempo de aplicação de dejetos de suínos e o aumento nos teores de Cu em dois solos de Santa Catarina. O Zn revelou comportamento bem definido, aumentando nas camadas superficiais com a utilização de lodo de esgoto diminuindo em profundidade no perfil no solo tratado com lodo de esgoto. Os maiores teores foram observados na camada superficial do solo (0 – 20 cm), e sub-superficial (20 – 40 cm) na área que recebeu lodo de esgoto. Esses resultados discordam dos divulgados por Giroto, (2007), que estudando por sete anos um solo tratado com dejetos suínos verificou pouca mobilidade desse elementos no solo o qual chegou a até 10 cm de profundidade. De modo geral, a adubação mineral pode ter incrementado os teores de Cu e Zn no solo pois Scherer et al. (2010), observou que solos sob mata nativa apresentaram teores mais baixos de Cu na camada superficial (0–5 cm) em relação às camadas subjacentes no mesmo perfil. Essa constatação indica provável influência dos resíduos orgânicos, encontrados na superfície do solo em área de mata, na imobilização do elemento. Segundo Gräber et al. (2005), tanto o Cu como o Zn são capazes de formar complexos com substâncias húmicas, que influenciam a mobilidade desses metais no perfil do solo. Todavia, em razão de a constante de

estabilidade do complexo formado pelo Cu ser maior em relação à do Zn (Sposito, 1989), a mobilidade do Cu é mais influenciada pela presença de substâncias húmicas em suspensão do que o Zn (Ashworth y Alloway, 2007) por este motivo foi encontrado teores de Zn na camada sub-superficial do solo.

CONCLUSÕES

A aplicação de lodo de esgoto proporcionou movimentação de Zn para camada sub-superficial do solo.

REFERÊNCIAS

- ASHWORTH, D.J.; ALLOWAY, B.J. 2007. Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: Effects on soil sorption behaviour and plant uptake. *Water Air Soil Pollution*, 182:187-196.
- CARLON, C.; CRITTO, A.; MARCOMINI, A.; NATHANAIL, P. 2001. Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools. *Environmental Pollution*, 111, 417-427.
- CONAMA, 2006. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **Resolução CONAMA nº 375**, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/>. Acessado em: 01 dez. 2009.
- EPA - Environmental Protection Agency. 2009. EPA-3051. Disponível em: [http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051 .pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf)>. Acessado em: 01 dez. 2009.
- FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLEEN, L. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114, 313-324.
- FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; JORDÃO, C.P. 1993. Mobilidade de metais no perfil de um latossolo vermelho amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Goiânia, 1993. Anais... Goiânia, SBCS, v.3. p.297.
- GAMMA DESIGN SOFTWARE. 1992. GS⁺ for Windows. Versão 7.0, Não paginado.
- GIROTTI, E. 2007. Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquido de suínos. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 121p. (Tese de Mestrado)
- GRÄBER, I.; HANSE, J.F.; OLESEN, S.E.; PETERSEN, J.; OSTERGAARD, H.S. ; KROGH, L. 2005. Accumulation of copper and zinc in danish agricultural soils in intensive pig production areas. *Danish J. Geogr.*, 105:15-22.
- KONZEN, E.A. 2000. Alternativas de manejo, tratamento e utilização de dejetos animais em sistemas integrados de produção. Sete Lagoas, Embrapa Milho e Sorgo, 32p. (Documentos, 5).
- MANTOVI, P.; BONAZZI, G.; MAESTRI, E.; MARMIROLI, N. 2003. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant and Soil*, 250, 249-257.
- MATTIAS, J.L. 2006. Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 165p. (Tese de Doutorado)
- MATOS, A. T. 1995. Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo e m solos do município de Viçosa-MG. Viçosa, UFV, 110p. Tese de D.S.
- NAN, Z. R.; ZHAO, C. Y.; LI, J. J.; CHEN, F. H.; SUN, W. 2002. Relation between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133, 205-213.
- SILVA, F.A.S. 2008. Assistat - Assistência Estatística. Disponível em: <http://www.assistat.com/indexp.html#down>> Acesso em: 29 jun. 2008.
- SCHERER, E. E.; NESI, C. N.; MASSOTTI, Z. 2010. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. vol.34, n.4, pp. 1375-1383.
- SPOSITO, G. 1989. *The chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 277p.
- REIMANN, C.; DE CARITAT, P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337, 91-107.