

Fracionamento seqüencial de metais pesados em área degradada tratada com lodo de esgoto

Aline R. Coscione⁽¹⁾, Adriana M.M. Pires⁽²⁾, Marcos A.V. Ligo⁽²⁾, Manoel Dornelas⁽²⁾ & Ladislau A. Skorupa⁽²⁾

RESUMO - O lodo de esgoto pode ser empregado na recuperação de áreas degradadas devido à sua capacidade de melhorar atributos químicos, físicos e biológicos do solo. Porém, as doses de lodo indicadas para obter o efeito desejado são, em geral, de 5 a 10 vezes maiores do que a empregada em áreas de uso agrícola. Nesta condição, o aporte de metais tóxicos e potencialmente tóxicos ao solo é elevado e pode apresentar risco ambiental. O monitoramento da área e o conhecimento da forma em que os metais se encontram na fase sólida do solo constitui uma informação importante para avaliar a sua disponibilidade de absorção pelas plantas e seu potencial de lixiviação. O presente estudo teve como objetivo realizar o fracionamento seqüencial de metais pesados em uma área degradada tratada com diferentes doses de lodo de esgoto. Após um ano de aplicação e plantio de espécies arbóreas não houve variações significativas de pH e matéria orgânica entre as parcelas. O fracionamento seqüencial mostrou que mesmo para metais cuja introdução foi desprezível com a utilização do lodo, tais como Cr e Pb, a introdução de matéria orgânica do lodo no solo alterou a forma que esses metais ali se encontravam. Para todos os metais estudados, com exceção de Cd e Ni, as alterações observadas promoveram o deslocamento desses metais para frações mais disponíveis às plantas e potencialmente mais sujeitas à lixiviação, especialmente para a fração matéria orgânica. O uso de lodo no tratamento de áreas degradadas é uma alternativa interessante, mas o monitoramento da área é imprescindível para evitar impactos ambientais indesejáveis.

Introdução

O lodo de esgoto é um resíduo semi-sólido resultante do tratamento dos esgotos ou águas servidas cuja composição, predominantemente orgânica, varia em função da origem do esgoto tratado. A maioria das estações de tratamento de esgoto faz uso de processos biológicos, cujos objetivos principais são coagular e remover os colóides não sedimentáveis, degradar parcialmente ou estabilizar a matéria orgânica remanescente no esgoto após seu tratamento, devolvendo uma água de melhor qualidade aos mananciais. A porção orgânica é composta em sua

maior parte por massa bacteriana viva e outra de sólidos voláteis sem atividade biológica, que se origina da floculação de sólidos orgânicos inertes presentes no esgoto e originários de bactérias mortas [1].

O uso agrícola do lodo de esgoto é a aplicação desse resíduo em áreas agrícolas, em taxas e frequência de aplicações orientadas por técnicas agrônômicas ou de silvicultura, visando retorno em produtividade das plantas sem oferecer riscos à qualidade do ambiente e à saúde humana e animal. Isso só é possível, pois o lodo de esgoto contém, por exemplo, teores variáveis de elementos como nitrogênio e fósforo, que são macronutrientes, e matéria orgânica, que servem à nutrição de plantas e melhoramento das condições do solo. Em sua composição química há, ainda, a presença de metais como cobre e zinco, dentre vários outros, em menores quantidades do que N, P, Ca e Mg, que podem ser aproveitados como micronutrientes. No entanto, a presença desses elementos e de outros metais pesados representa um limitante importante no uso deste resíduo no solo [2].

O lodo de esgoto pode ainda ser empregado na recuperação de áreas degradadas devido à sua capacidade de melhorar atributos químicos, físicos e biológicos do solo. Porém, as doses de lodo indicadas para obter o efeito desejado são, em geral, de 5 a 10 vezes maiores do que a empregada em áreas de uso agrícola. Nesta condição, o aporte de metais tóxicos e potencialmente tóxicos ao solo é elevado e pode apresentar risco ambiental. Assim, o monitoramento da área e o conhecimento da forma em que os metais se encontram na fase sólida do solo constituem uma informação importante para avaliar a sua disponibilidade de absorção pelas plantas e seu potencial de lixiviação.

O presente estudo teve como objetivo realizar o fracionamento seqüencial de metais pesados em uma área degradada tratada com diferentes doses de lodo de esgoto.

Palavras-Chave: biossólido, elementos-traço, solos degradados

Material e métodos

O solo estudado foi obtido de uma área degradada localizada dentro das dependências da Embrapa Meio Ambiente, no município de Jaguariúna- SP. Trata-se de uma área que apresenta subsolo exposto e compactado devido a operações de terraplanagem ocorridas quando da construção do Centro, há cerca de 20 anos. O delineamento

⁽¹⁾ Primeiro Autor é Pesquisador Científico, Centro de Solos e Recursos Ambientais, Instituto Agronômico, Av. Barão de Itapura, 1481, Campinas – SP, CEP 13020-902

⁽²⁾ Demais Autores são Pesquisadores, Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP 340 km 127,5, CP 69, Jaguariúna – SP, CEP 13820-000. E - mail: adriana@cnpma.embrapa.br.

utilizado foi de blocos ao acaso, com 4 repetições e os seguintes tratamentos: Adubação química convencional (NPK), 100 t ha⁻¹ (100 ton.) e 200 t ha⁻¹ (200 ton.) de lodo de esgoto. O lodo de esgoto aplicado foi originado na ETE Jundiá, sendo distribuído uniformemente sobre o solo de cada parcela, e a seguir incorporado com arado de disco, seguido de gradagem para uma melhor uniformização deste. Como estratégia de recuperação foram plantadas espécies arbóreas nativas na área experimental. Um ano após a adição do lodo de esgoto, amostras de solo foram coletadas da camada de 0-20 cm, secas ao ar e peneiradas para passar em malha de 2,0mm. As amostras das 12 parcelas experimentais foram analisadas quanto pH_{C_aCl₂}, ao teor de matéria orgânica e teor total de metais pesados [3]. Em seguida, as amostras foram submetidas ao fracionamento sequencial, com adaptações do método original [4], para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Os resultados foram submetidos à análise de variância, com comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% quando aplicável, e análise de regressão.

O fracionamento sequencial consistiu na quantificação de metais em 4 frações: solúvel + trocável, orgânica, oxidica e total. Para a determinação da fração solúvel + trocável empregou-se a solução de nitrato de estrôncio, e para extrair metais ligados à fração orgânica adicionou-se o hipoclorito de sódio. Na sequência, empregou-se uma solução contendo oxalato de amônio, ácido ascórbico e ácido oxálico para extrair os metais ligados à fração oxidica e, depois, para a extração do teor residual dos metais adicionou-se ácido nítrico, fazendo a digestão em forno de microonda. Cada extração foi repetida 3 vezes e o solo residual foi lavado com solução de cloreto de sódio. O fracionamento foi realizado em duplicata para cada parcela, efetuando-se uma corrida em paralelo para correção da perda de massa nas diversas etapas do fracionamento. Os extratos foram lidos em plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-AES).

Resultados

Os valores médios dos atributos do solo avaliados nas amostras coletadas, antes do fracionamento sequencial, são mostrados na Tabela 1. A análise de variância (ANOVA) para os resultados das 12 parcelas amostradas mostrou que, a um nível de 95% de confiança, apenas Cobre e Zinco apresentaram efeitos significativos. Para estes dois elementos, o aumento de concentração do metal encontrado no solo pode ser adequadamente descrito por equações lineares, sendo: [Cu, mg/kg de solo] = 20,85*tratamento-6,90, com coeficiente de regressão R²=0,490 e [Zn, mg/kg de solo] = 17,53*tratamento + 8,34, R²=0,538.

Os resultados do fracionamento sequencial são mostrados nas Figuras de 1 a 4. Para os 3 tratamentos deste estudo, os elementos Ni e Cd foram encontrados apenas na fração oxidica, não sofrendo qualquer alteração com a aplicação dos tratamentos com lodo. Para Cr, nos 3 tratamentos este não foi encontrado nas frações solúvel + trocável. Embora

pequeno, houve aumento significativo no Cr ligado à fração MO entre os tratamentos. Para Cr, na fração oxidica houve aumento nos tratamentos com lodo em relação ao NPK, enquanto na fração residual houve diminuição da quantidade de cromo no tratamento 200 ton. quando comparado aos demais. Para o Pb também não se encontrou metal na fração solúvel mais trocável. Porém uma parcela significativa, de pelo menos 35% foi encontrada na fração matéria orgânica do tratamento NPK, aumentando em cada um dos tratamentos com lodo. Para o Cu, no tratamento NPK não foi encontrado metal na fração solúvel mais trocável, mas esteve presente em pequenas quantidades e de forma crescente nos tratamentos com lodo. Nos tratamentos com lodo houve ainda incremento elevado e significativo na quantidade de Cu ligado à fração matéria orgânica quando comparados três tratamentos. Não houve alterações na fração oxidica, mas na fração residual houve aumento significativo do metal encontrado nos tratamentos NPK, 100 e 200 ton. Para o Zn, o aumento de metal ligado à fração solúvel mais trocável nos tratamentos com lodo foi bastante pronunciado, alcançando até 40% do metal presente no solo. Os três tratamentos foram diferentes entre si. Houve aumento do metal ligado a fração matéria orgânica nos tratamentos com lodo em relação ao NPK, mas as diferenças encontradas nas frações oxidica e residual não foram significativas entre os 3 tratamentos.

Discussão

A análise dos resultados da Tabela 1 mostra que após um ano de aplicação e plantio de espécies arbóreas não houve variações significativas de pH e matéria orgânica entre as parcelas. O aporte de metais via lodo foi importante apenas para Cu e Zn, metais usualmente encontrados em maiores concentrações neste tipo de resíduo e que se acumularam no solo [2]. Porém, o fracionamento sequencial mostrou que mesmo para metais cuja introdução foi desprezível com a utilização do lodo, tais como Cr e Pb, a introdução de matéria orgânica do lodo no solo alterou a forma que esses metais ali se encontravam (Figuras 1 e 2). Para todos os metais estudados, as alterações observadas promoveram o deslocamento desses metais para frações mais disponíveis às plantas e potencialmente mais sujeitas à lixiviação, especialmente para a fração matéria orgânica [4]. No caso de Cu e Zn deve-se destacar sua presença na fração trocável mais solúvel. Estes resultados são concordantes com os reportados na literatura quando o lodo de esgoto é aplicado em áreas agrícolas [5,6]. O presente estudo sugere a seguinte ordem de disponibilidade dos metais na área estudada: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni=Cd. Essa ordem reflete o conjunto das intervenções humanas na área, da mineralogia do solo e do material introduzido.

Conclusões

1- Houve acúmulo de cobre e zinco no solo com a aplicação de lodo.

2- A introdução de matéria orgânica promoveu alterações na disponibilidade de metais no solo, com exceção de Ni e Cd, aumentando a quantidade de metais em "pools" mais disponíveis para as plantas.

3- O uso de lodo no tratamento de áreas degradadas é uma alternativa interessante, mas o monitoramento da área

é imprescindível para evitar impactos ambientais indesejáveis.

Referências

- [1] FERNANDES, F. 2000. Estabilização e higienização de biossólidos IN: BETHOL, W. E & CAMARGO, O.A. (Eds.). *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna - S. P.:Embrapa Meio Ambiente.
- [2] PIRES, A. M. M., ANDRADE, C.A., COSCIONE, A.R. 2006. Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto IN: SPADOTTO, C. & RIBEIRO, W (Eds.). *Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria*. Botucatu: Fepaf. 319 p.
- [3] EPA, 1995.[On line] Test Methods for evaluating solid waste, Physical/Chemical Methods. 3th ed. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Government Printing Office: Washington, D.C.; SW-846. Homepage: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>.
- [4] ANHSTROM, Z.S. & PARKER, D.R. 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, 63: 1650 - 1658.
- [4] BORGES, M.R. & COUTINHO, E.L.M. 2004. metais pesados do solo após aplicação de biossólido.I - Fracionamento. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28: 543 - 555.
- [5] OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. & MAZUR, N. 2003. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27: 171 - 181.

Tabela 1 - Média e desvio padrão para os atributos avaliados no solo um ano após a aplicação de Iodo

Tratamento	pH	MO (%)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
NPK	5,4±0,5	1,5±0,2	2,2 ±0,4	35,5±4,8	12,5±4,1	1,6±1,1	31,6±9,7	25,0 ±8,8
100 ton	4,7±0,2	1,4±0,7	2,6±0,8	37,1±5,8	37,8± 5,8	1,1±1,1	39,3±12,8	43,3±19,6
200 ton	4,4±0,2	2,5±0,5	2,8±0,9	39,3±5,5	39,3± 5,5	1,6±1,0	38,2±11,8	61,0±11,4

(1)Teores totais de metais, segundo EPA 3051

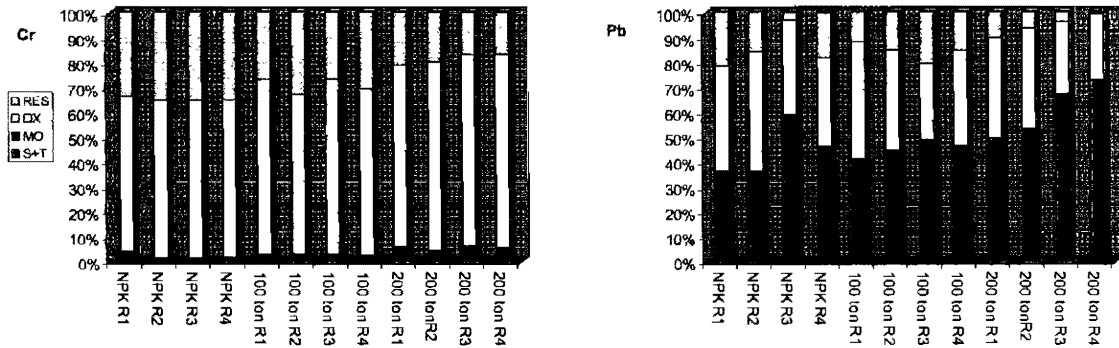


Figura 1. Proporção das frações encontradas no fracionamento sequencial para Cr e Pb. R, replicatas, de 1 a 4. Res, fração residual; Ox, fração oxidica; MO, fração matéria orgânica e S+T, fração solúvel mais trocável.

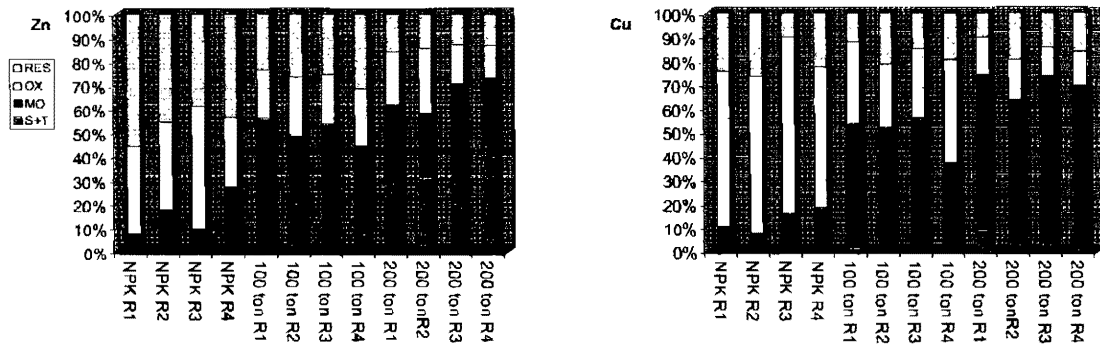


Figura 2. Proporção das frações encontradas no fracionamento sequencial para Zn e Cu. R, replicatas, de 1 a 4. Res, fração residual; Ox, fração oxidica; MO, fração matéria orgânica e S+T, fração solúvel mais trocável.