



XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas
31 de julho à 05 de agosto - Center Convention - Uberlândia/Minas Gerais

LIXIVIAÇÃO DE ÍONS AO LONGO DO PERFIL DE UM LATOSSOLO VERMELHO ONDE SE DISPÔS LODO DE ESGOTO

Ricardo Perobelli Borba ⁽¹⁾, Otávio Antonio de Camargo ⁽²⁾, Wagner Bettiol ⁽³⁾, Aline Renee Coscione ⁽²⁾, Carmen Sílvia Kira ⁽⁴⁾, Alice Sakuma ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Professor do Instituto de Geociências da UNICAMP. R. João Pandiá Calógeras, 51 - CEP: 13083-870 – Campinas, SP

⁽²⁾ Pesquisador(a) do CPDSRA do Instituto Agrônomo. Av. Barão de Itapura nº 1481 - 13012-970 - Campinas, SP e do CNPq (ocamargo@iac.sp.gov.br)

⁽³⁾ Pesquisador da EMBRAPA Meio Ambiente. Rodovia SP 340 - Km 127,5 Caixa Postal 69 - Jaguariúna - SP - Brasil - CEP: 13820-000

⁽⁴⁾ Pesquisadoras do Instituto Adolfo Lutz. Av. Dr. Arnaldo, 355 - 01246-902 - Cerqueira César - São Paulo – SP

Resumo – O lodo de esgoto tem sido disposto em solo agrícola. A despeito dos benefícios desta aplicação melhorando as condições físicas e químicas do solo, há um risco potencial de sua poluição e dos corpos de água. O objetivo deste trabalho foi monitorar a lixiviação de diversos elementos na solução da zona não saturada. O monitoramento foi feito de 2003 a 2007 no campo experimental do CNPDMA da EMBRAPA em Jaguariúna, SP num Latossolo Vermelho distroférico. Cálcio e magnésio tiveram comportamentos muito semelhantes e o alumínio apareceu com certo destaque a 2m. Observou-se que o sulfato se deslocou até 2m de profundidade e o nitrato até 4m atingindo uma concentração de 388 mg L⁻¹.

Palavras-Chave: poluição, água subterrânea

INTRODUÇÃO

Durante oito anos aplicou-se lodo de esgoto num Latossolo vermelho amarelo distroférico no campo experimental da EMBRAPA Meio Ambiente (Jaguariúna-SP). Os principais constituintes do lodo são também macronutrientes, como N, P, pouco K, Ca, Mg e S; além destes elementos podem ocorrer metalóides e metais pesados como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn e Zn. Os elementos presentes no lodo são disponibilizados para as culturas a partir de sua mineralização. Entretanto, além de serem absorvidos pelas plantas, estes elementos podem ser acumulados no solo ou ainda transportados para a água subterrânea contaminando-a,

O objetivo deste trabalho foi monitorar a lixiviação de íons na água da zona não saturada numa parcela que recebeu lodo da estação de tratamento de esgoto de Barueri-SP. O monitoramento foi realizado de 2003 a 2007 na época de recarga do aquífero, que ocorre durante o período chuvoso de dezembro a março.

MATERIAL E MÉTODOS

O monitoramento da água da zona não saturada foi realizado por meio de lisímetros instalados na parede de um poço em cinco níveis de amostragens nas profundidades 1(N1), 2(N2), 3(N3), 4(N4) e 5(N5)m.

As coletas de água foram realizadas durante os verões de 2003-2004 (2003), 2004-2005 (2004-1 e 2004-2), 2005-2006 (2005) e 2006-2007 (2006). As quantidades de amostragens realizadas foram: 2003 (6); 2004-1 (6); 2004-2 (8); 2005 (10) e 2006 (3). A água foi coletada por meio de lisímetros. Nas amostras de água os ânions NO₃⁻ e SO₄²⁻ foram analisados por HPLC e os cátions por ICP-OES. Foram medidos ainda os parâmetros físico-químicos das amostras (pH, condutividade elétrica e potencial redox). Com as composições químicas médias das amostras de água foi realizada uma modelagem geoquímica com o programa PHREEQC (Parkhurst e Appelo, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mineralização do lodo promove a liberação para o solo de íons, dentre os quais os que possuem maiores concentrações a saber Ca²⁺, Mg²⁺, NO₃⁻ e SO₄²⁻. Estes são os principais íons encontrados na água da zona não saturada (Fig. 1). A última aplicação do lodo de esgoto no campo experimental da EMBRAPA em Jaguariúna ocorreu em dezembro de 2003, e a partir desta data houve apenas o cultivo de milho na época das águas. No monitoramento da água da zona não saturada entre 2003 e 2007 observou-se decréscimo da concentração dos íons nas amostras de água e a redistribuição dos íons ao longo do perfil do solo (Fig. 1).

O pH das amostras de água da zona não saturada manteve um padrão constante de valores relativos ao longo do período de amostragem onde pH(N2) < pH(N3) ≈ pH(N1) ≤ pH(N4) ≤ pH(N5). Ao longo do período de amostragem a reação nos níveis 1, 2 tornou-se mais alcalina, passando o pH de 5 para 5,5 e nos níveis 3, 4 e 5 a reação tornou-se mais ácida a partir de 2004 e se manteve relativamente constante desde então (Fig. 1). O potencial redox comportou-se da seguinte forma ao longo do período de amostragem (Tabela 1): Eh(N2) > Eh(N3) > Eh(N1) > Eh(N4) ≈ Eh(N5).

Desde o início do monitoramento em 2003, quando houve a última aplicação de lodo, as concentrações dos íons na água, a condutividade elétrica e a força iônica das soluções, esta obtida por meio de modelagem geoquímica, diminuíram gradativamente ao longo do perfil até 3m de

profundidade, aumentando na profundidade de 4m, onde a condutividade elétrica aumentou durante o período de amostragem de 36 a até 809 $\mu\text{S cm}^{-1}$, e mantiveram-se constantes aos 5m de profundidade (Fig. 1).

Nos verões de 2003, 2004 e 2005 o sulfato ocorreu na solução do solo praticamente apenas no primeiro nível de amostragem, com valor médio máximo de 304 mg L^{-1} . A partir do verão de 2005 o ânion deslocou-se para o segundo nível, onde se encontrou um valor médio de 87 mg L^{-1} em 2006 (Fig. 1).

No início da amostragem as maiores concentrações de nitrato, com valores médios de 1113 e 772 mg L^{-1} , foram obtidas no segundo e terceiro níveis de amostragem, estando o nitrato praticamente ausente no quarto e quinto níveis. No verão de 2004, em sua segunda metade (2004-2), observou-se a lixiviação do nitrato para o quarto nível, onde era praticamente inexistente até então, onde se encontraram concentrações médias de 356 mg L^{-1} de nitrato, fato que se repetiu nos verões de 2005 e 2006. Em suma, nas profundidades de 1, 2 e 3m as concentrações do nitrato diminuíram gradualmente ao longo do período de amostragem, tendo ocorrido o aumento de sua concentração apenas no quarto nível.

O cálcio, no verão de 2003, apresentou concentrações médias de 165 e 246 mg L^{-1} no primeiro e segundo níveis de amostragens, respectivamente. A partir do verão de 2004 houve uma diminuição das concentrações no segundo nível e aumento no terceiro nível de amostragem (Fig. 1), e a partir do verão de 2005 houve também o aumento das concentrações no quarto nível, onde o Ca alcançou até 62 mg L^{-1} .

Ao longo de todo o período de amostragem o magnésio apresentou concentrações crescentes até o terceiro nível de amostragem em termos relativos entre os níveis de amostragem (Fig. 1). Entretanto, houve uma diminuição das concentrações do Mg até o terceiro nível ao longo do período de amostragem (Fig. 1). Em 2003 o Mg apresentou concentrações médias de até 95 mg L^{-1} no terceiro nível. Nos quarto e quinto níveis o magnésio estava presente em baixas concentrações ou mesmo ausente (Fig. 1) até a primeira metade do verão de 2004 (2004-1). A partir da segunda metade do verão de 2004 (2004-2), as concentrações de magnésio cresceram no quarto nível, tornaram-se superiores às concentrações do terceiro nível, porém também decaíram com o tempo.

O alumínio foi detectado principalmente a 2m de profundidade, com concentrações médias de até 16 mg L^{-1} em 2003; a partir de então houve um decréscimo em suas concentrações, que se reduziram para 1 mg L^{-1} em 2006.

A diminuição do pH e aumento do Eh observados a 2m de profundidade devem estar relacionados aos processos associados à mineralização do lodo que ocorre em duas etapas. Na primeira o amônio (NH_4^+) liberado pela matéria orgânica é transformado em nitrito e na segunda o nitrito é oxidado para nitrato. No

perfil do solo aqui estudado há indícios que estas reações ocorrem em diversas profundidades: o amônio e o nitrito são formados em superfície, na camada onde o lodo foi incorporado, posteriormente o nitrito é lixiviado e acumulado em profundidade. A conversão do nitrito em nitrato promove a diminuição do pH e o aumento do potencial redox do meio, conforme observado a 2m de profundidade. A reação desta transformação pode ser visualizada da seguinte forma



A presença do Al^{3+} em solução nas amostras do nível 2 pode ser decorrente desta diminuição do pH, uma vez que não foi detectada nenhuma variação mineralógica ou química ao longo do perfil do solo, até os 5m de profundidade. A fase de Al com maior solubilidade nos solos é o hidróxido de alumínio amorfo, e sua solubilidade é favorecida pelo aumento de acidez do meio (Lindsay e Walthall, 1995). Na modelagem geoquímica realizada com as amostras de solução do nível 2, o hidróxido de alumínio amorfo $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{a})]$ apresentou-se insaturado, o que pode sugerir uma dissolução desta fase, liberando Al^{3+} em solução. A presença de hidróxido de alumínio amorfo foi constatada ao longo de todo o perfil do solo por Borba et al. (2005), podendo ser, portanto, a dissolução desta fase a fonte do Al para a água.

A distribuição do nitrato e do sulfato ao longo do perfil do solo é fruto da interação superfície íon (exclusão iônica e adsorção), competição de íons por sítios de adsorção (sulfato e nitrato, além do fósforo) e da dinâmica da movimentação da solução pelo solo. A mobilidade dos ânions na parte superficial do perfil é favorecida pelo balanço de cargas negativo que ocorre até 2,5m de profundidade, abaixo desta profundidade o balanço de cargas passa a ser positivo (Borba et al., 2005). Além de ser menos favorável à adsorção, a parte superior do perfil do solo, com balanço de cargas negativas, proporciona ainda uma repulsão elétrica nos ânions em solução. O sulfato, entretanto, no intervalo de 1 a 2m, na amostragem realizada em 2003 sofreu uma redução em sua concentração de 304 mg L^{-1} , a 1m de profundidade, para 1,4 mg L^{-1} . Neste intervalo do perfil o balanço de cargas ainda é negativo, porém a diminuição do pH do meio, representado pelo pH da solução, pode favorecer a adsorção do sulfato pelos oxihidróxidos de Fe (Dzombak e Morel, 1990). Em concordância com o que foi observado ao longo do perfil do poço em Jaguariúna, Donn e Menzies (2005 a, b) concluem que na presença de sulfato no sistema, o nitrato é adsorvido somente abaixo da camada que contém o sulfato, por não ser capaz de competir com este pelos sítios de adsorção. Nos experimentos de adsorção competitiva e de lixiviação em colunas de solo de soluções contendo nitrato e sulfato Borba e Camargo (2006) observaram que a adsorção do nitrato diminui ou é negativa, ou seja, nestas circunstâncias o nitrato só será adsorvido pelo solo quando o sulfato já tiver sido adsorvido e retirado da solução.

Deste modo, a competição entre o nitrato e o sulfato por sítios de adsorção, associada ao fato do balanço de cargas negativo no intervalo 1-2m de profundidade (Borba et al. 2005), podem ser os fatores responsáveis pela elevação dos valores de nitrato observados em 2m de profundidade. Quando a solução alcança os 3m de profundidade, numa situação onde o balanço de cargas já é positivo, há uma

diminuição na concentração do nitrato, provavelmente em virtude da sua adsorção nas superfícies dos minerais e dos sólidos amorfos. Ao ser transportado para maiores profundidades, atravessando um solo com balanço de cargas positivo, o nitrato é praticamente todo adsorvido ao alcançar os 3m de profundidade. Esta situação foi observada nas amostras dos verões 2003 e 2004-1.

A diminuição da disponibilidade de íons derivados da mineralização do lodo, que foi aplicado pela última vez em 2003, associada a uma intensa concentração de chuvas em março de 2005 (verão 2004-2), quando em poucos dias houve precipitações de cerca de 204 mm, provocaram modificações nas concentrações e de distribuição dos íons na água ao longo do perfil do solo.

Nas amostras de 2004-2, coletadas em período no qual ocorreram chuvas intensas condensadas em poucos dias, apesar do solo possuir um balanço de cargas negativo até 2,5m de profundidade, os cátions (Ca e Mg) foram translocados em solução até a profundidade de 4 m. O sulfato, antes encontrado apenas a 1m de profundidade desloca-se até 2m de profundidade e provavelmente provocou a exclusão aniônica do nitrato, forçando-o a deslocar-se para maiores profundidades, especialmente a partir da amostragem do verão 2005.

O balanço positivo das cargas superficiais observado a partir dos 2,5m de profundidade não foi capaz de impedir a mobilidade dos anions por meio da adsorção dos mesmos, o nitrato alcançou uma concentração média de 356 mg L⁻¹ aos 4m de profundidade (Fig.1). As cargas positivas que poderiam funcionar como uma barreira química de retenção da mobilidade do nitrato parece não ter tido grande influência. É interessante notar que esta movimentação ocorreu após seis anos de aplicação do lodo. Vale salientar que as concentrações encontradas de nitrato na solução do solo, a 3 e 4m de profundidade, são superiores àquelas permitidas para o consumo humano, que é de 44 mg L⁻¹ de nitrato.

Nas condições oxidantes do perfil, e abaixo de 2m de profundidade, o nitrato deve permanecer como um ânion persistente no meio, não sendo nem degradado nem absorvido pelas culturas. Assim, isto parece indicar que ele fica de certa forma “estocado” em diferentes profundidades ao longo do perfil, podendo ser mobilizado novamente e transportado para maiores profundidades.

A mobilidade dos íons ao longo do perfil do solo foi influenciada pela diminuição da capacidade do solo em adsorver íons. A diluição da solução da zona não saturada, que pode ser identificada pela diminuição da condutividade elétrica e conseqüentemente a diminuição da força iônica da solução (Fig. 1), provoca a diminuição da capacidade de adsorção do solo, permitindo assim o transporte dos íons para maiores

profundidades (Fig. 1). Isto se deve ao fato de que em solos com predominância de cargas variáveis, como é o caso do Latossolo deste estudo, a diminuição da força iônica da solução acarreta uma diminuição da carga superficial das partículas diminuindo a capacidade de adsorção do solo (Yu, 1997). A partir de resultados experimentais e dados de campo, Donn e Menzies (2005 a, b) apontam que o aumento do pH e a diminuição da força iônica da solução seriam responsáveis pela diminuição das cargas superficiais positivas e negativas, e com isto haveria a liberação do nitrato adsorvido.

CONCLUSÕES

1. A mobilidade dos íons ao longo do perfil do solo foi influenciada pela diminuição da capacidade do solo em adsorver íons

AGRADECIMENTOS

Aos auxílios financeiros e bolsas de pós doutorados recebidos da FAPESP (processos 02/09667-3, 02/12671-2 e 03/10949-6) e do CNPq (processo 152112/2005-7).

REFERÊNCIAS

- BORBA, R. P. e CAMARGO, O. A. Lixiviação e retenção competitivas de nitrato e sulfato em Latossolo. In: XVI REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA. 2006. Anais, Aracajú, 2006. CD-ROM
- BORBA, R.P., CAMARGO, O.A., BETTIOL, W. e COSTA, V.L. Variação do balanço de cargas superficiais ao longo do perfil do solo e sua influência na mobilidade de ânions (NO₃, SO₄, Cl) na zona não saturada. In: X CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. 2005. Anais, Porto de Galinhas, 2005. CD-ROM
- DONN, M.J. and MENZIES, N.W. Simulated rain water effects on anion exchange capacity and nitrate retention in Ferrosols. *Australian Journal of Soil Research*, 43:32-42. 2005.
- DONN, M.J. and MENZIES, N.W. The effect of ionic strength variation and anion competition on the development of nitrate accumulations in variable charge soils. *Australian Journal of Soil Research*, 43:43-50. 2005.
- DZOMBAK, D.A. and MOREL, F.M.M. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. 1st ed. New York, John Wiley and Sons, 1990. 393p.
- LINDSAY, W.L. and WALTHAL, P.M. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G., ed. *The Environmental Chemistry of Aluminum*, 2.ed., CRC Press, Boca Raton, 1996. p. 333-361.
- PARKHURST, D. and APPELO, C.A.J. User's guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. USGS Water-Resources Investigations Report n° 99-4259. 1999. 312p.
- YU, T.R. *Chemistry of variable charge soils*. Oxford University Press. 1997. 505p.

Tabela 1. Valores médios das medidas de potencial redox das amostras de água da zona não saturada (mV)

Nível (m)	Ano				
	2003	2004-1	2004-2	2005	2006
1	494	497	513	487	479
2	600	564	577	538	536
3	528	519	548	510	491
4	474	481	508	481	469
5	459	483	515	480	485

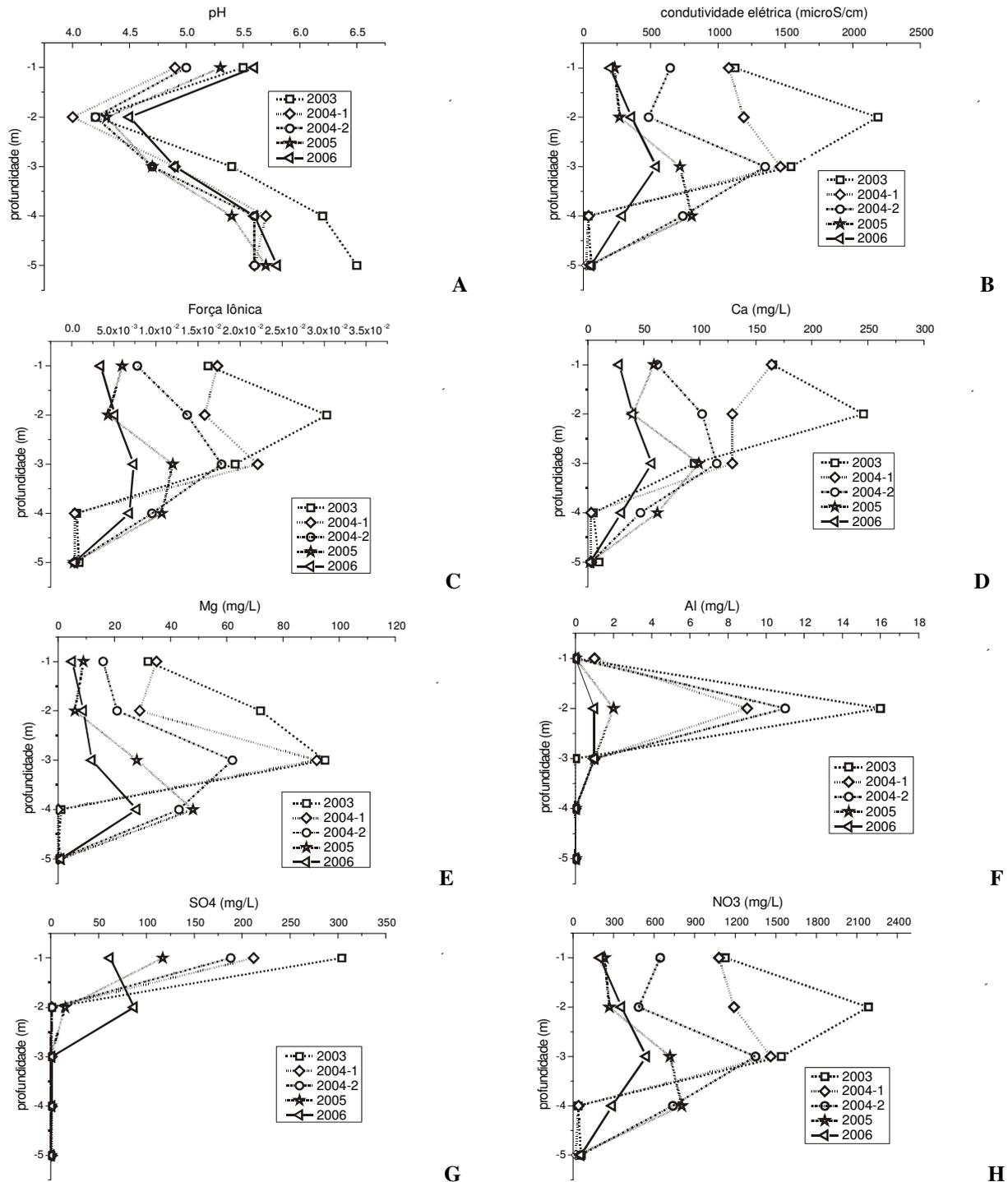


Figura 1: Valores médios das amostras de água coletadas na zona não saturada: **A** – pH; **B** – condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); **C** – força iônica das amostras de água; **D** – concentração de Ca; **E** - concentração de Mg; **F** - concentração de Al; **G** - concentração de SO_4^{2-} ; **H** - concentração de NO_3^- . Concentrações em mg L^{-1} .