



Lixiviação de nitrato e sulfato ao longo do perfil de um Latossolo Vermelho que recebeu lodo de esgoto para fins agrícolas

RICARDO PEROBELLI BORBA⁽¹⁾, OTÁVIO ANTONIO DE CAMARGO⁽²⁾, WAGNER BETTIOL⁽³⁾, ALINE RENEE COSCIONE⁽²⁾, CARMEN SILVIA KIRA⁽⁴⁾, ALICE SAKUMA⁽⁴⁾, & VANESSA COSTA LEONEL⁽⁵⁾

RESUMO - O lodo de esgoto proveniente do tratamento de efluentes industriais e domésticos tem sido aplicado em solos para fins agrícolas. Apesar dos efeitos benéficos da aplicação do lodo no solo, que envolvem o aumento da fertilidade do solo pelo fornecimento de nutrientes (N, Ca, P, S, e Zn) e pelo aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva, há o risco potencial de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas pelos constituintes do lodo. Com o objetivo de se avaliar a lixiviação de ânions e a poluição potencial de aquíferos rasos, foram monitoradas as mobilidades do NO_3^- e do SO_4^{2-} ao longo do perfil de um Latossolo Vermelho distroférico, que recebeu lodo de esgoto para fins agrícolas desde 1999, por meio da extração da solução do solo até 5m de profundidade ao longo de quatro anos, a partir do verão de 2003. Além disso foram avaliados os atributos do solo ao longo do perfil, incluindo a capacidade de troca de cátions e ânions, o ponto de efeito salino nulo e a mineralogia. O monitoramento ocorreu num experimento de aplicação de lodo no solo conduzido no campo experimental da EMBRAPA-Meio Ambiente em Jaguariúna-SP. O perfil apresentou balanço de cargas negativas até 2,5m de profundidade quando então foi observada a inversão de cargas e o balanço de cargas tornou-se positivo. Ao longo do monitoramento foram observados deslocamentos do sulfato até 2m de profundidade, com concentrações de 87 mg L^{-1} na solução e apesar da predominância de cargas positivas abaixo de 3m de profundidade, o nitrato se deslocou até 4m de profundidade, com concentrações de até 388 mg L^{-1} na solução do solo. A diluição da solução do solo, e a conseqüente diminuição da força iônica, ao longo do período de amostragem proporcionou a diminuição das cargas superficiais e a liberação do sulfato e do nitrato adsorvidos. Ao ser deslocado ao longo do perfil, o sulfato competiu com o nitrato pelos sítios de adsorção, o que resultou na sua lixiviação para maiores profundidades.

Introdução

O lodo de esgoto proveniente do tratamento de efluentes industriais e domésticos tem como principais constituintes C, N, P, 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. Apesar dos efeitos benéficos da aplicação do lodo no solo para fins agrícolas, que envolvem o aumento da fertilidade do solo pelo fornecimento de nutrientes (N, Ca, P, S, e Zn) e pelo aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) efetiva, há o risco potencial de poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas pelos constituintes do lodo.

Neste trabalho foi monitorada a lixiviação do NO_3^- e do SO_4^{2-} na solução do solo ao longo do perfil de um Latossolo que recebeu lodo de esgoto para fins agrícolas.

Palavras-Chave: nitrato, sulfato, lodo de esgoto

Material e métodos

Há cerca de oito anos é conduzido um experimento de aplicação de lodo de esgoto, para fins agrícolas, num Latossolo Vermelho distroférico no campo experimental da EMBRAPA Meio Ambiente (Jaguariúna-SP).

De dezembro de 2003 a março de 2007 foi realizado o monitoramento de metais e ânions na água da zona não saturada sob uma parcela que recebeu lodo da estação de tratamento de esgoto de Barueri-SP. O monitoramento foi realizado na época de recarga do aquífero, que ocorre durante o período chuvoso de dezembro a março.

A. Aplicação do lodo de esgoto

O lodo de esgoto foi aplicado com base na concentração de nitrogênio numa quantidade que forneceu oito vezes a dose recomendada de N adotada na fertilização mineral para o milho. Os cálculos das doses de lodo foram realizados em função do nitrogênio disponível para as plantas, conforme a norma da CETESB [1], considerando como sendo 30% a taxa de mineralização do nitrogênio orgânico presente no lodo.

O última aplicação do lodo de esgoto ocorreu em dezembro de 2003, a partir desta data houve apenas o cultivo de milho na época das águas.

No total, foram aplicados cerca de 240 t ha^{-1} de lodo de esgoto, base seca.

B. Monitoramento e análise do nitrato e do sulfato na solução do solo

O monitoramento da solução do solo foi realizado por meio de lisímetros instalados na parede de um poço em cinco níveis (Fig. 1), nas profundidades 1, 2, 3, 4 e 5m.

As coletas de solução do solo ocorreram ao longo dos verões de 2003-2004 (2003), 2004-2005 (2004-1 e 2004-2), 2005-2006 (2005) e 2006-2007 (2006). A solução do solo foi coletada por meio de extratores de solução do solo. Nas amostras de água os ânions NO_3^- e SO_4^{2-} foram analisados por HPLC. Foram medidos ainda os parâmetros físico-químicos das amostras (pH, condutividade elétrica).

C. Determinação de atributos do solo

Em 2003, no local de abertura do poço, foram coletadas amostras de solo nas profundidades 100; 200; 300; 400 e 500 cm. Nestas amostras, foram determinados o $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$, a matéria orgânica (MO), as capacidades de trocas de cátions (CTC) e ânions (CTA), o ponto de efeito salino nulo (PESN) e o teor de oxí-hidróxidos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos), segundo os métodos propostos em Camargo et al. [2]. A mineralogia da fração silte-argila foi determinada por difratometria de raios-x.

Resultados

Os atributos do solo, avaliados ao longo do perfil (Tabela 1), apresentaram variações em seus teores, com a variação da profundidade: (i) a matéria orgânica diminuiu em 88% ao longo do perfil, variando de 35 a 4 g dm^{-3} de solo. A CTC e a CTA tiveram comportamentos antagônicos: a CTC diminuiu pela metade (18 a 9 $\text{mmol carga kg}^{-1}$ de solo) enquanto a CTA aumentou em profundidade (6 a 13 $\text{mmol carga kg}^{-1}$ de solo). Ao longo do perfil do solo a mineralogia permaneceu invariável; os principais minerais determinados, com suas distribuições relativas foram: caulinita > quartzo > gibbsita > goethita

Os valores do PESN encontrados no perfil cresceram com o aumento da profundidade, variando de 3,18 em superfície a 7,5 a 5m de profundidade, assim como o que ocorreu com o pH_{KCl} do solo, que aumentou de 4,6 para 5,4. O pH da solução do solo decresceu de 5,5 a 1m de profundidade para 4,2 a 2m para então subir até alcançar o valor de 6,5 a 5m de profundidade (Tabela 1, Fig. 2).

A partir do início do monitoramento em 2003, quando houve a última aplicação de lodo, as concentrações dos ânions na solução do solo, e a condutividade elétrica, diminuíram gradativamente ao longo do perfil e também houve uma redistribuição destas concentrações (Tabela 2, Fig. 3 e 4).

Nos verões de 2003 e 2004 o sulfato ocorreu na solução do solo praticamente apenas no primeiro nível de amostragem, a 1m de profundidade, com valor médio máximo de 304 mg L^{-1} . A partir do verão de 2005 o ânion deslocou-se para o segundo nível de amostragem, onde foi encontrado o valor médio de 87 mg L^{-1} em 2006 (Fig. 3a).

O nitrato apresentou um comportamento semelhante ao sulfato, porém com uma distribuição de

concentrações distinta ao longo do perfil. No início da amostragem as maiores concentrações de nitrato, com valores médios de 1113 e 772 mg L^{-1} (Tabela 2), foram obtidas no segundo e terceiro níveis de amostragem, estando praticamente ausente no quarto e quinto níveis. No verão de 2004, em sua segunda metade, observou-se a translocação do nitrato para o quarto nível, onde era praticamente inexistente até então, tendo sido encontradas 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 (Tabela 2, Fig. 3b).

Com exceção do nível 4, onde a condutividade elétrica aumentou durante o período de amostragem de 36 a até 809 $\mu\text{mhos cm}^{-1}$, nos demais níveis houve a redução dos valores da condutividade elétrica da solução do solo, o que implica numa diminuição da concentração de íons dissolvidos na solução e conseqüentemente na força iônica ao longo do período de amostragem (Fig. 4).

Discussão

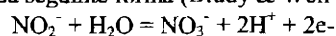
Dos atributos do solo, a redução de 88% da MO observada ao longo do perfil do solo (Tabela 1) foi provavelmente o que influenciou as principais modificações ocorridas nos demais atributos, como a diminuição das cargas negativas superficiais do solo, o que é refletido na redução da CTC e no aumento dos valores da CTA e do PESN (ponto de efeito salino nulo). Com a redução da MO, a goethita e a gibbsita, que possuem ponto de carga zero (PZC) > 7 (Essington, 2004), passam a ter influência maior no PESN do solo, proporcionando sua elevação.

As variações do PESN, do pH do solo e da solução do solo (Tabela 1 e Fig. 2) indicam que até 2m de profundidade o solo possui um balanço de cargas superficiais negativas. A inversão do balanço de cargas superficiais do solo, de negativa para positiva, ocorreu a partir dos 3m de profundidade, quando o PESN se torna superior ao pH do solo e do pH da solução do solo. Em decorrência da inversão do balanço de cargas superficiais das partículas do solo abaixo de 2m (Fig. 1), a porção superior do perfil possui maior possibilidade de adsorção de cátions, enquanto que a adsorção dos ânions deve prevalecer abaixo dos 2m.

A lixiviação do nitrato e do sulfato ao longo do perfil foi fruto de um complexo conjunto de relações como a interação superfície das partículas-íon (exclusão iônica e adsorção em minerais e matéria orgânica), a competição de íons por sítios de adsorção (sulfato e nitrato, além do fósforo, também presente no lodo), a dinâmica da movimentação da solução pelo solo, e a variação da força iônica da solução do solo.

O processo de oxidação do N presente na matéria orgânica do lodo ocorre em duas etapas: na primeira, o amônio é transformado em nitrito e posteriormente o nitrito

é oxidado para nitrato, cuja transformação pode ser visualizada da seguinte forma (Brady & Well [4]):



A mobilidade dos ânions na parte superficial do perfil é favorecida pelo balanço de cargas negativo, que além de serem menos favoráveis à adsorção, proporcionam ainda uma repulsão elétrica nos íons em solução.

Até 2,5m de profundidade, o balanço de cargas ainda é negativo, porém mesmo nestas circunstâncias, o sulfato, ao alcançar as profundidades superiores a 1m, sofreu uma redução em sua concentração na solução do solo, observada na amostragem de 2003, de 304 para 1,4 mg L⁻¹ nas profundidades 1m para 2m. (Fig. 3a), o que indica que ele foi provavelmente adsorvido pelo solo neste intervalo de profundidade.

Em experimentos de lixiviação de nitrato em colunas de solo, Kinjo et al. [5] constataram que a presença do sulfato na solução de lixiviação aumenta a velocidade de deslocamento do nitrato pela coluna de solo, em relação à lixiviação somente do nitrato.

As concentrações elevadas de nitrato encontradas a partir de 2m de profundidade na solução do solo podem ter sido decorrentes da exclusão aniônica favorecida pela presença do sulfato. Porém, a redução do valor do pH a 2m de profundidade observada na solução do solo pode ser decorrente da oxidação do nitrito em nitrato, indicando que o nitrito, proveniente da oxidação da amônia ou do N-orgânico, também pode ter alcançado rapidamente os 2m de profundidade juntamente com o nitrato, também favorecido pela exclusão aniônica. Esta situação de diminuição do pH foi observada nas amostras do verão 2003 e do grupo 1-2004 do verão 2004 aos 2m de profundidade.

Aos 3m de profundidade, numa situação onde o balanço de cargas superficiais já é positivo, observou-se a diminuição na concentração do nitrato, provavelmente em razão da sua adsorção nas superfícies dos minerais e dos sólidos amorfos. Esta situação foi observada nas amostras dos verões 2003-2004 e do grupo-1 de 2004-2005.

Nas soluções do solo coletadas no período no qual ocorreram chuvas intensas condensadas em poucos dias, que caracteriza o segundo grupo de amostras do verão 2004, houve a diluição da solução, e a diminuição da concentração do nitrogênio inorgânico na solução do solo, e o transporte do nitrato até 4 m de profundidade, fato não observado anteriormente. Além do efeito da diluição sobre a concentração do nitrogênio inorgânico na solução do solo, é provável que o aporte do nitrogênio inorgânico do sistema tenha sido menor, uma vez que não houve aplicação de lodo no ano de 2004 e de nenhuma outra fonte de nitrogênio.

Outra consequência da diluição da solução do solo, que pôde ser identificada pela diminuição da condutividade elétrica do solo, foi a diminuição da força iônica. Em solos com predominância de cargas

variáveis, a diminuição da força iônica da solução acarreta na diminuição da carga superficial das partículas diminuindo a capacidade de adsorção do solo (Yu [6]).

A diluição da solução do solo prosseguiu nos verões de 2005 e 2006, uma vez que não houve aplicação de lodo. Como consequência, além da diminuição das concentrações do sulfato e do nitrato na solução do solo, diminuindo ainda mais a capacidade de adsorção do solo, houve a desorção e deslocamento do sulfato, que foi encontrado a 2m de profundidade em 2005 e 2006.

A partir de resultados experimentais e dados de campo, Donn & Menzies [7] apontam que o deslocamento do nitrato adsorvido em solos de carga variável foi favorecido pelo aumento do pH e a diminuição da força iônica da solução, que seriam responsáveis pela diminuição das cargas superficiais positivas e negativas, e com isto haveria a liberação do nitrato adsorvido. Em concordância com o que foi observado ao longo do perfil do poço neste Latossolo, os referidos autores 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.

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

- [1] CETESB. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação. (Manual Técnico). Norma P 4230. São Paulo, 1999. 32p.
- [2] CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A. & VALADARES, J. M. A. S., 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, IAC, 94 p.
- [3] ESSINGTON, M.E. 2004. Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press, New York, 534p
- [4] BRADY, N.C. & WELL, R.R. 2002. Nature and properties of soils. Singapura: Prentice Hall. 976 p
- [5] KINJO, T.; PRATT, P.F. & PAGE, L. 1971. Nitrate adsorption: III. Desorption movement and distribution in andepts. SSSA, 35: 728-732.
- [6] YU, T.R. 1997. Chemistry of variable charge soils. Oxford University Press. 505p.
- [7] DONN, M.J.; MENZIES, N.W. 2005. 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.

Tabela 1: Atributos do solo

Profundidade (m)	g dm ⁻³				mmol _c kg ⁻¹		
	MO	PESN	pH _{KCl}	pH _{H2O}	CTC-pH 7	CTC-pH solo	CTA-pH solo
0-0,15	35	3,2	4,6	4,9	89	18	6
1-1,20	11	3,6	4,1	4,3	65	14	6,5
1,80-2	12	3,5	3,9	4,0	81	14	7,5
2,80-3	5	6,2	4,9	4,8	29	10	11
3,75-4	5	7,4	5,9	5,3	23	10	13
4,75-5	4	7,5	5,5	5,3	20	9	13

Tabela 2: Composição química média de todas as amostras da solução do solo coletadas por lisímetros ao longo da parede do poço.

Nível/amostragens -profundidade (m)	NO ₃ - (mg L ⁻¹)					SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)					Condutividade Elétrica (µS/cm)					pH da solução do solo				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
1	238	47	66	54	52	30	21	18	11	6	1126	1080	645	233	200	5,	5,	5,	5,	5,
		8				4	2	8	7	2						5	0	0	3	6
2	111	62	57	14	85	1,4	1	1	16	8	2187	1191	485	270	359	4,	4,	4,	4,	4,
		1				3	1	7	2	8						2	0	2	3	5
3	772	92	80	54	38	0,5	1	0	0	1	1542	1463	1350	717	543	5,	5,	4,	4,	5,
		3				0	2	7	4	0						7	7	0		
4	1	35	38	28	8	0,5	1	0	0	1	36	41	739	805	291	6,	5,	5,	5,	5,
		6				2	7	6	4	6										
5	1	1	1	2	2	0,6	1	0	0	0	60	21	55	34	58	6,	5,	5,	5,	6,
		1				5	6	6	7	0										

Legenda—Ano das Amostragens e quantidade de amostras coletadas (entre parênteses): A-2003 (6); B-2004-1 (6); C-2004-2 (8); D-2005 (10); E-2006 (5)

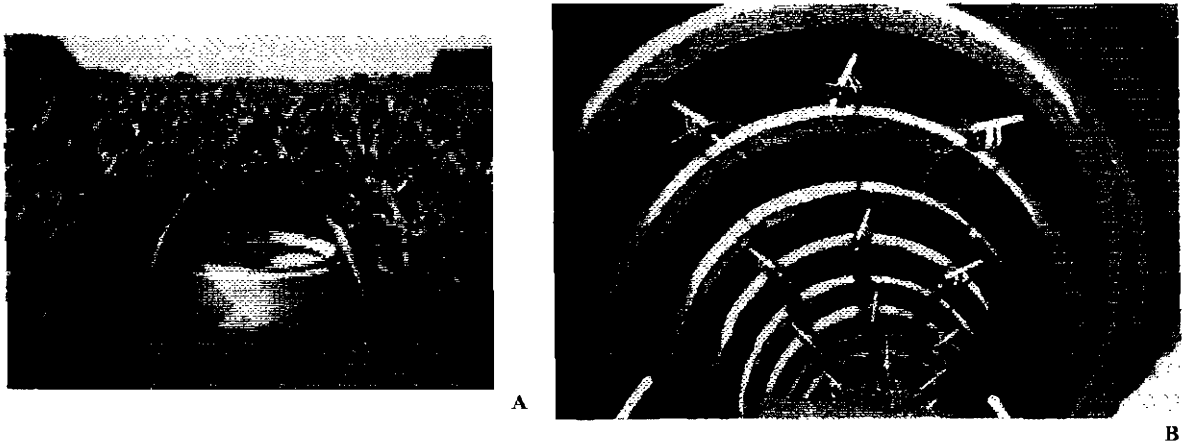


Figura 1 - Poço de amostragem de água da zona não saturada (A) e (B) Visão do poço com todos os lisímetros instalados, três em cada nível (1, 2, 3, 4, 5m de profundidade), com as garrafas de coleta de amostras de água acopladas.

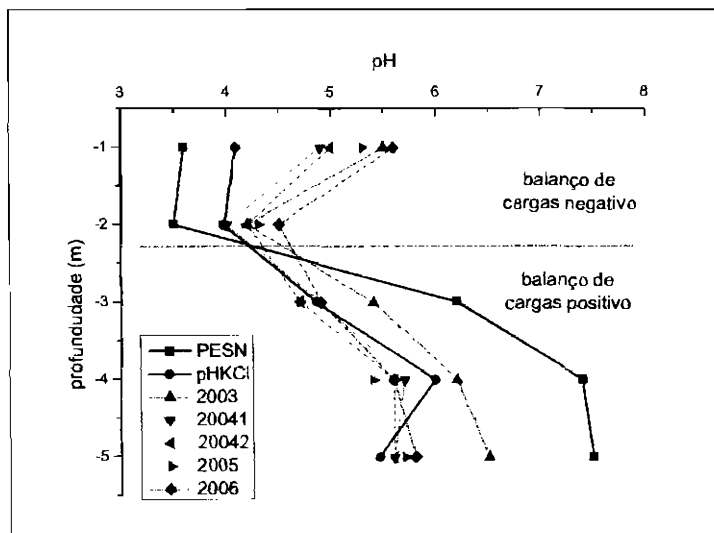
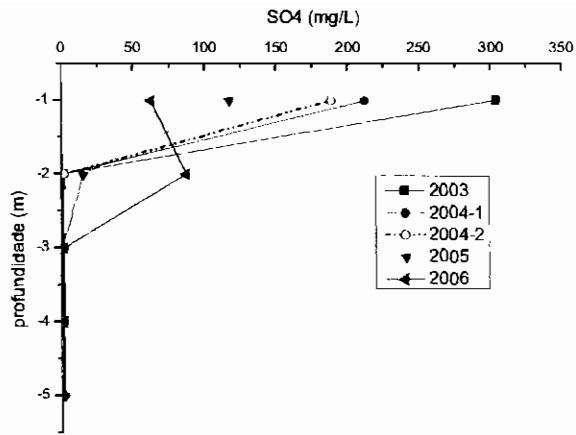
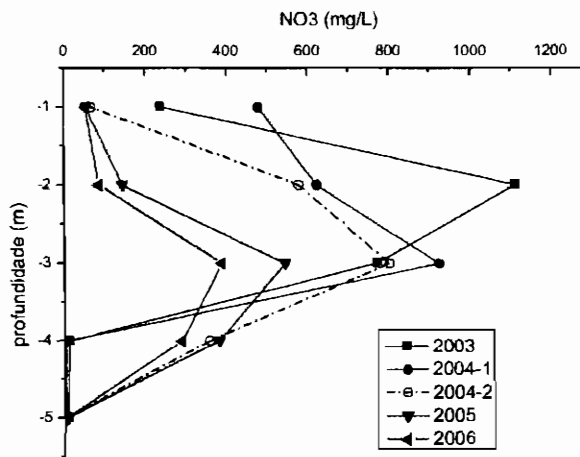


Figura 2 - Variações do PESN, do pH_{KCl} do solo e do pH da solução do solo e as relações as cargas superficiais predominantes no solo.



A



B

Figura 3: Concentrações médias do sulfato (A) e do nitrato (B) da solução do solo ao longo do perfil nas amostragens realizadas nos verões dos anos de 2003, 2004-1, 2004-2, 2005 e 2006.

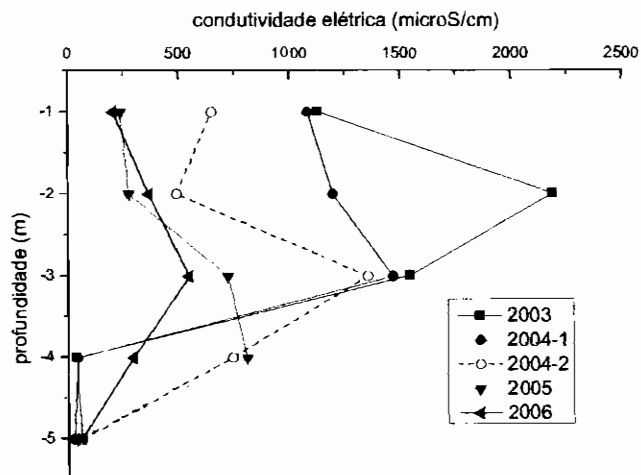


Figura 4: Condutividade elétrica ($\mu\text{mhos cm}^{-1}$) da solução do solo ao longo do perfil nas amostragens realizadas nos verões dos anos de 2003, 2004-1, 2004-2, 2005 e 2006.