



DETERMINAÇÃO DE Cr, Cu, Ni e Zn TOTAIS EM SOLO SUBMETIDO A APLICAÇÕES DE LODO DE ESGOTO DURANTE 7 E 8 ANOS CONSECUTIVOS

DETERMINATION OF THE TOTAL CONCENTRATION OF Cr, Cu, Ni E Zn FROM SOIL UNDER SEWAGE SLUDGE APPLICATION DURING 7 AND 8 YEARS

SANTOS, L.M.^{1,2}; MARTIN-NETO, L.³; MELO, W.J.⁴; MELO, G.M.P.⁴; NOGUEIRA, A.R.A.²

¹ Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, 13565-905 São Carlos, SP

² Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP

³ Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP

⁴ Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, SP

e-mail: larissa@cnpdia.embrapa.br.

Resumo

Em regiões agrícolas próximas dos grandes centros urbanos e onde há o uso intensivo de recursos naturais, em especial do solo, a reciclagem para fins agrícolas de lodos de esgoto aparece como alternativa promissora. Contudo, a presença de elementos potencialmente tóxicos pode comprometer a viabilidade dessa prática. O objetivo deste trabalho foi quantificar os teores de Cr, Cu, Ni e Zn em um Latossolo Vermelho distrófico após 7 e 8 anos de adição de lodo de esgoto em um experimento em campo, instalado em 1997 em Jaboticabal-SP. O lodo de esgoto foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, em Barueri-SP. A quantificação dos teores de Cr, Cu, Ni e Zn foi realizada por meio de espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados obtidos indicam que a adição de lodo de esgoto durante 7 e 8 anos consecutivos ao solo promoveu aumentos nos teores totais dos elementos analisados, importantes para o desenvolvimento das plantas (girassol e crotalária) por serem nutrientes, ou potencialmente tóxicos. Contudo, estes aumentos não constituem perigo de contaminação para o solo e para as plantas, visto que se encontram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação. Além disso, o fato desses elementos estarem presentes no solo não significa que estejam em forma prontamente assimilável pelas plantas, podendo permanecer por longos períodos sem ser absorvido em quantidades tóxicas. Com isso, esse existe a necessidade futura de se avaliar as formas químicas dos elementos Cu, Cr, Ni e Zn.

Abstract

In agricultural soils near big urban centers, where natural resources are used intensively, mainly the soil, the use of sewage sludge appears to be very promissory. However, the presence of potentially toxic elements may render this practice inadequate. The objective of this work was to evaluate the content of Cr, Cu, Ni and Zn in an Oxisol amended with sewage sludge for 7 and 8 consecutive years in Jaboticabal, SP. Sewage sludge was obtained in the water treatment station operated by the Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, situated in Barueri-SP. The quantification of the metals was carried out using an inductively coupled plasma spectrophotometer (ICP OES). The results showed that the application of sewage sludge for 7 and 8 consecutive years caused an increase in the total amounts of the analyzed elements, important for the plant growth (sunflower and crotalaria) since they are nutrients or potentially toxic elements. But this increase do not cause risk of soil contamination or plant toxicity since the levels are below the limits established in the legislation regulating sewage sludge application to soils. The presence of these elements in soil do not means that they are in a form promptly available to the plants, so that they can stay in soil for long periods of time without be absorbed in toxic amounts. In this way, in a sequence work the forms of those elements in soil will be evaluated.

Introdução

O acúmulo de elementos potencialmente tóxicos em solos agrícolas devido a aplicações sucessivas de lodo de esgoto causa preocupação com relação à segurança

ambiental necessária para a viabilização desta prática. Esses elementos podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar através das próprias plantas ou pela contaminação das águas de superfície e subsuperfície (Chang et al., 1987).

Com isso, é importante a determinação dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos por meio da digestão do solo com ácidos fortemente oxidantes para avaliar o acúmulo desses elementos no solo ao longo dos anos, assim como possíveis contaminações (Silva et al., 2006).

O objetivo deste trabalho foi quantificar os teores de Cr, Cu, Ni e Zn em um Latossolo Vermelho distrófico, sob plantio de girassol e crotalária, após 7 e 8 anos de adição de lodo de esgoto, respectivamente.

Material e Métodos

Os estudos foram realizados com amostras de solo coletadas no 7º e 8º anos de um experimento em campo, instalado em Jaboticabal-SP (21º15'22" S e 48º15'18" W, altitude 618m), em áreas submetidas ou não à adição de lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada em Barueri-SP sob plantio de milho até o 6º ano, girassol no 7º ano e crotalária no 8º ano. As amostras foram coletadas na camada superficial de 0-20 cm. O solo analisado é classificado, conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999), como Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

O experimento consistiu na coleta de amostras de solos submetidos a dois tratamentos distintos, ou seja: (1) testemunha, sem fertilização mineral no primeiro ano agrícola (1997/98), e submetido à fertilização mineral com base na análise de terra nos anos agrícolas seguintes; (2) com adição de lodo de esgoto nas doses 2,5 t ha⁻¹ nos três primeiros anos agrícolas (1997/98 a 1999/00) e 20,0 t ha⁻¹ nos demais anos agrícolas seguintes (base seca).

Para a determinação dos teores totais dos elementos Cr, Cu, Ni e Zn foram digeridos 100 mg de amostra com uma mistura composta por 2 mL de água régia (1HNO₃:3HCl) e 1 mL de H₂O₂. A decomposição foi efetuada em frascos fechados com aquecimento assistido por radiação microondas. O programa de aquecimento foi implementado em 34 min (Tabela 1). Após resfriamento, a mistura resultante nos frascos de decomposição foi transferida quantitativamente para frascos graduados com volume de 15 mL, sendo o volume ajustado para 10 mL e os compostos silicatados não digeridos separados após centrifugação (3 min, 1100G). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado, e, após dissolução, foram adicionados 500 mg de H₃BO₃ para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido) e o volume foi ajustado para 15 mL com água destilada e deionizada. O procedimento acima descrito foi sugerido por Vieira et al. (2005), o qual visa seguir e adaptar métodos já descritos na literatura para decomposição de amostras de solos (EPA-3051; EPA-3052; Bettinelli et al., 2000; Sandroni & Smith, 2002; Sandroni et al., 2003) e propor alternativas para evitar a formação de sais insolúveis de fluoretos. Amostra de material de referência certificada proveniente do National Institute of Standards and Technology (NIST, San Joaquim Soil SRM 2709, Gaithersburg, MD, EUA) foi digerida juntamente para validação do procedimento.

Tabela 1. Programa de aquecimento em forno de radiação microondas com cavidade e frascos fechados. Temperatura máxima de trabalho: 190°C

| Etapa | Potência Inicial (W) | Tempo (min) | Potência Final (W) | Ventilação (%) | Descrição |
|-------|----------------------|-------------|--------------------|----------------|-----------------|
| 1 | 400 | 3 | 400 | 25 | pré-aquecimento |
| 2 | 850 | 6 | 850 | 25 | aquecimento |
| 3 | 1000 | 10 | 1000 | 25 | aquecimento |
| 4 | 0 | 15 | 0 | 100 | resfriamento |

As digestões assistidas por radiação microondas foram realizadas com o emprego de forno Multiwave®, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria) em frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL.

A quantificação dos teores de Cr, Cu, Ni e Zn foi realizada num espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração axial (VISTA AX, Varian, Mulgrave, Austrália). As condições de operação do equipamento estão descritas na Tabela 2. Os comprimentos de onda para Cr, Cu, Ni e Zn foram, respectivamente, 267,716 (II); 327,395 (I); 216,555 (II) e 213,857 (I) (comprimentos de onda atômicos (I) e iônicos (II)).

Tabela 2. Descrição e condições operacionais do ICP OES.

| Parâmetros | Condições |
|-------------------------------|--|
| Modo de observação | Axial |
| Rádio Freqüência do Gerador | 40 MHz |
| Sistema de difração | Policromador Littrow com grade Echelle |
| Detector | Dispositivo de carga acoplada (CCD) |
| Potência de rádio freqüência | 1,3 kW |
| Nebulizador | Ranhura em V |
| Câmara de nebulização | Sturman-Masters |
| Diâmetro do tubo central | 2,3 mm |
| Vazão do gás do plasma | 15 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás auxiliar | 1,5 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás de nebulização | 0,9 L min ⁻¹ |
| Replicatas | 3 |
| Tempo de leitura da replicata | 1 s |

Resultados e Discussão

Os teores totais de Cr, Cu, Ni e Zn obtidos para as amostras de solo testemunha e com adição de lodo de esgoto são mostrados na Tabela 3. Os resultados obtidos indicaram que a adição de 87,5 e 107,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca) ao solo, Latossolo Vermelho distrófico, doses estas acumuladas em 7 e 8 anos consecutivos de aplicação, promoveu aumento nos teores de Cr, Cu, Ni e Zn, sendo esse aumento mais significativo para os elementos Ni e Zn, os quais apresentaram variações em torno de 138 e 114%, respectivamente. Contudo, os elementos encontrados em maior concentração foram o Cr e Cu (Tabela 3). Esses resultados confirmam a presença desses elementos no lodo de esgoto aplicado ao solo, proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, e corrobora com Galloway & Jacobs (1877) e Logan & Chaney (1983), os quais citam o Cr, Cu, Ni e Zn entre os elementos comumente encontrados no lodo de esgoto.

Tabela 3 - Cr, Cu, Ni e Zn em amostras de Latossolo Vermelho distrófico (camada de 0-20 cm) coletadas nos anos agrícolas de 2003/04 e 2004/05 após 7 e 8 anos de adição de lodo de esgoto, respectivamente.

| | Cr | | Cu | | Ni | | Zn | |
|--------------------------------|--------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|
| | test | 20 t ha ⁻¹ | test | 20 t ha ⁻¹ | test | 20 t ha ⁻¹ | test | 20 t ha ⁻¹ |
| -----mg kg ⁻¹ ----- | | | | | | | | |
| 2003/04 | 131±25 | 174±28 | n.d. | 32±5 | n.d. | 13±3 | n.d. | 29±7 |
| 2004/05 | 152±15 | 176±12 | 18±2 | 43±2 | 20±2 | 31±1 | n.d. | 62±1 |

*Tratamentos: test (testemunha) e 20 t ha⁻¹ (com adição de 20 t ha⁻¹)

As variações observadas nos teores totais dos elementos Cr, Cu, Ni e Zn são provavelmente decorrentes do longo tempo do experimento em campo, 7 e 8 anos, o que gerou uma dose acumulada de 87,5 e 107,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com diversos trabalhos encontrados na literatura, os quais têm demonstrado que a aplicação de lodo de esgoto promove a elevação da concentração de metais no solo (Mulchi et al., 1991; Hooda & Alloway, 1993).

Conclusões

A adição de lodo de esgoto durante 7 e 8 anos consecutivos a um Latossolo Vermelho distrófico promoveu aumentos de aproximadamente 1, 34, 138 e 113% para os elementos Cr, Cu, Ni e Zn, respectivamente. Contudo, estes aumentos não constituem perigo de contaminação para o solo e para as plantas, visto que se encontram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação. No entanto, o fato desses elementos estarem presentes no solo não significa que estejam em forma prontamente assimilável pelas plantas, podendo permanecer por longos períodos sem serem absorvidos em quantidades tóxicas. Com isso, existe a necessidade futura de se avaliar as formas químicas dos elementos Cu, Cr, Ni e Zn.

Referências

- BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. **Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis.** *Analytica Chimica Acta*, 424:289-296, 2000.
- CHANG, A.C.; HINESLY, T.D.; DONER, H.E.; DOWDY, R.H.; RYAN, J.A. **Effects of long term sludge application on accumulation of trace elements by crops.** In: PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. *Land application of sludge-food chain implications.* Chelsea: Lewis Publisher, 1987. cap.4, p.53-66.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Rio de Janeiro, 1999. 412 p.
- EPA-3051. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>>. Acesso em 1 maio 2004.
- EPA-3052. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em 1 maio 2004.
- HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. **The plant availability and DTPA extractability of trace metals in sludge-amended soils.** *Science of the Total Environment*, 149: 39-51, 1993.
- LOGAN, T.J.; CHANEY, L.R. **Metals.** In: *Workshop on Utilization of Municipal Wasterwater and Sludge on Land*, 1., Riverside, 1983. *Proceedings.* Riverside, University of California, 1983. p.235-323.
- MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F.; CHANEY, R.L. **Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils: I. Comparason of extractants.** *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22: 919-941, 1991.
- SANDRONI, V.; SMITH, C.M.M. **Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.** *Analytica Chimica Acta*, 468:335-344, 2002.
- SANDRONI, V.; SMITH, C.M.M.; DONAVAN, A. **Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis.** *Talanta*, 60:715-723, 2003.
- SILVA, C.A.; RANGEL, O.J.P.; DYNIA, J.F.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V. **Disponibilidade de Metais Pesados para Milho Cultivado em Latossolo Sucessivamente Tratado com Lodos de Esgoto.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30: 353-364, 2006.
- TSUTYIA, M.T. (2001). **Caracterização de biosólidos gerados em estação de tratamento de esgotos.** In: *Biosólidos na Agricultura.* Sabesp, São Paulo, 1. ed., pp. 415-468.
- VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. L.; NÓBREGA, J. A. NOGUEIRA, A. R. **Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29: 547-553, 2005.