

LIXIVIAÇÃO DE CADMIO EM PROFUNDIDADE EM COLUNA COM LATOSSOLO VERMELHO E NITOSSOLO¹

Renato de Mello Prado²
Marinês Aparecida Juliatti³

RESUMO

Tendo como objetivo de avaliar a lixiviação do cádmio em duas classes de solos Latossolo Vermelho Distrófico (argila 320 g kg⁻¹ e V% 70) e Nitossolo (argila 520 g kg⁻¹ e V% 70), instalou-se um experimento em colunas de PVC (0,10m de diâmetro e 0,80m de altura) com aplicação de bio sólido contaminado com Cd na dose de 6 t ha⁻¹ (elevou-se valor pH do composto a 6), incorporado na camada de 0-0,2m da coluna. Os tratamentos com bio sólido contaminado com Cd foram (em mg kg⁻¹): 0 (testemunha); 2500 e 5000 e dois adicionais (2500 Cd + 2500 Pb e 5000 Cd + 5000 Pb respectivamente). Para permitir a percolação do Cd no solo, aplicou-se, uma vez por semana, regas em uma quantidade de água duas vezes superior a média mais alta de precipitação, nos últimos 21 anos, da região em estudo (Maringá-PR), correspondendo a 304 mm ou 1,52 L por coluna. Foram realizados três coletas de água percolada (primeira, quinta e décima segunda semana após aplicação dos tratamentos). Pelos resultados não foi detectada a presença de Cd (total) na água percolada pela coluna. Concluiu-se que o Cd foi imóvel em um Latossolo Vermelho distrófico e em Nitossolo, apresentando alto poder de acumulação nestes solos.

Palavras-chave: Cd, percolação, bio sólido, solos tropicais.

¹ Trabalho apresentado no 7º Encontro Científico dos Pós-Graduandos no CENA-USP.

² Departamento de Solos e Adubos, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP. Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n. 14870-000, Jaboticabal-SP, Brasil. E-mail: rmp Prado@fcav.unesp.br

³ Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, nº 5790. 87020-900, Maringá-PR, Brasil.

ABSTRACT

LEACHING OF CADMIUM AT TWO DEPTHS IN TWO CLASSES OF SOILS

With the objective of evaluating the leaching of cadmium in two classes of soils Typic Hapludox (clay 320 g kg⁻¹ and V% 70) and Ultissolo (clay 520 g kg⁻¹ and V% 70), an experiment was carried out in columns of PVC (diameter 0,10m and height 0,80m) with sewage sludge application contaminated enriched with Cd at the dose of 6 t ha⁻¹ (the compost's pH was elevated to 6), was incorporated in the layer of 0-0.2m of the column. The treatments with polluted sewage sludge were (in mg kg⁻¹): 0 (reference); 2500 and 5000 and two additional (2500 Cd + 2500 Pb and 5000 Cd + 5000 Pb respectively). With the purpose of allowing the percolation of the Cd in the soil, once a week, one irrigation was carrier out using an amount of water higher than average of the heaviest rain of the last 21 years, of the area in study (Maringá-PR), corresponding to 304 mm or 1.52 L per column. Three collections of percolated water were accomplished (at the first, fifth and twelfth week after application of the treatments). As an result was the presence of Cd (total) in the percolated water in column was not detected. It follows that the Cd was fixed in a Typic Hapludox and in the Ultissolo, presenting high accumulation power of these soils.

Key words: Cd, percolation, sewage sludge, tropical soils.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um problema ambiental bastante sério, observado em regiões metropolitanas e em cidade de porte médio que implantaram sistemas de tratamento de esgoto sanitário, é relativo ao destino dos bio sólidos produzidos em suas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs).

A intensificação do processo urbano e industrial das últimas décadas, nunca primou pelo uso racional dos recursos naturais. Além disso, o descartável, até há muito pouco tempo, ainda era visto como

indicativo de prosperidade e abundância (Oliveira,1995). Neste contexto, uma saída sustentável para destinação do bio sólido é a agricultura, sendo portanto a mais utilizada e estudada (Brady,1989; Egreja Filho, 1993; Gouvêa, 1995; Hervas, 1996), uma vez que esse material encerra em sua composição consideráveis níveis de matéria orgânica e nutrientes (Oliveira *et al.*, 1995); porém, apesar dos efeitos benéficos da incorporação do bio sólido ao solo, existe o problema dos metais pesados, ao acumularem-se no solo e plantas, podendo causar sérios riscos à saúde humana ao se propagarem nos diversos níveis da cadeia alimentar, limitando-se seu uso agrícola (Chang *et al.*, 1997).

Dentre os metais pesados presentes no bio sólido, o cádmio é uma importante fonte de contaminação (Robards, 1991), dada sua longa persistência, devido ao tempo biológico de meia-vida no ambiente que influencia na sua bioacumulação (Larini, 1993) e a sua fácil transferência do solo para os vegetais, muitas vezes influenciada pela reação do solo (Bagatini *et al.*, 1998).

É importante ressaltar que o poder contaminante de um metal pesado pode ser caracterizado pelo seu potencial de caminamento no solo. Portanto, o movimento de metais pesados no solo tem sido objeto de pesquisas, especialmente dos mais tóxicos como o Cd; entretanto, há autores que indicam certa mobilidade do Cd no solo (Sheppard & Thibault, 1992), especialmente em solos ácidos (Amaral Sobrinho *et al.*, 1998; Brady & Weil, 1996), enquanto outros o colocam como praticamente imóvel no perfil do solo (Adriano, 1986; Malavolta, 1994; Li & Shuman, 1996).

Diante do contexto acima, o presente experimento foi desenvolvido objetivando avaliar a lixiviação do Cd em colunas de solo, através do bio sólido contaminado com Cd e Pb.

MATERIAL E MÉTODOS

Solo

Foram coletadas amostras do Latossolo Vermelho distrófico e do Nitossolo do câmpus da Universidade Estadual de Maringá, separadamente em camadas de 20 cm até na profundidade de 80 cm; em seguida, as amostras foram peneiradas e secas ao ar.

A análise química do solo foi realizada de acordo com método descrito por Pavan *et al.* (1992) e a análise física conforme método descrito por Embrapa (1979) (Tabela 01). A necessidade de calagem dos solos foi determinada pelo método SMP (Pavan *et al.*, 1992), elevando o valor pH para aproximadamente 6,0, com uso de uma mistura de

Tabela 1. Características químicas e físicas dos solos em estudo.

pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	Fe	Cu	Mn	argila	silte	areia
	mmol _c dm ⁻³			mg dm ⁻³			g kg ⁻¹				
NITOSSOLO											
5,8	0,0	7,2	37,4	13,2	1,9	119	25,9	447	520	270	210
LATOSSOLO VERMELHO											
5,3	0,0	7,6	7,6	3,5	3,5	115	3	76	320	20	660

carbonato de cálcio e carbonato de magnésio na proporção de 3:1, e ficando incubado durante 15 dias.

Instalação do Experimento

As colunas de PVC apresentava as dimensões 10 cm de diâmetro e 80 cm de altura. Assim, as amostras de solo coletadas foram acondicionadas na coluna de acordo com as camadas apresentadas no campo, ou seja, colocadas na coluna separadamente a cada 20 cm até 60 cm.

Biossólido

O biossólido foi obtido na estação de tratamento de esgoto da Sanepar (Companhia de Saneamento de Paraná) em Maringá. Logo após a coleta, foi feita a análise química do produto *in natura*, digerida com solução nitro-perclórica e determinado o teor de K, Ca, Mg, S, Cu, Zn, Fe, Mn, Pb e Cd conforme métodos descritos por Horwitz (1980). Os elementos N, P e C foram analisados conforme métodos descritos por Pavan *et al.* (1992) (Tabela 2).

Em seguida, foi aplicada no biossólido uma mistura de carbonato

Tabela 2. Caracterização química do biossólido *in natura*.

N	P	K	Ca	Mg	S	C	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Cd
			%						mg kg ⁻¹			
2,9	0,8	0,1	3,0	1,0	0,3	24,	146	132	612	262	122	3,50

de cálcio e carbonato de magnésio na proporção de 3:1, objetivando elevar o pH para 6,0. Após a incubação de quatro semanas, adicionaram-se ao biossólido doses de Cd²⁺ e Pb²⁺, usando como fonte os sais CdCl₂ e PbCl₂.

O experimento seguiu delineamento experimental inteiramente casualizado, com cinco tratamentos e três repetições. Os tratamentos foram constituídos pelas respectivas doses de Cd e Pb em mg kg⁻¹: a) 0 e 0; b) 2500 e 0; c) 5000 e 0; d) 2500 e 2500; e) 5000 e 5000. A quantidade de biossólido utilizada foi correspondente a 6 t.ha⁻¹ (base seca), que foi incorporado ao solo da camada de 0-20 cm da coluna.

Após a montagem do experimento, foram semeadas cinco sementes de milho (híbrido C 444), deixando-se apenas três plantas em cada coluna.

Para permitir a percolação do Cd, durante esse período, uma vez por semana, as regas foram feitas com quantidade de água duas vezes superior à maior precipitação dos últimos 21 anos, que foi a do dia 05-06-97, que foi de 152 mm (Departamento de Meteorologia da UEM) o que corresponde a 1,52 L de água por coluna.

Depois de oitenta dias de cultivo, realizou-se a colheita das plantas, cortando-se a parte aérea rente ao solo. Foram realizados três coletas de água percolada (primeira, quinta e décima segunda semana após aplicação dos tratamentos). Esta água foi recolhida através de drenos colocados na parte inferior dos vasos, armazenada em recipientes fechados e rotulados.

As amostras da água percolada, foram analisadas em triplicata através de ataque por via úmida, utilizando-se da digestão nitro-perclórica e determinando-se o Cd total (Horwitz, 1980).

Os dados foram submetidos a uma análise de variância, com

regressão polinomial, para avaliar os efeitos das doses. O aplicativo utilizado para a análise estatística foi o SANEST (Udo & Santana, 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos resultados da análise de variância as doses de Cd e Cd+Pb afetaram significativamente as concentrações de Cd total na camada de

Tabela 3. Análise de variância dos tratamentos doses de cádmio e cádmio+chumbo sobre a concentração de cádmio total em um Latossolo Vermelho distrófico e Nitossolo (camada de 0-20 cm).

Causas de variação	GL	SQ	QM	F
LATOSSOLO VERMELHO (Cd)				
Tratamentos	2	2587,05	1293,52	63,61**
Resíduo	6	122,02	20,34	
CV	20,7%			
LATOSSOLO VERMELHO (Cd+Pb)				
Tratamentos	2	1956,55	978,28	40,76**
Resíduo	6	144,02	24,00	
CV	25,1%			
NITOSSOLO (Cd)				
Tratamentos	2	2871,39	1435,70	70,56**
Resíduo	6	122,08	20,35	
CV	17,4%			
NITOSSOLO (Cd+Pb)				
Tratamentos	2	2667,12	1333,56	137,53**
Resíduo	6	58,18	58,18	
CV	12,4%			

** : significativo $P < 0,01$ pelo teste F.

0-20 cm da coluna preenchida com substrato de um LATOSSOLO VERMELHO e de um NITOSSOLO (Tabela 3).

Os resultados obtidos com a aplicação do biossólido contaminado indicam um acúmulo linear na concentração de Cd total na camada superficial do solo (0-20 cm de profundidade) tanto pela aplicação do Cd isolado ($y=1,07+0,0083x$, $R^2=0,99^{**}$; $F=126,79$ e $y=4,71+0,0085x$, $R^2=0,94^{**}$; $F=133,22$) como associado ao Pb ($y=1,57+0,0072x$, $R^2=0,98^{**}$; $F=80,45$ e $y=4,82+0,0082x$, $R^2=0,93^{**}$; $F=257,25$), em um Latossolo Vermelho e Nitossolo respectivamente. Observa-se que como antes, maior dose de Cd atingiu uma concentração de 41,8 e 44,2 mg kg⁻¹, para o Latossolo Vermelho e Nitossolo respectivamente; portanto, foi considerado um solo contaminado, segundo os padrões de qualidade do solo, estabelecido pela *United States Environmental Protections Agency* (USEPA) que considera o nível crítico de 20 mg kg⁻¹, e também pela Diretriz da Comunidade Européia (1-3 mg kg⁻¹) (Hall, 1998) e por Pepin & Coleman (1984) (3-8 mg kg⁻¹). Portanto, o biossólido contaminado pode transformar-se em importante fonte de contaminação do solo por Cd, nociva para a agricultura (Alloway, 1994; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Robards & Worsfold, 1991).

Os resultados referentes ao metal Cd na água percolada pelas colunas não serão apresentados, pois estiveram abaixo do limite de determinação do método analítico empregado, embora tenha sido incorporada na camada de 0-20 cm o biossólido altamente contaminado, proporcionando também sua alta concentração nos solos, conforme dito anteriormente.

Portanto, estes resultados indicam que o Cd não percolou no solo ou seja não conseguiu transpor a massa de solo de 60 cm, o que concorda com dados obtidos por Chang *et al.* (1984); Adriano (1986); Malavolta (1994); Bertoncini & Prezotto, (1997). Em Latossolo Vermelho Amarelo, o Cd apareceu em baixíssimas concentrações (próximas a zero) na água de lixiviação ou efluente deste solo (Matos *et al.*, 1996), entretanto, estes resultados discordam dos de Sheppard & Thibault (1992); Amaral Sobrinho *et al.* (1998) e Brady & Weil (1996).

Os autores que alegam a maior mobilidade do Cd no solo, justificam-na devido a grande parte do Cd total do solo estar na forma trocável, Amaral Sobrinho *et al.*, (1998); entretanto, esta forma química

do Cd no solo não implicou em maior mobilidade. Esta falta de percolação do Cd na coluna pode ser devida à alta afinidade do Cd com as frações da matéria orgânica do solo (Li & Shuman, 1996). Além disso o metal pode ser adsorvido pelos óxidos de Fe e de Al, especialmente em condições próximas à neutralidade, como é o caso do presente experimento onde sistema solo (V% 70) e no biossólido (pH 6) foi previamente corrigida a acidez. McBride (1978) explica que este fenômeno da adsorção, ocorre quando pH encontra-se próximo à neutralidade; formam-se, no solo, hidróxi-cátions tais como $MnOH^+$ ou $CdOH^+$ e, nesta forma, passam a ser adsorvidos às superfícies dos óxidos de Fe e Al; com avanço das reações, pode até ocorrer à coprecipitação com óxidos de Fe e Mn (Bell *et al.*, 1991).

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos não foi detectada a presença de Cd (total) na água percolada pela coluna. Portanto o Cd ficou imóvel em um Latossolo Vermelho e em um Nitossolo, apresentando alto poder de acumulação nestes solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C., 1986. **Trace Elements in the Terrestrial Environment**. New York: Springer-Verlag, 147p.
- ALLOWAY, B.J. [Editor], 1990. **Heavy Metals in Soils**. New York, John Wiley & Sons, Inc., p.3-39 e 101-121.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. de, 1998. Mobilidade de Metais Pesados em Solo Tratado com Resíduo Siderúrgico Ácido. **R. Bras. Ci. Solo**, **22**:345-353.
- BAGATINI, L.; GRÉCIO, M.; LICODIEDOFF, S.; GOELLNER, C. I. 1998. Metais Pesados em Alimentos. **Perspectiva**, **22**:9-32.
- BELL, P.F.; JAMES, B.R.; CHANEY, R.L., 1991. Heavy Metal Extractability in Long-Term Sewage Sludge and Metal Salt-Amended Soils. **J. Environ. Qual.**, **20**:481-486.
- BERTONCINI, E.I. & PREZOTTO, M.E.M., 1997. **Mobilidade de**

- Metais Pesados em Solos Tratados com Lodo de Esgoto.** Piracicaba. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- BRADY, N.C.; Weil, R.R., 1996. **The Nature and Properties of Soils.** 11.ed., New Jersey, Prentice Hall, p.615-620.
- BRADY, N.C., 1989. **Natureza e Propriedades dos Solos.** 9.ed. Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, p.750-789.
- CHANG, A.C.; HYUN, H.; PAGE, A.L., 1997. Cadmium Uptake for Swiss Chard Grown on Composted Sewage Sludge Treated Field Plots: Plateau or Time Bomb. **J. Environ. Qual.**, v.26, p.11-19.
- EGREJA FILHO, F.B., 1993. **Avaliação da Ocorrência e Distribuição Química de Metais Pesados na Compostagem do Lixo Domiciliar Urbano.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – Minas Gerais.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1979. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo, não paginado.
- GOUVÊA, L.C., 1995. **Estudo da Compostabilidade do Biossólido e Avaliação da Distribuição Química de Metais pesados no Decorrer do Processo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – Minas Gerais.
- HALL, J., 1998. Standardising and the management of biosolids the international experience. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BISSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., Curitiba, 1998. Anais. Curitiba: SANEPAR; ABEAS, p.113-122.
- HERVAS, D.A., 1996. **Dinâmica de Metais Pesados no Sistema Solo-Planta, Influenciada pela Calagem, pelo Tempo de Incubação e pelas Doses, Quando Incorporados no Solo Via Biossólido.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – Minas Gerais.
- HORWITZ, W., 1980. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists AOAC.** 13. ed. Washington: The Association of Official Analytical Chemists, p.30.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., 1992. **Trace Elements in Soils and Plants.** 3. ed. USA: CRC Press, Inc. Boca Raton, p.74-143.
- LARINI, L., 1993. **Toxicologia.** 2.ed. São Paulo, Ed. Manole, p.128-130.

- MALAVOLTA, E., 1994. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação, e Fatos.** São Paulo: Produquímica, p.4-121.
- MATOS, A.T. de; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.D.; COSTA, L.M. da., 1996. Mobilidade e Formas de Retenção de Metais Pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 20:**379-386.
- McBRIDE, M.B., 1978. Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} by Amorphous Alumina. **Soil Sci. Soc. of Am. J., 42:**27-31.
- OLIVEIRA, S.M.L., 1995. Gestão Urbana e Qualidade de Vida: Geração e Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos. In: **Análise Ambiental: Estratégias e Ações.** São Paulo, p.221-224.
- OLIVEIRA, F.C.; MARQUES, M.O.; BELLINGIERI, P.A.; PERECIN, D., 1995. Biossólido como Fonte de Macronutrientes para a Cultura do Sorgo Granífero. **Sci. Agric., 52:**360-367.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C., 1992. **Manual de Análise Química do Solo e Controle de Qualidade.** Londrina, IAPAR, Circular n.74, p.07-18.
- PEPIN, R.G.; COLEMAN, P., 1984. Paper Mill Sludge and Ash as Soil Conditioner. **J. of Waste Recycling, 25:**52-54.
- ROBARDS, K. & WORSFOLD, P., 1991. Cadmium: Toxicology and Analysis. **Analyst, 116(6):**549-568.
- ROBARDS, K., 1991. Cadmium: Toxicology and Analysis. **Analyst, 116:**549-568.
- SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H., 1992. Desorption and Extraction of Selected Heavy Metals from Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J., 56:**415-423.
- UDO, M.T.; SANTANA, R.G., 1996. **Apontamentos N.º 50 – Análise de Variância – I Parte,** Universidade Estadual de Maringá-Paraná, p.1-14.