



ANALISE DE MULTIESCALAS DO CONTEÚDO DE CÁDMIO EM SOLO TRATADO COM LODO DE ESGOTO

André Suêlto Tavares de Lima¹, Terezinha Ferreira Xavier¹, José Marques Júnior², Diego Silva Siqueira³, Mauricio Gomes de Andrade⁴ e Wanderley José de Melo²
e-mail para contato: andre.suelto@ifrr.edu.br

1. Engenheiro (a) Agrônomo (a) Doutor (a) em Ciência do Solo professor (a) do FRR *Campus Amajari*
2. Engenheiro Agrônomo Doutor em Agronomia professor da UNESP Jaboticabal – SP
3. Engenheiro Agrônomo Doutorando em Agronomia UNESP Jaboticabal – SP
4. Químico Doutor em Agronomia professor da UFTPR

RESUMO DO TRABALHO

Resumo: Mapas de distribuição espacial de metais pesados no solo são fundamentais para o controle de riscos ambientais. Entretanto de acordo com elemento químico é necessário maior ou menos número de amostras coletadas. Este trabalho teve como objetivo estudar a variabilidade espacial de metais pesados em múltiplas escalas espaciais, para produzir mapas de interpolação por krigagem com melhor qualidade em um Latossolo Vermelho distrófico tratado por treze anos com aplicação de lodo de esgoto. Foram retiradas amostras de solo em 18, 33 e 66 pontos na camada 0-20 cm em uma parcela que recebeu 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto e determinaram teores totais de Cádmio. O elemento estudado apresentou mapa de isolinhas satisfatório apenas quando foi amostrado em 18 pontos.

Palavras-chave: bioossólido, geoestatística, semivariograma, escala.

1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados no solo têm um efeito sobre o ambiente e qualidade dos alimentos, podendo ameaçar a saúde humana. A precisão dos mapas de distribuição espacial de metais pesados é fundamental para o controle de riscos ambientais (SENESIL et al., 1999). As concentrações de contaminantes variam muito ao longo da superfície da terra, sendo difícil obter uma distribuição espacial precisa de metais pesados. Considerando-se o número elevado de amostras e custo financeiro das análises do solo, amostragem com vários pontos geralmente são impraticáveis.

O solo é um complexo não-uniforme, com forte heterogeneidade, sendo assim muito difícil de descrever sua variabilidade espacial. As variabilidades espaciais dos atributos do solo estão relacionadas com a escala espacial (XIAONI et al., 2010). Assim a distribuição espacial de uma mesma variável, muitas vezes difere grandemente em diferentes escalas. Além disso, as variações dentro de pequenas estruturas espaciais podem ser perdidas em resposta a menor densidade de amostragem (WANG, 1999). A avaliação, da variabilidade espacial em uma única escala pode revelar plenamente a estrutura espacial dos atributos do solo, no entanto, a análise em múltiplas escalas fornece uma boa solução para este problema. O efeito de diferentes escalas sobre a variabilidade espacial tem sido estudada quanto a análise de nutrientes, teor de água e sal no solo (OLIVER, 1992; SYLLA et al 1995; MALLARINO, 1996; XU et al. , 2004). Recentemente, Rodríguez et al. (2008) e Xiaoni et al. (2010) analisaram concentrações de metais pesados em diferentes malhas de amostragem. No entanto, mais estudos em condições tropicais são necessários.

Portanto este trabalho teve como objetivo estudar a variabilidade espacial de metais pesados em múltiplas escalas espaciais, para produzir mapas de interpolação por krigagem com melhor qualidade em um solo tratado por treze anos com aplicação de lodo de esgoto.



2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado em um Latossolo Vermelho distrófico com características químicas de acordo com a Tabela 1, localizado na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP de Jaboticabal, SP.

Tabela 1. Caracterização química de um Latossolo Vermelho distrófico amostrado na camada de 0 – 20 cm de profundidade em parcela sem aplicação de lodo de esgoto e com aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca).

Tratamento	pH em CaCl ₂	MO g/dm ³	P resina mg/dm ³	K	Ca	Mg	H+Al	SB	T	V %
0 t ha ⁻¹	4,66	19,4	47,80	2,14	18,60	4,80	39,00	25,54	65,54	40,00
20 t ha ⁻¹	4,50	20,20	94,00	2,00	19,20	4,60	49,80	25,80	75,60	35,20

No primeiro ano de experimentação, as doses de lodo de esgoto foram: 0 (testemunha, sem aplicação de lodo de esgoto e sem fertilização mineral); 2,5; 5,0 e 10,0 t ha⁻¹, base seca. A dose 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto foi estabelecida para fornecer todo o N exigido pela planta de milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo estaria disponível para a mesma. A partir do segundo ano de experimentação, optou-se por adubar o tratamento testemunha de acordo com a análise de fertilidade do solo e as recomendações de adubação contidas em RAIJ & CANTARELLA (1997). A partir do quarto ano, com base nos resultados até então obtidos, optou-se por alterar a dose 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para 20 t ha⁻¹ pela falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxicidade às plantas, de tal modo que o acúmulo das doses após 13 anos de experimentação foi de 207,5 t ha⁻¹.

O milho (*Zea mays* L.) foi a cultura utilizada nos seis primeiros anos agrícolas, sendo que no 7º e 8º anos utilizou-se, respectivamente, o girassol (*Helianthus annuus* L.) e a crotalária (*Crotalaria juncea* L.), visando à rotação de cultura. A partir do 9º ao 11º ano agrícola a cultura foi novamente o milho no 12º retornou-se com o girassol visando à rotação de cultura novamente e no 13º ano plantou-se o milho.

Foi utilizado lodo de esgoto, obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Barueri, SP, administrada pela SABESP. Para a caracterização do lodo de esgoto foram determinados os teores totais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn no lodo de esgoto de acordo com método da Environmental Protection Agency – EPA que recomenda o método de preparo 3051A (EPA, 2009), que emprega digestão com micro-ondas em meio com ácido nítrico em frasco de perfluoralcói-fluorcarbono (PFA ou TFM) de 120 mL de capacidade. Foi adicionada ao tubo uma alíquota de aproximadamente 0,5 g da amostra de lodo de esgoto, e foi adicionado 8,0 mL HNO₃ concentrado e em seguida submetida a digestão em aparelho de micro-ondas. Após a digestão, as amostras foram diluídas a 25 mL com água ultrapura, e as concentrações de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn no lodo de esgoto foram determinadas pelo instrumento espectrômetro de absorção atômica. Os resultados de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram de 7, 756, 314, 85 e 2320, respectivamente, expressos em mg do parâmetro por kg de lodo de esgoto em base seca. Os Atributos do potencial agrônômico do lodo de esgoto de Barueri foram avaliados segundo CONAMA, 2006 (Tabela 2).

A parcela experimental tem dimensão 10 m x 5 m e uma declividade de 6,5%. Foi utilizada uma doses de lodo de esgoto (base seca) na parcela de 20 t ha⁻¹, aplicadas manualmente na superfície e incorporadas até 0,1 m de profundidade com grade.

Para análise geoestatística após transcorridos 60 dias da aplicação do lodo de esgoto, foram coletados amostras de solo em três diferentes malhas de amostragem com 18, 33 e 66



pontos (Figuras 1, 2 e 3) na profundidade de 0–20 cm. As amostras deformadas foram passadas em peneira de malha 2 mm para determinação dos teores totais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn no solo de acordo com metodologia da Environmental Protection Agency – EPA que recomenda o método de preparo 3051A (idem para lodo de esgoto).

Tabela 2. Atributos do potencial agrônômico e teores dos elementos traço do lodo de esgoto de Barueri (base seca) aplicado no período 13°.

Parâmetros	Concentrações
P total	20,36 g/kg
N Kjeldahl	24,8 g/kg
pH em água	5,80
K total	2,38 g/kg
Na total	1,08 g/kg
Ca total	15,87 g/kg
Mg total	4,23 g/kg
Umidade	81,3 %

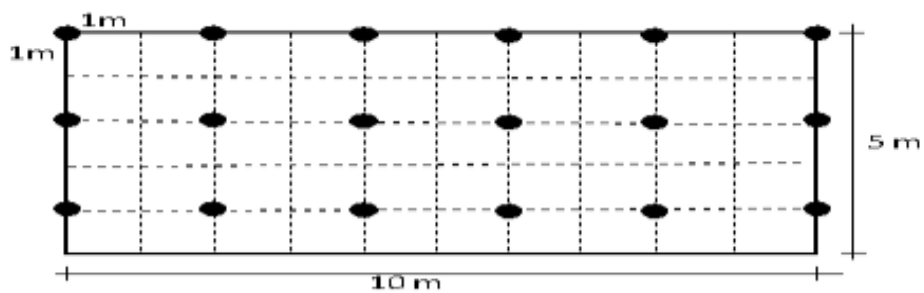


Figura 1. Esquema da malha de amostragem com 18 pontos.

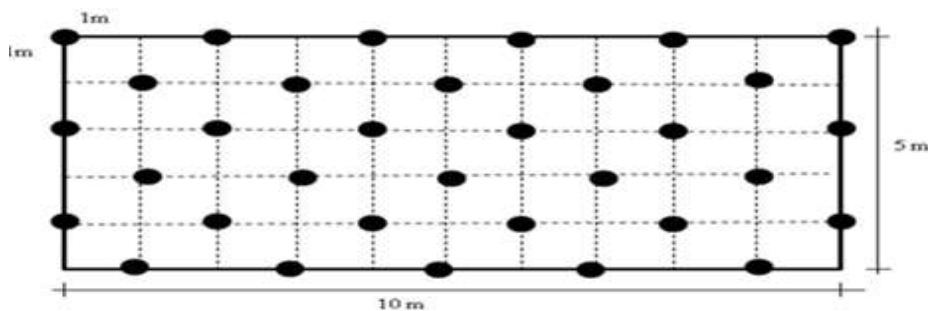


Figura 2. Esquema da malha de amostragem com 33 pontos.

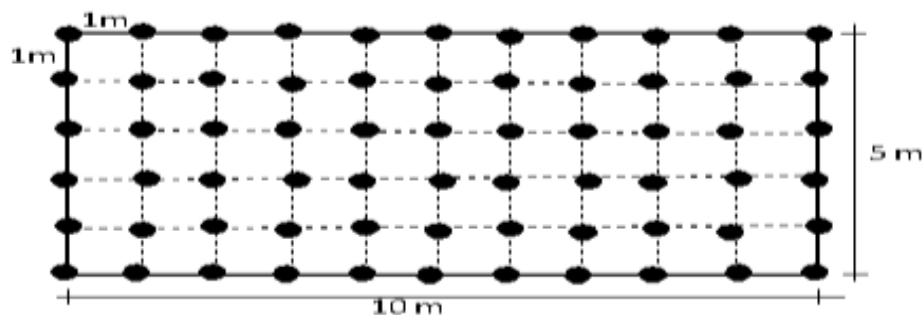


Figura 3. Esquema da malha de amostragem com 66 pontos.



Para estatística descritiva os resultados foram analisados com uso do programa estatístico ASSISTAT versão 7.5 beta (SILVA, 2008) e para a análise geoestatística utilizou-se o programa GS⁺ Versão 7.0 (GAMMA DESIGN SOFTWARE, 1992).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores médios de Cádmio diminuíram com o aumento do número de amostras 0,76 mg kg⁻¹ (Tabela 2). Esse resultado se deu devido ao valor mínimo encontrado, com 66 pontos de amostragem, ter sido de 0,31 mg kg⁻¹. A assimetria foi positiva para 18 e 33 pontos de amostragem, enquanto para 66 pontos foi negativa. A curtose foi negativa para todos os diferentes números de amostras. Apenas com 18 pontos de amostragem foi possível ajustar o semivariograma que neste caso foi de modelo esférico. Para 33 e 66 pontos ocorreram efeito pepita puro, ou seja, a área é uniforme com um alcance de 6,79 m e 6,29 m, respectivamente. O coeficiente de determinação e a soma dos quadrados dos resíduos foram baixos para todas as malhas de amostragem. O coeficiente de regressão e a interceptação de Y da validação cruzada foram mais estáveis para 18 pontos de amostragem. Apenas a malha com 18 pontos gerou mapa de isolinhas, mostrando que o menor número de amostras pode subestimar os teores de Cd encontrados no solo (Figura 4).

O uso da geoestatística é uma ferramenta importante, pois em alguns casos a estatística descritiva pode deixar de manifestar a mudança na quantidade de metais pesados no solo. Xiaoni e colaboradores (2010) informam que densidades de amostragem maiores podem facilitar a interpretação dos resultados de metais pesados uma vez que quando se tem um número menor de amostras os resultados estão mais passíveis de erros.

Tabela 3. Estatística descritiva, modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para cádmio de amostras coletadas em diferentes malha com 18, 33 e 66 pontos na profundidade de 0,0–0,2 m em solo com aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca.

Estatística descritiva, parâmetros avaliados e modelos	Número de pontos amostrados		
	18	33	66
Média (mg kg ⁻¹)	0,95	0,97	0,76
Valor mínimo (mg kg ⁻¹)	0,77	0,77	0,31
Valor máximo (mg kg ⁻¹)	1,14	1,17	1,17
Assimetria	0,13	0,38	-0,20
Curtose	-0,56	-0,37	-1,16
Modelo	Esférico	Efeito pepita puro	Efeito pepita puro
Efeito pepita	0,00022	0,01058	0,05654
Patamar	0,00845	-	-
Alcance (m)	3,08	6,79	6,29
(C ₀ /(C ₀ +C ₁)).100 (%) ⁽¹⁾	2,60	-	-
R ²⁽²⁾	0,054	0,374	0,135
SQR ⁽³⁾	4,77x10 ⁻⁶	4,77x10 ⁻⁶	1,16x10 ⁻⁴
GDE ⁽⁴⁾	Forte	-	-
CR ⁽⁵⁾	0,84	0,012	0,028
Yi ⁽⁶⁾	0,18	0,95	0,73

⁽¹⁾(C₀/(C₀+C₁)).100: grau de dependência espacial em %. ⁽²⁾R²: coeficiente de determinação. ⁽³⁾SQR: soma dos quadrados dos resíduos. ⁽⁴⁾GDE: Grau de dependência espacial. CR⁽⁵⁾: coeficiente de regressão da validação cruzada. Yi⁽⁶⁾: Y interceptação da validação cruzada.

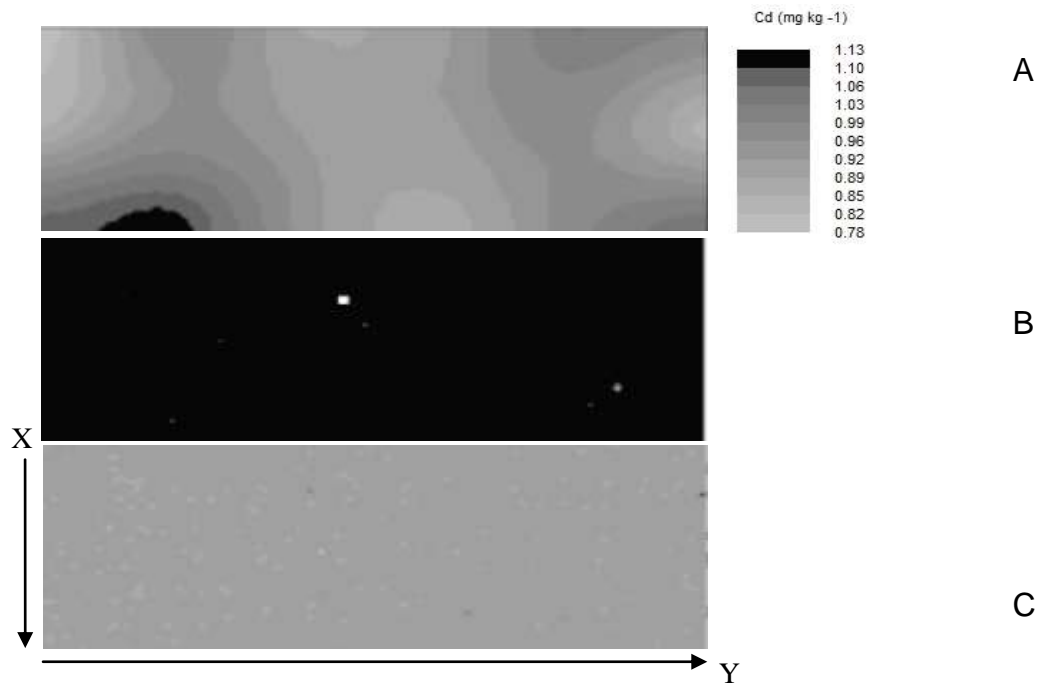


Figura 4. Mapa de isolinhas de Cd na profundidade de 0-20 cm em tratamentos com aplicação de 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto: A) 18 amostras, B) 33 amostras e C) 66 amostras.

4 CONCLUSÕES

O teor de cádmio no solo apresentou mapa de isolinhas satisfatório apenas quando foi amostrado em 18 pontos.

5 REFERÊNCIAS

CONAMA, 2006. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **Resolução CONAMA nº 375**, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/>. Acessado em: 01 dez. 2009.

EPA - Environmental Protection Agency. **EPA-3051**. Disponível em: [http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051 .pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf)>. Acessado em: 01 dez. 2009.

OLIVER, M. A. **Geostatistical methods: Recent development and applications in surface hydrology: Some novel geostatistical application in soil science**. Paris: UNESCO. 1992.

MALLARINO, A. P. Spatial variability patterns of phosphorus and potassium in no-tilled soils for two sampling scales. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, p. 1473–1481. 1996.

GAMMA DESIGN SOFTWARE. GS⁺ for Windows. Versão 7.0, 1992. Não paginado.



RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Eds.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1997. p.56-59. (Boletim Técnico, 100).

RODRÍGUEZ, J. A.; NANOS, N.; GRAU, J. M.; GIL, L.; LÓPEZ-ARIAS, M. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. **Chemosphere**, v. 70, p. 1085–1096. 2008.

SENESIL, G. S.; BALDASSARRE, G.; SENESI, N.; RADINA, B. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. **Chemosphere**, v. 39, p. 343–377. 1999.

SILVA, F. A. S. **Assistat - Assistência Estatística**. Disponível em: <<http://www.assistat.com/indexp.html#down>.> Acesso em: 29 jun. 2008.

SYLLA, M.; STEIN, A.; VAN BREEMEN, N.; FRESCO, L. O. Spatial variability of soil salinity at different scales in the mangrove rice agro-ecosystem in West Africa. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v. 54, p. 1–15. 1995.

WANG, Z. Geostatistics and its application in ecology. **Beijing: Science Press**, (in Chinese). p. 162–192. 1999.

XIAONI, H.; HONG, L.; DANFENG, S.; LIANDI, Z.; BAOGUO, L. Multi-scale spatial structure of heavy metals in agricultural soils in Beijing. **Environ Monit.** v. 164, p. 605–616. 2010.

XU, Y.; CHEN, Y. X.; SHI, H. B.; WEI, Z. M. Scale effect of spatial variability of soil water-salt. *Transaction of the CASE*. v. 20, p. 1–5, (in Chinese, with English abstract). 2004.