



Bário, Cádmiu, Cobalto e Cromo no solo irrigado com água produzida de petróleo⁽¹⁾

Rafaela Batista Magalhães⁽²⁾; Érica Costa Calvet⁽³⁾; Maíra Saldanha Duarte⁽³⁾; Lindbergue Araújo Crisóstomo⁽⁴⁾; Mirian Cristina Gomes Costa⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Petrobras, Furnarbe e Embrapa; ⁽²⁾ Mestranda em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal do Ceará; fainha@live.com; ⁽³⁾ Estudante de Agronomia Universidade Federal do Ceará - UFC, Fortaleza, CE; ericacalvet@yahoo.com.br; moon_msd@yahoo.com.br ⁽⁴⁾ Pesquisador da EMBRAPA Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE lindberg@cpat.embrapa.br ⁽⁵⁾ Professora da Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza, CE; mirian.costa@ufc.br

RESUMO: A água produzida contém elementos-traço e seu descarte deve obedecer leis ambientais. Tratamentos tais como osmose e filtração são realizados para descontaminação dessa água. Tem-se como hipótese que o tratamento osmose possui maior eficácia na retirada de elementos-traços da água produzida que o tratamento filtração equivalendo-se a água proveniente de aquífero. O objetivo deste trabalho foi quantificar elementos-traço no solo irrigado com água produzida tratada por osmose reversa e filtração e o solo irrigado com água de um aquífero. O delineamento utilizado em blocos casualizados (DBC), com parcelas subdivididas no tempo e com três repetições. O experimento foi conduzido na Fazenda Belém (Aracati-CE). As amostras de solo foram coletadas nas profundidades 0-20, 20-40 e 40-60 cm. O método utilizado para extração foi o USEPA 3051 e as leituras dos elementos Ba, Cd, Co e Cr foram realizadas por ICP-OES. Foi utilizado o software ASSISTAT para as análises estatísticas. Na profundidade de 0-20 cm o maior teor de Ba foi detectado no tratamento osmose; enquanto que o teor de Cr foi maior para água filtrada. Nas profundidades de 20-40 e 40-60 cm observou-se maior teor de Cr no solo mediante aplicação da água filtrada. Os teores dos elementos avaliados aumentaram com os ciclos de irrigação, com exceção do Ba cujo teor foi maior no ciclo 2. Os maiores teores de Ba e Cr foram encontrados mediante irrigação da água produzida, sendo que o tratamento da água por osmose resultou em teores mais próximos aos obtidos ao irrigar com água do aquífero.

Termos de indexação: água residuária; elementos-traço; osmose.

INTRODUÇÃO

A expressão elementos-traço é utilizada para determinar metais catiônicos e aniônicos presentes no ambiente em baixas concentrações (menor que 1g kg⁻¹). Entretanto, o alumínio (Al), ferro (Fe) e

titânio (Ti) que incidem em elevadas concentrações na litosfera, principalmente em ecossistemas tropicais, também são classificados como elementos-traço (Pierzynski *et al.*, 1994; Sparks, 1995; Essington, 2004; McBride, 1994; Kabata-Pendias E Pendias, 2001).

Para Abreu *et al.* (2002) os principais elementos-traço presentes nos produtos agrícolas e no solo são cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), manganês (Mn), níquel (Ni), ferro (Fe), chumbo (Pb) e zinco (Zn), sendo que Cu, Fe, Mn, Zn e Ni são essenciais para as plantas e Cr, Cu, Fe, Mn e Zn são essenciais para os animais.

De acordo com Costa (2005), os elementos-traço podem se concentrar no ambiente devido ao uso contínuo da água imprópria para irrigação, do resíduo de áreas urbanas ou industriais e pela deposição atmosférica. A concentração de elementos-traço na solução da maioria dos solos é pequena, normalmente entre 1 a 1000 µg L⁻¹, não sendo incomum encontrar solos com a concentração menor que 1 µg L⁻¹ (McBride, 1994).

A água de produção ou água produzida pode ser definida como a água ligada à produção do petróleo. Ela contém substâncias tóxicas para o ambiente como elementos-traços ou metais pesados. As principais consequências provocadas pelo descarte da água produzida no solo são a alta salinização, a presença de metais pesados (ou de elementos-traço), presença de materiais orgânicos insolúveis e solúveis, presença de produtos químicos e radioatividade (Silva, 2000).

Para a realização do descarte da água produzida no ambiente, procedimentos devem ser realizados para a retirada de substâncias contaminantes. Dentre as possibilidades de limpeza da água produzida, estão incluídos os processos de osmose reversa e filtração.

Tem-se como hipótese que o tratamento da osmose possui maior eficácia na retirada de elementos-traços da água produzida que o tratamento filtração equivalendo-se a água proveniente de um aquífero. O presente trabalho teve como objetivo quantificar elementos-traço no



solo irrigado com água produzida tratada por osmose reversa e filtração e o solo irrigado com água de um aquífero.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido na Fazenda Belém, localizada no município de Aracati-CE. Quanto aos aspectos climáticos, o município possui clima Tropical Quente Semiárido Brando, com a temperatura média variando de 26° a 28°C. O período chuvoso ocorre entre os meses de janeiro a abril e a média da pluviosidade é de 935,9mm (Ipece, 2009). O solo da área experimental foi classificado como Neossolo Quartzarênico (Embrapa, 2013).

O estudo foi realizado a partir de um experimento com a cultura do girassol instalado com o delineamento em blocos casualizados (DBC), com parcelas subdivididas no tempo e com três repetições. Nas parcelas principais foram avaliados três tratamentos caracterizados por três tipos de água de irrigação: A – água produzida tratada por osmose reversa; B – água produzida tratada por filtração e C – água retirada do aquífero Açu. Nas subparcelas foram avaliados três ciclos: C0 – ciclo 0 (antes do cultivo do girassol e da irrigação); C2 – ciclo 2 (segundo cultivo de girassol) e C3 – ciclo 3 (terceiro cultivo de girassol).

As águas para irrigação foram conduzidas até o local onde foi instalado o experimento por meio de tubulações. Todas as amostras de água foram coletadas na casa de válvulas que possuía a tubulação de distribuição da água diretamente para o experimento, bem como um controlador automático para registro da quantidade de água aplicada na irrigação.

As coletas de solo foram realizadas ao final de cada cultivo. As amostras foram coletadas nas profundidades de 0-20, 20-40 e 40-60 cm. As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm. Para digestão foi utilizado 0,500 g de cada amostra que, após pesagem, foi colocado em tubos de teflon. O método utilizado para extração foi o USEPA 3051 (Usepa, 1986). Foram adicionados 10 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado nas amostras que, posteriormente, foram levadas para digestão no micro-ondas (marca Provecto Analítica modelo DGT 100 plus) em três tempos e potências diferentes (03 minutos a 600W, 5 minutos a 800 W e 15 minutos a 000 W).

Após a digestão, o extrato foi transferido para balão de 50 mL com o auxílio de funil. O volume dos balões foi completado com água mili-q e o extrato foi transferido para tubos falcon através de papel filtro de velocidade rápida.

Todas as leituras dos elementos-traços (Ba; Cd; Co; Cr;) foram realizadas por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente).

Foi utilizado o software ASSISTAT (Silva, 2009) para realizar as análises estatísticas. A análise de variância foi realizada com o procedimento ANOVA. As médias obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na profundidade de 0-20 cm o maior teor de Ba (3,78 mg kg⁻¹) foi detectado no tratamento da osmose e o maior teor de Cr (5,51mg kg⁻¹) foi encontrado no tratamento da água filtrada (Tabela 1). Na profundidade de 20-40 cm houve diferença entre tratamentos para o teor de Cr com maior média em resposta à aplicação da água filtrada. Na profundidade de 40-60 cm ocorreu diferença para o Cr, que apresentou maior média (5,29 mg kg⁻¹) no tratamento da água filtrada.

Os teores de Ba encontrados neste estudo estão abaixo do mencionado por Kabata-Pendias e Pendias (2001). Os autores mostram um intervalo de Ba em condições naturais para uma escala global de 19 a 2.368 mg kg⁻¹. Entretanto, atenção é necessária quanto à textura arenosa do solo em que foi realizado esse estudo. A mobilidade do Ba é maior em solos arenosos, ácidos e com baixo teor de matéria orgânica (Magalhães, 2011).

As médias encontradas neste estudo são menores que os valores de prevenção e investigação estabelecidos pela resolução 420/2009 do CONAMA, de modo que os resultados não são indicativos de danos ou alterações prejudiciais à qualidade do solo.

Ao comparar os resultados dos teores de Ba, Co e Cr com os resultados de um solo agricultável no agreste de Pernambuco analisado por Bezerra (2011), nota-se grande diferença com menores valores verificados no presente estudo. As médias obtidas por Bezerra (2011) em mg kg⁻¹ foram 863,26 de Ba; 9,10 de Co e 31,81 de Cr.

Ao analisar os teores médios dos elementos em resposta aos ciclos de irrigação (Tabela 2), observa-se que todos aumentaram nas três profundidades avaliadas, com exceção do Ba cuja média foi maior no ciclo 2.

Os maiores valores de elementos-traço nos ciclos 2 e 3 são decorrentes do acúmulo que pode levar ao excesso desses elementos na medida em que o solo é irrigado durante vários ciclos de produção. Roese (2008) coletou amostras de solos de hortas que vinham sendo irrigadas com a água da Bacia do Córrego Segredo. Com a irrigação frequente o autor detectou valor de Cd acima do Valor de Intervenção,



segundo a resolução CONAMA.

CONCLUSÕES

O solo irrigado com a água dos dois tipos de tratamentos e com a água do aquífero apresentaram teores de elementos-traços. O tratamento osmose apresentou médias próximas ao tratamento com água filtrada. Observou-se o aumento de elementos-traço com o decorrer dos ciclos.

AGRADECIMENTOS

A Embrapa, Funarbe e Petrobras que foram fundamentais na realização do projeto "Reuso da água produzida tratada para irrigação.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados. In: Tópicos Ciências do Solo. Viçosa, v.2, p.1-48, 2002.

BEZERRA, J. D. Quantificação de arsênio, zinco, cobalto, cromo e bário no solo de uma área agricultável do agreste de Pernambuco. 2001. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

EMBRAPA- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA E AGROPECUÁRIA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3 ed. Brasília. Embrapa, 2013. 353p.

ESSINGTON, M.E. Soil and water chemistry: an integrative approach. Boca Raton, CRC Press, 2004. 534p.

GUILHERME.L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. Tópicos de Ciência do Solo, vol.4. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.345-390, 2005.

IPECE – Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Perfil Básico Municipal – Aracati. 17p. 2009.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

MAGALHÃES, M. O. Dinâmica do bário em solos contaminados por resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo. 2011. 177f. Tese (doutorado) Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciências do Solos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2011.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T. & VANCE, G.F. Soils and environmental quality. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 313p.

ROESE, F. M. Metais em água, solo e hortaliças produzidas na região urbana do município de Campo Grande, MS. 2008. 86. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2008.

SILVA, F. DE A. S. E. & AZEVEDO, C. A. V. de. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SILVA, C.R.R. Água produzida na extração de petróleo. 2000. 27p Monografia. (Gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria) Escola Politécnica.

SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.

ESSINGTON, M.E. Soil and water chemistry: an integrative approach. Boca Raton, CRC Press, 2004. 534p.

USEPA. Test method for evaluating solid wast. Washington, 1986. 152p.



Tabela 1: Teores médios de elementos-traço em três profundidades do solo em resposta às águas de irrigação

Tratamentos	Elementos traço (mgkg ⁻¹)			
	Ba	Cd	Co	Cr
0-20 cm				
Osmose	3,78 a	0,16 a	0,45 a	4,86 ab
Filtrada	2,44 b	0,12 a	0,49 a	5,51 a
Aquífero	2,57 b	0,13 a	0,51 a	2,66 b
CV %	24,55	24,6	21,85	38,13
20-40 cm				
Osmose	1,94 a	0,12 a	0,51 a	4,43 ab
Filtrada	1,54 a	0,12 a	0,51 a	5,33 a
Aquífero	1,50 a	0,11 a	0,55 a	3,32 b
CV %	32,46	23,99	21,87	23,19
40-60 cm				
Osmose	1,56 a	0,13 a	0,55 a	4,38 ab
Filtrada	1,40 a	0,12 a	0,45 a	5,29 a
Aquífero	1,57 a	0,13 a	0,52 a	3,37 b
CV %	29,7	27,33	31,93	21,96

Médias seguidas por letras iguais minúsculas nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 2 : Teores médios de elementos-traço em três profundidades do solo em resposta aos ciclos de irrigação.

Ciclos	Elementos traço (mgkg ⁻¹)			
	Ba	Cd	Co	Cr
0-20 cm				
1	0,00 c	0,00 b	0,00 b	0,00 c
2	5,25 a	0,21 a	0,70 a	5,40 b
3	3,54 b	0,20 a	0,76 a	7,62 a
CV %	19,17	20,4	17,35	37,25
20-40 cm				
1	0,00 c	0,00 b	0,00 b	0,00 c
2	2,83 a	0,18 a	0,81 a	4,90 b
3	2,16 b	0,17 a	0,77 a	8,18 a
CV %	25,18	14,3	23,79	23,85
40-60 cm				
1	0,00 b	0,00 b	0,00 b	0,00 c
2	2,29 a	0,20 a	0,78 a	5,04 b
3	2,23 a	0,18 a	0,75 a	8,00 a
CV %	20,41	27,75	23,96	22,44

Médias seguidas por letras iguais minúsculas nas colunas, não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.