



## Teores semi-totais e extração sequencial de metais pesados em solo após adição de lodo de curtume compostado <sup>(1)</sup>.

Erivan Araújo Felipe <sup>(2)</sup>; Teógenes Senna de Oliveira <sup>(3)</sup>; Adriana de Oliveira Sousa Leite <sup>(4)</sup>; Maria Eugenia Ortiz Escobar <sup>(5)</sup>.

<sup>(1)</sup> Parte do trabalho de dissertação do primeiro autor.

<sup>(2)</sup> Estudante; Universidade Federal do Ceará; Fortaleza; CE; erivanfellipe@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; teo@ufv.br; <sup>(4)</sup> Professora; Universidade de Fortaleza; Fortaleza; CE; dricaoliver@unifor.br; <sup>(5)</sup> Professora; Universidade Federal do Ceará; Fortaleza; CE; mariaeugenia@ufc.br.

**RESUMO:** O lodo de curtume compostado (LCC) apresenta vários benefícios ao solo, porém não se têm definidas as doses a serem aplicadas nem a disponibilidade dos elementos nele contidos. O objetivo desse trabalho foi avaliar os efeitos da aplicação de LCC sobre atributos químicos do solo. Assim, foi montado um experimento que consistiu na compostagem do LC em sistema fechado por 110 dias para posteriormente, avaliar propriedades químicas do solo após incorporação de LCC por 60 dias. A adição de LCC contribuiu para o acréscimo de metais no solo, estando todos dentro da faixa permitida para o uso do resíduo na agricultura, de acordo com CONAMA. Os metais extraídos se encontram ligados a diferentes frações do solo o que indica diferenças em quanto à solubilidade e biodisponibilidade. Identificou-se a melhoria de alguns atributos químicos do solo, viabilizando a utilização do LCC na agricultura sem restrições em curto prazo. No entanto, é preciso o monitoramento dos prováveis efeitos adversos, pois existe a possibilidade de aumentar os teores de metais no solo em longo prazo.

**Termos de indexação:** fracionamento químico do solo, propriedades químicas do solo, disponibilidade.

### INTRODUÇÃO

O lodo de curtume (LC) é composto de diversos materiais orgânicos misturados a sais inorgânicos adicionados durante o processamento do couro, apresentando alto potencial de poluição ambiental com a elevada concentração de metais (Langard & Costa, 2007; Silva, 2012a), o que restringe a disposição direta no solo. Uma forma de reduzir os possíveis danos é a compostagem.

A aplicação do lodo de curtume compostado (LCC) no solo apresenta vários benefícios, como elevado potencial de correção da acidez do solo, aumento do carbono orgânico e da fertilidade do solo, dentre outros (Abreu Junior et al., 2005; Souza et al., 2007), o que torna seu uso uma possível alternativa no destino final desse resíduo. Entretanto, ainda não está definida a quantidade de LCC a ser aplicado no solo, nem a disponibilidade

dos elementos nele contidos. A determinação da concentração total de metais pesados em amostras de solos não é suficiente para avaliar a possível mobilidade e, conseqüentemente, a disponibilidade dos metais tóxicos aos organismos vivos, por não fornecer informações úteis sobre a capacidade de remobilização e seu comportamento no ambiente (Hsu & Lo, 2001).

A extração sequencial é uma alternativa que permite determinar as concentrações dos elementos químicos, associados às diferentes frações do solo, e a facilidade com que podem ser liberados para a solução do solo, tornando-a de grande importância ambiental.

Assim, é necessário o desenvolvimento de pesquisas que busquem definir doses de LCC que possam melhorar a qualidade do solo e favorecer o desenvolvimento das culturas. O presente trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da aplicação do LCC sobre atributos químicos do solo.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Localização e descrição da área de estudo

O experimento foi conduzido no período de 2 de Novembro a 22 de Abril de 2014 em casa de vegetação do Departamento de Ciências do Solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, no Campus do Pici, Fortaleza, Ceará (3° 44' 25" latitude S e 38° 39' 30" longitude W, altitude 18 m a.n.m.). O clima da região é considerado como tropical chuvoso com precipitação de verão-outono, do tipo Aw, pela classificação de Köppen. A média anual de precipitação é de 1.523 mm, a evapotranspiração potencial é de 1.747,2 mm, a temperatura média anual igual a 26,9 °C e a umidade relativa de 69% (Sousa et al., 2010). O experimento foi dividido em duas etapas: a primeira consistiu na compostagem do LC em sistema fechado por 110 dias e, a segunda, na avaliação de propriedades químicas do solo após incorporação de LCC por 60 dias.

#### Coleta das amostras e análises

O solo para o experimento foi coletado em área de mata nativa da Fazenda Experimental Raposa,



de propriedade da Universidade Federal do Ceará, localizada no município de Maracanaú-CE e classificado como Argissolo Vermelho Amarelo, franco-arenoso, pH 4,7, CE 0,24 dS/m, MOS 4,97 g/kg, CTC<sub>Total</sub> 5,4 cmol<sub>c</sub>/kg, N 0,27 g/kg, P 4 g/kg, K 0,19 cmol<sub>c</sub>/kg, Ca 0,90 cmol<sub>c</sub>/kg e Mg 0,9 cmol<sub>c</sub>/kg. A pilha de compostagem foi formada por LC proveniente do beneficiamento de peles bovinas em couro, esterco bovino e bagaço de cana-de-açúcar, na proporção de 1:1:3 (V:V:V) (Silva, 2012b).

O bagaço de cana e o LC foram triturados de modo a aumentar a área de contato para maior atividade dos microrganismos. Os materiais foram colocados em tambores fechados com capacidade de 109 litros com 8 furos laterais para facilitar a aeração, o revolvimento foi feito semanalmente de forma manual. Ao final do processo foram retiradas amostras em quatro pontos de cada tambor de compostagem e encaminhadas para análise em empresa terceirizada.

Foram aplicadas seis doses [0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 Mg.ha<sup>-1</sup> do LCC, base seca] ao solo, com quatro repetições em delineamento inteiramente casualizado.

Propriedades químicas do solo foram determinadas antes e após a incubação e realizadas no Laboratório de Química de Solo do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará. Foram determinados os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica (CE), carbono orgânico total (COT), soma de bases (SB), matéria orgânica (MO), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), nitrogênio (N), fósforo (P), razão de adsorção de sódio (RAS) e teores semi-totais de Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Pb e Ni. A digestão das amostras do solo e da amostra certificada (NIST SRM 2709 San Joaquin soil) baseou-se no método SW 846-3051A (USEPA, 1986).

Em seguida, foram determinadas as concentrações dos mesmos metais nas quatro frações do solo (Trocável, Carbonática, Oxídica e Orgânica), segundo Tessier et al. (1979).

As leituras dos teores semi-totais assim como do fracionamento dos metais foram feitas por espectrometria de plasma de emissão atômica (ICP) e por espectrometria de absorção atômica EAA no Laboratório de Espectrometria e no Laboratório de Elementos Traço, ambos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, UFV – MG.

### Análise estatística

Para o processamento dos dados foram utilizados os softwares Microsoft Office Access<sup>®</sup> (2007) e o Microsoft Office Excel<sup>®</sup> (2010). Em seguida, os dados foram submetidos à análise de regressão por meio do programa estatístico SISVAR versão 5.3 a (P<0,05) e à análise multivariada por

meio do programa estatístico STATISTICA 7 (P<0,05), utilizando-se a técnica de ACP e de correlação entre os atributos considerando até 5% de probabilidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características do LCC

Após a compostagem o lodo apresentou baixa concentração de Cr, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb e Mn, alta concentração de Ca, K e N e pH próximo a neutralidade, estando todos dentro da faixa permitida para o uso desse resíduo na agricultura (Tabela 1) (CONAMA, 2009). No entanto, devem ser realizadas observações periódicas, pois pode existir a possibilidade de aumentar os níveis de metais em áreas com adição de LCC.

**Tabela 1** - Caracterização química do lodo de curtume (LC) e lodo de curtume compostado (LCC) por um período de 110 dias.

Parâmetros	Limite de quantificação (mg/kg)	Resultados LC (mg/kg)	Resultados LCC (mg/kg)
Ca	0,1	1.203,5	1.305,5
COT	0,1	7.039,5	7.255,6
Pb	1,0	< 1	< 1
Cu	1,0	3,0	2,0
Cr	1,0	9,0	5,0
Fe Sol.	1,0	11,0	9,0
P	0,1	< 1	< 0,1
Mg	0,1	2.019,5	1.285,0
Mn	1,0	4,0	3,0
Ni	1,0	2,0	2,0
N	0,1	274,1	170,6
pH	0,1	7,2	6,8
K	1,0	17,0	24,0
Zn	1,0	29,0	31,0

### Atributos químicos do solo

A adição do LCC ao solo não contribuiu significativamente para a melhoria da fertilidade do solo, nem o aumento da CTC, SB e pH do solo, provavelmente pelos baixos níveis desses atributos no resíduo e o baixo teor de argila no solo, o que pode ter favorecido a lixiviação das bases. Também o pouco tempo de contato (solo-resíduo) contribuiu para o aumento do COT e MOS (Tabela 2), possivelmente em função da atividade microbiana durante o processo de decomposição do resíduo.

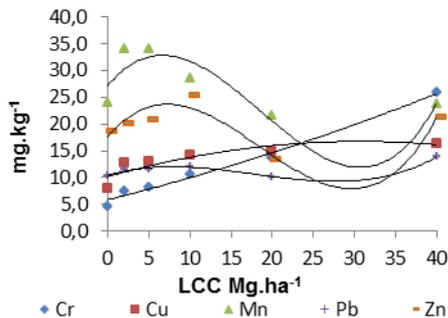
**Tabela 2** - Atributos químicos do solo após 60 dias da aplicação de lodo de curtume compostado (LCC)

Trat.	COT	N	P	K	CTC	pH	CE
Mg/ha	g/kg	mg/kg	mg/kg	cmol <sub>c</sub> /kg			dSm <sup>-1</sup>
0	7,2	0,8	3,7	0,07	2,8	5,7	0,5

2	9,0	1,3	5,0	0,07	2,9	6,0	0,6
5	8,9	1,4	5,6	0,06	3,0	6,2	0,7
10	10,2	1,5	7,7	0,07	3,0	6,2	0,6
20	10,3	1,6	10,6	0,07	3,1	6,3	0,7
40	12,4	2,4	15,9	0,08	3,2	6,5	0,8
NPK	12,5	1,5	17,8	0,06	3,5	4,5	1,2

### Teores semi-totais dos metais no solo após a aplicação do LCC

Os resultados mostraram que a aplicação do LCC promoveu mudanças na concentração dos metais pesados no solo ( $P < 0,05$ ) após 60 dias de aplicação (**Figura 1**). O aumento do Cu e Cr se atribui a adição de produtos químicos na etapa de curtimento do couro (Martines et al., 2010) e à adição de doses crescentes de LCC. Já o comportamento dos outros elementos pode estar associado com a decomposição da MO que aumenta a disponibilidade dos elementos (McCauley et al., 2009).

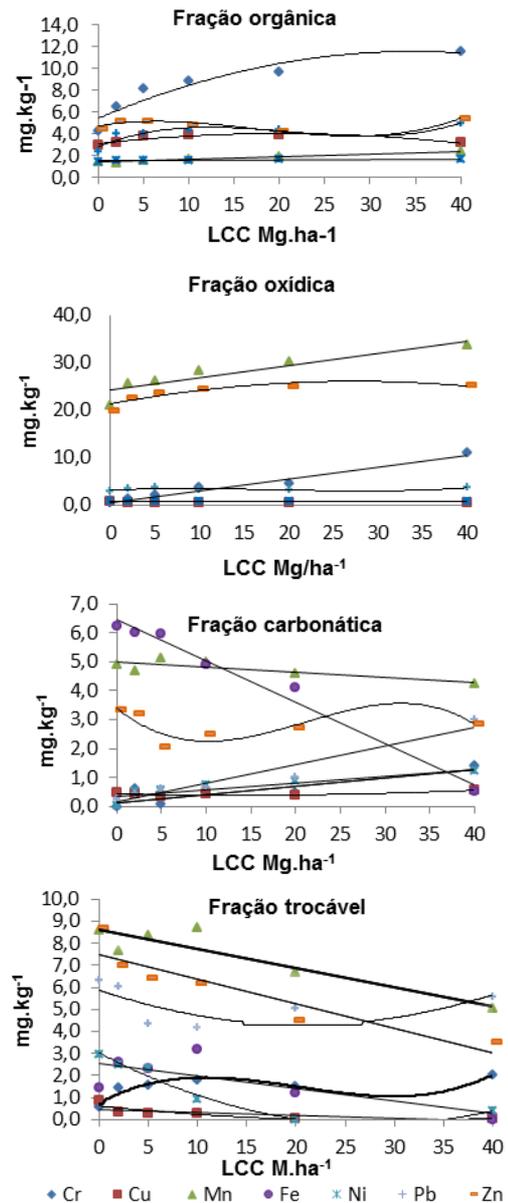


**Figura 1** - Concentrações dos teores semi-totais de metais após 60 dias da aplicação de LCC.

### Extração sequencial dos metais nas quatro frações do solo

Os resultados das extrações sequenciais mostraram que os metais se encontravam ligados a diferentes frações do solo, assim: Cr e Cu se encontram associados à fração orgânica; Mn, Fe e Zn à fração oxidica e Pb e Ni à fração carbonática. Já na fração trocável as maiores concentrações ocorreram nas doses mais baixas de LCC como são os casos de Mn, Zn, Pb (**Figura 2**). A MO exerce um papel complexante e tem uma afinidade pelo Cr e Cu limitando a solubilidade desses elementos. A adição do resíduo orgânico ao solo promove desprotonação dos grupos ácidos da superfície, ganhando cargas negativas e, assim, retendo cátions metálicos (Bertoncini, 2002). A presença de óxidos na fração oxidica a torna menos susceptível às mudanças de pH, fazendo com que os elementos ligados a ela se encontrem menos solúveis (Amir et

al., 2005). Na fração carbonática, altamente sensível a variações nos valores de pH no ambiente, o efeito tampão causado pela presença de carbonatos é responsável pela retenção de metais (Oliveira et al., 2009), devido a formação de compostos que possivelmente poderiam se precipitar (Silva, 2012a).



**Figura 2** – Concentrações de metais pesados ligados às diferentes frações do solo

### Análise de componentes principais (ACP)

A ACP permitiu extrair três fatores os quais explicam 83,66% da variação dos dados e mostram a possível correlação entre eles. Na **figura 3** são apresentados os principais parâmetros e que



explicam até 74% da variação. Apresentaram baixa correlação CTC, Pb e pH; correlação inversamente proporcional entre Mn e Cr; e relacionados entre si as outras variáveis. O aumento de Cu no solo pode ser proveniente do esterco ou LCC. Quanto maior for a distância das variáveis em relação ao centro, mais importante ela será para explicar a variância dos dados.

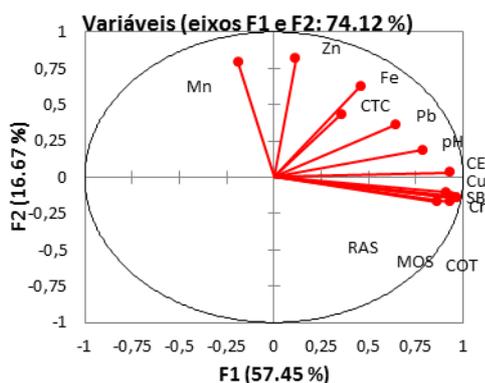


Figura 3- Fatores da ACP.

### CONCLUSÕES

Todas as doses de LCC testadas contribuíram com o aumento dos metais pesados no solo, porém, suas concentrações estão abaixo dos valores máximos permitidos para uso na agricultura, definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A extração sequencial permitiu a quantificação de metais associados a diferentes frações do solo, proporcionando informações úteis sobre a solubilidade, disponibilidade e comportamento no ambiente.

### REFERÊNCIAS

ABREU JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. C. Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: VIDAL TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E. J. Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4, 2005. p. 391-470.

AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G.; REVEL, J. C. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, v. 59, p. 801-810, 2005.

BERTONCINI, E. I. Comportamento de Cd, Cr, Cu, e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. 2002. 195p. Tese (Doutorado em solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420/2009, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.aslaa.com.br/legislacoes/CONAMA%20420.pdf> Acesso em: 22 de abr. 2015.

HSU, J. H.; LO, S. L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. *Environmental Pollution*, v. 114, p. 119-127, 2001.

LANGARD, S.; COSTA, M. Chromium. In: NORDBERG, G., Ed.. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Boston, MA, Academic Press. 2007. p.487-510.

MARTINES, A. M.; NOGUEIRA, M. A.; SANTOS, C. A.; NAKATANI, A. S.; ANDRADE, C. A.; COSCIONE, A. R.; CANTARELLA, H.; SOUSA, J. P.; CARDOSO, E. J. B. N. Ammonia volatilization in soil treated with tannery sludge. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4690-4696, 2010.

McCAULEY, A.; JONES, C.; JACOBSEN, J. Soil pH and Organic Matter. *Nutrient management modules 8*. Montana State University Extension Service, Bozeman, Montana, p. 1-12, 2009.

OLIVEIRA, O. M. C., CRUZ, M. J. M., QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de camamu-Bahia. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.

SILVA, M. D. M. Atributos biológicos de neossolo e produtividade do feijão caupi após três anos de aplicações consecutivas de lodo de curtume compostado. 2012. 83p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2012b.

SILVA, M.J. Fracionamento de metais traço (Cr, Cu, Ni, e Zn) em solos e sedimentos do município Madre de Deus, Bahia. 2012. 90p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental) - Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2012a.

SOUSA, A.E.C.; BEZERRA, F.M.L.; SOUSA, C.H.C.; SANTOS, F.S.S. Produtividade do meloeiro sob lâmina de irrigação e adubação potássica. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v.30, n.2, p.271-278, 2010.

SOUZA, D. M. G.; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F., et al. (Eds.) *Fertilidade do solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, p. 844-851, 1979.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Test method for evaluating solid waste. Washington, p. 152, 1986.