

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**VARIABILIDADE ESPACIAL DE CÁDMIO, CHUMBO,  
COBRE, NÍQUEL E ZINCO EM UM LATOSSOLO TRATADO  
COM LODO DE ESGOTO POR TREZE ANOS  
CONSECUTIVOS**

**André Suêlto Tavares de Lima**  
Engenheiro Agrônomo

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL  
Julho de 2011

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS  
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**VARIABILIDADE ESPACIAL DE CÁDMIO, CHUMBO,  
COBRE, NÍQUEL E ZINCO EM UM LATOSSOLO TRATADO  
COM LODO DE ESGOTO POR TREZE ANOS  
CONSECUTIVOS**

**André Suêlto Tavares de Lima**

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Campus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Ciência do Solo).

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL

Julho de 2011

L732v Lima, André Suêlto Tavares de  
Variabilidade espacial de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco em um Latossolo tratado com lodo de esgoto por treze anos consecutivos / André Suêlto Tavares de Lima. -- Jaboticabal, 2011 x, 56 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2001

Orientador: Wanderley José de Melo

Banca examinadora: Ademir Sérgio Ferreira de Araújo, Cassio Hamilton Abreu Junior, Renato de Mello Prado, Gener Tadeu Pereira  
Bibliografia

1. Biossólido. 2. Geoestatística. 3. Metais pesados. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.879.2



## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

**ANDRÉ SUÊLDO TAVARES DE LIMA** – nascido em 13 de março de 1980 em Recife – Pernambuco, cursou Engenharia Agrônômica e mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo) na Universidade Federal Rural de Pernambuco e cursou doutorado no Programas de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo) da UNESP – Jaboticabal. Tem como produção bibliográfica um capítulo de livro, três artigos em periódicos e 33 trabalhos apresentados em congressos. Atualmente é professor da componente curricular Manejo do Solo e da Água do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Roraima, *Campus Amajari*.

Aos meus pais, Ambrosio e Maria da Salete Tavares de Lima,  
meus eternos orientadores, tanto em minha vida pessoal  
quanto profissional, por seu incondicional incentivo e  
estímulo para que eu prossiga na carreira científica.

**DEDICO**

A Terezinha Ferreira Xavier,  
minha fonte de inspiração.

**OFEREÇO**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que nunca me desamparou nesta longa caminhada, me dando força e esperança para superar todos os obstáculos.

Aos meus pais Ambrosio e Salete e todos meus familiares que sempre estiveram do meu lado me apoiando nos momentos mais difíceis e foram fonte de estímulo para conclusão deste trabalho.

À Terezinha Xavier (Terrenha) pela amizade, companheirismo e conversas que ajudaram na minha formação científica e pessoal no decorrer deste curso.

Ao colega de curso e grande amigo Mauricio Gomes de Andrade (Maurição) que não mediu esforços para o sucesso deste trabalho.

À Universidade Estadual Paulista (UNESP) “Julio de Mesquita Filho” - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (FCAV) - *Campus* de Jaboticabal, ao programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo pela oportunidade de poder me especializar na área de solos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro nos 18 primeiros meses.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela continuidade no apoio financeiro por mais 12 meses indispensável para conclusão desta pesquisa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Roraima (IFRR) pelo apoio para conclusão deste curso.

Ao Professor Dr. Wanderley José de Melo pelo acolhimento desde minha chegada a Jaboticabal, confiança em minha proposta de pesquisa e orientação.

Aos técnicos e colegas do laboratório de Biogeoquímica do Solo no Departamento de Tecnologia da FCAV *Campus* de Jaboticabal.

Ao Professor Dr. José Marques Junior pela valiosa co-orientação e contribuição neste trabalho.

Ao quase Dr. Diego (Pimpão) pelos esclarecimentos geoestatísticos.

E, finalmente, a todos aqueles que ajudaram direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

	RESUMO -----	ix
	SUMMARY -----	x
CAPÍTULO 1	CONSIDERAÇÕES GERAIS -----	01
1.1	INTRODUÇÃO -----	01
1.2	REVISÃO DE LITERATURA -----	01
1.2.1	LODO DE ESGOTO -----	01
1.2.2	METAIS PESADOS -----	02
1.2.3	VARIABILIDADE ESPACIAL DO SOLO -----	04
1.3	REFERÊNCIAS -----	05
CAPÍTULO 2	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS DO SOLO ESTIMADA POR DIFERENTES MALHAS DE AMOSTRAGEM -----	08
2.1	INTRODUÇÃO -----	09
2.2	MATERIAL E MÉTODOS -----	10
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	13
2.4	CONCLUSÕES -----	21
2.5	REFERÊNCIAS -----	21
CAPÍTULO 3	VARIABILIDADE ESPACIAL DE Cd, Cu, Ni, Pb E Zn DO SOLO SOB DIFERENTES DOSES DE LODO DE ESGOTO -----	23
3.1	INTRODUÇÃO -----	24
3.2	MATERIAL E MÉTODOS -----	26
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	29
3.4	CONCLUSÕES -----	36
3.5	REFERÊNCIAS -----	37
CAPÍTULO 4	MOBILIDADE DE Cu E Ni NO PERFIL DE UM SOLO COM E SEM APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO -----	41
4.1	INTRODUÇÃO -----	42
4.2	MATERIAL E MÉTODOS -----	43
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	45
4.4	CONCLUSÕES -----	53
4.5	REFERÊNCIAS -----	53

## RESUMO

O lodo de esgoto tem sido utilizado na agricultura com bons resultados, no entanto existe a tendência de utilização de altas doses de lodo de esgoto, que podem contaminar o solo com metais pesados tanto em superfície como em profundidade. Assim mapas de distribuição espacial de metais pesados no solo são fundamentais para o controle de riscos ambientais. Este trabalho teve como objetivos: estudar a variabilidade espacial de metais pesados em múltiplas escalas espaciais, para produzir mapas de interpolação por “*krigagem*” com melhor qualidade; avaliar a variabilidade espacial de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn verificando a melhor performance dos resultados em função do número de amostras pela estatística clássica e pela geoestatística; determinar a variabilidade dos teores de Cu e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades afim de verificar a mobilidade destes elementos num solo tratado com lodo de esgoto por treze anos. Foram avaliados 4 tratamentos com aplicação de 0, 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto e retiradas amostras de solo em 18, 33 e 66 pontos nas profundidades de 0 – 20 cm, 20 – 40 cm, 40 – 60 cm, 60 - 80 cm e 80 – 100 cm e determinou-se os teores totais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Todos os elementos estudados apresentaram mapas de isolinhas satisfatórios com 33 pontos de amostragens. As variáveis estudadas apresentaram estrutura de dependência espacial, o que permitiu o seu mapeamento, utilizando-se técnicas geoestatísticas. Os tratamentos que receberam lodo de esgoto apresentaram maior variabilidade espacial que a testemunha. O uso da geoestatística necessitou menor número de sub amostras quando comparado a estatística clássica para obtenção de médias representativas. A aplicação de lodo de esgoto proporcionou movimentação de Zn do solo para camada sub superficial de 20 – 40 cm de profundidade e variabilidade espacial.

## SUMMARY

Sewage sludge has been used with good results in agriculture, however there is a tendency to use high doses of sewage sludge, which can contaminate the soil with heavy metals in both surface and depth. Thus maps of spatial distribution of heavy metals in soil are essential for the control of environmental risks. This study aimed to: study the spatial variability of heavy metals at multiple spatial scales to produce maps of kriging interpolation with better quality, assess the spatial variability of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn by checking the results in better performance the number of samples by classical statistics and geostatistics, the variability of Cu and Zn in soil samples collected at different depths in order to verify the mobility of these elements in soil treated with sewage sludge for thirteen years. We evaluated four treatments with application of 0, 5, 10 and 20 t ha<sup>-1</sup> of sewage sludge and soil samples taken at 18, 33 and 66 points in depths from 0 - 20 cm, 20 - 40 cm, 40 - 60 cm, 60 - 80 and 80 - 100 cm and it was determined the total contents of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. All the elements studied showed satisfactory contour maps with 33 sampling points. The variables showed spatial dependence structure, which allowed its mapping, using geostatistical techniques. The treatments that received sewage sludge had a higher spatial variability than the control. The use of geostatistics required less number of sub samples when compared to classical static to obtain representative averages. The application of sewage sludge provided movements of soil Zn for sub-surface layer from 20 - 40 cm depth and spatial variability.

## **CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS**

### **1.1 INTRODUÇÃO**

Os centros urbanos são importantes produtores de resíduos. Geralmente estes resíduos são acumulados no ambiente sem o adequado tratamento. Os resíduos sólidos de origem domiciliar e industrial são um dos grandes problemas ambientais, sendo os resíduos de esgoto os mais problemáticos (ALVES et al., 1999). Depois de tratamento biológico, os esgotos produzem um resíduo chamado de lodo de esgoto, que varia de 40% a 60% em matéria orgânica. Entre as alternativas para a destinação final do lodo de esgoto pode-se citar seu uso na produção de energia (GOLDSTEIN et al., 1998). A utilização agronômica, no entanto, apresenta maior potencial, e oferece a oportunidade de seu uso como fertilizante e condicionador de solos (SILVA et al., 2002). No entanto, as perdas por lixiviação de metais pesados liberados pelos resíduos podem contaminar os mananciais subterrâneos de água ou serem carregados em superfície para rios e lagos, prejudicando a qualidade da água (COSTA et al., 1999). A crescente preocupação ambiental vem despertando interesses de pesquisas. Dentre os principais temas, o estudo da variabilidade espacial dos solos vem ganhando destaque, pois são gerados modelos que demonstram com precisão a situação deste solo (McBRATNEY et al. 2000).

### **1.2 REVISÃO DE LITERATURA**

#### **1. 2. 1 LODO DE ESGOTO**

O lodo de esgoto é o nome dado para o resíduo sólido gerado pelos sistemas de tratamento de águas residuárias (FERNANDES & ANDREOLI, 1997).

Trata-se de um material heterogêneo, cuja composição química varia em função do local de origem, residencial ou industrial, da época do ano e do nível social da comunidade (MELO et al., 2001).

Do lodo produzido no Brasil as possibilidades mais usuais para o aproveitamento ou disposição final desse resíduo são, conforme (BETTIOL & CAMARGO, 2000): disposição em aterro sanitário (aterro exclusivo ou em co-disposição com resíduos sólidos urbanos) o qual contribui com cerca de 50% segundo MACHADO et al., 2004; reutilização industrial (produção de agregado leve, fabricação de tijolos e cerâmica e produção de cimento); incineração exclusiva e co-incineração com resíduos sólidos urbanos; conversão em óleo combustível; disposição oceânica; recuperação de solos (recuperação de áreas degradadas e de mineração) e uso agrícola e florestal (DE MARIA et al., 2007).

A utilização de biossólidos na agricultura brasileira ainda é uma prática pouco expressiva. Por outro lado, a geração de volumes cada vez maiores desses resíduos e as evidências científicas do aumento na produtividade de diferentes culturas, resultante de sua aplicação, têm incentivado o aproveitamento agrícola desses materiais (TRANNIN et al., 2008).

Por ser rico em matéria orgânica e nutrientes minerais, principalmente N e P, seu aproveitamento na agricultura vem ganhando destaque sendo utilizado como fertilizante ou como condicionador de solo, depois de adequadamente tratado (MELO et al., 2001). Assim experiências com uso de biossólido demonstraram seus benefícios para diversas culturas e para algumas características químicas e físicas do solo (MELO et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2002).

### **1. 2. 3 METAIS PESADOS**

A poluição de solos por metais tóxicos tem sido reconhecida, principalmente, como um problema associado com indústrias de metais e

termoelétricas (FLUES et al., 2008). Blume (1992) mostrou que a concentração de metais tóxicos tem aumentado nos solos agrícolas devido à deposição atmosférica, assim como pela aplicação de lodos e agrotóxicos.

No Brasil, a aplicação de lodo de esgoto nos solos ainda não foi amplamente difundida, e vários estudos comprovaram a eficácia do uso agrícola desse resíduo (SILVA et al., 2002). Entretanto, a possível presença de poluentes, como metais pesados, patógenos e compostos orgânicos persistentes, é um fator que pode provocar impactos ambientais negativos (CHANEY & RYAN, 1993). As principais preocupações em relação à adição de metais pesados aos solos são: entrada destes na cadeia alimentar, redução da produtividade agrícola devido a efeitos fitotóxicos, acúmulo no solo, alteração da atividade microbiana e contaminação de recursos hídricos. O água, pH e a presença de ligantes orgânicos previamente adsorvidos ou em solução são fatores que conduzem à solubilização dos metais no solo sendo estes os mais importantes em relação à disponibilidade e mobilidade desses elementos (CAMARGO et al., 2001).

O solo consiste de uma mistura heterogênea de diferentes substâncias orgânicas e organominerais, minerais argilosos, óxidos de ferro, alumínio e manganês e outros componentes sólidos, assim como uma variedade de substâncias solúveis. O mecanismo de ligação dos metais pesados no solo é variável e depende da composição do solo, das reações do solo, do pH e condições de oxidação-redução. Assim, um metal pode formar diferentes espécies de acordo como ele está ligado às superfícies reativas dos vários compostos do solo, com diferentes energias de ligação. Desta forma, os metais estão associados ao solo por meio de ligações mais fortes ou mais fracas conforme a fração em que eles se encontram que neste caso pode ser as frações: solúveis; trocáveis; ligada aos carbonatos; ligada à matéria orgânica; ligada aos óxidos de Al, Fe e Mn e a residual, ligada aos silicatos (McBRIDE, 1994).

#### 1. 2. 4 VARIABILIDADE ESPACIAL DO SOLO

De início, as análises estatísticas de dados consideravam as variáveis aleatórias independentes entre si, ou seja, supunham que as observações vizinhas não exerciam influências umas sobre as outras. Contudo, fenômenos naturais apresentam-se frequentemente com certa estruturação entre vizinhos. Desta forma, pode-se dizer que as variações não ocorrem ao acaso, apresentando certo grau de dependência espacial (ANGELICO, 2006).

Na geoestatística, leva-se em consideração a variabilidade espacial e, ou, temporal de dados, complementando, ou mesmo substituindo, eficientemente, a análise estatística clássica. Um requisito básico para aplicação dos métodos geoestatísticos é a necessidade de referenciamento das amostras, seja com relação às coordenadas geográficas, seja com relação ao tempo (ZIMBACK, 2003).

As propriedades do solo são influenciadas principalmente por fatores naturais e atividades antrópicas atuando em diferentes escalas espaciais e temporais. Alguns dos fatores que afetam e que controla a variabilidade do solo podem ter uma ação de curto alcance, enquanto outros são suscetíveis de acontecer a distâncias mais longas. As transformações geológicas naturais mesmos em alguns casos por meio de processos pedogenéticos complexos, podem explicar a maior parte da variabilidade do solo (BOCCHI et al., 2000). No entanto, as atividades humanas como a industrialização, a urbanização, entrada de produtos químicos agrícolas e mudanças na gestão dos sistemas agrícolas também contribuem com impactos profundos sobre a variabilidade das propriedades do solo (ZHAO et al., 2008, 2009). A compreensão da variabilidade do solo de metais pesados é importante porque pode servir como base para avaliação de possíveis riscos ambientais proporcionando uma gestão mais eficiente quanto ao uso de resíduos como lodo de esgoto com fins agrícolas (LIN et al., 2002).

### 1.3 REFERÊNCIAS

ALVES, W. L.; MELO, W. J.; FERREIRA, M. E. Efeito do composto de lixo urbano em um solo arenoso e em plantas de sorgo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.729-736, 1999.

ANGELICO, J. C. Desempenho da co-krigagem na determinação da variabilidade de atributos do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.931-936, 2006.

BOCCHI, S.; CASTRIGNANO, A.; FORNARO, F.; MAGGIORE, T. Application of factorial kriging for mapping soil variation at field scale. **European Journal of Agronomy**, v. 13, p. 295–308. 2000.

BLUME, H. P.; **Handbuch des Bodenschutzes**, 2nd ed., Ecomed-Verlag: Germany, 1992.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. **Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo**. In: FERREIRA, M. E., ed. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPq; FAPESP; POTAFOS, 599p. 2001.

CHANEY, R. L.; RYAN, A. J. **Toxic metals and toxic organic pollutants in MSW-composts**. In: HOITINK, H. A. ; KEENER, H. M., eds. Research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc. Worthington, Renaissance, 1993.

COSTA, S. N. da; MAURO, A. M.; de MATOS, A. T.; RAMOS, V. B. N. Mobilidade de nitrato em colunas de solo sob condições de escoamento não permanente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola**, v. 3, p. 190-194. 1999.

DE MARIA, I. C. ; KOCSSI, M. A.; DECHEN, S. C. F. Agregação do solo em área que recebeu lodo de esgoto. **Bragantia**, Campinas, v. 66, n. 2, p. 291-298, 2007.

FERNANDES, F.; ANDREOLI, C. V. (Coord.). **Manual técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto no Paraná**. Curitiba: SANEPAR, 96p. 1997.

FLUES, M.; SATO, I. M.; COTRIM, M. B.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; CAMARGO, I. M. C. Avaliação da influência da operação da termoelétrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR – BRASIL. **Química Nova**, v. 31, n. 1, 25-30, 2008.

GOLDSTEIN, N.; GLENN, J.; MADTES, C. Biosolids management update. **Biocycle**, v.39, p. 69-72, 1998.

LIN, Y. P., CHANG, T. K., SHIH, C. W., TSENG, C. H. Factorial and indicator kriging methods using a geographic information system to delineate spatial variation and pollution sources of soil heavy metals. **Environmental Geology**, v. 42, p. 900–909. 2002.

MACHADO, M. F. S.; FIGUEIREDO, R. F.; CORAUCCI-FILHO, B. Produção brasileira de lodos de esgotos. **Sanare**, v. 22, p. 66-74, 2004.

McBRATNEY, A.; ODEH, I. O. A.; BISHOP, T. F. A.; DUNBAR, M. S.; SHATAR, T. M. An overview of pedometric techniques for use in soil survey. **Geoderma**, Amsterdam, v. 97, n. 3-4, p. 293-327, 2000.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**, Oxford University Press: New York, 1994.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; MELO, V. P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. 1.ed. São Paulo: Sabesp, p. 289-363. 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ROSSETTO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 505-519, 2002.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. Alternativa agrônômica para o biossólido produzido no Distrito Federal – I: efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 487-495, 2002.

TRANNIN, I. C. DE B.; SIQUEIRA, J. O. ; MOREIRA, F. M. S. Atributos químicos e físicos de um solo tratado com biossólido industrial e cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 223–230, 2008.

ZIMBACK, C. R. L. **Geoestatística. Grupo de estudos e pesquisas agrárias georreferenciadas**. Botucatu, Universidade Estadual Paulista, p.1-25. 2003.

ZHAO, Y.; XU, X.; SUN, W.; HUANG, B.; DARILEK, J. L.; SHI, X. Uncertainty assessment of mapping mercury contaminated soils of a rapidly industrializing city in the Yangtze River Delta of China using sequential indicator co-simulation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 138, p. 343–355. 2008.

ZHAO, Y., XU, X.; DARILEK, J. L.; HUANG, B.; SUN, W.; SHI, X. Spatial variability assessment of soil nutrients in an intense agricultural area, a case study of Rugao County in Yangtze River Delta Region, China. **Environmental Geology**, v. 57, p. 1089–1102. 2009.

## **CAPÍTULO 2 - DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS DO SOLO ESTIMADA POR DIFERENTES MALHAS DE AMOSTRAGEM**

### **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  $20 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto e determinaram teores totais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Todos os elementos estudados apresentaram mapas de isolinhas satisfatórios com 33 pontos de amostragens.

**Termos de indexação:** biossólido, geoestatística, semivariograma, escala.

### **DISTRIBUTION OF HEAVY METALS ESTIMATED BY DIFFERENT SOIL SAMPLING KNITWEAR**

#### **SUMMARY**

Maps of spatial distribution of heavy metals in soil are fundamental for the control of environmental risks. However according to chemical element is needed more or less number of samples collected. This work aimed to study the spatial variability of heavy metals at multiple spatial scales to produce maps of kriging interpolation with better quality in an Oxisol treated for thirteen years with application of sewage sludge. Soil samples were taken 18, 33 and 66 points in the layer 0 - 20 cm in a plot that received  $20 \text{ t ha}^{-1}$  sewage sludge and determined the total content of Cd,

Cu, Ni, Pb and Zn. All the elements studied showed satisfactory contour maps with 33 sampling points.

**Index terms:** biossolid, geostatistics, semivariogram, scale.

## 2.1 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.

## 2.2 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (base seca).

Tratamento	pH em CaCl <sub>2</sub>	MO g/dm <sup>3</sup>	P resina mg/dm <sup>3</sup>	K	Ca	Mg	H+Al mmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	SB	T	V %
0 t ha <sup>-1</sup>	4,66	19,4	47,80	2,14	18,60	4,80	39,00	25,54	65,54	40,00
20 t ha <sup>-1</sup>	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<sup>-1</sup>, base seca. A dose 5 t ha<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto para 20 t ha<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>.

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 perfluoralcóxi-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 HNO<sub>3</sub> 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).

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

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 %

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<sup>-1</sup>, 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).

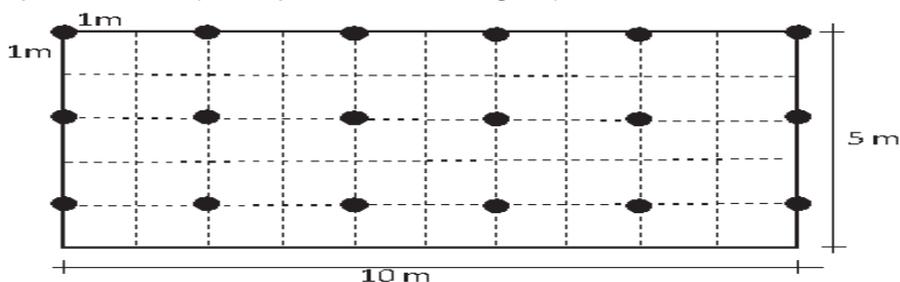


Figura 1. Esquema da malha de amostragem com 18 pontos.

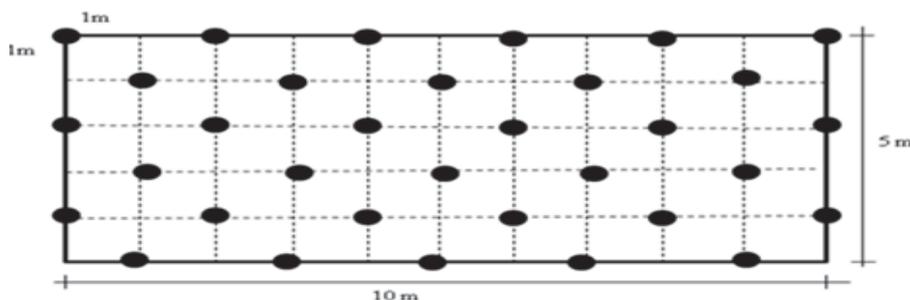


Figura 2. Esquema da malha de amostragem com 33 pontos.

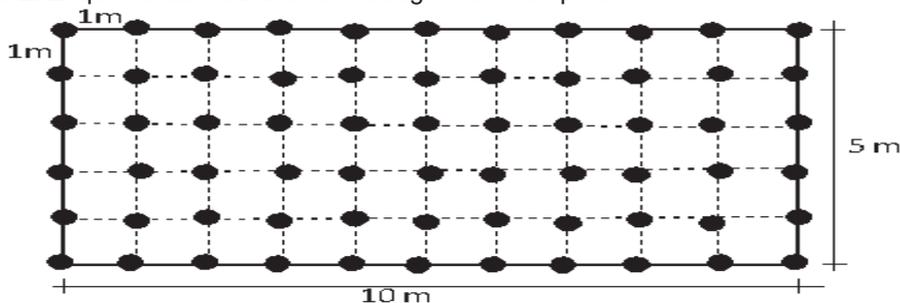


Figura 3. Esquema da malha de amostragem com 66 pontos.

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<sup>+</sup> Versão 7.0 (GAMMA DESIGN SOFTWARE, 1992).

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores médios de Cádmio diminuíram com o aumento do número de amostras  $0,76 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 2). Esse resultado se deu devido ao valor mínimo encontrado, com 66 pontos de amostragem, ter sido de  $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ . 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).

De acordo com a Tabela 3, os teores médios de cobre diminuíram com o aumento do número de amostras. O valor mínimo  $12,00 \text{ mg kg}^{-1}$  e máximo  $49,50 \text{ mg kg}^{-1}$  foram semelhantes quando amostrados com 18 e 33 pontos. Contrariamente, foi observado este comportamento na amostragem com 66 pontos. A assimetria e curtose foram negativas para os diferentes números de amostras. O modelo que melhor se ajustou com 18 pontos de amostragem foi o gaussiano enquanto que para 33 e 66 pontos o modelo ajustado foi o esférico. O alcance com 18 pontos foi muito baixo (2,55), já quando amostrado 33 e 66 pontos

o alcance dobrou 5,41 e 5,39, respectivamente. o Grau de dependência espacial foi forte para todas as malhas de amostragem. O coeficiente de determinação e a soma dos quadrados dos resíduos foram elevados para todas as malhas de amostragem. O coeficiente de regressão e a interceptação de Y da validação cruzada foram bem próximos para 33 e 66 pontos de amostragem, sendo estes mais estáveis. O maior alcance 5,41 o coeficiente de regressão próximo de 1 (0,969) e interceptação de Y próximo de 0 (0,59) demonstram que a malha de amostragem com 33 pontos apresenta melhor mapa de isolinhas (Figura 5).

Os teores médios e valores máximos de níquel mantiveram-se constantes com os diferentes números de amostragens, no entanto o valor mínimo diminuiu com aumento do número de amostras (Tabela 4). A assimetria e curtose foi negativa para os diferentes números de amostras com exceção da curtose da malha de amostragem com 66 pontos que foi positiva. O modelo que melhor se ajustou com 18 e 66 pontos de amostragem foi o esférico enquanto que 33 ocorreu efeito pepita puro. A malha de amostragem com 33 pontos apresentou melhor alcance 6,79. O grau de dependência espacial foi forte para 18 pontos de amostragem e moderado para 66 pontos. 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 foi mais estáveis quando se amostrou 18 pontos. O maior alcance 6,79 demonstrou que a malha de amostragem com 33 pontos apresenta melhor mapa de isolinhas (Figura 6), informando que existe efeito pepita puro.

De acordo com a Tabela 5, o teor médio e valor máximo e mínimo de chumbo mantiveram-se constantes com os diferentes números de amostras. A assimetria foi positiva para os diferentes números de amostras. A curtose foi negativa para os diferentes números de amostras. O modelo que melhor se ajustou com 18 e 66 pontos de amostragem foi o gaussiano enquanto que com 33 pontos o melhor modelo ajustado foi o esférico. A malha de amostragem com 66 pontos apresentou melhor alcance 5,27. O grau de dependência espacial foi forte para 18 e 33 pontos de amostragem e moderado para 66 pontos. 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 quando se amostrou 66 pontos. O maior alcance 5,27 demonstra que a malha de amostragem com 66 pontos apresenta melhor mapa de isolinhas (Figura 7).

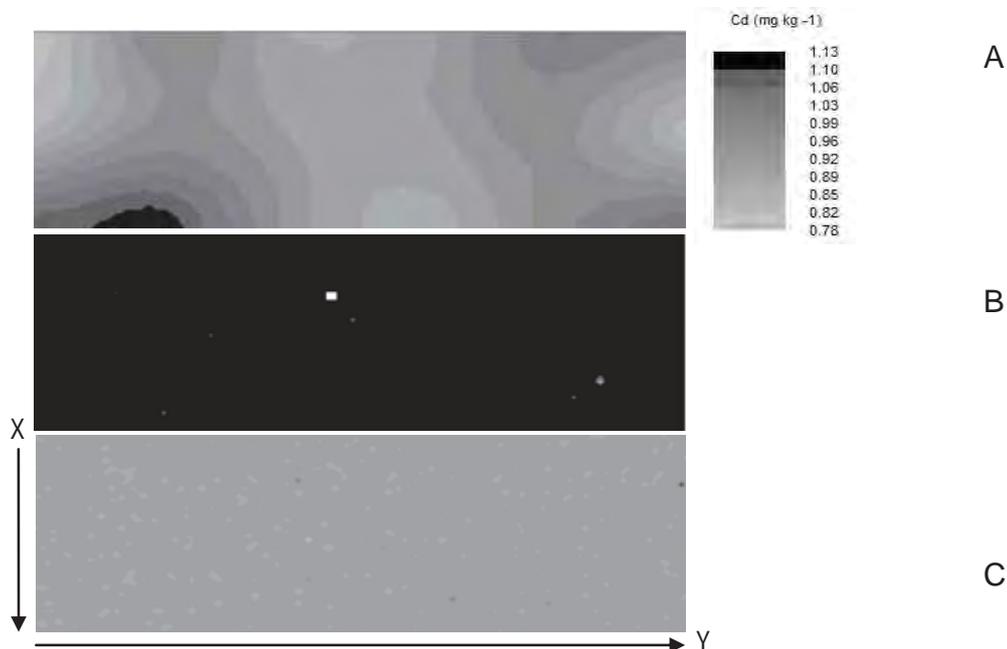
Os teores médios e valor máximo e mínimo de zinco mantiveram-se constantes com os diferentes números de amostragens, com exceção do valor mínimo de 13,00 com 66 pontos de amostragem (Tabela 6). A assimetria e curtose foram negativas para os diferentes números de amostras. O modelo que melhor se ajustou com 18 e 66 pontos de amostragem foi o gaussiano enquanto que com 33 pontos o melhor modelo ajustado foi o esférico. A malha de amostragem com 33 pontos apresentou melhor alcance 5,59. O grau de dependência espacial foi forte para os diferentes números de amostras. Os coeficientes de determinação foram baixos enquanto a soma dos quadrados dos resíduos foi alta para todas as malhas de amostragem. O coeficiente de regressão e a interceptação de Y da validação cruzada foram estáveis para todas as malhas de amostragem. O maior alcance 5,59 demonstra que a malha de amostragem com 33 pontos apresenta melhor mapa de isolinhas (Figura 8).

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 como Ni e Zn uma vez que quando se tem um número menor de amostras os resultados estão mais passíveis de erros. No presente estudo, um número menor (18) ou maior (66) de amostras possibilitou o acompanhamento das mudanças dos modelos gerados por estas diferentes malhas de amostragens. Os resultados demonstraram que o uso de diferentes malhas de amostragem pode gerar mapas mais eficientes servindo de base científica para a avaliação de risco de poluição ambiental do solo por metais pesados.

**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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

Estatística descritiva, modelos e parâmetros avaliados	Número de pontos amostrados		
	18	33	66
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	0,95	0,97	0,76
Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )	0,77	0,77	0,31
Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )	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 <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%) <sup>(1)</sup>	2,60	-	-
R <sup>2(2)</sup>	0,054	0,374	0,135
SQR <sup>(3)</sup>	4,77x10 <sup>-6</sup>	4,77x10 <sup>-6</sup>	1,16x10 <sup>-4</sup>
GDE <sup>(4)</sup>	Forte	-	-
CR <sup>(5)</sup>	0,84	0,012	0,028
Yi <sup>(6)</sup>	0,18	0,95	0,73

<sup>(1)</sup>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)).100: grau de dependência espacial em %. <sup>(2)</sup>R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. <sup>(3)</sup>SQR: soma dos quadrados dos resíduos. <sup>(4)</sup>GDE: Grau de dependência espacial. CR<sup>(5)</sup>: coeficiente de regressão da validação cruzada. Yi<sup>(6)</sup>: Y interceptação da validação cruzada.

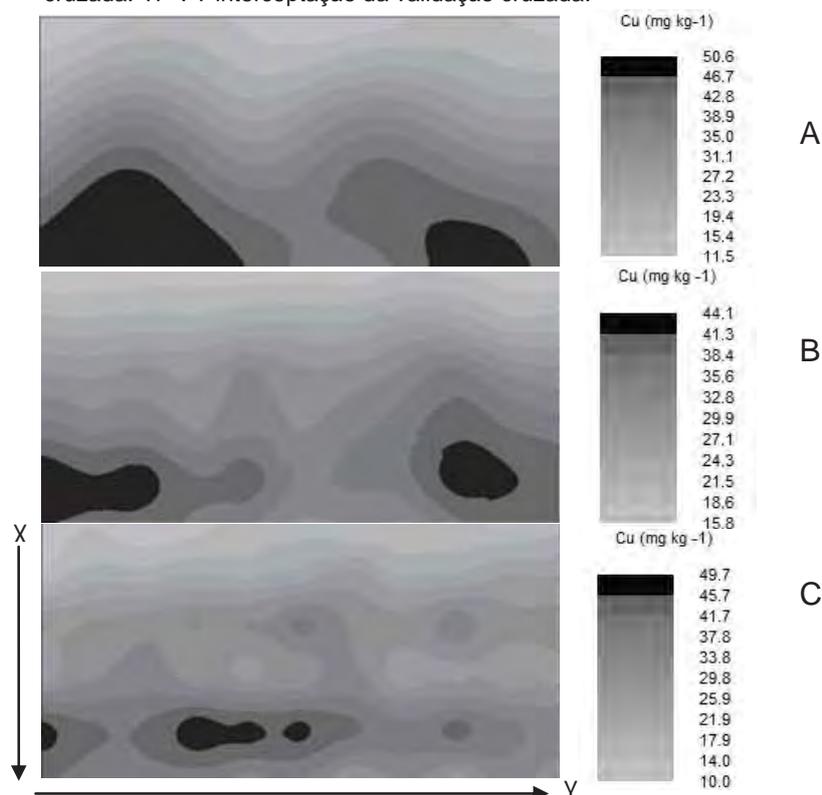


**Figura 4.** Mapa de isolinhas de Cd na profundidade de 0-20 cm em tratamentos com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto: A) 18 amostras, B) 33 amostras e C) 66 amostras.

**Tabela 4.** Estatística descritiva, modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para cobre 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

Estatística descritiva, modelos e parâmetros avaliados	Número de pontos amostrados		
	18	33	66
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	31,80	30,53	29,57
Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )	12,00	12,00	9,50
Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )	49,50	49,50	51,50
Assimetria	-0,24	-0,02	-0,01
Curtose	-1,47	-0,99	-0,86
Modelo	Gaussiano	Esférico	Esférico
Efeito pepita	0,10	31,60	3,90
Patamar	231,40	139,80	144,40
Alcance (m)	2,55	5,41	5,39
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%) <sup>(1)</sup>	0,04	22,60	2,70
R <sup>2(2)</sup>	0,573	0,780	0,814
SQR <sup>(3)</sup>	6934,0	829,0	1666,0
GDE <sup>(4)</sup>	Forte	Forte	Forte
CR <sup>(5)</sup>	0,648	0,969	0,920
Y <sub>i</sub> <sup>(6)</sup>	11,06	0,59	2,24

<sup>(1)</sup>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)).100: grau de dependência espacial em %. <sup>(2)</sup>R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. <sup>(3)</sup>SQR: soma dos quadrados dos resíduos. <sup>(4)</sup>GDE: Grau de dependência espacial. CR<sup>(5)</sup>: coeficiente de regressão da validação cruzada. Y<sub>i</sub><sup>(6)</sup>: Y interceptação da validação cruzada.

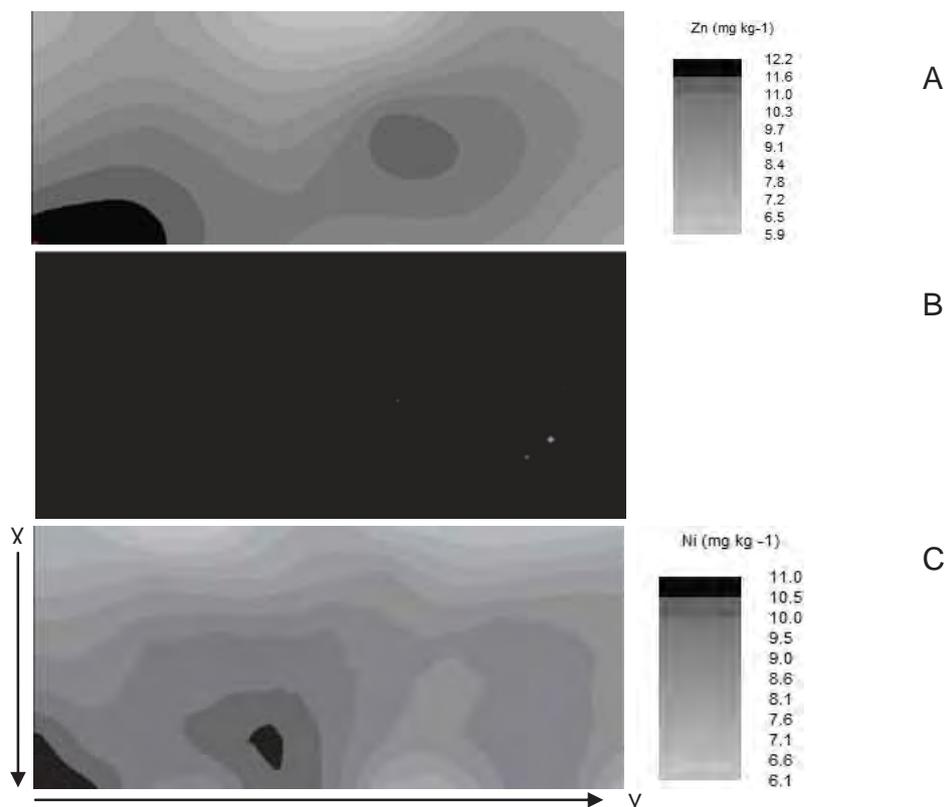


**Figura 5.** Mapa de isolinhas de Cu na profundidade de 0-20 cm em tratamentos com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto: A) 18 amostras, B) 33 amostras e C) 66 amostras.

**Tabela 5.** Estatística descritiva, modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para níquel 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

Estatística descritiva, modelos e parâmetros avaliados	Número de pontos amostrados		
	18	33	66
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	9,25	8,59	8,75
Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )	5,50	4,00	3,50
Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )	12,50	12,50	13,00
Assimetria	-0,17	-0,35	-0,42
Curtose	-0,49	-0,55	0,36
Modelo	Esférico	Efeito pepita puro	Esférico
Efeito pepita	0,32	5,07	2,64
Patamar	4,12	-	5,96
Alcance (m)	4,31	6,79	5,72
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%) <sup>(1)</sup>	7,42	-	44,29
R <sup>2(2)</sup>	0,299	0,208	0,785
SQR <sup>(3)</sup>	1,56	1,36	1,09
GDE <sup>(4)</sup>	Forte	-	Moderado
CR <sup>(5)</sup>	1,07	0,031	0,63
Y <sub>i</sub> <sup>(6)</sup>	-0,73	8,02	3,17

<sup>(1)</sup>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)).100: grau de dependência espacial em %. <sup>(2)</sup>R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. <sup>(3)</sup>SQR: soma dos quadrados dos resíduos. <sup>(4)</sup>GDE: Grau de dependência espacial. CR<sup>(5)</sup>: coeficiente de regressão da validação cruzada. Y<sub>i</sub><sup>(6)</sup>: Y interceptação da validação cruzada.

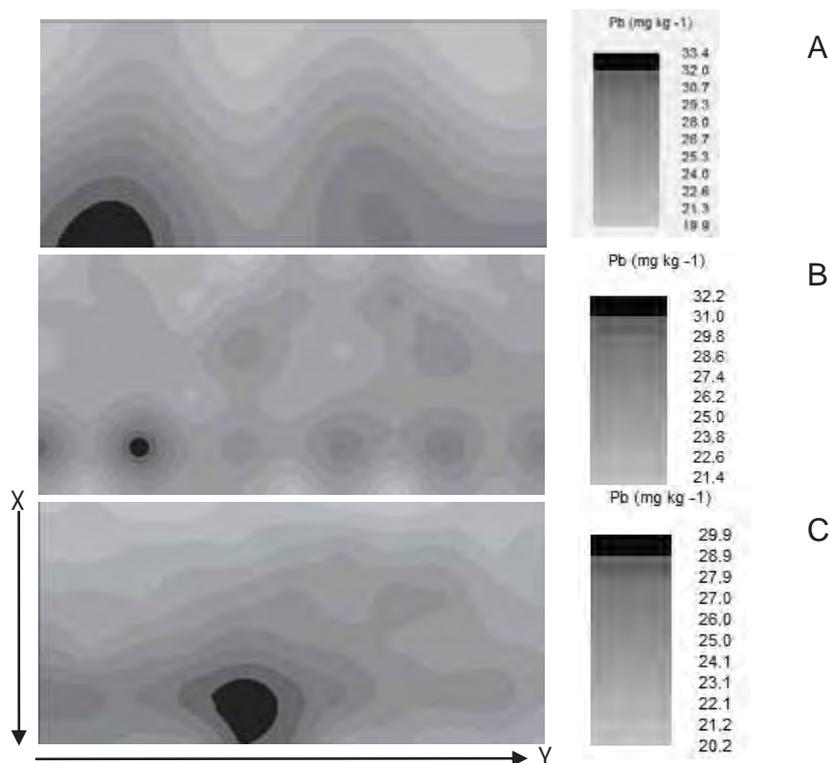


**Figura 6.** Mapa de isolinhas de Ni na profundidade de 0-20 cm em tratamentos com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto: A) 18 amostras, B) 33 amostras e C) 66 amostras.

**Tabela 6.** Estatística descritiva, modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para chumbo 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

Estatística descritiva, modelos e parâmetros avaliados	Número de pontos amostrados		
	18	33	66
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	25,42	24,69	24,20
Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )	19,94	19,94	18,53
Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )	32,64	32,64	32,64
Assimetria	0,24	0,67	0,50
Curtose	-1,04	-0,05	-0,41
Modelo	Gaussiano	Esférico	Gaussiano
Efeito pepita	0,01	0,140	4,13
Patamar	16,76	9,85	13,80
Alcance (m)	2,48	1,41	5,27
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%) <sup>(1)</sup>	0,05	1,42	29,92
R <sup>2(2)</sup>	0,672	0,000	0,802
SQR <sup>(3)</sup>	19,3	6,05	8,01
GDE <sup>(4)</sup>	Forte	Forte	Moderado
CR <sup>(5)</sup>	1,19	-2,27	0,805
Yi <sup>(6)</sup>	-4,73	81,08	4,66

<sup>(1)</sup>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)).100: grau de dependência espacial em %. <sup>(2)</sup>R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. <sup>(3)</sup>SQR: soma dos quadrados dos resíduos. <sup>(4)</sup>GDE: Grau de dependência espacial. CR<sup>(5)</sup>: coeficiente de regressão da validação cruzada. Yi<sup>(6)</sup>: Y interceptação da validação cruzada.

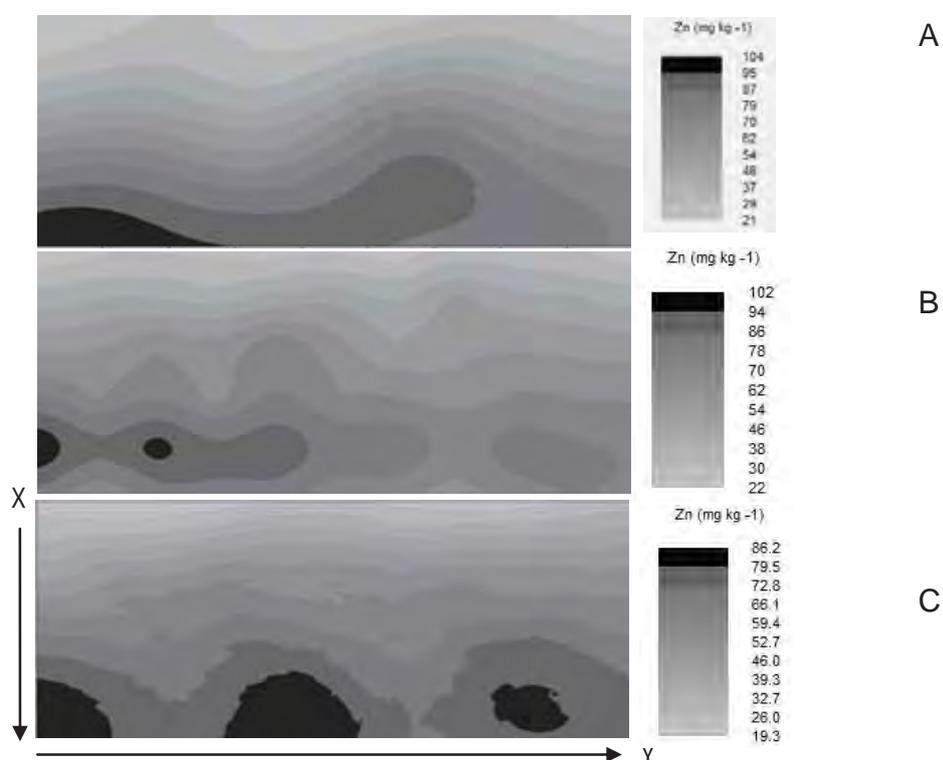


**Figura 7.** Mapa de isolinhas de Pb na profundidade de 0-20 cm em tratamentos com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto: A) 18 amostras, B) 33 amostras e C) 66 amostras.

**Tabela 7.** Estatística descritiva, modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para zinco 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

Estatística descritiva, modelos e parâmetros avaliados	Número de pontos amostrados		
	18	33	66
Média (mg kg <sup>-1</sup> )	59,33	61,06	58,74
Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )	21,50	21,50	13,00
Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )	103,00	103,00	103,00
Assimetria	-0,06	-0,25	-0,34
Curtose	-1,38	-0,66	-0,54
Modelo	Gaussiano	Esférico	Gaussiano
Efeito pepita	1,00	1,00	38,00
Patamar	971,00	580,5	603,7
Alcance (m)	2,61	5,59	3,09
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%) <sup>(1)</sup>	0,10	0,17	6,29
R <sup>2(2)</sup>	0,577	0,834	0,853
SQR <sup>(3)</sup>	136039,0	24424,0	30515,0
GDE <sup>(4)</sup>	Forte	Forte	Forte
CR <sup>(5)</sup>	0,970	0,911	0,912
Yi <sup>(6)</sup>	1,45	4,30	4,83

<sup>(1)</sup>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)).100: grau de dependência espacial em %. <sup>(2)</sup>R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. <sup>(3)</sup>SQR: soma dos quadrados dos resíduos. <sup>(4)</sup>GDE: Grau de dependência espacial. CR<sup>(5)</sup>: coeficiente de regressão da validação cruzada. Yi<sup>(6)</sup>: Y interceptação da validação cruzada.



**Figura 8.** Mapa de isolinhas de Zn na profundidade de 0-20 cm em tratamentos com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto: A) 18 amostras, B) 33 amostras e C) 66 amostras.

## 2.4 CONCLUSÕES

Todos os elementos estudados apresentaram mapas de isolinhas satisfatórios com 33 pontos de amostragens.

## 2.5 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<sup>+</sup> 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 Agrônômico 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.

### **CAPÍTULO 3 – VARIABILIDADE ESPACIAL DE Cd, Cu, Ni, Pb E Zn DO SOLO SOB DIFERENTES DOSES DE LODO DE ESGOTO**

#### **RESUMO**

O lodo de esgoto tem sido utilizado na agricultura com bons resultados, no entanto existe a tendência de utilização de altas doses de lodo de esgoto, que podem contaminar o solo com metais pesados. Nesse sentido, foi feito este trabalho com o objetivo de estudar a variabilidade espacial de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com lodo de esgoto no décimo terceiro ano de condução deste experimento e verificar a melhor performance dos resultados em função do número de amostras pela estatística clássica e pela geoestatística. Foram avaliadas 4 parcelas com aplicação de 0, 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (base seca). Coletaram-se amostras na profundidade de 0 – 20 cm, que foram levadas para laboratório, digeridas em HNO<sub>3</sub> e determinadas os teores totais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. As variáveis estudadas apresentaram estrutura de dependência espacial, o que permitiu o seu mapeamento, utilizando-se técnicas geoestatísticas. Os tratamentos que receberam lodo de esgoto apresentaram maior variabilidade espacial que a testemunha. O uso da geoestatística necessitou menor número de subamostras quando comparado a estatística clássica para obtenção de médias representativas.

**Termos de indexação:** biossólido, metais pesados, geoestatística, semivariograma.

## **SPATIAL VARIABILITY OF Cd, Cu, Ni, Pb AND Zn OF SOIL UNDER DIFFERENT LEVELS SEWAGE SLUDGE**

### **SUMMARY**

Sewage sludge has been used with good results in agriculture, however there is a tendency to use high doses of sewage sludge, which can contaminate the soil with heavy metals. In this sense, this work was done in order to study the spatial variability of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in an Oxisol treated with sewage sludge in the thirteenth year of conducting this experiment and study the best performance results depending on the number of samples by classical statistics and geostatistics. We evaluated four plots with application of 0, 5, 10 and 20 t ha<sup>-1</sup> sewage sludge (dry basis). Samples were collected at a depth from 0 to 20 cm, were taken to the laboratory, digested in HNO<sub>3</sub> and determined the total contents of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. The variables showed spatial dependence structure, which allowed its mapping, using geostatistical techniques. The treatments that received sewage sludge had a higher spatial variability than the control. The use of geostatistics required less number of sub samples when compared to classical static to obtain representative averages.

**Index terms:** biossolid, heavy metal, geoestatistics, semivariogram.

### **3.1 INTRODUÇÃO**

O excesso de resíduos de esgoto de origem domiciliar e industrial são um dos grandes problemas ambientais na atualidade. A utilização agronômica, destes resíduos apresenta potencial como fertilizante e condicionador de solos (SILVA et al., 2002). O lodo de esgoto tem sido utilizado na melhoria de áreas florestadas, na recuperação de áreas degradadas, como fertilizante em culturas anuais de grãos (SILVA et al., 1997; SLOAN et al., 1997). No entanto, atualmente existe a tendência de utilização de doses maiores de lodo de esgoto, que podem

contaminar o solo com metais pesados (SLOAN et al., 1997; MELO et al., 2001) e patógenos (JOFRE, 1997). Por apresentarem composição química muito variada, cada lodo de esgoto deve ser avaliado quanto ao seu valor agronômico e aos potenciais impactos de sua aplicação sobre atributos do solo, para que atenda aos critérios técnicos e de segurança à saúde e ao ambiente, estabelecidos para o uso agrícola deste tipo de resíduo (TRANNIN et al. 2008).

Em solos tratados com lodo de esgoto, a mobilidade de metais pesados tem sido apontada como nula ou muito baixa (EMMERICH et al., 1982; BAXTER et al., 1983; CHANG et al., 1984; WILLIAMS et al., 1980 e 1987). No entanto, a persistência da capacidade do solo em reter tais elementos, em função do tempo, dos níveis de ocorrência da contaminação, dos fatores climáticos envolvidos e das taxas de degradação da carga orgânica dos diferentes resíduos contaminantes, vem sendo muito questionada por alguns autores (McBRIDE et al., 1995; CAMOBRECO et al., 1996; McBRIDE et al., 1997). Neste contexto, muitas dúvidas a respeito desta questão ainda são pertinentes, o que se justifica pela existência de poucos trabalhos de longo prazo e que levem em consideração as mais diversas condições de ambiente e de solos. Nas regiões tropicais, por exemplo, existe uma carência muito grande de estudos desta natureza, pois predominam solos altamente intemperizados sob regime de altas temperaturas e chuvas elevadas, onde existe uma tendência de maior mobilidade dos metais pesados.

Pela própria natureza dos fatores responsáveis pela formação do solo este apresenta heterogeneidade, tanto vertical como horizontal. Segundo os princípios básicos da experimentação, a variabilidade do solo ocorre de forma aleatória. No entanto, várias pesquisas mostram que a variabilidade dos atributos químicos do solo (Ca, Mg, pH, matéria orgânica, metais pesados) apresenta correlação ou dependência espacial (TRANGMAR et al., 1985; SOUZA et al., 1997; OLIVEIRA et al., 1999; CARVALHO et al., 2002). O uso de insumos químicos agrícolas tem sido identificado como o principal fator de contaminação da água e do solo (BHATTI et al., 1991). As aplicações convencionais de fertilizantes, lodo de esgoto e defensivos significam aplicações excessivas em algumas áreas de campo e

insuficiente em outras, pois uma área nunca é totalmente uniforme, por menor que seja. O uso da geoestatística, para modelar a variabilidade espacial do solo, permite a aplicação de insumos de acordo com o local amostrado, evitando desperdício, promovendo o aumento da produtividade das culturas e diminuindo grandemente o risco de contaminações ambientais. Assim a estratégia de amostragem do solo pode ser melhorada com a incorporação de um modelo de variabilidade espacial (WILDING & DREES, 1983; CARVALHO et al., 1992).

Nesse sentido, foi feito este trabalho com o objetivo de estudar a variabilidade espacial de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em um Latossolo Vermelho distrófico tratado com lodo de esgoto no décimo terceiro ano de condução deste experimento e verificar a melhor performance dos resultados em função do número de amostras pela estatística clássica e pela geoestatística.

### 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado em um Latossolo Vermelho distrófico com características químicas de acordo com 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 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (base seca).

Tratamento	pH em CaCl <sub>2</sub>	MO g/dm <sup>3</sup>	P resina mg/dm <sup>3</sup>	mmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>					V %	
				K	Ca	Mg	H+Al	SB		T
0 t ha <sup>-1</sup>	4,66	19,4	47,80	2,14	18,60	4,80	39,00	25,54	65,54	40,00
5 t ha <sup>-1</sup>	4,98	19,80	55,20	2,46	24,60	6,80	32,20	33,86	66,0	51,20
10 t ha <sup>-1</sup>	4,84	21,20	95,60	2,50	26,20	6,20	40,00	34,90	74,90	47,00
20 t ha <sup>-1</sup>	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<sup>-1</sup>, base seca. A dose 5 t ha<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> de lodo de esgoto para 20 t ha<sup>-1</sup> pela falta de resposta da menor dose e na tentativa de provocar toxicidade às plantas. Assim, o acúmulo das doses de lodo de esgoto após 13 anos de experimentação foi de 0, 65, 130, 207,5 t ha<sup>-1</sup>.

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, e para a caracterização do lodo de esgoto foi determinado os teores totais de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco no lodo de esgoto obtidos de acordo com metodologia 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 perfluoralcóxi-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 de HNO<sub>3</sub> 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

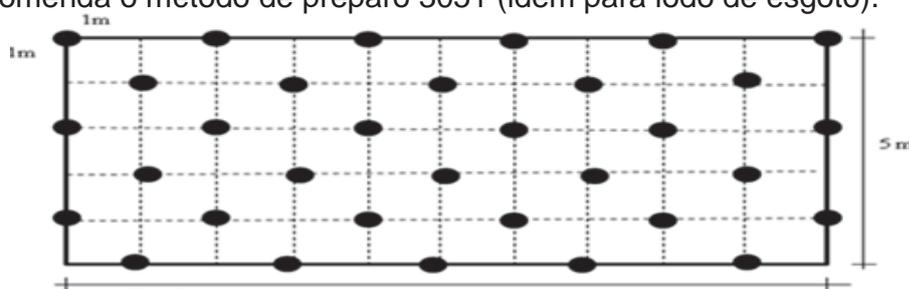
agronômico do lodo de esgoto de Barueri foram avaliados segundo CONAMA, 2006 (Tabela 2).

**Tabela 2.** Atributos do potencial agrônomo e teores dos elementos traço do lodo de esgoto de Barueri (base seca) aplicado no período 13<sup>o</sup> ano.

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 %

Cada parcela experimental tem dimensão de 10 m x 5 m e uma declividade de 6,5%. Foram utilizadas as seguintes doses de lodo de esgoto (base seca) por parcela: 0; 5 t ha<sup>-1</sup>; 10 t ha<sup>-1</sup> e 20 t ha<sup>-1</sup>, aplicadas manualmente na superfície e incorporadas até 0,1 m de profundidade com grade. Ao longo dos treze anos de aplicação de lodo de esgoto teremos as doses acumuladas 0; 65 t ha<sup>-1</sup>; 130 t ha<sup>-1</sup> e 207,5 t ha<sup>-1</sup>.

Para análise geoestatística de cada tratamento após transcorridos 60 dias da aplicação do lodo de esgoto, foram coletados amostras de solo em 33 pontos (Figura 1) 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 3051 (idem para lodo de esgoto).



**Figura 1.** Esquema da malha de amostragem. 10 m

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<sup>+</sup> Versão 7.0 (Gamma Design Software, 1992).

O grau de dependência espacial foi classificado segundo Cambardella et al. (1994). Para determinar o número de amostras para estimar o valor médio dos atributos pela estatística clássica utilizou-se a fórmula  $n=(t\alpha.CV/D)^2$ , descrita por Cline (1944), em que n é o número mínimo de amostras; t é o valor do teste t de Student para o nível de probabilidade de 5%; CV é o coeficiente de variação; D é a porcentagem de variação em torno da média (10%).

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise descritiva tem por objetivo verificar, inicialmente, o comportamento dos dados, assumindo os valores de cada variável como independentes espacialmente. Os resultados da análise estatística descritiva encontram-se no Tabela 3.

Para Cd, Cu, Ni e Zn, os valores encontrados no solo nas diferentes doses de lodo de esgoto (Tabela 3) estavam dentro de valores permitidos de acordo com a resolução do CONAMA, (2006) que estabelece os valores de 2,0; 68,5; 37,0 e 222,5, respectivamente. O Pb, na dose 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (24,69 mg kg<sup>-1</sup>), está acima do permitido (20,50 mg kg<sup>-1</sup>), merecendo devida atenção no intuito de evitar possíveis danos ambientais decorrente de futuras aplicações deste resíduo. Segundo WHO, (1989) nos Estados Unidos a aplicação de lodo de esgoto com altas concentrações de Pb e por longos períodos, proporcionou um aumento deste metal de 47 mg kg<sup>-1</sup> para 425 mg kg<sup>-1</sup>. Os teores de Cu e Zn aumentaram com as doses de lodo de esgoto. Já para Pb o teor encontrado na testemunha superou as doses 5 e 10 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, evidenciando que a aplicação de fertilizantes pode contribuir para o incremento de alguns metais pesados. Através da análise dos valores máximos e mínimos (Tabela 3), observa-se que a amplitude foi maior para Zn nas doses 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto. Os teores de Cu e Zn dobraram quando comparados aos encontrados por Oliveira,

(2005) que trabalhou nesta mesma área no quinto ano de condução deste experimento.

**Tabela 3.** Estatística descritiva para cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco de amostras coletadas na malha na profundidade de 0,0–0,2 m, em diferentes doses de aplicação de lodo de esgoto (0, 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup>).

Estatística	Cádmio	Cobre	mg kg <sup>-1</sup>		
			Níquel	Chumbo	Zinco
<b>0 t de lodo de esgoto</b>					
Média	0,80	12,82	5,01	16,89	20,39
Valor mínimo	0,41	9,50	0,50	13,50	11,50
Valor máximo	1,48	17,00	9,00	29,59	31,00
Mediana	0,81	12,50	5,00	16,82	19,50
Desvio padrão	0,27	1,63	2,32	1,74	4,54
Coeficiente de variação (%)	33,98	12,75	46,34	10,27	22,63
Assimetria	0,54	0,48	-0,31	0,17	0,73
Curtose	-0,48	0,98	-0,61	-0,48	0,40
D <sup>(1)</sup>	0,20 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	0,13*	0,07 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>
<b>5 t de lodo de esgoto</b>					
Média	1,17	19,09	9,09	10,47	44,55
Valor mínimo	0,80	11,50	6,00	3,00	14,50
Valor máximo	1,51	29,00	12,00	20,00	80,00
Mediana	1,18	18,50	9,00	9,50	46,50
Desvio padrão	0,17	5,37	1,84	3,63	21,26
Coeficiente de variação (%)	14,87	28,15	20,23	34,68	47,73
Assimetria	-0,15	0,18	0,08	0,58	-0,07
Curtose	-0,59	-1,11	-1,20	0,41	-1,32
D	0,09 <sup>ns</sup>	0,15 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,15*	0,15*
<b>10 t de lodo de esgoto</b>					
Média	1,01	24,11	10,20	16,78	55,23
Valor mínimo	0,60	13,00	6,50	11,50	31,50
Valor máximo	1,35	39,50	14,50	22,00	90,50
Mediana	1,03	23,00	10,00	16,75	53,75
Desvio padrão	0,18	6,59	1,97	2,61	18,20
Coeficiente de variação (%)	17,35	27,35	19,30	15,53	32,96
Assimetria	-0,38	0,46	0,34	0,14	0,52
Curtose	0,07	-0,26	0,23	-0,39	-0,78
D	0,10 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	0,14*	0,12 <sup>ns</sup>
<b>20 t de lodo de esgoto</b>					
Média	0,96	30,53	8,59	24,69	61,06
Valor mínimo	0,77	12,00	4,00	19,94	21,50
Valor máximo	1,17	49,50	12,50	32,64	103,00
Mediana	0,95	31,00	9,00	24,06	65,50
Desvio padrão	0,10	11,21	2,19	3,13	22,34
Coeficiente de variação (%)	10,77	36,72	25,51	12,67	33,59
Assimetria	0,41	-0,02	-0,37	0,70	-0,26
Curtose	-0,17	-0,95	-0,44	0,15	-0,57
D	0,11 <sup>ns</sup>	0,08 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>

<sup>(1)</sup>D: teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov, <sup>ns</sup>: não-significativo a 5 %, \*significativo a 5 %.

Os coeficientes de variação foram elevados para Ni (46,34%), Zn (47,73%) e Cu (36,72%) nas doses 0, 5 e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto, respectivamente (Tabela 3). Segundo Vanni (1998), coeficiente de variação maior que 35% revela que a série é heterogênea e a média tem pouco significado. Se for maior que 65%, a série é muito heterogênea e a média não tem significado algum. Contudo, se for menor que 35%, o que aconteceu com quase todos os dados deste trabalho, a série é homogênea e a média tem significado, podendo ser utilizada como representativa da série de onde foi obtida. Observa-se que os CVs de Cu, Pb e Zn nos tratamentos que receberam lodo de esgoto foram superiores ao da testemunha, o contrário aconteceu para Cd e Ni. O alto valor de CV para os atributos químicos do solo é provavelmente devido aos efeitos residuais da aplicação contínua de lodo de esgoto ou da própria variabilidade espacial destes elementos. Segundo Silva et al. (2003), mesmo as aplicações a lanço, seguida de revolvimento do solo para incorporação de resíduos, geram variabilidade.

Os valores de assimetria e curtose demonstram distribuições assimétricas para os atributos químicos em estudo. Segundo Isaaks & Srivastava (1989), o coeficiente de assimetria é mais sensível a valores extremos do que a média e o desvio padrão, uma vez que um único valor pode influenciar fortemente esse coeficiente, pois os desvios entre cada valor e a média são elevados à terceira potência. Apesar da ocorrência de algumas distribuições assimétricas, os valores da média e mediana (Tabela 3), de todos os atributos químicos estudados são próximos (no tratamento com 0 de lodo de esgoto o Ni apresentou 5,01 mg kg<sup>-1</sup> de média e 5,00 mg kg<sup>-1</sup> de mediana), mostrando que os dados não apresentam assimetria acentuada; conforme Little & Hills (1978), quando os valores da média, mediana e moda são semelhantes, os dados apresentam ou se aproximam da distribuição normal. Isso pode ser um indicativo de que as medidas de tendência central não são dominadas por valores atípicos na distribuição (CAMBARDELLA et al., 1994), demonstrando que todos os atributos envolvidos no estudo estão se aproximando de uma distribuição normal, sugerindo que os dados estão adequados para uso da geoestatística.

**Tabela 4.** Modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais para cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco de amostras coletadas na malha na profundidade de 0,0–0,2 m, em diferentes doses de aplicação de lodo de esgoto (0, 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup>).

Parâmetro	Cádmio	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
	<b>0 t de lodo de esgoto</b>				
Modelo	Esf <sup>6</sup>	Gau <sup>5</sup>	Gau <sup>5</sup>	Esf	Esf
Efeito pepita	0,0044	0,75	2,59	1,23	0,10
Patamar	0,080	4,67	8,18	3,51	41,20
Alcance (m)	3,27	5,73	4,51	6,19	12,74
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%) <sup>(1)</sup>	5,50	16,06	31,66	35,04	0,24
R <sup>2(2)</sup>	0,75	1,00	0,93	0,97	0,99
SQR <sup>(3)</sup>	1,26x10 <sup>-4</sup>	7,6x10 <sup>-4</sup>	0,638	0,04	7,78
GDE <sup>(4)</sup>	Forte	Forte	Moderado	Moderado	Forte
	<b>5 t de lodo de esgoto</b>				
Modelo	Exp <sup>7</sup>	Gau	Gau	Exp	Gau
Efeito pepita	0,0032	0,10	0,01	1,62	1,00
Patamar	0,033	35,76	4,12	16,44	574,50
Alcance (m)	4,68	2,60	2,60	2,55	2,73
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%)	9,70	0,28	0,24	9,85	0,17
R <sup>2</sup>	0,854	0,82	0,91	0,97	0,82
SQR	2,58x10 <sup>-5</sup>	104,00	0,56	0,88	30405,00
GDE	Forte	Forte	Forte	Forte	Forte
	<b>10 t de lodo de esgoto</b>				
Modelo	Exp	Esf	Esf	Gau	Exp
Efeito pepita	0,0036	3,20	0,26	53,20	0,96
Patamar	0,033	46,86	4,13	157,40	7,42
Alcance (m)	1,25	2,98	2,62	8,52	1,38
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%)	10,90	6,83	6,30	33,80	12,94
R <sup>2</sup>	0,605	0,96	0,68	0,99	0,81
SQR	2,59x10 <sup>-5</sup>	3,28	0,153	9,89	0,507
GDE	Forte	Forte	Forte	Moderado	Forte
	<b>20 t de lodo de esgoto</b>				
Modelo	Exp	Esf	Esf	Exp	Gau
Efeito pepita	0,0006	0,10	0,25	1,02	15,00
Patamar	0,011	147,30	5,07	10,30	628,00
Alcance (m)	0,61	5,49	2,82	1,28	2,95
(C <sub>0</sub> /(C <sub>0</sub> +C <sub>1</sub> )).100 (%)	5,45	0,06	4,93	9,90	2,39
R <sup>2</sup>	0,981	0,98	0,44	0,37	0,94
SQR	4,39x10 <sup>-9</sup>	52,30	0,97	6,21	9320,00
GDE	Forte	Forte	Forte	Forte	Forte

<sup>(1)</sup>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)).100: grau de dependência espacial em %. <sup>(2)</sup>R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. <sup>(3)</sup>SQR: soma dos quadrados dos resíduos. <sup>(4)</sup>GDE: Grau de dependência espacial. <sup>(5)</sup>Gau: modelo gaussiano. <sup>(6)</sup>Esf: modelo esférico. <sup>(7)</sup>Exp: modelo exponencial.

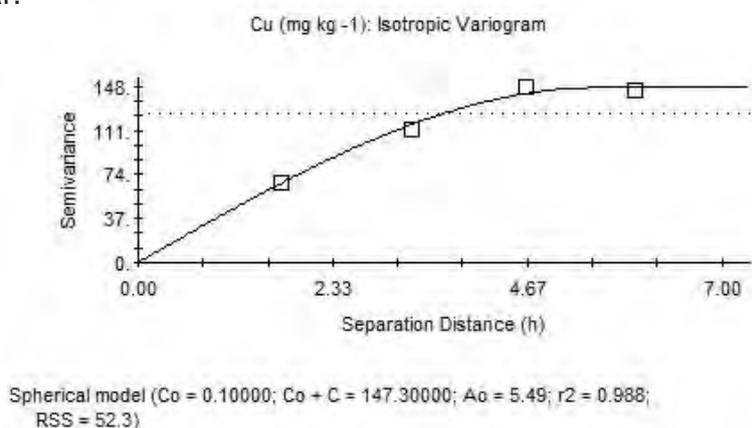
Foi realizado o teste de normalidade (KOLMOGOROV-SMIRNOV), e os dados apresentaram-se normais para o Ni sem aplicação de lodo de esgoto, Pb e Zn com aplicação de 5 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto e Pb com aplicação de 10 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto (Tabela 3). A normalidade dos dados não é uma exigência da

geoestatística, é conveniente apenas que a distribuição não apresente caudas muito alongadas, o que poderia comprometer as estimativas da krigagem, as quais são baseadas nos valores médios (ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989; WARRICK & NIELSEN, 1980).

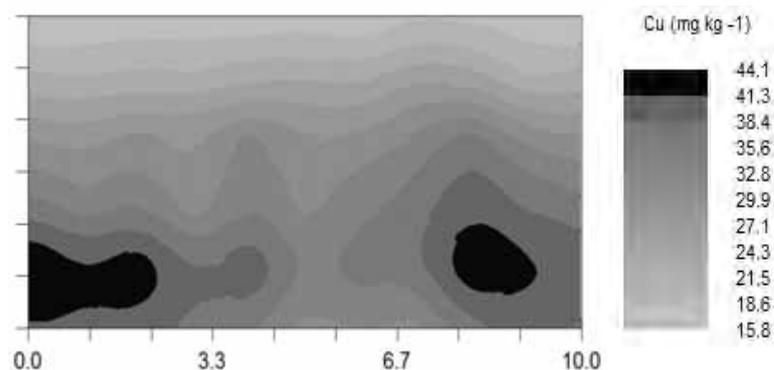
Os resultados da análise geoestatística (4) mostraram que todas as variáveis analisadas apresentaram dependência espacial nas quatro doses de lodo de esgoto estudadas. Na seleção dos modelos dos semivariogramas foram considerados os valores de  $R^2$  e SQR (4). Segundo Robertson (1998), a SQR é um parâmetro mais robusto do que o  $R^2$  e propicia uma medida exata de qual modelo se ajusta melhor aos dados, e o programa GS<sup>+</sup> utiliza a combinação de parâmetros do semivariograma para minimizar a SQR para cada modelo. Assim este ajuste foi realizado automaticamente pelo programa GS+ com base no melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e pela menor soma de quadrados dos resíduos (SQR). Isto indica que se deve ter cuidado ao interpretar as informações geradas pelo programa, pois na realidade pode não existir dependência espacial entre os dados, no entanto, o programa consegue ajustar um modelo, como observado neste trabalho. Escolher um modelo apropriado aos dados experimentais é algo que demanda certo tempo, requer um bom julgamento baseado na experiência do pesquisador e uma compreensão das limitações matemáticas da função.

Os semivariogramas ajustaram-se aos modelos esférico, exponencial e gaussiano. Esses modelos são considerados transitivos (ISAAKS & SRIVASTAVA, 1989), pois possuem patamar, ou seja, a partir de um determinado valor da distância entre amostras não existe mais dependência espacial (a variância da diferença entre pares de amostras torna-se invariante com a distância). Os modelos esféricos e exponenciais apresentam-se como os modelos teóricos mais comuns aos atributos do solo e da planta (TRANGMAR et al., 1985; CAMBARDELLA et al., 1994; SALVIANO et al., 1998; CARVALHO et al., 2003). Na Figura 2 como exemplos de semivariogramas temos a modelagem do teor de Cu após aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto na profundidade de 0,0–0,2 m.

Os mapas gerados pelo programa GS<sup>+</sup> informam que os teores de Cu e Zn nas doses 0, 5 e 20 t ha de lodo de esgoto aumentam no sentido da declividade (6,5 %). Os gráficos de isolinhas para o teor de Cu no tratamento que recebeu 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto esta representado na Figura 3. Os teores apresentam valores agrupados em dez classes em ordem crescente, assim estas figuras mostram que a variabilidade se acentua na direção Y, na direção da declividade do solo, e que a amostragem ao acaso possivelmente não representaria todas as variações encontradas; daí a importância da amostragem sistemática em uma malha regular.



**Figura 2.** Semivariograma do teor de cobre na profundidade de 0,0–0,2 m em tratamentos com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> lodo de esgoto.



**Figura 3.** Mapa de isolinhas na profundidade de 0,0–0,2 em tratamentos com aplicação de lodo de esgoto: A) teor de Cu após aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> e B) teor de Zn após aplicação de 5 t ha<sup>-1</sup>.

Os valores de alcance variaram de 0,61 m (Cd na dose 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto) a 12,74 m (Zn no tratamento sem aplicação de lodo de esgoto) (Tabela 4).

O alcance permite a interpretação dos semivariogramas, indicando a distância até onde os pontos amostrais estão correlacionados entre si (SOUZA et al., 1997; VIEIRA, 1997), ou seja, os pontos localizados em uma área cujo raio seja o alcance são mais semelhantes entre si do que os separados por distâncias maiores. O alcance é de fundamental importância para a agricultura de precisão, servindo para a determinação do número ideal de amostras e no planejamento de adequadas malhas de amostragem para a estimação dos atributos químicos do solo. Observa-se que o alcance dos atributos estudados foi menor nos tratamentos que receberam lodo de esgoto (exceção para atributo Pb no tratamento que recebeu  $10 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto). Quanto menor o alcance maior a variabilidade espacial, e maior será a quantidade de pontos para o estudo desse atributo. Desta forma pode-se sugerir que em estudos de variabilidade espacial de metais pesados em áreas maiores, para os atributos que apresentaram menor alcance é necessário trabalhar com malhas mais adensadas (menor espaçamento entre os pontos de coleta).

Para um futuro experimento na mesma área e nas mesmas condições, os resultados obtidos pelo uso da estatística clássica (Tabela 3) e da geoestatística (Tabela 4) podem servir de subsídio para a determinação do número de amostras. Se fixar, por exemplo, a variável Zn, com aplicação de  $10 \text{ t ha}^{-1}$  de lodo de esgoto, verifica-se que o alcance é de 2,73 m (Tabela 4). Para garantir a dependência espacial, pontos de amostragem deveriam ser coletados a uma distância equivalente à metade do alcance, de 1,5 a 2 m, o que foi realizado no plano amostral delineado. O alcance do semivariograma garante a construção de mapas com 33 amostras, número bem menor do que as 89 amostras obtidas pela Estatística clássica (Tabela 5). Vieira (1997) examinou a variabilidade espacial de alguns atributos químicos e granulométricos do solo em uma parcela de 30 x 30 m, e concluiu, devido à variabilidade encontrada, que a amostragem ao acaso não conseguiria detectá-la.

A razão entre o efeito pepita e o patamar permite a classificação e a comparação entre os atributos do solo (TRANGMAR et al., 1985). Esta razão foi

utilizada para definir as classes distintas de dependência espacial das variáveis do solo, utilizando-se a classificação de Cambardella et al. (1994). Considera-se dependência espacial forte quando a razão é menor ou igual a 25 %; dependência espacial moderada quando a razão é superior a 25 % e menor ou igual a 75 %; e dependência fraca quando a razão é maior que 75 %. Com exceção do elemento Pb na dose 0 e 10 t ha de lodo de esgoto, todos os atributos estudados apresentaram grau de dependência espacial forte (Tabela 4).

**Tabela 5.** Número de subamostras para estimar os valores de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, para as diferentes doses de lodo de esgoto (0, 5, 10 e 20 t ha<sup>-1</sup>) na profundidade de 0,0–0,2 m em uma área de 50 m<sup>2</sup>.

Formula utilizada	Cádmio	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----				
	<b>0 t de lodo de esgoto</b>				
Cline	45	6	104	4	20
Alcance	5	2	1	1	1
	<b>5 t de lodo de esgoto</b>				
Cline	9	31	16	47	89
Alcance	2	7	7	8	7
	<b>10 t de lodo de esgoto</b>				
Cline	12	29	15	10	43
Alcance	32	6	7	1	26
	<b>20 t de lodo de esgoto</b>				
Cline	5	52	26	6	44
Alcance	134	2	6	31	6

### 3.4 CONCLUSÕES

As variáveis estudadas apresentaram estrutura de dependência espacial, o que permitiu o seu mapeamento, utilizando-se técnicas geoestatísticas. Os tratamentos que receberam lodo de esgoto apresentaram maior variabilidade espacial que a testemunha. O uso da geoestatística necessitou menor número de subamostras quando comparado a estática clássica para obtenção de médias representativas.

### 3.5 REFERENCIAS

BAXTER, J. C.; AGUILAR, M. & BROWN, K. Heavy metals and persistent organics at a sewage sludge disposal site. **Journal of Environmental Quality**, v. 12, p. 311-316, 1983.

BHATTI, A. U.; MULLA, D. J. & FRAZIER, B. E. Estimation of soil properties and wheat yields on complex eroded hills using geostatistics and thematic mapper images. **Remote Sensing Environment**, v. 37, n. 3, p. 181-191, 1991.

CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; NOVAK, J. M.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; TURCO, R. F. & KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa. **Soil Science Society of American Journal**, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994.

CAMOBRECO, V. J.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T. S.; PEVERLY, J. H. & McBRIDE, M. B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. **Soil Science**, v. 161, p. 740-750, 1996.

CARVALHO, T. M.; SILVA, A. M.; OLIVEIRA, M. S.; AQUINO, L. H. & FERREIRA, M. M. Variabilidade espacial da retenção de água em um Latossolo Vermelho-Amarelo através da geoestatística. **Ciência e Prática**, v. 16, n. 4, p. 521-528, 1992.

CARVALHO, J. R. P.; SILVEIRA, P. M. & VIEIRA, S.R. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 8, p. 1151-1159, 2002.

CARVALHO, M. P.; TAKEDA, E. Y. & FREDDI, O. S. Variabilidade espacial de atributos de um solo sob videira em Vitória Brasil (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 695-703, 2003.

CHANG, A. C.; WARNEKE, J. E.; PAGE, A. L. & LUND, L. J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, p. 87-91, 1984.

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.

EMMERICH, W. E.; LUND, L. J.; PAGE, A. L. & CHANG, A. C. Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 11, p. 174-178, 1982.

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.

GAMMA DESIGN SOFTWARE. GS<sup>+</sup> for Windows. Versão 7.0, 1992. Não paginado.

ISAAKS, E. H. & SRIVASTAVA, R. M. **An introduction to applied geostatistics**. New York: Oxford University, 1989. 561p.

JOFRE, J. Regrowth of faecal coliforms and salmonellae in stored biosolids and soil amended with biosolids. **Water Science Technology**, v. 35, p. 269-275, 1997.

LITTLE, T. M. & HILLS, F. J. **Agricultural experimentation**. New York, John Wiley & Sons, 1978. 350p.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 5-18, 1995.

McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J. & SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science**, v. 162, p. 487-500, 1997.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. & MELO, V. P. O uso agrícola e as propriedades do solo. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. de C. T. de; MELFI, A. J.; MELO, W. J de; MARQUES, M. O. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, p. 289-363. 2001.

OLIVEIRA, J. J.; CHAVES, L. H. G.; QUEIROZ, J. E. & LUNA, J. G. Variabilidade espacial de propriedades químicas em um solo salino-sódico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 4, p. 783-789, 1999.

OLIVEIRA, K. W; MELO, W. J.; PEREIRA, G. T.; MELO, V. P. & MELO, G. M. P. Heavy metals in oxisols amended with Biosolids and cropped with maize In a long-term experiment. **Science Agricola**. v. 62, n. 4, p. 381-388, 2005.

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 Agrônômico de Campinas, 1997. p.56-59. (Boletim Técnico, 100).

ROBERTSON, G. P. **GS+: Geostatistics for the environmental sciences – GS+ User's guide**. Plainwell, Gamma Design Software, 1998. 152p.

SALVIANO, A. A. C.; VIEIRA, S. R. & SPAROVEK, G. Variabilidade espacial de atributos de solo e de *Crotalaria juncea* (L) em área severamente erodida. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p.115-122, 1998.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. & FEITOZA, L. **Utilização do lodo de esgoto como fonte de fósforo e nitrogênio para o milho**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 4p. CD-ROM. 1997.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S. & SHARMA, R. D. Alternativa agrônômica para o biofósforo produzido no Distrito Federal – I: efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 487-495, 2002.

SILVA, V. R.; REICHERT, J. M.; STORCK, L. & FEIJÓ, S. Variabilidade espacial das características químicas do solo e produtividade de milho em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico arênico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1013-1020, 2003.

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

SLOAN, J. J.; DOWDY, R. H.; DOLAN, M. S. & LINDEN, D. R. Long term effects of biosolids applications on heavy metal bioavailability in agricultural soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 26, p. 966-975, 1997.

SOUZA, L. S. COGO, N. P. & VIEIRA, S. R. Variabilidade de propriedades físicas e químicas do solo em um pomar cítrico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 3, p. 367-372, 1997.

TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S. & UEHARA, G. Applications of geostatistics to spatial studies of soil properties. **Advances in Agronomy**, v. 38, n. 1, p. 45-94, 1985.

TRANNIN, I. C. DE B.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Atributos químicos e físicos de um solo tratado com biofósforo industrial e cultivado com milho. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 223–230, 2008.

VANNI, S. M. **Modelos de regressão: Estatística aplicada**. São Paulo, Legmar Informática, 1998. 177p.

VIEIRA, S. R. Variabilidade espacial de argila, silte e atributos químicos em uma parcela experimental de um Latossolo Roxo de Campinas (SP). **Bragantia**, v. 56, n. 1, p. 181-90, 1997.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed). Applications of soil physics. New York: Academic, Cap.2, p. 319-344. 1980.

WILDING, L .P.; DREES, L. R. Spatial variability and pedology. In: WINDING, L.P. Pedogenesis and soil taxonomy: I concepts and interactions. Amsterdam: Elsevier, p. 83-116. 1983.

WILLIAMS, D. E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A. H.; COREY, J. E. Trace element accumulation, movement, and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge. **Soil Science**, v. 129, p. 119-132, 1980.

WILLIAMS, D. E.; VLAMIS, J.; PUKITE, A. H. & COREY, J. E. Metal movement in sludge-amended soils: a nine-year study. **Soil Science**, v. 143, p. 124-131, 1987.

## **CAPÍTULO 4 – MOBILIDADE DE COBRE E ZINCO NO PERFIL DE UM SOLO TRATADO COM LODO DE ESGOTO**

### **RESUMO**

Em solos tratados com lodo de esgoto por vários anos, existe grande preocupação para que o uso contínuo deste resíduo não venha a contaminar aquíferos com metais pesados trazendo risco ambiental. Objetivo deste trabalho foi de determinar a variabilidade dos teores de Cu e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades a fim de verificar a mobilidade destes elementos num solo tratado com lodo de esgoto por treze anos. Foram avaliados 2 tratamentos com aplicação de 0 t de ha<sup>-1</sup> e 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca e foram coletadas amostras na profundidade de 0 – 20 cm, 20 – 40 cm, 40 – 60 cm, 60 -80 cm e 80 – 100 cm, levadas para laboratório e determinadas os teores totais de Cu e Zn pelo instrumento espectrômetro de absorção atômica. As variáveis estudadas apresentaram estrutura de dependência espacial, o que permitiu o seu mapeamento, utilizando-se técnicas geoestatísticas. A aplicação de lodo de esgoto proporcionou movimentação de Zn do solo para camada sub superficial de 20 – 40 cm de profundidade e variabilidade espacial.

**Termos de indexação:** biossólido, geoestatística, semivariograma, lixiviação.

### **MOBILITY OF Cu AND Zn IN THE PROFILE OF A SOIL WITH AND WITHOUT THE APPLICATION OF SEWAGE SLUDGE**

#### **SUMMARY**

In soils treated with sewage sludge for several years, there is great concern for the continued use of this waste will not contaminate aquifers with heavy metals bringing environmental risk. This study aimed to determine the variability of Cu and

Zn in soil samples collected at different depths in order to verify the mobility of these elements in soil treated with sewage sludge for thirteen years. We evaluated two treatments with application of 0 t ha<sup>-1</sup> and 20 t ha<sup>-1</sup> of sewage sludge on a dry basis and samples were collected at a depth 0 - 20 cm, 20 - 40 cm, 40 - 60 cm, 60 - 80 cm and 80 - 100 cm, taken to the laboratory and determined the total contents of Cu and Zn by atomic absorption spectrometer instrument. The variables showed spatial dependence structure, which allowed its mapping, using geostatistical techniques. The application of sewage sludge provided movements of soil Zn for sub-surface layer from 20 - 40 cm depth and spatial variability.

**Index terms:** biossolid, geoestatistics, semivariogram, leaching.

#### 4.1 INTRODUÇÃO

A poluição dos solos por metais pesados é um problema urgente em todo o mundo. O conteúdo de metais pesados nos solos pode ser influenciado por muitos fatores de ordem natural ou decorrente de ações antrópicas (REIMANN & De CARITAT 2005). Estudos para avaliar os padrões espaciais de metais pesados no solo podem fornecer informações valiosas para permitir a elucidação destes processos de contaminação (ZHANG & SELINUS 1997; CARLON et al. 2001; FACCHINELLI et al. , 2001).

Metais pesados em solos agrícolas são controlados por muitos fatores, como a composição da rocha mãe (NAN et al 2002; De TEMMERMAN et al. 2003), deposição atmosférica, atividades urbano-industrial, e as práticas agrícolas (NRIAGU 1990; ALLOWAY & JACKSON, 1991; KASHEM & SINGH 2001; MANTOVI et al. , 2003) como por exemplo a aplicação de lodo de esgoto servindo de fonte de nutrientes para plantas. De maneira geral estudos de mobilidade têm demonstrado que os metais pesados Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo enquanto Zn, Mn e Cd são relativamente mais móveis (FONTES, et al. 1993; MATOS, 1995).

Objetivou-se, neste estudo, determinar a variabilidade dos teores de Cu e Zn em amostras de solo coletadas em diferentes profundidades afim de verificar a mobilidade destes elementos num solo tratado com lodo de esgoto por treze anos.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado em um Latossolo Vermelho distrófico, localizado na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP de Jaboticabal, SP. As coordenadas geográficas da área são de 21°14'04" Sul e 48°17'14" Oeste e 613 m de altitude. Os teores de metais pesados no lodo utilizado até o 13º ano se encontram na Tabela 1.

**Tabela 1.** Atributos químicos do lodo de esgoto (base seca), utilizado nos treze anos de experimento.

Ano	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
----- mg kg <sup>-1</sup> -----					
1	8	664	268	152	1800
2	12	551	595	371	3810
3	8	660	360	180	2328
4	10	719	354	171	1745
5	9	627	350	155	2354
6	11	722	231	186	2159
7	10	690	297	173	2930
8	8	998	299	169	2474
9	8	998	299	169	2474
10	2	204	35	39	705
11	3	573	57	77	1028
12	1	193	188	39	979
13	7	756	314	85	2320

Foi utilizado lodo de esgoto, obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Barueri, SP, administrada pela SABESP, e para a caracterização do lodo de esgoto foi determinado os teores totais de Cu e Zn no lodo de esgoto obtidos de acordo com metodologia da Environmental Protection Agency – EPA que recomenda o método de preparo 3051A (EPA, 2009), que emprega digestão com microondas em meio com ácido nítrico em frasco de perfluoralcóxi-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 HNO<sub>3</sub> concentrado e em seguida submetida a digestão em aparelho de micro-ondas. Os Atributos do potencial agrônômico do lodo de esgoto de Barueri foram avaliados segundo CONAMA, 2006 (Tabela 2).

**Tabela 2.** Atributos do potencial agrônômico e teores dos elementos traço do lodo de esgoto de Barueri (base seca) aplicado no período 13<sup>o</sup>.

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 %

Após a digestão, as amostras foram diluídas a 25 mL com água ultrapura, e as concentrações de Cu e Zn no lodo de esgoto foram determinadas pelo instrumento espectrômetro de absorção atômica. Os resultados de Cu e Zn foram de 756 e 2320, respectivamente, expressos em mg do parâmetro por kg de lodo de esgoto em base seca.

Cada parcela experimental tem dimensão 10 m x 5 m e uma declividade de 6,5 %. Foram utilizadas as seguintes doses de lodo de esgoto (base seca) por parcela: 0 t ha<sup>-1</sup> e 20 t ha<sup>-1</sup>, aplicadas manualmente na superfície e incorporadas até 0,1 m de profundidade com grade. Ao longo dos treze anos de aplicação de lodo de esgoto teremos as doses acumuladas 0 t ha<sup>-1</sup> e 207,5 t ha<sup>-1</sup>.

Para análise geoestatística de cada tratamento após transcorridos 60 dias da aplicação do lodo de esgoto, foram coletados amostras de solo em 33 pontos (Figura 1) na profundidade de 0–20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm e 80-100 cm. As amostras deformadas foram passadas em peneira de malha 2 mm para determinação dos teores totais de Cu 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).

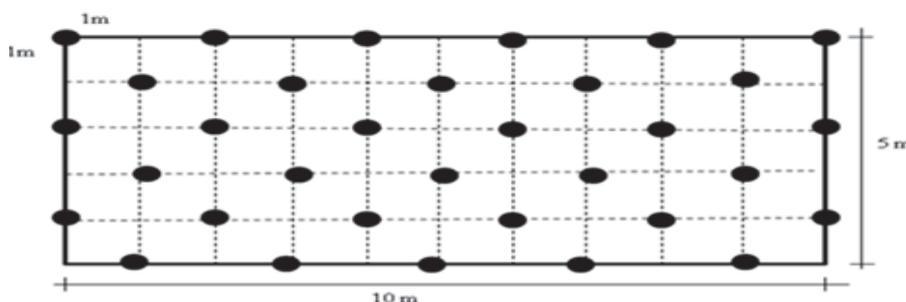


Figura 1. Esquema da malha de amostragem.

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<sup>+</sup> Versão 7.0 (GAMMA DESIGN SOFTWARE, 1992). Para analisar os teores de Cu e Zn no perfil do solo foi realizado um delineamento em parcela sub-dividida e aplicado teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

#### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o teor de cobre houve diferença significativa na camada 0–20 cm e 80–100 cm de profundidade entre o tratamento com e sem aplicação de lodo de esgoto. Para as demais profundidades não houve diferença significativa, demonstrado que não está havendo movimentação deste elemento no perfil do solo. Para o teor de zinco houve diferença significativa entre os tratamentos sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades 0-20 cm e 20–40 cm evidenciando que este elemento está se movimentando no perfil do solo. Estes dados corroboram com os achados por Fontes, et al. (1993) e Matos, (1995), que informam que o Cu é pouco móvel enquanto o Zn tem maior movimentação no solo. Segundo Scherer et al. (2010), o Cu e Zn adicionados ao solo via dejetos de suínos apresentam pouca mobilidade, acumulando-se em maiores quantidades na camada superficial, sem maiores riscos ambientais por lixiviação. No entanto para o Zn observou-se movimentação no perfil do solo evidenciando que este elemento

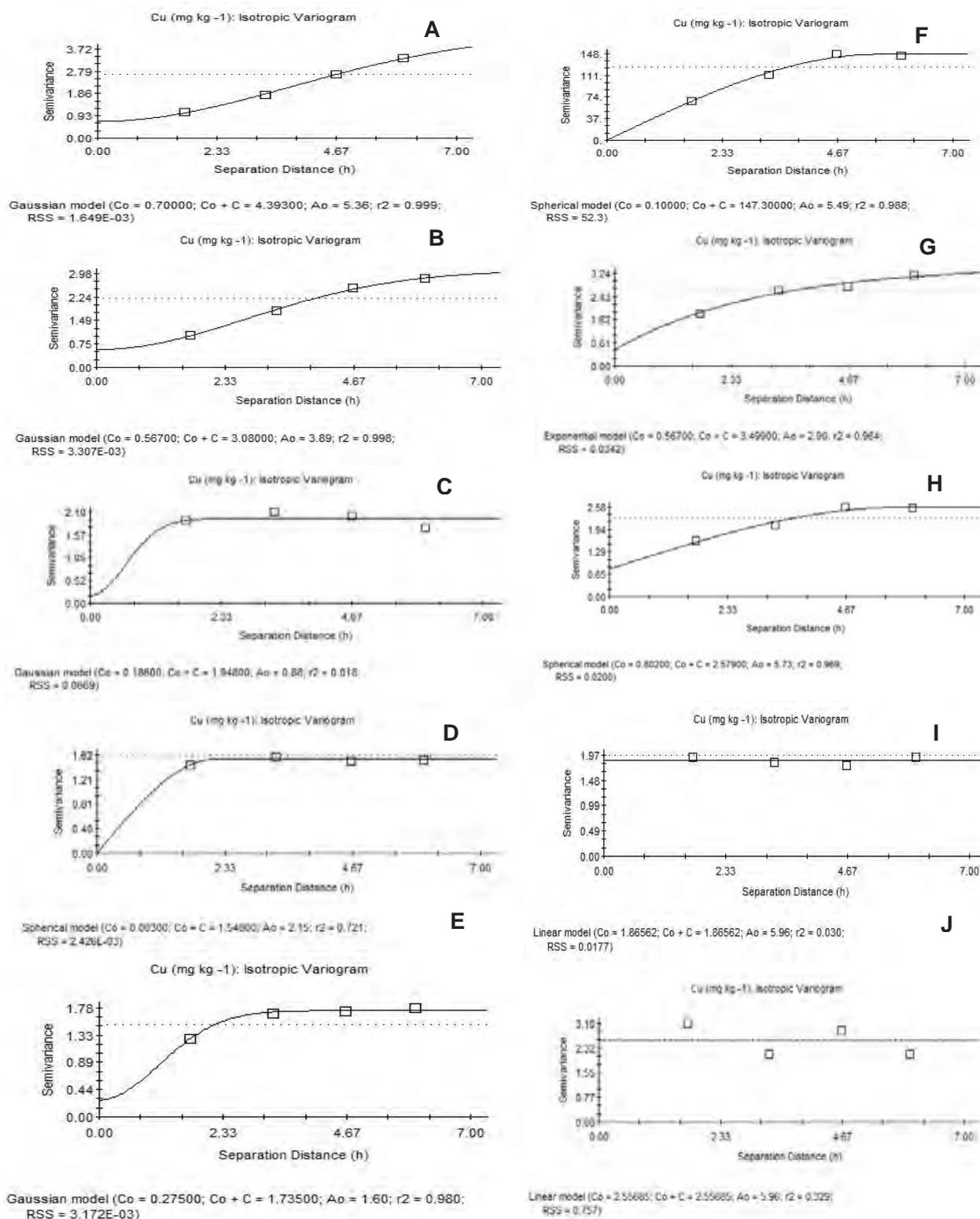
pode provocar contaminação nas camadas mais profundas com a contínua aplicação de lodo de esgoto.

**Tabela 2.** Teores médios de Cu e Zn nas profundidades de 0 – 20 cm, 20 – 40 cm, 40 – 60 cm, 60 – 80 cm e 80 – 100 cm. em parcela sem aplicação de lodo de esgoto e com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto em base seca.

Profundidade (cm)	Cobre		Zinco	
	Sem lodo	Com lodo	Sem lodo	Com lodo
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- mg kg <sup>-1</sup> -----	
<b>0 – 20</b>	12,81 b A	30,53 a A	20,39 b A	61,06 a A
<b>20 – 40</b>	11,03 a A	11,12 a BC	15,28 b AB	20,33 a B
<b>40 – 60</b>	12,17 a A	11,31 a B	16,24 a A	16,84 a BC
<b>60 – 80</b>	10,97 a A	11,49 a B	14,87 a AB	15,61 a BC
<b>80 – 100</b>	6,69 b B	8,60 a C	9,65 a B	11,33 a C
<b>CV (%)</b>	<b>30,05</b>		<b>42,36</b>	

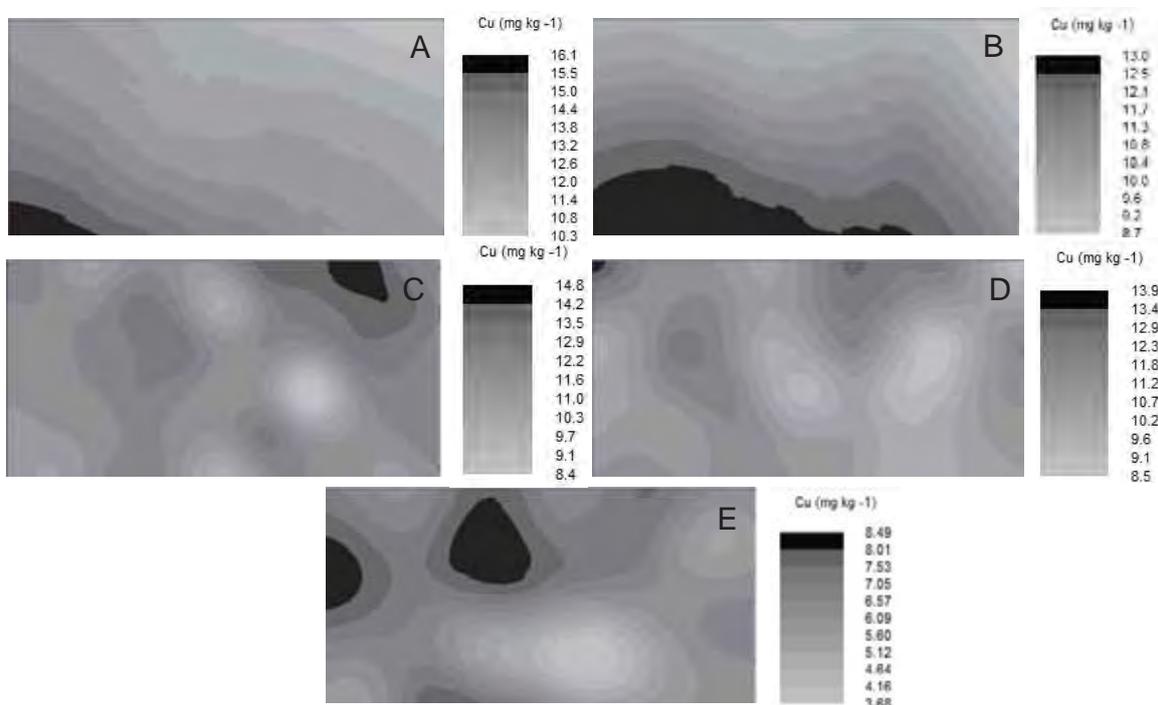
Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

A Figura 2 mostra os semivariogramas do teor de Cu em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E) e com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (F), 20-40 cm (G), 40-60 cm (H), 60-80 cm (I) e 80-100 cm (J). Os semivariogramas não apresentaram tendência para tratamentos com e sem aplicação de lodo de esgoto. Os semivariogramas dos tratamentos sem aplicação de lodo de esgoto se ajustaram melhor ao modelo gaussiano, enquanto os tratamentos com aplicação de lodo de esgoto se ajustaram a modelos esféricos e exponencial. No tratamento com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades 60–80 cm e 80–100 cm ocorreu efeito pepita puro, ou seja, que não possuem dependência espacial e tem distribuição espacial aleatória.



**Figura 2.** Semivariogramas do teor de Cu em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E) e com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (F), 20-40 cm (G), 40-60 cm (H), 60-80 cm (I) e 80-100 cm (J).

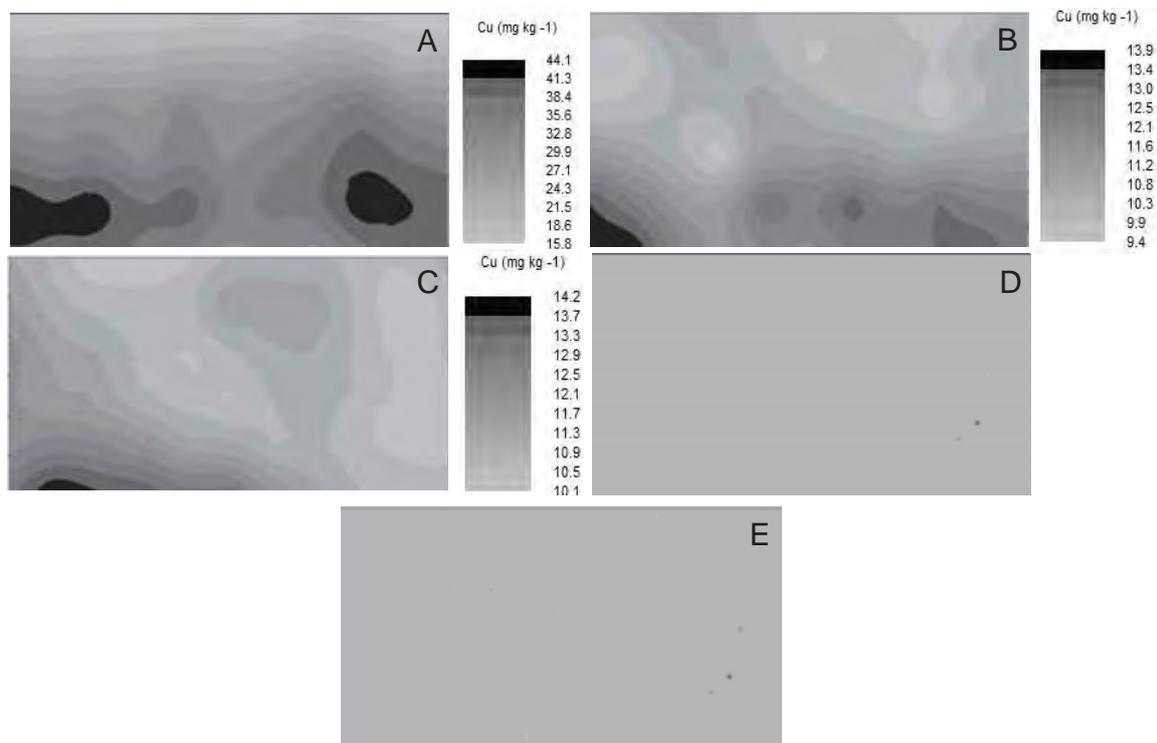
De acordo com os mapas de isolinhas do teor de Cu em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B) os teores aumentam no sentido da declividade da área (6,5%). Isto demonstra que praticas conservacionistas, como plantio em curva de nível e construção de terraços são técnicas que podem evitar a movimentação horizontal deste elemento (Figura 3). Apesar deste tratamento não receber lodo de esgoto, esta movimentação de cobre pode ser decorrente da aplicação de fertilizantes minerais, herbicidas e inseticidas que foram aplicados ao longo destes 13 anos.



**Figura 3.** Mapa de isolinhas do teor de Cu em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E).

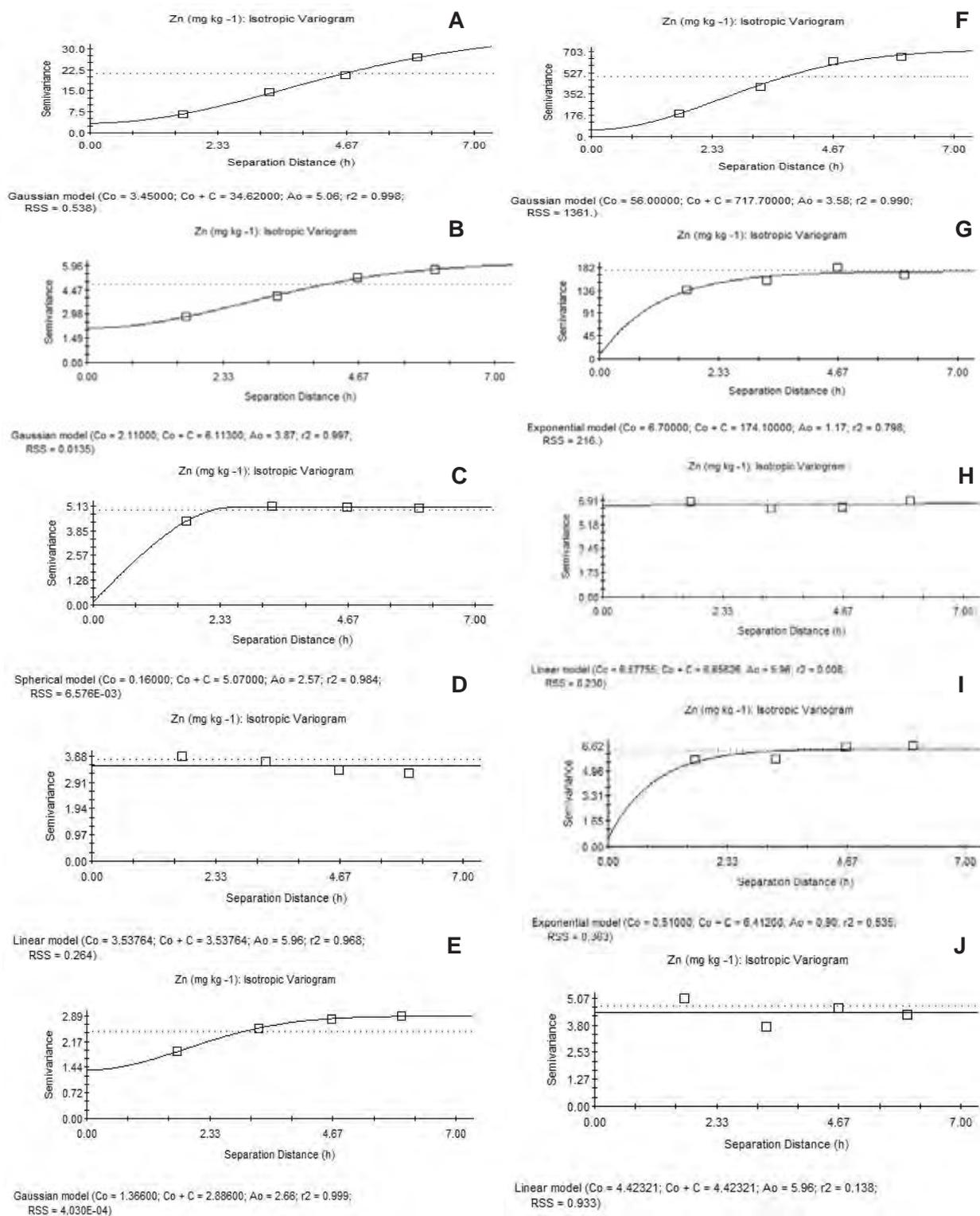
Os mapas de isolinhas do teor de Cu no tratamento com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B) e 40-60 cm (C) os teores aumentam no sentido da declividade da área (6,5%), ocorre movimento horizontal deste elemento (Figura 4). Nas demais profundidades os pontos

amostrados não apresentaram dependência espacial não sendo possível forma mapas de isolinhas.



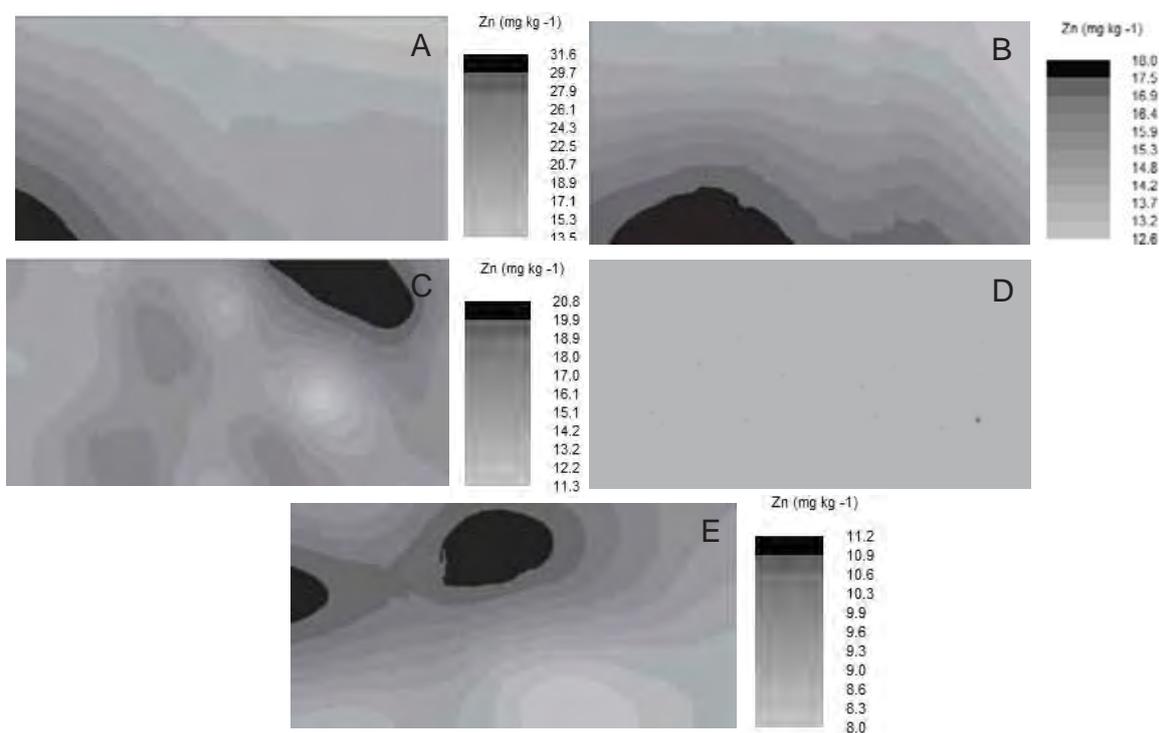
**Figura 4.** Mapa de isolinhas do teor de Cu em tratamento com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E).

Os semivariogramas do teor de Zn em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E) e com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (F), 20-40 cm (G), 40-60 cm (H), 60-80 cm (I) e 80-100 cm (J) (Figura 5) não apresentaram tendência e poderão ser ajustados em modelos: gaussianos Figuras 5 A, B, E e F, exponenciais Figuras 5 G e I e esférico Figura 5 C. No tratamento sem aplicação de lodo de esgoto na profundidade 60–80 cm e com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades 40–60 cm e 80–100 cm ocorreu efeito pepita puro ou seja que não possuem dependência espacial e tem distribuição espacial aleatória.



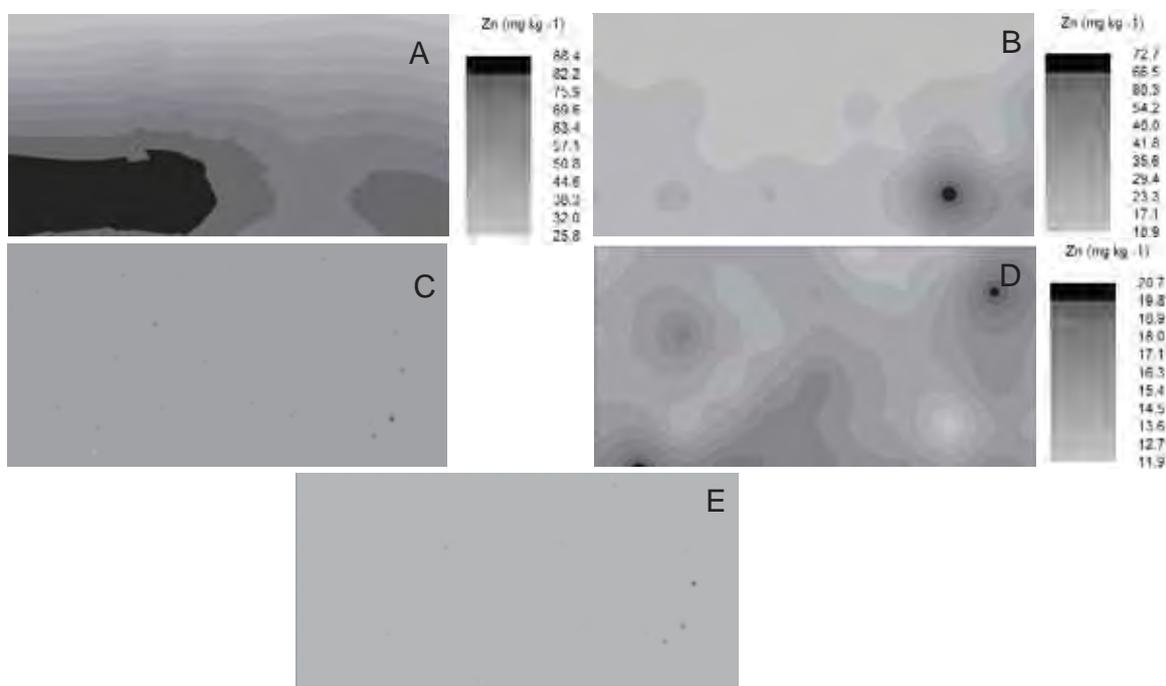
**Figura 5.** Semivariogramas do teor de Zn em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E) e com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (F), 20-40 cm (G), 40-60 cm (H), 60-80 cm (I) e 80-100 cm (J).

Os mapas de isolinhas do teor de Zn no tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A) e 20-40 cm (B) Figura 6 aumentam no sentido da declividade (6,5%) da área. Na Figura 6 C os pontos amostrados não apresentaram dependência espacial não sendo possível forma mapa de isolinhas.



**Figura 6.** Mapa de isolinhas do teor de Zn em tratamento sem aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E).

Os mapas de isolinhas do teor de Zn no tratamento com aplicação de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A) Figura 7 aumentam no sentido da declividade (6,5%) da área. Na Figura 7 C e E os pontos amostrados não apresentaram dependência espacial não sendo possível forma mapa de isolinhas.



**Figura 7.** Mapa de isolinhas do teor de Zn em tratamento com aplicação de 20 t ha<sup>-1</sup> de lodo de esgoto nas profundidades de 0-20 cm (A), 20-40 cm (B), 40-60 cm (C), 60-80 cm (D) e 80-100 cm (E)

O efeito do lodo de esgoto sobre os teores de Cu restringiu-se à camada superficial (0–20 cm). Os teores mais elevados de Cu foram encontrados na área tratada com lodo de esgoto. Um maior teor de Cu na camada superficial do solo com a utilização de dejetos de suínos também foi constatado em outros trabalhos (KONZEN, 2000; MATTIAS, 2006; GIROTTO, 2007).

Não se observou efeito significativo do tempo de uso de lodo de esgoto sobre os teores de Cu no solo, o que corrobora os resultados de Mattias (2006), que constatou baixa relação entre o tempo de aplicação de dejetos de suínos e o aumento nos teores de Cu em dois solos de Santa Catarina.

O Zn revelou comportamento bem definido, aumentando nas camadas superficiais com a utilização de lodo de esgoto diminuindo em profundidade no perfil no solo tratado com lodo de esgoto. Os maiores teores foram observados na

camada superficial do solo (0 – 20 cm), e subsuperficial (20 – 40 cm) na área que recebeu lodo de esgoto. Esses resultados discordam dos divulgados por Girotto (2007), que estudando por sete anos um solo tratado com dejetos suínos verificou pouca mobilidade desses elementos no solo o qual chegou a até 10 cm de profundidade. De modo geral, a adubação mineral pode ter incrementado os teores de Cu e Zn no solo, pois Scherer et al. (2010), observaram que solos sob mata nativa apresentaram teores mais baixos de Cu na camada superficial (0–5 cm) em relação às camadas subjacentes no mesmo perfil. Essa constatação indica provável influência dos resíduos orgânicos, encontrados na superfície do solo em área de mata, na imobilização do elemento. Segundo Gräber et al. (2005), tanto o Cu como o Zn são capazes de formar complexos com substâncias húmicas, que influenciam a mobilidade desses metais no perfil do solo. Todavia, em razão de a constante de estabilidade do complexo formado pelo Cu ser maior em relação à do Zn (SPOSITO, 1989), a mobilidade do Cu é mais influenciada pela presença de substâncias húmicas em suspensão do que o Zn (ASHWORTH & ALLOWAY, 2007) por este motivo foi encontrado teores de Zn na camada subsuperficial do solo.

#### 4.4 CONCLUSÕES

A aplicação de lodo de esgoto proporcionou movimentação de Zn do solo para camada subsuperficial de 20 – 40 cm de profundidade e variabilidade espacial.

#### 4.5 REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J.; JACKSON, A. P. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soils. **Science of the Total Environment**, v. 100, p. 151–176. 1991.

ASHWORTH, D. J. & ALLOWAY, B. J. Complexation of copper by sewage sludge-derived dissolved organic matter: Effects on soil sorption behaviour and plant uptake. **Water Air Soil Pollution**, v. 182, p. 187-196, 2007.

CARLON, C.; CRITTO, A.; MARCOMINI, A.; NATHANAIL, P. Risk based characterisation of contaminated industrial site using multivariate and geostatistical tools. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 417-427. 2001.

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.

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLEEN, L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental Pollution**, 114, 313-324. 2001.

FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; JORDÃO, C. P. Mobilidade de metais no perfil de um latossolo vermelho amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Goiânia, 1993. **Anais...** Goiânia, SBCS, v.3. p.297. 1993.

GAMMA DESIGN SOFTWARE. **GS<sup>+</sup> for Windows**. Versão 7.0, 1992. Não paginado.

GIROTTO, E. **Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos**. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. 121p. (Dissertação de Mestrado).

GRÄBER, I.; HANSE, J. F.; OLESEN, S. E.; PETERSEN, J.; OSTERGAARD, H. S. & KROGH, L. Accumulation of copper and zinc in danish agricultural soils in intensive pig production areas. **Danish J. Geogr**, v. 105, p. 15-22, 2005.

KASHEM, M. A.; SINGH, B. R. Metal availability in contaminated soils: I. Effect of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 61, p. 247–255. 2001.

KONZEN, E. A. **Alternativas de manejo, tratamento e utilização de dejetos animais em sistemas integrados de produção**. Sete Lagoas, Embrapa Milho e Sorgo, 2000. 32p. (Documentos, 5).

MANTOVI, P.; BONAZZI, G.; MAESTRI, E.; MARMIROLI, N. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. **Plant and Soil**, v. 250, p. 249–257. 2003.

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 2006. 165p. (Tese de Doutorado)

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG**. Viçosa, UFV, 110p. Tese de D. S. 1995.

NAN, Z. R.; ZHAO, C. Y.; LI, J. J.; CHEN, F. H.; SUN, W. Relation between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 133, p. 205–213. 2002.

NRIAGU, J. O. Global metal pollution: Poisoning the biosphere? **Environment**, v. 32, p. 28–33. 1990.

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

SCHERER, E. E.; NESI, C. N.; MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1375-1383. 2010.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 277p. 1989.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. **Science of the Total Environment**, v. 337, p. 91–107. 2005.

ZHANG, C. S.; SELINUS, O. Spatial analyses for copper, lead and zinc contents in sediments of the Yangtze River basin. **Science of the Total Environment**, v. 204, p. 251–262. 1997.