

VI-080 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO SOB DIFERENTES TIPOS DE USO E MANEJO EM BACIA HIDROGRÁFICA: USO DA TÉCNICA DE ESPECTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF)

Pedro Daniel da Cunha Kemerich⁽¹⁾

Engenheiro ambiental (UNIFRA 2005), Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento (UFSM 2009), Doutorando em Engenharia Ambiental (UFSC). Professor do Departamento de Ciências Agronômicas e Ambientais.

Sérgio Roberto Martins⁽²⁾

Graduação e Mestrado em Agronomia – UFPEL, Doutorado e Pós-doutorado em Agronomia - Universidade Politécnica de Madrid, Mestrado em Gestão Econômica e Planejamento do Desenvolvimento - Universidad Complutense de Madrid. Atualmente é Professor Visitante da Universidade Federal de Santa Catarina no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA.

Willian Borba⁽³⁾

Técnico em Agropecuária (UFSM 2007), Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental da UFSM.

Sara Walhbrink⁽⁴⁾

Acadêmica do Curso de Engenharia Ambiental da UFSM.

Bruna Rampon Tartas⁽⁵⁾

Acadêmica do Curso de Engenharia Ambiental da UFSM.

Endereço⁽¹⁾: 386. Linha Sete de Setembro-S/N - Bairro Interior – Frederico Westphalen – Rio Grande do Sul - CEP: 98400-000 - Brasil - Tel: +55 (55) 3744-8964 - Fax: +55 (55) 3744-8964 - e-mail: eng.kemerich@yahoo.com.br

RESUMO

O solo possui um papel fundamental para a sociedade humana, ele funciona como um filtro e retém todas as substâncias que nele são depositadas. Sendo assim, com aumento dos níveis de deposição de resíduos de forma inadequada, os níveis de contaminação estão cada vez maiores. Neste contexto o presente trabalho teve como objetivos caracterizar as propriedades físicas sob diferentes usos em uma bacia hidrográfica. Na Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim, as variações das concentrações dos elementos analisados foram as seguintes, para o elemento Bário variaram do L.D. a 7608,27 mg kg⁻¹ com média de 1286,71 ± 2295,18 mg kg⁻¹, para o elemento Fósforo variaram do L.D. a 2327,02 mg kg⁻¹ com média de 676,45 ± 700,05 mg kg⁻¹. Para o elemento Manganês, os valores variaram do L.D. a 5533,51 mg kg⁻¹ com média de 1057,34 ± 1380,81 mg kg⁻¹. Após análise dos dados é possível perceber que a concentração dos elementos é afetada devido ao uso e tipo de solo na Bacia Hidrográfica, sendo que isso é acentuado pela ação antrópica.

PALAVRAS-CHAVE: Concentração, Bário, Fósforo, Manganês, Vacacai-Mirim.

INTRODUÇÃO

Solo refere-se ao material particulado composto em parte por rocha exposta a erosão e outros minerais, e ainda por matéria orgânica parcialmente degradada, que cobre grande parte da superfície terrestre da Terra (Botkin & Keller, 2005).

Os solos também podem ser considerados corpos naturais, que cobrem parte da superfície terrestre. Têm propriedades que se devem ao efeito integrado a ação do clima e dos organismos sobre o material original que vai sendo sujeito a alterações ao longo do tempo (Soil Survey Staff, 1977).

Sabe-se que o solo é um recurso natural lentamente renovável, encontrado em diferentes posições na paisagem. Sua origem resulta da alteração de rochas e sedimentos pela ação das variações climáticas (intensidade das chuvas, variação de temperatura) e dos organismos vivos (fauna e flora), nas mais diversas situações da paisagem ao longo do tempo (Streck et al., 2008).

Os principais metais pesados presentes no solo e nos produtos utilizados na agricultura são Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn. A presença dos metais pesados nos solos pode ter origem natural ou antropogênica, sendo esta a principal razão do aumento crescente dos metais pesados nos solos, provocando distúrbios muitas vezes de difícil recuperação para o ambiente (Abreu et al., 2002).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as alterações nos atributos químicos do solo (Bário, Fósforo, Manganês e Silício) em decorrência dos diferentes tipos de uso e ocupação na Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim.

METODOLOGIA

Caracterização da área em estudo

A bacia hidrográfica do rio Vacacaí-Mirim está localizada na região central do Estado do Rio Grande do Sul, entre as latitudes de 29° 36' 55"S e 29° 39' 50"S e longitudes de 53° 46' 30"W e 53° 49' 29"W, abrangendo área total de 1145,7 Km² (Casagrande, 2004). Esta região está inserida em três grandes compartimentos geomorfológicos, com características morfológicas e geológicas distintas: Planalto, Rebordo do Planalto e Depressão Central ou Periférica. No Planalto localizam-se as nascentes da bacia, é caracterizado pelo relevo ondulado a suavemente ondulado, resultante da dissecação fluvial de sua superfície, a altitude está entre 300 m e 480 m e foi formado pelo vulcanismo da Bacia do Paraná, ocorrido no Mesozóico, com a presença de basaltos e arenitos “intertraps” (Casagrande, 2004).

O Rebordo do Planalto é a transição entre o Planalto e a Depressão Central. Sua topografia caracteriza-se por ser formada por escarpas abruptas, drenagem fluindo no sentido da Depressão Central e padrão dendrítico, com presença marcante de vales em V (Casagrande, 2004). A área da Depressão Central é constituída por rochas sedimentares da bacia hidrográfica do rio Paraná, que datam do Paleozóico e Mesozóico (Triássico), encobertas, localmente, por sedimentos cenozóicos e recentes (planícies aluviais). Na região da Depressão Central a topografia é plana a suavemente ondulada, com as elevações de forma arredondada (Embrapa, 1999). O clima, na área da bacia hidrográfica, segundo classificação de Köppen, é do tipo Cfa, subtropical, com chuvas bem distribuídas ao longo do ano. Os solos predominantes, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo da Embrapa (1999) os ARGISSOLOS VERMELHO-AMARELO Álumínicos e em alguns locais associado aos NEOSSOLOS LITÓLICOS Eutróficos na Região do Planalto; NEOSSOLOS LITÓLICOS e CHERNOSSOLOS ARGILÚVICOS na Região do Rebordo do Planalto e na Depressão Central, os PLANOSOLOS, CHERNOSSOLOS ARGILÚVICOS, ARGISSOLOS VERMELHO-AMARELO (Casagrande, 2004).

A vegetação natural, na área do Planalto e do Rebordo do Planalto, é constituída, predominantemente, por floresta do tipo Floresta Estacional Decidual e na Depressão Central ou Periférica de campos de pastagem natural. Em meio aos campos, é comum a presença de capões isolados de mata de pequeno e grande porte (Bacellar et al, 2003).

Pontos de amostragem horizonte A, 0 – 20 cm

Os pontos de amostragem foram alocados visando uma distribuição espacial uniforme na bacia hidrográfica, com base nos diferentes tipos e usos de solos existentes, na região em estudo. Dessa maneira foram alocados 26 pontos de amostragem, sendo que estes receberam a nomenclatura variando de P1 a P26. A tabela 1 ilustra os diferentes usos e ocupações do solo na bacia hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim.

Para a coleta, amostras de 2 kg da camada superficial, de 0 a 20 cm, foram retiradas do solo com auxílio de uma pá de corte. Posteriormente, o solo coletado foi acondicionado em caixa de isopor com gelo afim de se manter as características do momento da coleta. Foram coletadas três repetições por pontos de amostragem.

Preparo das amostras e determinação dos metais

No laboratório, foram pesadas 20g de solo e posto para secagem à temperatura de 105° C por duas horas. Após o quarteamento e a secagem em estufa as amostras foram moidas manualmente em gral com pistilo, objetivando reduzir ao máximo a granulometria da amostra para reduzir os desvios do feixe de Raios-X, provenientes do aparelho (Shimadzu Energy Dispersion Fluorescence X-ray Spectrometer Ray, Serie EDX-720) e assim melhorar a eficiência das determinações. As amostras de solo foram então comprimidas em prensa manual em matriz apropriada formando uma pastilha sólida e compacta que foi encaminhada para a

análise. A pastilha foi formada usando 10 toneladas de pressão por 10 minutos. Este procedimento aglomera as partículas tornando-as um aglomerado cerâmico cujo resultado analítico reflete-se num padrão ideal para análise pelo Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, do modelo Shimadzu EDX-720 (EDXRF).

As análises foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, do modelo Shimadzu EDX-720. As seguintes condições de operação do equipamento foram selecionadas: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo 184 μ A e 25 μ A respectivamente, colimador de 10 mm, tempo real de integração de 200 segundos tempo morto do detector de 40% e 39%, sob vácuo e detector de Si (Li) refrigerado com nitrogênio líquido.

O método analítico usado é denominado método dos Parâmetros Fundamentais (PF). Este método permite a obtenção da curva de sensibilidade do equipamento para cada elemento de interesse, quando uma amostra de composição química conhecida é submetida a parâmetros instrumentais bem definidos. A curva de sensibilidade do equipamento relaciona a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento (Bona, 2007; Bona e Sarkis, 2007).

Em geral, análise quantitativa por EDXRF é realizada pelo método da curva de calibração, obtida com muitos padrões. No entanto, para algumas aplicações é difícil obter padrões certificados suficientes, com matrizes semelhantes às amostras e, dessa forma, conseguir uma boa distribuição de pontos de dados sobre a escala de cada elemento a ser determinado. Han et al. (2006) a partir dos resultados da análise experimental de várias e diferentes amostras, comprovaram que resultados de alta precisão podem ser obtidos pelo método de PF, mesmo que apenas amostras de elemento puro sejam utilizadas para calibração. Isso também ilustra claramente que o método FP pode corrigir efetivamente o complicado cálculo do efeito da matriz. Portanto, para análise de rotina em massa, se as amostras de calibração estão ausentes, o método FP pode fornecer resultados relativamente precisos e quantitativos.

Espacialização dos resultados

Para a realização dos mapas foi utilizado o software SURFER 9, como método de elaboração matemática foi utilizada a krigagem. Inicialmente foram lançados os valores para ponto de amostragem de solo (com o metal a ser espacializado) com as coordenadas UTM (Universal Transverse Mercator) escolhendo-se a opção Counter Map e gerando-se um cartograma de contorno da superfície da área estudada, logo após foram espacializadas as informações de interesse com o uso da opção Post Map.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Bário

Na Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim, os valores de Bário variaram do L.D. a 7608,27 mg kg⁻¹ com média de 1286,71 \pm 2295,18 mg kg⁻¹. Como pode ser observado na figura 1, os maiores valores estão presentes nas regiões leste e sudeste a uma concentração de 7608,27 mg kg⁻¹, já os menores valores encontram-se na região norte e oeste (Pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 20 e 26) com uma concentração menor que o limite de detecção (L.D.). Já a maior concentração ocorreu no ponto 22 (7608,279 mg kg⁻¹). Conforme a Resolução nº 420 de 2009 do CONAMA, que considera valor o limite de prevenção no solo de 150 mg kg⁻¹, os pontos que não apresentaram alteração química por esse elemento são os pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 20 e 26 onde não houve detecção, os demais pontos apresentam indícios de contaminação superando o VMP da Resolução.

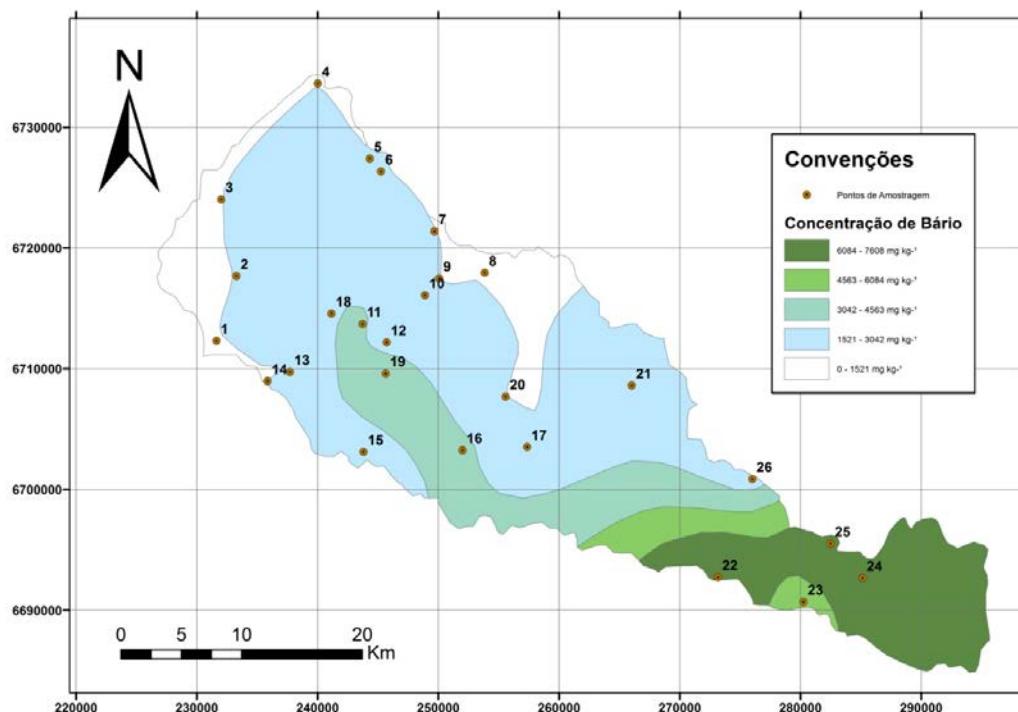


Figura 1: Concentração de Bário na Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim, RS.

Os problemas ambientais gerados pela agricultura, relativos à contaminação de solo por metais pesados, por exemplo, decorrem do uso intensivo de agrotóxicos e fertilizantes, daí a relevância da determinação e do monitoramento destes metais como um indicador de sustentabilidade (Bacellar et al., 2003). A concentração de Ba no solo, em escala mundial, varia de 19 a 2368 mg kg⁻¹, podendo ser mobilizado em diferentes condições (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O Ba, assim como o Chumbo e o Cádmio, não são essenciais aos seres vivos do ponto de vista biológico e são considerados muito tóxicos quando estão presentes no ambiente, mesmo em baixas concentrações, porque são cumulativos nos organismos de homens e dos animais (Merlinho, 2010).

Fósforo

Na Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim, os valores de Fósforo variaram do L.D. a 2327,02 mg kg⁻¹ com média de $676,45 \pm 700,05$ mg kg⁻¹. Como pode ser observado na figura 2, os maiores valores estão presentes na região oeste com uma concentração máxima no P11 (2327,02 mg kg⁻¹), já os menores valores encontram-se nas regiões sudeste e sudoeste, com valores inferiores ao L.D. sendo estes os pontos 1, 13, 15, 17, 19, 22, 23, 24 e 25.

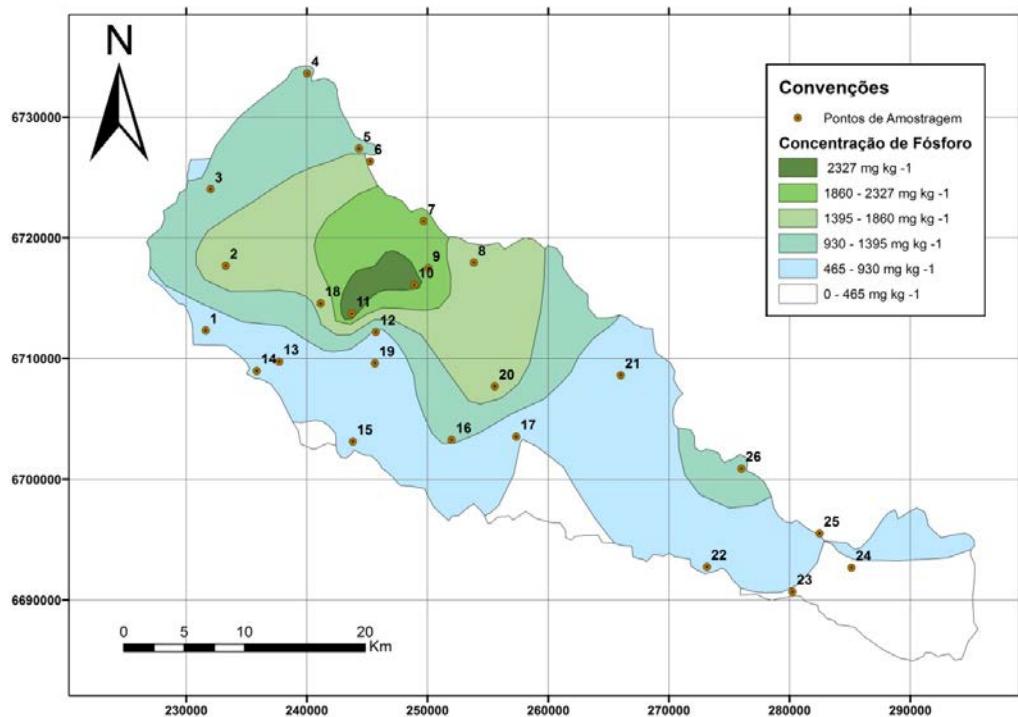


Figura 2: Concentração de Fósforo na Bacia Hidrográfico do Rio Vacacaí-Mirim, RS.

O fósforo é o macro nutriente exigido em menor quantidade pelas plantas, podendo ser encontrado nos solos na forma orgânica e inorgânica, sendo variável a proporção em que elas ocorrem geralmente a quantidade de fósforo orgânico aumenta com o aumento da matéria orgânica e diminuição do pH do solo (Coelho, 1983). O conhecimento da dinâmica do elemento, sua distribuição e seu aproveitamento encerram uma complexidade de fatores inerentes a cada local de amostragem o que leva a dificuldade de sua avaliação.

O fósforo pode ser adicionado ao solo como adubo comercial (químico), esterco de curral ou de galinha, lodo de esgoto, restos de colheita ou outros subprodutos. Essas práticas, porém, não são suficientes, havendo necessidade de usar outras fontes (Mineropar, 2004).

Manganês

Na Bacia Hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim, os valores de Manganês variaram do L.D. a $5533,51 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $1057,34 \pm 1380,81 \text{ mg kg}^{-1}$. Como pode ser observado na figura 3, as maiores valores estão presentes nas regiões oeste e noroeste, onde o valor máximo encontrado no P9 ($5533,51 \text{ mg kg}^{-1}$), já os menores valores encontram-se nas regiões norte e sudeste, valores estes menores que o L.D. (Pontos 22, 24 e 25) onde não foi detectada a presença desse elemento.

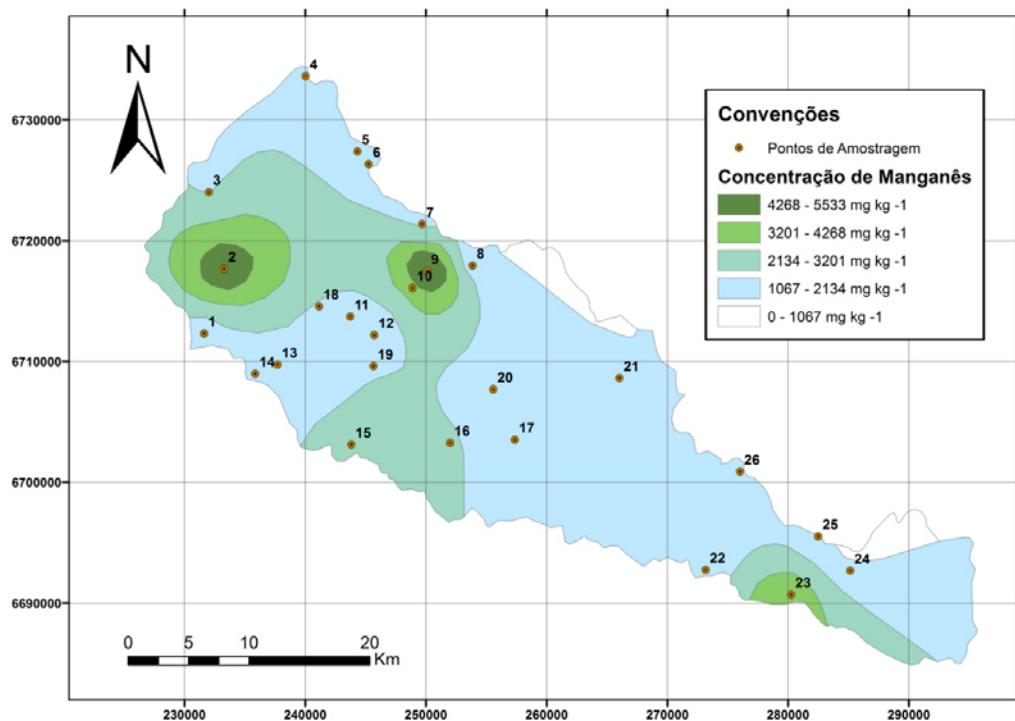


Figura 3: Concentração de Manganês na Bacia Hidrográfico do Rio Vacacaí-Mirim, RS.

O Manganês possui densidade de $7,40 \text{ g cm}^{-3}$ e peso atômico 25 g. As principais fontes são Pirosulita ou Manganês Mole, Psilomelana ou Manganês Duro e Rodocrosita. O Manganês é um micronutriente essencial para todos os organismos e raramente ocorre em concentrações perigosas. É essencial na produção da clorofila, tem papel como ativador enzimático e pode substituir Magnésio (Mineropar, 2005).

Nos solos, as concentrações do metal dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais dos compostos de Manganês naturalmente presentes, da atividade de microorganismos e da incorporação de plantas (Azevedo & Chasin, 2003). O Mn é essencial para todos os organismos, sendo que alguns autores apresentam os valores limites para solo variando de 131 a 138 mg kg^{-1} (Guilherme et al., 2005), sendo assim apenas as concentrações dos pontos 22, 24 e 25 estão abaixo dos valores limites.

CONCLUSÃO

O uso da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) mostrou-se eficiente na caracterização química do solo, sendo que diversos pontos apresentaram valores acima do permitido pela legislação nacional indicando contaminação do solo pelas atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica do Rio Vacacaí-Mirim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, C. A. et al. Tópicos em Ciência do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Viçosa, 2002.
2. AZEVEDO, F. A. DE.: CHASIN, A. A. DA M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. Atheneu: São Paulo, 2003.
3. BACELLAR, A. A. A. et al. Indicadores de Sustentabilidade em Agrossistemas. Embrapa Meio Ambiente: Jaguariúna, 2003.
4. BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V. L. R.; SOARES, A. L. R.; KLAMT, S. L. Análise arqueométrica de cerâmica Tupiguarani da região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por disperção de energia (EDXRF). Revista Química Nova, n. 30, p. 785-790, jan./fev. 2007.

5. BOTKIN, D.; KELLER, E. Environmental Science: Earth as a Living Planet. John Wiley & Sons: New York, 2005.
6. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 420, de 28 de Dezembro de 2009.
7. CASAGRANDE, L. Avaliação do Parâmetro de Propagação de Sedimentos do Modelo de Williams (1975) Na Bacia do Rio Vacacaí-Mirim Com o Auxílio de Técnicas de Geoprocessamento. Santa Maria, 2004. Tese de Mestrado em Engenharia Civil - Universidade Federal de Santa Maria, 2004.
8. COELHO, M.G. Variabilidade espacial de características físicas e químicas em um solo salino-sódico. Ciência Agronômica, v. 14, p.149-156, 1983.
9. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: EMBRAPA, 1999.
10. GUILHERME, L.R.G. et al. Elementos-Traço em Solos e Sistemas Aquáticos. Tópicos Ciência do solo. n. 4, 345 – 390, 2005.
11. HAN X. Y.; ZHUO, S. J.; SHEN, R. X.; WANG, P. L. J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer .v. 97, p. 68, Jan. 2002.
12. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press : Florida, 1992.
13. MERLINO, L. C. S. Bário, Cádmio, Cromo E Chumbo Em Plantas de Milho e Em Latossolo Que Recebeu Lodo De Esgoto Por Onze Anos Consecutivos. Jaboticabal, 2010. Tese de Mestrado em Agronomia - Universidade Estadual Paulista, 2010.
14. Minerais do Estado do Paraná S.A. Geoquímica do solo. Mineropar: Curitiba, 2004.
15. Minerais do Estado do Paraná S.A. Geoquímica de solo – horizonte B: relatório final de projeto. Mineropar: Curitiba, 2005.
16. SOIL SURVEY STAFF.; Keys do Soil Taxonomy USDA – Soil Conservation Service. 7th ed., Washington D.C: Washington, 1977.
17. STRECK, E. V. et al. Solos do Rio Grande do Sul. EMATER/RS-ASCAR: Porto Alegre, 2008.