

CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM RESÍDUOS ORGÂNICOS

Anderson R. Trevizam¹, Cassio H. Abreu Junior¹, Maria José A. Armelin², Takashi Muraoka¹, Felipe C. Alvarez Villanueva¹

¹ Laboratórios de Nutrição Mineral de Plantas e de Fertilidade do Solo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo (CENA / USP)
Av. Centenário, 303
13400-970 Piracicaba, SP
trevizam@cena.usp.br

² Laboratório de Análise por Ativação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05422-970 São Paulo, SP
marmelin@curiango.ipen.br

RESUMO

Adições anormais de metais pesados nos solos onde ocorre agricultura altamente tecnificada são resultados da deposição atmosférica e da aplicação de agrotóxicos, de resíduos orgânicos e inorgânicos, urbanos ou industriais, de fertilizantes e de corretivos. Uma das restrições ao uso de resíduos orgânicos com potencial de contaminação em solos agrícolas são os teores de contaminantes inorgânicos presentes nestes resíduos. O objetivo deste trabalho foi de avaliar a presença de 22 elementos inorgânicos contaminantes, por meio da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental, em dois lodos de esgoto, sendo um proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí e outro da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, um composto de lixo, proveniente da Usina de Compostagem de São Matheus-SP, e um composto orgânico, preparado a partir do lodo de Barueri. Constatou-se a presença dos elementos As, Br, Co, Cr, Cu, Eu, La, Mo, Sb, Sc, Sm, Th, V, W, Fe, Zn, Mn e Ti nos quatro resíduos orgânicos. O Cd apresentou-se abaixo do limite de quantificação de $0,42 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações totais de As e Cr nos resíduos foram abaixo dos teores admissíveis pelo Ministério da Agricultura, para uso destes materiais como fertilizantes orgânicos. Em 15 anos, em aplicações anuais dos resíduos, a concentração de pelo menos um dos contaminantes poderá exceder do valor de alerta de contaminação em solos agrícolas, conforme preconizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, exceto o composto de lixo, que poderá ser aplicado por mais tempo.

1. INTRODUÇÃO

Existem indícios de que o uso agrícola de fertilizantes inorgânicos e orgânicos, com teores elevados de metais, pode levar a contaminação do ambiente, a médio ou a longo prazo, com o comprometimento da qualidade de vida e saúde do homem[1].

Com o desenvolvimento industrial e o crescimento populacional, sem planejamentos adequados, surgiram vários tipos de poluição ambiental, em face aos resíduos gerados. Destaca-se a contaminação dos corpos de água, o “ouro do terceiro milênio”, pelos efluentes domésticos e industriais a eles lançados, principalmente nos grandes centros urbanos¹. O tratamento da água nas estações de tratamento de esgotos dá origem ao lodo de esgoto que,

quando devidamente higienizado, esterilizado e seco, é denominado de biossólido, e poderá ser utilizado de modo benéfico na agricultura[2].

A definição do destino final dos lodos de esgotos tem-se apresentado como um desafio para a sociedade. Uma das alternativas é a utilização agrícola do lodo, como fonte de matéria orgânica para o solo e de nutrientes para as plantas. Entretanto, a presença de elementos inorgânicos contaminantes pode restringir a aplicação do lodo no solo, pois, à medida que ocorre o acúmulo desses elementos no solo, pode ocorrer maior absorção deles pelas raízes das plantas, translocação para a parte aérea, acúmulo nas partes comestíveis, e, conseqüentemente, provocar entrada dos contaminantes na cadeia alimentar.

Os elementos potencialmente contaminantes comumente encontrados nos lodos são Pb, Ni, Cd, Cr, Cu e Zn, que ao longo prazo podem comprometer a sustentabilidade do ambiente. A concentração destes metais depende da natureza e da intensidade da atividade industrial, além do tipo de processo empregado no tratamento do lodo de esgoto[3]. Em geral, os resíduos de origem doméstica apresentam concentrações de contaminantes inorgânicos inferiores às dos resíduos de origem industrial; entretanto, o uso prolongado de lodos contendo contaminantes inorgânicos pode elevar ao acúmulo destes elementos no solo, podendo ainda contaminar a cadeia alimentar e reduzir a produção de culturas agrícolas[2].

O presente trabalho objetivou a determinação de arsênio (As), bromo (Br), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), cério (Ce), európio (Eu), ferro (Fe), lantânio (La), manganês (Mn), molibdênio (Mo), antimônio (Sb), escândio (Sc), samário (Sm), tantálio (Ta), tório (Th), titânio (Ti), vanádio (V), itérbio (Yb), tungstênio (W) e zinco (Zn), com uso da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental (AANI), em resíduos orgânicos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado nos Laboratórios de Nutrição Mineral de Plantas, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba – SP, e de Análise por Ativação, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo – SP.

As amostras de lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí (Classe D), lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri (Classe D), composto de lixo da Usina de Compostagem São Matheus- SP (Classe C) e um composto orgânico preparado a partir do lodo da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri (Classe D) foram moídos manualmente, em gral de ágata, até que passassem por completo em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT nº 20). Alíquotas de 200 mg, dos materiais, pesadas dentro de envelopes de polietileno, foram irradiadas no reator nuclear de pesquisas IEA-R1, do IPEN.

Soluções de referência certificadas de As, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, La, Mn, Mo, Sb, Sc, Sm, Ta, Th, Ti, V, Yb, W e Zn (Spex Certiprep) foram usadas para preparar os padrões desses elementos. Destas soluções pipetaram-se alíquotas (50-100 µL) sobre pequenas tiras de papel de filtro Whatman Nº 41, que foram secas sob lâmpada de raios infravermelhos ou à temperatura ambiente, dependendo da volatilidade do elemento. Depois de seco, esses papéis de filtro foram colocados dentro de envelopes de polietileno, previamente limpos. Os padrões assim preparados continham as seguintes massas: As (25,0 µg), Br (24,5 µg), Cd (24,6 µg), Co (2,49 µg), Cr (2,5 µg), Cs (24,7 µg), Cu (14,9 µg), Eu (2,4 µg), Fe (245,0 µg), La (2,5 µg),

Mn (4,4 µg), Mo (24,5 µg), Sb (2,5 µg), Sc(2,5 µg), Sm (2,5 µg), Ta (24,8 µg), Th (5,0 µg), Ti (245 µg), V (2,5 µg), Yb (2,5 µg), W (2,5 µg) e Zn (24,5 µg). A qualidade dos padrões foi confirmada por meio de determinações desses elementos, usando o método de análise por ativação, em vários materiais de referência.

As amostras dos resíduos orgânicos e padrões foram irradiadas dentro de um recipiente de nylon por períodos de tempo que variaram de 0,5 a 2 minutos, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $2 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Depois de 90 minutos de decaimento, foi medida a radiação, por 3 minutos, para a detecção do radionuclídeo: ^{56}Mn (846 keV), e os elementos ^{51}Ti (320 keV) e ^{52}V (1434 keV) após 2 minutos de decaimento. Em outro caso, as amostras foram irradiadas em recipiente de alumínio por 8 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Depois de 3 dias de decaimento, os seguintes radionuclídeos foram medidos nas amostras: ^{76}As (559 keV), ^{82}Br (776 keV), ^{115}Cd (527 keV), ^{64}Cu (1345 keV), ^{140}La (1596 keV), ^{99}Mo (140 keV), ^{122}Sb (563 keV), ^{153}Sm (103 keV), ^{175}Yb (396 keV) e ^{187}W (686 keV), enquanto que o ^{60}Co (1332 keV), ^{51}Cr (320 keV), ^{134}Cs (604 keV), ^{152}Eu (1408 keV), ^{59}Fe (1039 keV), ^{46}Sc (889 keV), ^{182}Ta (1221 keV), Th (^{233}Pa 312 keV) e ^{65}Zn (1115 keV) foram medidos depois de 10 dias de decaimento.

O equipamento usado para a medida da radiação gama foi um Canberra modelo GX2020, acoplado a um detector de Ge hiperpuro, com um processador de sinal e sistema MCA 100, ambos da Canberra. O detector usado tinha resolução (FWHM) de 0,9 keV para o fotopico de radiação gama de 122 keV do ^{57}Co e, de 1,9 keV para o fotopico de 1332 keV do ^{60}Co . A análise do espectro foi feita usando um microcomputador, através do programa VERSÃO2 em linguagem Turbo Basic.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os teores dos elementos potencialmente contaminantes nos quatro resíduos orgânicos. O elemento Cd apresentou-se abaixo do limite de quantificação da técnica. Os resíduos orgânicos Biossólido JundFertil e Lodo de Barueri apresentaram os teores de Cs e Yb abaixo do limite de quantificação, enquanto o resíduo Composto de Lixo apresentou com os elementos Ta e Yb os teores inferiores ao limite de quantificação. Os elementos As, Br, Co, Cr, Cu, Eu, La, Mo, Sb, Sc, Sm, Th, V, W, Fe, Zn, Mn e Ti foram encontrados nos quatro resíduos orgânicos.

Os teores totais de Cd e Cr analisados por AAN, revelaram que estes teores estão inferiores aos teores de concentração máxima admissível em lodos de esgoto e composto de lixo, estabelecidos pela Portaria nº 15 de 25 de abril de 2005, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento[5].

A tabela 2 apresenta o número de aplicação de cada resíduo orgânico necessário para atingir o limite de alerta estabelecido pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB)[4], para solos do Estado de São Paulo, considerando-se a aplicação anual de 30 Mg ha⁻¹ e densidade do solo 1,0 g dm⁻³. Observa-se que o Lodo de Barueri necessita de um menor número de aplicações para atingir os valores de alerta dos elementos As, Co, Cu, Cr e Zn, este ultimo elemento restrito a apenas 6 aplicações. O Composto de Lodo com apenas 4 aplicações atingiria o valor de alerta para o elemento Sb.

Tabela 1. Elementos contaminantes inorgânicos nos resíduos orgânicos.

Elemento	Unidade	Biossólido JundFertil	Lodo Barueri	Composto de Lixo	Composto de Lodo
As	mg kg ⁻¹	3,10± 0,20	5,40± 0,20	1,84± 0,02	3,20± 0,10
Br	mg kg ⁻¹	35,3± 0,7	16,0± 0,6	8,5± 0,5	18,2± 0,4
Cd	mg kg ⁻¹	-*	-	-	-
Co	mg kg ⁻¹	13,0± 0,2	16,7± 0,2	3,7± 0,1	7,9± 0,1
Cr	mg kg ⁻¹	206± 4	729± 14	77± 2	112± 2
Cu	mg kg ⁻¹	153± 27	592± 60	41± 3	311± 33
Cs	mg kg ⁻¹	-	-	0,85± 0,06	2,68± 0,06
Eu	mg kg ⁻¹	0,69± 0,02	0,54± 0,02	0,23± 0,01	0,70± 0,02
La	mg kg ⁻¹	27,7± 0,6	25,5± 0,6	14,7± 0,3	19,5± 0,4
Mo	mg kg ⁻¹	49± 8	34± 11	12± 4	11± 5
Sb	mg kg ⁻¹	9,5± 0,4	15,1± 0,5	2,8± 0,2	32,0± 1,0
Sc	mg kg ⁻¹	7,62± 0,03	3,62± 0,02	2,12± 0,01	8,11± 0,03
Sm	mg kg ⁻¹	4,70± 0,03	2,54± 0,03	1,84± 0,02	3,00± 0,02
Ta	mg kg ⁻¹	1,79± 0,09	0,98± 0,08	-	1,31± 0,05
Th	mg kg ⁻¹	6,41± 0,06	4,53± 0,05	2,22± 0,03	11,74± 0,07
V	mg kg ⁻¹	82± 8	36± 4	15± 2	92± 12
Yb	mg kg ⁻¹	-	-	-	0,99± 0,29
W	mg kg ⁻¹	5,5± 0,2	7,8± 0,3	3,7± 0,4	2,8± 0,2
Fe	g kg ⁻¹	32,9± 0,8	45,6± 1,1	17,4± 0,4	25,4± 0,6
Zn	g kg ⁻¹	1,5± 0,03	3,1± 0,06	0,4± 0,01	0,7± 0,01
Mn	g kg ⁻¹	0,80± 0,01	0,50± 0,01	0,20± 0,01	0,50± 0,01
Ti	g kg ⁻¹	2,6± 0,3	4,1± 0,4	1,5± 0,2	2,4± 0,3

*Abaixo do limite de quantificação: Cd 0,42 mg kg⁻¹; Cs 0,66 mg kg⁻¹; Ta 0,023 mg kg⁻¹; Yb 0,13 mg kg⁻¹

Tabela 2. Número de aplicações dos resíduos para atingir os valores de alerta no solo, considerando aplicação de 30 Mg ha⁻¹ do resíduo.

Elemento	Valores de Alerta*	Biossólido JundFertil	Lodo Barueri	Composto de Lixo	Composto de lodo
	mg kg ⁻¹	Número de aplicações			
As	15	323	185	543	313
Cd	3	-	-	-	-
Co	25	128	100	450	211
Cu	60	26	7	98	13
Cr	75	24	7	65	45
Mo	30	41	59	167	182
Sb	2	14	9	48	4
Zn	300	14	6	45	30

* Valores estabelecidos segundo a CETESB, no estado de São Paulo[4]

Na tabela 3 encontram-se os números de aplicações dos resíduos orgânicos para atingirem 100 mg kg⁻¹ de cada um dos elementos não estabelecidos pela CETESB. Com exceção do Mn, Ti e Fe os demais elementos analisados nos quatro resíduos orgânicos, são necessárias acima de 50 aplicações anuais destes resíduos orgânicos para atingirem a concentração de 100 mg kg⁻¹ destes elementos no solo. Os elementos Mn, Ti e Fe dependendo do resíduo em poucas aplicações podem atingir a concentração de 100 mg kg⁻¹ destes elementos no solo.

Tabela 3. Número de aplicações dos resíduos para atingir 100 mg kg⁻¹ dos contaminantes no solo, considerando aplicação de 30 Mg ha⁻¹ do resíduo.

Elemento	Biossólido JundFertil	Lodo Barueri	Composto de Lixo	Composto de lodo
Número de aplicações				
Br	189	63	118	55
Cs	-	-	7843	2488
Eu	9662	12346	28986	9524
La	241	261	454	342
Mn	9	14	33	14
Ti	3	2	5	3
Sc	875	1842	3145	822
Sm	1418	2625	3623	2222
Ta	3724	6803	-	5089
Th	1040	1472	3003	568
V	81	185	444	72
Yb	-	-	-	6734
W	1212	855	1802	2381
Fe	0,2	0,1	0,4	0,3

4. CONCLUSÃO

Constatou-se a presença dos elementos As, Br, Co, Cr, Cu, Eu, La, Mo, Sb, Sc, Sm, Th, V, W, Fe, Zn, Mn e Ti nos quatro resíduos orgânicos.

Os teores totais de Cd e Cr nos resíduos orgânicos estão abaixo dos limites permissíveis destes elementos para lodo de esgoto e composto de lixo. Em 15 anos, em aplicações anuais de 30 Mg ha⁻¹ dos resíduos, a concentração de pelo menos um dos contaminantes poderá exceder do valor de alerta de contaminação em solos agrícolas, conforme preconizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, exceto o composto de lixo, que poderá ser aplicado por mais tempo.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio à pesquisa e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

REFERENCIAS

1. C.H. ABREU JUNIOR, A.E. BOARETTO, T. MURAOKA, J.C. KIEHL “Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal” *Tópicos em Ciência do Solo*, v.4, (2005). (no prelo)
2. T. TSUYITA, J. B. COMPARINI, P. A. SOBRINHO, I. HESPANHOL, P. C. TORRE DE CARVALHO, A. J. MELFI, W. J. MELO, M. O. MARQUES *Biossólidos na agricultura*, São Paulo, Brasil (2001).
3. I. THORTON *Assessment of metal pollution in soil*, Academic press, New York, United States of the America (1983).
4. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo, Brasil (2001).
5. Portaria Nº 49, de 25 de Abril de 2005. Projeto de Instrução Normativa que aprova os limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, Brasília, DF