

ESPECIAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SOLO TRATADO COM COMPOSTO DE LIXO URBANO

SPECIATION OF TRACE METALS IN SOIL TREATED WITH WASTE COMPOST URBAN

Fabio Cesar Silva¹; Jose Carlos Chitolina²; Valter Barbieri³

¹EMBRAPA - CNPTIA e Fatec Piracicaba, C.P. 6041, Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13.083-970, Campinas, SP. E-mail fabio.silva@embrapa.br.

²EOP-FUMEP - Escola de Engenharia de Piracicaba, Fundação Municipal de Ensino, Av. Monsenhor Martinho Salgot, 560 - Vila Areião, 13414-040 - Piracicaba, SP.

³ESALQ-USP - Departamento de Engenharia de Biosistemas, Avenida Pádua Dias, 11 - 13418-900 - Piracicaba, SP.

RESUMO

Para conhecer o destino mais adequado do composto de lixo urbano (CLU) em solo Argissolo Vermelho Escuro (AVE), promoveu-se a extração sequencial dos metais traço, aos 4 e 24 dias após a sua mistura com o mesmo, visando conhecer suas interações ambientais pelas transformações químicas de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e seus riscos. Para tanto, foi instalado ensaios em vasos misturando doses de CLU ao solo. Os extratores utilizados para aplicação do método TESSIER, foram: MgCl₂ (fração solúvel); CH₃COONa; Hidroxilamina + HOA; H₂O₂ + NH₄OAc e HNO₃ + HClO₄ (residual). Os valores totais foram analisados pela ação do ácido fluorídrico (HF). Os resultados mostraram que: 1) CLU não alterou o pH do solo, 2) os valores encontrados para os teores de metais traço no solo permaneceram em níveis normais, exceto o cádmio (Cd); 3) no solo houve atenuação da disponibilidade de metais, sendo predominantemente na fração residual, não disponível para as plantas.

Palavras-chave: Resíduos orgânicos. Compostagem. Riscos Ambientais. Argissolo Vermelho Escuro

ABSTRACT

To know the adequate destination of compost of urban garbage (CUG) in soil Rhodic Paleudul (RP), proceeded to the sequential fraction from heavy metal, 4 and 24 days after the mixture, aiming at the ambient agreement of the chemical transformations Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn and risks. It was installed in vases, mixing the CUG to the amounts of soil. The extractors used in the sequence, for method TESSIER, had been: MgCl₂ (soluble fraction); CH₃COONa; Hidroxilamina + HOA; H₂O₂ + NH₄OAc and HNO₃ + HClO₄ (residual). The total values had been analyzed by the attack of HF. The results had shown that: 1) CUG did not modify pH of the ground; the 2) metal values heavy had been remained in normal levels, except Cd; 3) the soil attenuated the metal availability being predominantly in the residual fraction, not absorbable for the plants.

Keywords: Organic residues. Composting. Environmental risks. Rhodic Paleudul.

1. INTRODUÇÃO

A compostagem, uma maneira de reciclagem do lixo urbano orgânico, é também uma das melhores formas para minimizar o acúmulo desse material em lixões ou aterros, que, além de ocupar uma área que poderia ser utilizada para fins mais nobres, não oferece riscos à saúde humana. Na Europa, o uso de composto de resíduos orgânicos para melhorar a fertilidade do solo já ocorria no Império Romano e era muito popular entre agricultores da Idade Média (PARR e HORNICK, 1992; BLUM, 1992). A concentração da população nos centros urbanos, como resultado da Revolução Industrial, no século XVII, representou uma ruptura no processo natural de retorno de nutrientes ao solo, na forma de restos alimentares, fezes e vestuário (SILVA et al., 2009).

Nas cidades modernas já não há mais lugar para dispor os resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados, que obriga os gestores públicos a reciclá-los. A compostagem é o conjunto de técnicas aplicadas para controlar a decomposição de materiais orgânicos e uma alternativa viável para reciclagem dessa fração orgânica em RSU. Isto porque transforma no menor tempo possível um material estável, rico em húmus e nutriente mineral; com atributos físicos, químicos e biológicos superiores (sob o aspecto agrônômico) àqueles encontrados em resíduos sólidos (DEELSTRA, 1989). Pois de um lado melhora alguns atributos químicos, físicos e biológicos do solo, e de outro, contribui para aliviar a carga poluidora e aumentar a vida útil dos aterros sanitários, isto é, o resíduo se transforma em fertilizante para agricultura e condicionador de solo.

O produto derivado do processo de compostagem é chamado Composto de Lixo Urbano – CLU (SILVA et al., 2005; 2009), como descrito no Decreto 86.955 de 18 de fevereiro de 1982 que dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. Destaca-se, em seu conteúdo, um comentário sobre os fertilizantes orgânicos: a partir de 8 de setembro de 2005, ou seja, as especificações da produção de fertilizantes orgânicos submetem-se aos instrumentos dos dispositivos da Instrução Normativa 23 (SILVA et al., 2009).

Para que um programa de compostagem tenha sucesso, todavia, é necessário que seja precedido pela coleta seletiva, com o objetivo de evitar-se ao máximo a presença de poluentes (material não orgânico) no composto (EMERSON, 2004; SILVA et al., 2009). Dentre os poluentes, destaca-se a presença de metais traço. Os compostos de lixo e outros materiais orgânicos podem aumentar a concentração de Pb, Cd, Ni, Hg, As e outros metais traço em solos, o que tem sido atribuído aos efeitos da poluição (ALLOWAY, 1995). A elevação anormal das concentrações desses elementos nos solos de tais áreas é resultante da deposição atmosférica e da aplicação de fertilizantes, corretivos, agrotóxicos (NÚÑEZ et al., 1999), água de irrigação (RAMALHO et al., 1999) e resíduos orgânicos (MAZUR, 1997; SILVEIRA, 1998) e inorgânicos (AMARAL SOBRINHO et al., 1999).

Conhecer a interação entre o processo de compostagem e suas reações no solo com os metais traço, portanto, é fundamental. Não basta conhecer, porém, as quantidades totais, é necessário saber suas formas no decorrer do processo. A especiação de metais traço tem sido estudada na literatura para compreender a dinâmica destes metais nas transformações biológicas (TESSIER et al., 1979; SILVA, 2009), sendo a técnica de extração sequencial bastante utilizada (CHANG et al., 1992).

No intuito de se conhecer o destino mais adequado do composto de lixo urbano (CLU) em solo Argissolo Vermelho Escuro (AVE), procurou-se verificar as possíveis alterações de metais traço, visando conhecer suas interações ambientais pelas transformações químicas e seus riscos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Durante a compostagem foi realizado o fracionamento sequencial dos metais do composto orgânico, proveniente de URC da cidade de São Paulo (SILVA et al., 2005 e 2009) pelo método Tessier et al. (1979) modificado por Chitolina (SILVA et al., 2012), visando o entendimento das transformações químicas do Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. A identificação das diferentes formas e fases nas quais um elemento ocorre, define-se como especiação do metal, fazendo relação com a sua biodisponibilidade quando adicionado aos solos (SILVA et al., 2003). Os extratores utilizados na extração sequencial e as respectivas frações no início e final da compostagem foram: $MgCl_2$ (fração solúvel/trocável); CH_3COONa (carbonatos); Hidroxilamina + HOA (redutível/oxidável); H_2O_2 + NH_4OAc (orgânico) e HNO_3 + $HClO_4$ (residual). Os teores totais foram analisados pela ação de ácido fluorídrico concentrado.

A incubação do CLU foi realizada em Argissolo Vermelho Escuro (AVE). Com base no valor da densidade aparente do solo, considerando-se a profundidade de incorporação do composto no solo de 0,20 m e a quantidade de solo em cada vaso de 3,0 kg, calcularam-se as quantidades do composto, de acordo com as doses a serem aplicadas em peso de solo (dose 01: 923 g de CLU em 3 kg de solo e dose 02: dose 2 – 1846 g de CLU em 3 kg de solo). Nos tratamentos de incubação de solo com composto, portanto, obtiveram-se os valores de adição de 30% e 60%, em relação ao peso de solo inicial colocados nos vasos. Além da incubação do próprio solo (sem adição) para, respectivamente, as doses 1, 2 e testemunha.

Após 4, 12 e 24 semanas de incubação, retirou-se uma amostra de cada vaso, para proceder-se a extração sequencial. Foram realizados testes preliminares visando verificar possíveis problemas de utilização do método de Tessier para a extração sequencial de metais traço na matriz solo+composto, uma vez que o referido método foi desenvolvido para a extração sequencial de metais traço na matriz sedimento fluvial. No método de análise química dos teores totais de metais traço do composto e do solo, optou-se por realizar a digestão nítrico-perclórica, conforme utilizada por HE et al. (1995).

A percentagem de recuperação dos metais traço pela somatória de todas as frações obtidas no fracionamento sequencial dos compostos, em relação ao teor total obtida pela digestão nítrico-perclórica (SILVA, 2009). Em todos os extratos foram feitas as determinações por espectrometria de emissão atômica por plasma – ICP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando a Tabela 1, os resultados mostram aumento no teor de Cd no solo adubado com CLU (Tabela 1), em relação ao valor de alerta. Este elemento apresentou o valor acima do máximo estabelecido (CETESB, 2001). De forma geral, o Cd encontra-se principalmente nas frações trocáveis, carbonato e também residual (Figura 1). O Cr no solo foi encontrado bem distribuído entre as frações, mas em sua maior parte na fração residual, seu teor mantendo-se constante e acima do valor de alerta (CETESB, 2001), porém, abaixo do valor limite exigido pelo MAPA (SILVA et al., 2009). O Cu esteve ligado à carbonatos, matéria orgânica, e em sua maior parte na fração residual, ocorrendo aumento de seu teor no solo adubado com CLU e o valor acima do permitido pela legislação vigente (CETESB, 2001).

Tabela 1 - Valores dos Teores Totais no CLU e no Solo Comparado aos Valores Recomendados - MAPA E CETESB

Elemento	Teor Total no CLU (mg.kg ⁻¹)		Valores Limites (mg.kg ⁻¹) (1)	Valor de Alerta (2)	Teor no Solo		
	Total	DTPA			Sem CLU (3)	Com CLU (4)	Com CLU (5)
Cd	6,5	7,8	3	3	3,2	4,3	5,3
Cr	175	521,3	200	75	53,2	53,2	53,2
Cu	370	309	-	60	25,3	77,4	95,2
Mn	315	-	-	-	174	172	170
Ni	55	143,6	70	30	14	14,8	15,5
Pb	233	19,6	150	100	21,3	54,4	67,2
Zn	740	18,5	-	300	36,3	154	190

(1) Instrução Normativa nº27 de 05/06/2006 - MAPA; (2) CETESB – Valores de Alerta (2001); (3) solo natural incubado; (4) mistura solo/CLU (dose 1 – 923 g/vaso); (5) mistura solo/CLU (dose 2 – 1846 g/vaso).

O Mn na fração trocável esteve ligado à carbonatos e a óxidos de Fe-Mn, principalmente, e na fração residual, seu valor ficou praticamente inalterado. O Fe esteve ligado a óxidos de Fe-Mn e na fração residual. O Ni foi verificado na fração residual em sua maior parte, havendo outros casos em que esteve distribuído também nas frações trocáveis ligado a carbonatos, óxidos de Fe-Mn e à matéria orgânica. Apresentou valor abaixo do exigido pelo MAPA (SILVA et al., 2009). O Zn encontrou-se presente, principalmente, nas frações carbonato e óxidos de Fe-Mn, apresentando também teores altos na fração residual, sendo superiores àquele permitido pela CETESB (2001).

Os teores fornecidos pela análise total ou pela somatória das várias extrações não foram constantes nas três épocas de incubação, ou seja, 4, 12 e 24 semanas. Pode-se dizer que os teores totais assim obtidos nas extrações sequenciais estiveram dentro de valores comuns encontrados em solos de acordo com Lindsay (1979), exceto para o Cd que no caso do solo aqui estudado esteve com maior teor.

As concentrações (mg.kg⁻¹) das frações observadas após o sequenciamento para cada metal encontram-se nas Figuras 1, 2 e 3.

Concentrações das Frações

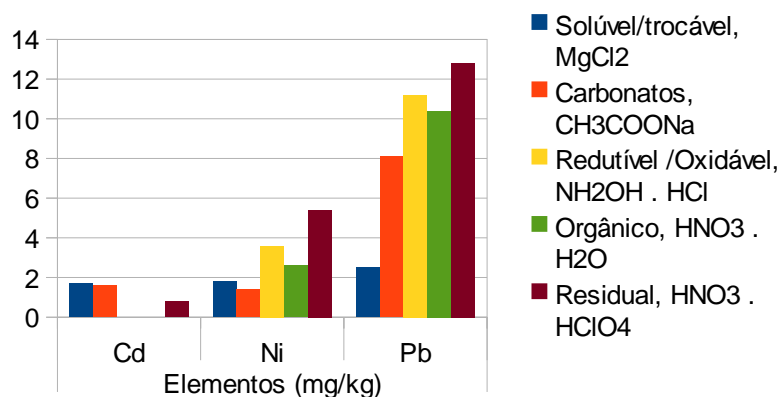


Figura 1. Média das Frações dos Metais Traço Cd, Ni e Pb para Solo Natural Incubado (T1) e Mistura Solo+CLU (T2) (dose 2 – 1846 g/vaso, 24 semanas de incubação)

Concentrações das Frações

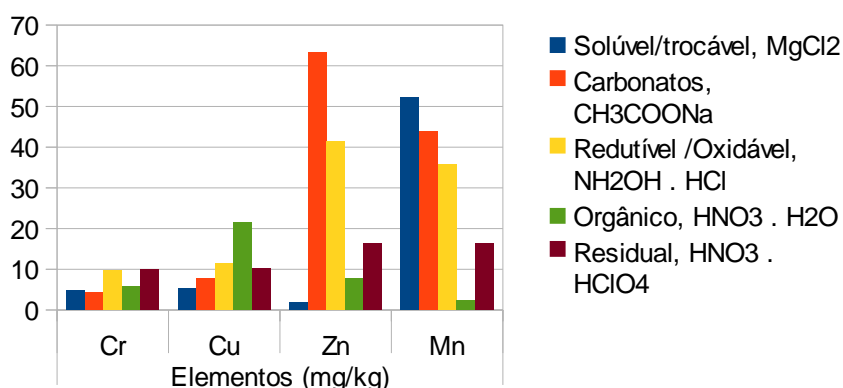


Figura 2. Média das Frações dos Metais Traço Cr, Cu, Zn e Mn para Solo Natural Incubado (T1) e Mistura Solo + CLU (T2) (dose 2 – 1846 g/vaso, 24 semanas de incubação)

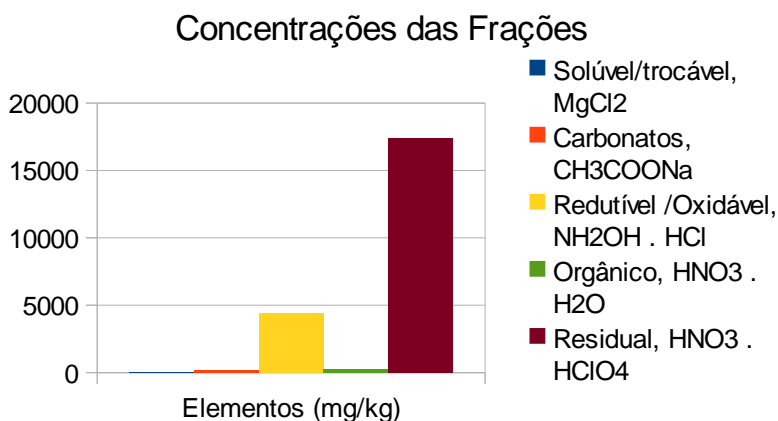


Figura 3. Média das Frações do Metal Traço Fe para Solo Natural Incubado (T1) e Mistura Solo + CLU (T2) (dose 2 – 1846 g/vaso, 24 semanas de incubação)

Comparando-se os resultados aqui obtidos com aqueles citados por Mazur (1997), esse autor encontrou maior porcentagem na fração residual, enquanto que neste trabalho observou-se maior parte ligado a matéria orgânica, com a qual realmente tem muita afinidade (HE et al., 1995).

A adição de metais traço associados aos resíduos orgânicos, como é o caso do composto de lixo e também da torta de filtro (MAZUR, 1997), pode contribuir para a diminuição da atividade desses elementos na solução do solo, pela tendência desses cátions metálicos de transição formarem complexos muito estáveis (complexos de esfera interna) com ligantes solúveis e/ou grupos funcionais de colóides orgânicos, reduzindo suas disponibilidades para as plantas (ALLOWAY, 1995; OLIVEIRA, 1998; SILVA et al., 2009).

No que diz respeito ao pH, não foi verificada variação em seu valor decorrente do tratamento de CLU ao solo, tanto para a dosagem de 923 g/vaso como para aquela de 1846 g/vaso.

Com relação à mobilidade dos metais traço considerados no presente trabalho torna-se difícil, a princípio, tecer considerações visto que para os 3 períodos de incubação, ou seja, 4, 12 e

24 semanas, houve variações na somatória dos teores das várias frações da extração sequencial e também dos teores totais. Comparando-se as frações dos metais traço na testemunha, em relação ao tratamento de maior dose de CLU, verifica-se a tendência para os metais se transformarem em formas menos reativas no solo e menos fitodisponíveis (SILVA et al., 2003), o que pode ser atribuída às reações de adsorção com os óxidos de ferro e a complexação com a matéria orgânica (MAZUR, 1997).

Na tabela 2, observa-se que as recuperações dos metais traços variaram de 35 a 99%, com maiores erros nos solos incubados com compostos orgânicos para Cd, Cu, Pb e Zn. Tais variações provavelmente são erros inerentes à técnica de fracionamento de metais citados na literatura (JORDÃO e NICKLESS, 1989; SHANNO e WHITE, 1991; MAZUR, 1997), como: a) temperatura e tempo de secagem da amostra; b) tempo de contato de cada extrator com a amostra; c) volume do frasco extrator; d) tempo e método de agitação; (e) temperatura ambiente; f) falta de seletividade de alguns extratores para determinado metal e g) redistribuição (readsorção) dos metais entre as fases na extração.

Tabela 2 - Percentagem de Recuperação e do Total dos Metais Traço nas Frações pelo Método de Fração Sequencial das Doses Produzidas

Metal	Teor Total, mg/kg	Recuperação, %	
		(1)	(2)
Cd	5,5 – 11	99	77
Cr	15,5 – 91,5	35	65
Cu	18 – 149	75	62
Fe	32000 – 70500	57	62
Mn	65 – 232	73	88
Ni	8 – 36	38	74
Pb	5,5 – 113,5	72	67
Zn	18,5 – 281,5	81	69

(1) Solo Natural Incubado; (2) Mistura Solo + CLU (dose 2 - 1846g/vaso)

Verificou-se então em relação a distribuição de metais traço nas várias frações da extração sequencial que, de forma geral, nos tratamentos solo natural e solo/CLU o Cd encontra-se, principalmente, nas frações trocável e carbonato e também na residual. Quanto ao Cr esteve bem distribuído entre as frações e em sua maior parte na fração residual. O Cu esteve ligado a carbonatos, a matéria orgânica em sua maior parte e na fração residual. Quanto ao Mn foi encontrado na fração trocável, preferencialmente ligado a carbonatos e a óxidos de Fe-Mn e na fração residual.

O Fe esteve ligado a óxidos de Fe-Mn e na fração residual e o Ni foi observado na fração residual, em sua maior parte, aparecendo distribuído também nas frações trocável, ligado a carbonatos, óxidos de Fe-Mn e a matéria orgânica. O Pb encontrou-se distribuído nas frações relativas a carbonatos, matéria orgânica e residual; o Zn, principalmente, nas frações carbonato e óxidos de Fe-Mn, apresentando também teores consideráveis na fração residual.

Os teores de metais pesados que aparecem em quantidades significativas na fração residual não são considerados absorvíveis pelos vegetais, em face de forte ligação que os mesmos apresentam nesta fração, sendo solubilizados apenas por intenso ataque usando ácidos nítrico e perclórico, a quente; assim, não estando prontamente disponíveis às plantas, diminuem o risco de contaminação.

4. CONCLUSÕES

Não houve efeito de diferentes doses do composto incubado quanto ao pH do solo. Os teores totais de metais traço obtidos pela análise total ou pela somatória das frações nas extrações sequenciais para o solo ou para adição de composto incubado ao mesmo estão abaixo dos valores máximos admitidos encontrados na Instrução Normativa Brasileira nº 27 para solos do Ministério da Agricultura, exceto para Cd.

A técnica de extração sequencial permitiu conhecer a interação entre o composto de lixo urbano, a sua distribuição nas diferentes frações em função de suas reações no solo nos metais traço.

As quantidades totais dos metais não permitiram avaliar o risco ambiental nos tratamentos solo natural e solo/CLU. Houve uma provável maior reatividade específica do Cd no ambiente .

5. REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. Cadmium. In: ed. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie and Son, 1995. p.107-108.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X; COSTA, L.M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd, e Ni em solo Podzólico Vermelho Amarelo Tratado com Resíduos Siderúrgicos. **Revista Floresta e Ambiente**, Seropédica,v.3, n.1, p.65-75, 1999.

BLUM, B. Composting and the Roots of the Sustainable Agriculture. **Agricultural History**, v. 66, n. 2, 171-188, 1992.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.van; ABREU, C.A. **Micronutrientes el elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; Fatesp; Potafos, 2001. Cap.5, p.89-117.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTEL - CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2001. 247p. (Relatório Técnico CETESB).

DEELSTRA, T. Can cities survive: solid waste management in urban environments. **AT Source**, v. 8, n. 2, p. 21-27, 1989.

EMERSON, D. Single Stream Vs. Source Separated Recycling. **BioCycle**, v. 45, n. 3, p. 22, 2004.

HE, X.T.; LOGAN, T.J; TRAINA, S.J. Physical and chemical characteristics of selected U.S. municipal solid waste composts. **Journal Environmental Quality**, v. 24, n. 24, p.543-552, 1995.

JORDÃO, C.P.; NICKLESS, G. Chemical associations of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by sequential extraction technique. **Environmental Technology Letters**, Bristol, v.10, p.743-752, 1989.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibrium in soils**. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.

MAZUR, N. **Biossignificância de níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduo sólido urbano**. 1997. 135f. Tese (Doutorado em....., Área de Concentração em Ciência do Solo), Instituto ou Departamento, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1997.

NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; PALMIERI, F.& MESQUITA, A.A. Consequências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, v.23, p.981-990, 1999.

PARR, J.F., HORNICK, S.B. Agricultural Use of Organic Amendments: A Historical Perspective. **American Journal of Alternative Agriculture**, v. 7, n.4, p.181-189, 1992.

RAMALHO, J.F.G.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.& VELLOSO, A.C.X.. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, v. 23, p. 971-979, 1999.

SHANNO, R. D.; WHITE, J. R. The selectivity sequential extraction procedure for the determination of iron hydroxides and iron sulfites in lake sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 14, p. 193-208, 1991.

SILVA, F.C. da; SILVA, C.A.; BERGAMASCO, A.F.; RAMALHO, A. L. Efeito do período de incubação e de doses de composto de lixo urbano na disponibilidade de metais Pesados em diferentes solos. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v. 38, n. 3, p. 403-412, mar. 2003.

SILVA, F.C. da; CHITOLINA, J.C.; BALLESTERO, S.D.; VOIGTEL, S.D.S.; MELO, J.R.B. de. Processos de produção de composto de lixo e a sua qualidade como fertilizante orgânico. **Holos Environmental**, Rio Claro, v. 5, n. 2, p. 121-136, 2005.

SILVA, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília. Embrapa, 2009. 627 p.

SILVA, F.C.; RODRIGUES, M.S.; BARREIRA, L.P. **Gestão Pública de Resíduo Sólido Urbano: Compostagem e Interface Agro-Florestal**. 1. ed. Botucatu. Fepaf, 2009. 204 p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.G.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals**. *Analytical Chemistry*, v.51, n. 7, p.844-851, 1979.

Manuscrito recebido em: 28/01/2009
Revisado e Aceito em: 29/04/2013