DETERMINAÇÃO DE MACRO E MICRO CONSTITUINTES NO LODO GERADO NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS URBANOS (BIOSSÓLIDOS) DO ESTADO DE SÃO PAULO.

José Eduardo Bevilacqua[(1)]
Mestre e Doutor em Química Ambiental pelo IQ-USP. Bolsista RHAE/CNPQ em projeto de pesquisa da Biogeoquímica de Reservatórios da RMSP. Especialista em qualidade ambiental. Pesquisador e docente do Centro Universitário FIEO – UNIFIEO, coordenando o projeto de viabilidade do uso de biossólidos para fins agrícolas. Funcionário da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.
Adriana Barolli
Mestre e Doutora em Fisiologia Vegetal pelo IB-USP. Pesquisadora e Docente do Centro Universitário FIEO – UNIFIEO.
Victor Hugo dos Santos Vitorio
Estudante de graduação em química do UNIFIEO. Bolsista do PIBIC/UNIFIEO desde 2010, desenvolvendo os estudos de caracterização preliminar e extração seqüencial dos metais tóxicos no material de estações de tratamento de efluentes.
Nathália Rocha Silva
Estudante de graduação em química do UNIFIEO. Bolsista do PIBIC/UNIFIEO desde 2010, desenvolvendo os estudos de caracterização preliminar do lodo de estações de tratamento e desenvolvimento de espécies vegetais na presença do lodo de esgotos.

Endereço[(1)]: Av Franz Voegeli, 300. Vila Yara, Osasco, SP.

RESUMO

A disposição dos biossólidos provenientes das estações de tratamento de esgoto sanitário deve se dar de forma adequada à proteção do meio ambiente e à saúde da população, segundo a Resolução CONAMA 375/06. Sua aplicação adequada no solo agrícola pode apresentar muitas vantagens ambientais quando comparada a outras práticas de destinação final. Este estudo objetivou promover ensaios que subsidiem a viabilidade da aplicação dos biossólidos nas culturas agrícolas, notadamente quanto à mobilidade dos metais tóxicos no solo. A proposta teve também como premissa estabelecer a avaliação da influência dos biossólidos no crescimento e na eventual contaminação de espécies vegetais, como o alface. Para tanto, foram estudados os lodos provenientes das ETEs ABC, Parque Novo Mundo, Barueri as concentrações de COT e as concentrações totais dos elementos As, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni e Zn, que constituem aqueles mais problemáticos quanto à aplicação de lodos oriundos de áreas urbanas. Os resultados preliminares de COT foram: ABC (12,94±0,52%); PNM (9,99±2,52) e Barueri (10,62±4,20), denotando elevados teores de matéria orgânica para aplicação. Os valores de metais traço não superaram os limites da Resolução. Os ensaios de extração seqüencial com soluções de $CaCl_2$ (0,01, 0,05 e 0,10 mol.L^{-1}), $MgCl_2$ (0,01 e 0,10 mol.L^{-1}), $NaNO_3$ (0,01 e 0,10 mol.L^{-1}) e NH_4OAC (0,01 e 0,10 mol.L^{-1}) demonstraram que os agentes de extração for equivalentes, com ligeira superioridade para $MgCl_2$ e Na NO_3. Além disso, destaca-se eu o Ni e Cu foram os metais mais extraídos, com destaque ao Ni em PNM, demonstrando assim potencial de mobilidade no solo. Os ensaios com as espécies vegetais, embora preliminares, mostraram-se promissores para a referida avaliação.

PALAVRAS-CHAVE: Biossólido, Caracterização, Extração por sais trocáveis, metais tóxicos.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por saneamento no país, indubitavelmente, vem trazendo significativos avanços à sociedade, especialmente quanto à redução das doenças de veiculação hídrica, bem como ao aumento dos indicadores de saúde pública e sociais, tanto nas cidades menos populosas, como nos grandes aglomerados urbanos. Não obstante a este fato, o tratamento dos esgotos gera, em contra partida, significativas quantidades de resíduos sólidos, com diferentes composições dos seus macro constituintes e também dos poluentes associados. Tal fato implica em buscar alternativas para a disposição dos lodos de esgotos gerados no tratamento, que hoje são a

destinação desses materiais em aterros sanitários e sua utilização na agricultura, como insumos complementares aos fertilizantes sintéticos. Diversos estudos vêm sendo conduzidos a fim de aprimorar a aplicação dos biossólidos na agricultura, tendo como propostas estabelecer-se condições adequadas de aplicação, taxas máximas permitidas e culturas adequadas.

A Resolução CONAMA Nº 375, de 29 de agosto de 2006 define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Constitui de fundamental importância, no momento, compreender os processos de impacto advindos da aplicação incorreta dos biossólidos oriundos de áreas industrializadas, devido às concentrações de metais pesados presentes, sobretudo quanto aos ensaios de mobilidade nos solos e biodisponibilidade dessas espécies químicas às plantas. Tais informações podem ser obtidas por meio de ensaios laboratoriais, com o uso de reagentes específicos que irão promover a simulação da situação observada no solo, quando do contato direto com as raízes das plantas. Dependendo dos resultados observados nos testes - que são mais rápidos e mais simples de serem desenvolvidos em relação aos ensaios com amostras de plantas - estes podem ser adaptados como formas mais rápidas de investigação a uma determinada taxa de aplicação (doses) de biossólidos, bem como a uma determinada cultura, comestível ou não comestível.

2. OBJETIVO

Estudar e estabelecer critérios técnicos de avaliação dos biossólidos, em seus aspectos de potencial agronômico (levantamento da composição de nutrientes com,o N e P e outros macro constituintes, tais como K, Ca e Mg) e de contaminação (levantamento da presença de As e de metais tóxicos tais como Cd, Cr, Pb e Zn), tomando como base os resultados obtidos por métodos de caracterização física (perdas por calcinação, aspecto) e química (tratamento das amostras de biossólidos adotando métodos de extração parcial leve, por meio de reagentes específicos, como $MgCl_2$, $CaCl_2$ e NH_4OAC e extração total enérgica, por meio de mistura de ácidos fortes como HCl e HNO_3 e temperatura) e comparando os resultados obtidos com o estudo de acompanhamento do crescimento e desenvolvimento de cultura agrícola, tomando como base um indicador biológico, a alface.

Considerando que não existe um consenso frente às metodologias desenvolvidas até o presente, testar algumas das mais clássicas e inéditas para a avaliação da mobilidade e da biodisponibilidade dos metais pesados no solo, tomando por base os métodos de extração com sais trocáveis para diversos tipos de biossólidos a serem caracterizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL (MATERIAIS E MÉTODOS)

As amostras de lodos de esgotos foram coletadas nas estações de tratamento de esgotos (ETEs) urbanas da SABESP: ABC, em São Caetano do Sul, Parque Novo Mundo, no município de São Paulo e Barueri. Tais amostras foram homogeneizadas e processadas adequadamente para cada ensaio específico.

Os valores de perda por calcinação foram avaliados pela técnica de aquecimento, 900°C em mufla, por 2 h. Os valores de Carbono Orgânico Total foram determinados pela técnica de análise de TOC, pelo método de infravermelho, no laboratório da CETESB.

Para avaliar o potencial de contaminação do biossólido foi utilizada a técnica de ICP/AES, na CETESB. Na determinação total utilizou-se o método USEPA 3050, que envolve a solubilização dos metais com ácidos fortes (HCl e HNO_3) e forno de microondas pelo tempo de 20 minutos e potência de 150W.

No caso dos extratos dos metais com as reagentes de extração (sais trocáveis), foram utilizadas soluções de $CaCl_2$ (0,01, 0,05 e 0,10 $mol.L^{-1}$), $MgCl_2$ (0,01 e 0,10 $mol.L^{-1}$), $NaNO_3$ (0,01 e 0,10 $mol.L^{-1}$) e NH_4OAC (0,01 e 0,10 $mol.L^{-1}$) em uma razão de 5:1 em uma rotação de 200 rpm durante 2h em shaker . Foram estudados os elementos: Fe, Ni, Cu, Cr, Zn por ICP/AES e Pb, Cd e As, pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica sem chama (forno de grafite).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 Resultados de perdas por calcinação

A avaliação por perdas por calcinação permite conhecer o conteúdo de matéria orgânica presente. Os resultados estão na tabela 1 a seguir:

TABELA 1: Valores obtidos por perdas por calcinação dos lodos das 3 estações urbanas.

ABC	Parque Novo Mundo	Barueri
(39,34 - 39,21 - 37,79 - 39,11 - 38,38)	(49,83 - 47,45 - 48,02 - 47,29 - 49,28 - 47,75)	(45,77 - 48,44 - 46,24 - 46,55 - 46,41)
Média		
38,77%	**48,27%**	**46,68%**

Os conteúdos de matéria orgânica são equivalentes entre os lodos das 3 estações, sendo contudo a ETE de Barueri aquela que apresentou os menores valores percentuais.

4.2 Resultados de Carbono Orgânico Total

A avaliação da concentração de carbono orgânico permite estimar a origem do esgoto e suas possíveis aplicações para fins agrícolas. Os resultados encontrados encontram-se na tabela 2, a seguir:

TABELA 2: Valores de Carbono Orgânico Total obtidos pela técnica de infravermelho.

ABC	Parque Novo Mundo	Barueri	Controle
Média			
12,94 %	9,99%	10,62%	39,32%
Desvio padrão			
0,52%	2,52%	4,20%	6,50%

Os resultados mostram uma equivalência entre os lodos das três estações estudadas e demonstram possuir viabilidade para aplicação na agricultura, tendo como base a fonte de carbono para o solo de aplicação do material.

4.3 Resultados de extração total dos metais

São apresentados a seguir (tabela 3) e nais figuras 1 a 4 os valores de concentração dos metais totais e As nas amostras de lodo das ETEs estudadas.

TABELA 3: Valores de extração total e limites encontrados na Resolução CONAMA 357/06.

Metais	**Cu**	**Cr**	**Zn**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**As**
Barueri	640	697	1460	248	99,3	5,02	2,00
ABC	523	231	2109	98,1	88,4	2,08	8,78
PNM	357	286	2406	41,2	32,1	5,39	5,01
Limites CONAMA 357/06	1500	1000	2800	420	300	39	41

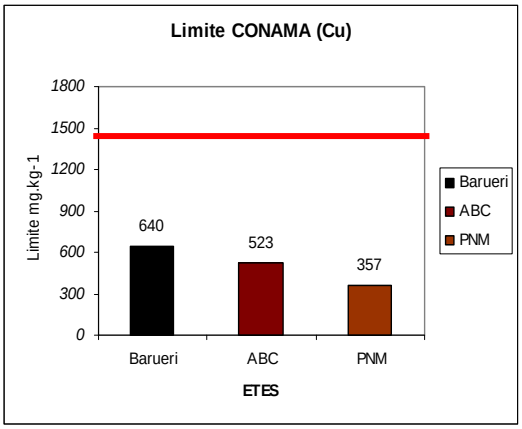


Fig.1: Valores totais de Cu

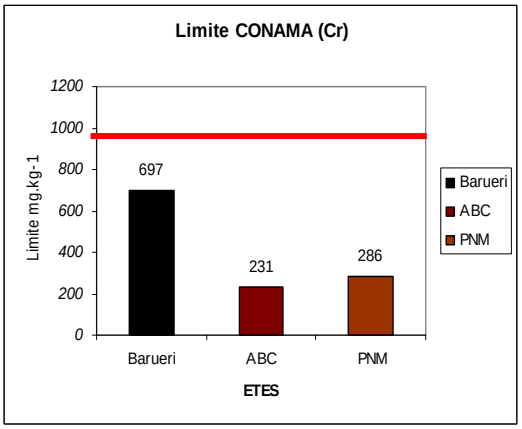


Fig. 2: Valores totais de Cr

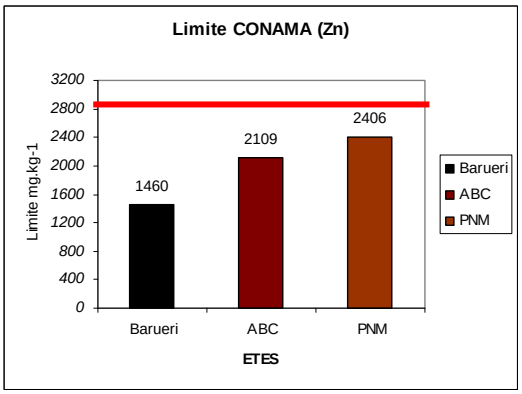


Fig. 3: Valores totais de Zn

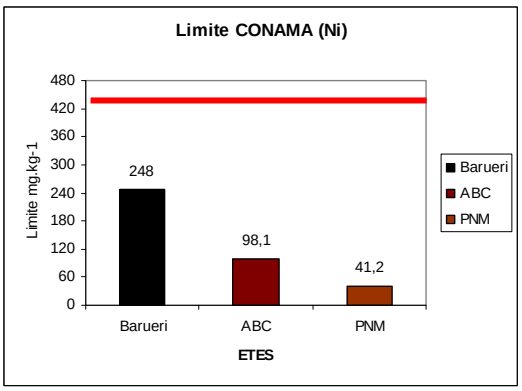


Fig. 4: Valores totais de Ni

Não foram encontrados valores superiores aos preconizados na Resolução CONAMA 375/06, o que demonstra que os lodos das 3 estações estudadas não apresentam valores em desconformidade com a legislação.

4.4 Extração com soluções de sais trocáveis

Nas figuras 5 a 8, são apresentados os resultados dos metais obtidos nos extratos com as soluções de sais trocáveis mais consagrados na literatura[5].

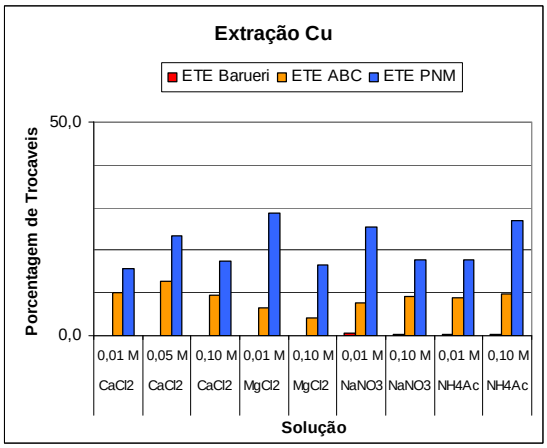


Fig.5: Valores de extrações de Cu pelo método de extração com trocáveis

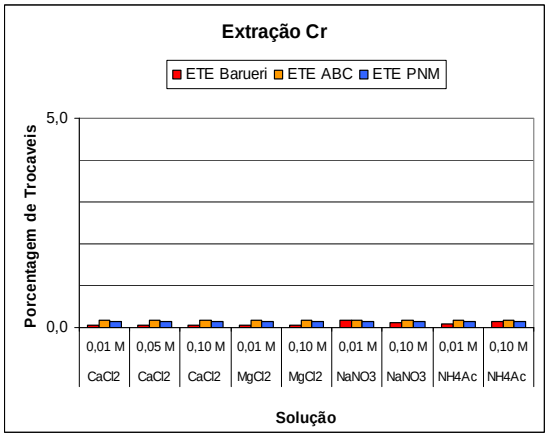


Fig 6: Valores de extrações de Cr pelo método de extração com trocáveis

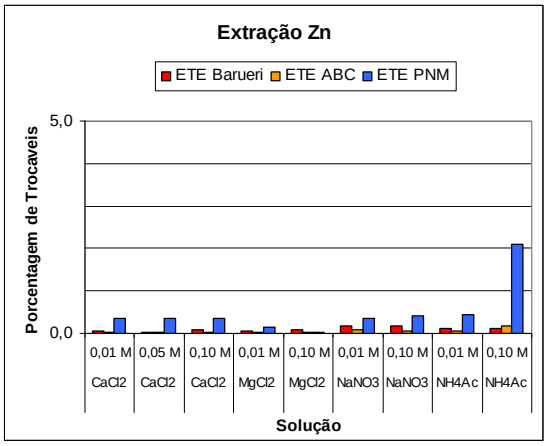


Fig.7: Valores de extrações de Zn pelo método de extração com sais trocáveis

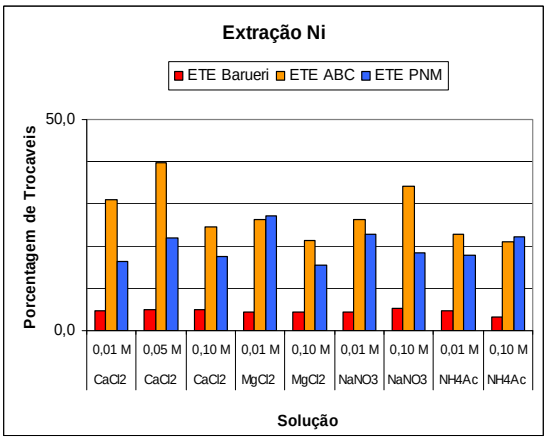


Fig.8: Valores de extrações de Ni pelo método de extração com sais trocáveis.

Os resultados permitem considerar que dos metais estudados, somente Ni, Cu, Zn e em menor extensão o Cr foram extraídos pelas soluções de $CaCl_2$ (0,01, 0,05 e 0,10 mol.L^{-1}), $MgCl_2$ (0,01 e 0,10 mol.L^{-1}), $NaNO_3$ (0,01 e 0,10 mol.L^{-1}) e NH_4OAC (0,01 e 0,10 mol.L^{-1}). A concentração adotada dos respectivos sais não foi um fator relevante nas concentrações dos metais observadas. Dos sais utilizados nas soluções de extração, foi constatada nas soluções de $CaCl_2$ e $NaNO_3$ uma ligeira superioridade nos valores de concentração dos metais Ni e Cu extraídos dos biossólidos, o que indica que esses sais podem ser adotados como agentes de extração nas próximas etapas do estudo.

Quanto aos metais extraídos, constatou-se que aqueles com percentuais de maior extração foram Ni no lodo da ETE ABC (entre 30 e 40%) e PNM (entre 20 % e 30%) e o metal Cu no lodo da ETE PNM (entre 15 e 30%). Contudo, é interessante destacar que esses metais não são aqueles que ocorrem nas maiores concentrações totais, como o Zn. Outro interessante aspecto deve-se ao fato que a o lodo da ETE Barueri, embora apresentasse os maiores valores de concentração total dos lodos das 3 ETEs, foram os de menor percentual de extração, o que merece um maior detalhamento de investigação.

5. PROPOSTAS EM DESENVOLVIMENTO

Estão sendo conduzidos estudos de plantio e avaliação do crescimento e do desenvolvimento das sementes da espécie *Lactuca* Sativa (Alface) em condições controladas contendo o lodos das 3 ETEs na matriz vermiculita.

Quanto aos testes de agentes de extração, também estão sendo testadas as soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3.

Estão sendo processadas as amostras para a obtenção dos resultados de Nitrogênio Kjeldahl Total e Fósforo Total, a fim de compor a avaliação total das propriedades de fertilidade ao solo e em breve tais estudos serão concluídos.

6. CONCLUSÃO

Os resultados deste projeto, embora preliminares, mostram-se promissores como técnicas de avaliação do potencial de utilização de lodos gerados de estações de tratamento como biossólidos na agricultura. Em nenhuma das determinações foram observados valores de concentrações de metais superiores aos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 375/06, o que não inviabiliza a aplicação desses materiais no solo, segundo os parâmetros avaliados. Os ensaios com os sais trocáveis $CaCl_2$ e $NaNO_3$ mostraram-se os mais promissores de todas as soluções testadas. Com relação aos metais tóxicos, os maiores valores de concentração total foram observados no lodo da ETE Parque Novo Mundo (Cu, Cr e Zn) e ETE Barueri (Ni). Contudo, os maiores valores de metais extraídos pelas soluções de sais trocáveis foram para Ni (ETEs ABC e Parque Novo Mundo) e Cu (ETE Parque Novo Mundo), demonstrando assim que não necessariamente os maiores

valores de concentrações totais serão os mais extraídos pelos ensaios de sais trocáveis, que a princípio seriam representativos de maior mobilidade, o que merece ser detalhadamente estudado nas próximas etapas deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Biossólidos na Agricultura. Editores Milton Tomoyuki Tsutiya *et alli*, 2ª Edição, São Paulo: ABES/SP, 2002. 468 p.
2. BRASIL (2006). Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução CONAMA 375, de 23 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências, 32 p.
3. ANJOS, A.R.M.; MATTIAZO, M.E. Lixiviação de íons Inorgânicos em Solos repetidamente tratados com biossólido. Revista Brasileira de Ciência de Solo, Viçosa, v.24, p. 927-938, 2000.
4. ANDRADE, C. A. de. Fração Orgânica de Biossólidos e Efeito no Estoque de Carbono e Qualidade da Matéria Orgânica de um Latossolo Cultivado com Eucalipto. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004. 121 p.
5. SALOMONS, W. Adoption of Common Schemes for Single and Sequential Extractions of Trace Metal in Soils and Sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry (special issue). Vol. 51, p. 1 – 234 (1993).
6. SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004. 202 p.