



Marcus Paulo Fournier Lessa

**Estudo do efeito da aplicação de um
composto húmico de origem mineral
sobre metais pesados presentes em
lodo de esgoto**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: José Marcus de Oliveira Godoy

Rio de Janeiro, Agosto de 2004



Marcus Paulo Fournier Lessa

**Estudo do efeito da aplicação de um
composto húmico de origem mineral
sobre metais pesados presentes em
lodo de esgoto**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy
Orientador
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Raul Almeida Nunes
Co-Orientador
DCMM – PUC-Rio

Prof. Daniel Vidal Pérez
EMBRAPA – Solos

Prof^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Departamento de Química –PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 12 de agosto de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Marcus Paulo Fournier Lessa

Graduou-se em Química Industrial na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em 2002.

Ficha Catalográfica

Lessa, Marcus Paulo Fournier

Estudo do efeito da aplicação de um composto húmico de origem mineral sobre metais pesados presentes em lodo / Marcus Paulo Fournier Lessa ; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

57 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Determinação de metais traços. 3. Tratamento de efluentes. 4. ICP-AES. 5. Manejo do lodo de esgoto. 6. Complexos metálicos. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

*Saber viver, não é fácil, é uma arte.
Devemos aprender a arte de viver.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor José Marcus de Oliveira Godoy pelo estímulo e parceria para realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio concedido, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao professor Raul Almeida Nunes por contribuir para a realização do trabalho.

À professora Isabel Maria Neto da Silva Moreira que sempre me apoiou e ajudou da melhor forma possível nas horas que mais precisei.

Aos meus pais, pela educação, tranquilidade, paciência e carinho.

À Sabrina Tostes Guimarães por compreender meus problemas acadêmicos.

Ao grande amigo Wilson Guerra que sempre estava disposto a contribuir para o sucesso do trabalho.

Ao grande amigo e professor Ricardo Aucélio pela paciência e espírito de ajuda.

Aos amigos e colegas da PUC-Rio: André, Andréa, Aída, Flávia, Leonardo, Lúcia, Maria Clara, Mariana, Nédio Patrícia, Renato, Rosana, Tereza Cristina, Tércia, Virgínia.

Aos funcionários: Norberto e Maurício.

A Deus por me conceder saúde para realizar esse trabalho.

Resumo

Lessa Fournier, Marcus Paulo. **Estudo do efeito da aplicação de um composto húmico de origem mineral sobre metais pesados presentes em lodo de esgoto** Rio de Janeiro, 2004. 57p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Com base no procedimento EPA-3050B, estudou-se o teor de metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn) em lodos de esgoto da CETESB. Foram analisadas duas amostras e os resultados obtidos foram (Cd =3,4 ; Cr =367,5 ; Cu =263,0 ; Ni=290,6 ; Pb =91,5 ; Zn =1324,9 mg/ kg) para primeira amostra e (Cd =3,0 ; Cr =332,2 ; Cu =190,5 ; Ni=274,6 ; Pb =82,5 ; Zn =1284,2 mg/ kg) para segunda amostra, resultados estes inferiores aos descritos pela CETESB para amostras de lodo da mesma estação de tratamento.

Dada uma potencial utilização deste material como adubo agrícola, foi determinada a fração disponível destes metais. Com exceção do níquel (25%), uma fração pequena dos metais estudados encontra-se na forma assimilável pelas plantas (< 20%), com base no procedimento descrito pela EMBRAPA-Solos (extração com DTPA).

Os efeitos de uma eventual utilização de composto húmico mineral (CHM) como aditivo ao lodo, visando uma redução na fração assimilável de metais, foi estudada em função da quantidade de CHM aplicado e do pH da solução final. Os resultados obtidos demonstraram que o CHM possui um poder de complexação para os metais semelhante ao do DTPA e que, sua aplicação ao lodo de esgoto, teria, na realidade um efeito de potencializar a fração disponível de certos metais como o zinco.

Palavras-chave

Lodo de esgoto, elementos traço, metais pesados, agricultura, tratamento de efluentes, complexação, ácido húmico, composto húmico mineral, solo.

Abstract

Lessa Fournier, Marcus Paulo. **Study of effect for application to a humic compound of mineral source on heavy metals presents in sewage sludge** Rio de Janeiro, 2004. 57p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Based on the EPA-3050B procedure, the concentration of metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in sludge source at CETESB studied. Two samples were analyzed and the results obtained were (Cd =3,4 ; Cr =367,5 ; Cu =263,0 ; Ni=290,6 ; Pb =91,5 ; Zn =1324,9 mg/ kg) and (Cd =3,0 ; Cr =332,2 ; Cu =190,5 ; Ni=274,6 ; Pb =82,5 ; Zn =1284,2 mg/ kg). These concentrations were below those described by SABESP for sludge samples measured in the same treatment station.

Due to the potential utilization of these materials as manure in agriculture, the disposal fraction of these metals was determined. Except nickel (25%), a little fraction of metals studied is assimilated by plants (< 20%), base on the procedure already described by EMBRAPA-Solos (extraction with DTPA).

The effect of an eventual utilization to humic mineral compound (HMC), as additive in sludge, aiming the reduction of the assimilated fraction of metals, were studied in function of both, the amount of HMC applied and the final pH of the solution. The results obtained showed that HMC has a complexation potential for metals similar to DTPA and that, its application in sludge, has in fact, a potential effect on the disposal fraction of metals such as zinc.

Key- words

sludge; trace elements; heavy metals; agriculture; effluent treatment, complexation, humic acids; humic mineral compound, soil.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1 Introdução | 13 |
| 2 Riscos de contaminação do solo por metais pesados associados ao lodo de esgoto | 14 |
| 3 Norma da utilização do lodo como biossólido na agricultura | 21 |
| 3.1. Metais pesados | 21 |
| 4 Reciclagem do lodo para utilização final na agricultura | 24 |
| 4.1. Controle e regulamentação do lodo utilizado na agricultura | 25 |
| 4.2. Concentração de nutrientes e aplicação do lodo no solo | 26 |
| 4.3. Manejo da adição de lodo de esgoto em função do teor de metais pesados | 27 |
| 4.4. Monitoramento e fiscalização | 28 |
| 4.5. Fluxograma do lodo de esgoto com finalidades agrícolas | 29 |
| 5 Características dos compostos húmicos | 30 |
| 6 Objetivo | 34 |
| 7 Materiais e métodos | 35 |
| 7.1. Amostras de lodo de esgoto | 35 |
| 7.2. Composto húmico mineral (CHM) | 35 |
| 7.3. Digestão acida de lodo de esgoto (método EPA-3050B) | 36 |
| 7.4. Extração de metais assimiláveis (método EMBRAPA-DTPA) | 37 |
| 7.5. Extração de metais presentes em lodo de esgoto com solução de composto húmico mineral (CHM) | 38 |
| 7.6. Determinação dos elementos de interesse por ICP-OES | 39 |
| 8 Resultados e discussão | 40 |
| 8.1. Metais totais no lodo de esgoto | 40 |
| 8.2. Metais extraíveis com DTPA | 41 |
| 8.3. O Composto Húmico Mineral (CHM) na fixação de metais em lodo de esgoto-Efeito do pH e da massa | 44 |
| 8.4. O Composto Húmico Mineral na fixação de metais em lodo de esgoto – Extração com DTPA | 48 |
| 9 Conclusão | 50 |

10 Referências Bibliográficas

51

11 Anexo

55

Lista de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Modelo da atuação do composto húmico mineral na complexação dos cátions | 20 |
| Figura 2: Fluxograma da produção do biossólido para fins agrícolas | 29 |
| Figura 3: Mostarda contaminada com zinco | 32 |
| Figura 4: Mostarda após adição de CHM | 33 |
| Figura 5: Comparação entre o teor total e a fração assimilável dos metais estudados na amostra de lodo (A) | 43 |
| Figura 6: Comparação entre o teor total e a fração assimilável dos metais estudados na amostra de lodo (B) | 43 |
| Figura 7: Estudo do efeito do pH e da quantidade de CHM adicional na extração de cobre da amostra (B) | 44 |
| Figura 8: Estudo do efeito do pH e da quantidade de CHM adicional na extração de níquel da amostra (B) | 45 |
| Figura 9: Estudo do efeito do pH e da quantidade de CHM adicional na extração de zinco da amostra (B) | 45 |
| Figura 10: Comparação do efeito do pH na extração de cobre para as amostras (A) e (B) (massa de CHM = 0,10g) | 46 |
| Figura 11: Comparação do efeito do pH na extração de níquel para as amostras (A) e(B) (massa de CHM = 0,10g) | 46 |
| Figura 12: Comparação do efeito do pH na extração de zinco para as amostras (A) e (B) (massa de CHM = 0,10g) | 47 |
| Figura 13: Gráfico de comparação entre as taxas extraíveis das amostras (A) e (B). | 49 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Produção diária de lodo da estação de tratamento de esgoto de Barueri-SP | 15 |
| Tabela 2: Composição química do lodo de esgoto (base seca) originado da estação de tratamento de Barueri-SP, incluindo os teores de macronutrientes e metais pesados | 17 |
| Tabela 3: Concentração dos metais presentes no lodo da estação de tratamento de esgoto de Barueri-SP | 19 |
| Tabela 4: Cargas cumulativas máximas permissíveis de metais em solos agrícolas pela aplicação do lodo de esgoto | 22 |
| Tabela 5: Taxa de aplicação anual máxima de metais em solos agrícolas tratados com lodo de esgoto | 22 |
| Tabela 6: Concentrações limites de metais no lodo | 22 |
| Tabela 7: Concentração máxima permissível de metais em solos cultivados e tratados com lodo de esgoto (mg kg^{-1}) | 23 |
| Tabela 8: Critérios de avaliação da taxa de aplicação do lodo de esgoto | 26 |
| Tabela 9: Características do composto húmico mineral, Shulgin et al (1998) | 35 |
| Tabela 10: Teor de metais presentes no composto húmico mineral empregado, Shulgin et al (1998) | 36 |
| Tabela 11: Parâmetros que foram seguidos para determinação dos metais | 39 |
| Tabela 12: Concentração total dos metais estudados na amostra "A" (base seca) | 40 |
| Tabela 13: Concentração total dos metais estudados na amostra "B" (base seca) | 41 |
| Tabela 14: Concentração dos metais assimiláveis encontrados na amostra "A" | 42 |
| Tabela 15: Concentração dos metais assimiláveis encontrados na amostra "B" | 42 |

Lista de abreviações

| | |
|----------------|--------------------------------------|
| 1: CHM | Composto humico mineral |
| 2: C.V. | Coefficiente de variação |
| 3: DTPA | Ácido dietileno triamino pentacético |
| 4: D.P. | Desvio Padrão |
| 5: TEA | Trietanolamina |
| 6: p. | Página |