



Monitoramento de metais em lodo de esgoto por espectrofotometria de absorção atômica⁽¹⁾.

Ana Luíza Pereira Arcanjo⁽²⁾; Gevany Paulino de Pinho⁽³⁾; Flaviano Oliveira Silvério⁽⁴⁾; Érica Soares Barbosa⁽⁵⁾;

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da FAPEMIG e apoio da UFMG e COPASA de Montes Claros-MG.

⁽²⁾ Estudante do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG na cidade de Montes Claros - Minas Gerais, analuizabue@hotmail.com; ⁽³⁾ Professora do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, gevanyp@yaho.com.br; ⁽⁴⁾ Professor do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, flavianosilveio@yahoo.com.br; ⁽⁵⁾ Auxiliar de laboratório do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, ericasoaresb@yahoo.com.br.

RESUMO: A presença de “metais pesados” e de contaminantes no lodo de esgoto constitui um dos maiores entraves para sua aplicação em solos agrícolas. Por isso, é importante conhecer a composição química desse resíduo antes de destiná-lo ao solo. Neste contexto, esse trabalho objetivou analisar e monitorar a concentração total de onze metais em amostras de lodo de esgoto coletadas na estação de tratamento de esgoto de Montes Claros. Para a extração foi empregada uma metodologia de análise sequencial (espeiação química) para avaliar os elementos disponíveis no lodo seco, conforme proposto por Tessier *et al.* (1979). As análises foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica e os resultados comparados com os limites máximos estabelecidos pela Resolução nº 375/2006 do CONAMA. Dos metais analisados As, Cu e Zn foram os elementos quantificados e em maior concentração no mês de Novembro. Nas etapas da extração sequencial, foi verificado que a fase trocável a pH ácido, os metais foram quantificados em maior concentração, pois esses se encontram fracamente adsorvidos na matriz estudada. Nenhum dos contaminantes foram quantificados com concentração superior a estabelecida pelo CONAMA. Sendo assim, o estudo mostra que a metodologia de extração sequencial empregada é eficiente para determinar os metais disponíveis para o ambiente, e entre os parâmetros avaliados, o lodo apresentou-se como uma alternativa viável para o uso em solos agrícolas.

Termos de indexação: Biossólido, extração sequencial, espectrometria de absorção atômica.

INTRODUÇÃO

Lodo de esgoto é um resíduo sólido gerado durante o tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Depois de tratado e processado, este material pode ser

utilizado na agricultura como complemento de fertilizantes ou condicionador de solos agrícolas devido ao elevado conteúdo de material orgânico (Zhu *et al.*, 2015), bem como elementos essenciais às plantas como nitrogênio e fósforo. Entretanto a presença de “metais pesados” ou metais de alta densidade no lodo de esgoto constitui um dos maiores entraves para sua aplicação em solos (Lu *et al.*, 2015).

Essa prática pode levar à contaminação e acumulação de poluentes tóxicos e micro-organismos patogênicos em solos, plantas e animais, bem como entrar na cadeia alimentar ou ser transportado para rios ou até águas subterrâneas (Ozcan *et al.*, 2013). No Brasil foram definidos critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgotos gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário por meio da Resolução CONAMA nº 375, de 29 de agosto de 2006. Nessa Resolução CONAMA é estabelecida uma lista de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas a serem determinadas no lodo de esgoto ou produto derivado. A Resolução também exige a identificação e quantificação de onze metais (arsênio, bário, chumbo, cobre, zinco, cromo, cádmio, selênio, mercúrio, molibdênio e níquel) como requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado à agricultura. E entre os órgãos reguladores, a agência de proteção ambiental (Environmental Protection Agency - EPA), em 1993, estabeleceu a necessidade de monitoramento de 50 poluentes perigosos, entre eles, esses 11 metais, como medidas necessárias para a disposição final do lodo de esgoto.

Por isso, o objetivo do estudo é monitorar a concentração total dos onze metais em amostras de lodo de esgoto coletadas na estação de tratamento de esgoto de Montes Claros, e investigar a forma química dos metais quantificados nas amostras de lodo de esgoto empregando a extração sequencial (espeiação química). Todas as análises foram



realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

MATERIAL E MÉTODOS

Digestão total:

Para a determinação da concentração total dos metais nas amostras coletadas, 0,500 g de lodo foram transferidos para os tubos de digestão (Teflon) do forno de micro-ondas. Em seguida, 10 mL de ácido nítrico foram adicionados e, o sistema foi conduzido para digestão no aparelho (método USEPA 3051; programa de aquecimento: 800-1200 W de potência com tempo de rampa 5 minutos e 30 segundos e permanência de 4 minutos e 30 segundos. Arrefecimento de 15 minutos). Após a digestão, o extrato foi aferido em balão volumétrico de 25,00 mL com água Milli-Q e analisados no espectrofotômetro de absorção atômica. A sequência de etapas realizadas na digestão de amostras é apresentada na Figura 1.



Figura 1. Sequência de etapas da digestão por forno de micro-ondas.

Análise sequencial:

A extração dos metais, em amostras de lodo seco, foi realizada conforme proposto por Tessier *et al.* (1979) em quatro etapas sequenciais e uma etapa adicional:

- **Passo 1: Fase trocável:** 0,5 g de amostra de lodo peneirado foram misturadas em 50 mL de Cloreto de Magnésio, em tubo de polietileno e depois homogeneizado por 5 horas em temperatura ambiente em mesa agitadora. A solução e a fase sólida foram separada por centrifugação a 3000 rpm por 45 minutos. Posteriormente, a suspensão foi estocada em tubo de polipropileno a 4 °C. O resíduo foi lavado com 20 mL de água ultrapura, com agitação mecânica por 30 min e centrifugado. Removendo o sobrenadante centrifugado.

- **Passo 2: Fase trocável a pH ácido:** O resíduo obtido no passo 1 foi misturado com 50 mL de ácido acético (0,1 mol L⁻¹) e depois homogeneizado por 5 horas em temperatura ambiente em mesa agitadora. A solução e fase sólida foram separadas pelo mesmo método descrito anteriormente e estocado em frasco de polipropileno a 4 °C. O procedimento de lavagem do resíduo também foi semelhante ao descrito no passo 1.

- **Passo 3: Fase redutível:** O resíduo do passo 2 foi homogeneizado com 50 mL de cloridrato de hidroxilamina (0,1 mol L⁻¹) por 5 horas como descrito no passo 1. A solução e fase sólida foram separadas e lavadas pelo mesmo método descrito no passo 1, e estocados em frasco de polipropileno a 4 °C.

- **Passo 4: Fase oxidável:** O resíduo do passo 3 foi primeiramente misturado em 10 mL de peróxido de hidrogênio (30 % m/v) e digerido a 80 °C em banho-maria e depois o volume foi reduzido a poucos mililitros por aquecimento em tubo aberto. Foram adicionados 50 mL de acetato de amônio (1 mol L⁻¹). Finalmente, o extrato foi separado por centrifugação e estocado em tubo de polipropileno a 4 °C. O procedimento de lavagem do resíduo também foi semelhante ao descrito no passo 1.

- **Passo adicional: Fase residual:** 10 mL de água régia foi adicionado ao resíduo obtido no passo 4, digerido a 80 °C em banho-maria por 3 horas. Foi adicionado ácido clorídrico (5 % v/v) até completar o volume de 50 mL. Finalmente, o extrato foi separado por centrifugação a solução resultante foi estocada em tubo de polipropileno a 4 °C para determinação da concentração dos metais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Tabela 1** é apresentado as concentrações dos metais Arsênio (As), Bário (Ba), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Selênio (Se) e Zinco (Zn) que foram determinados na digestão total do lodo de esgoto.

Tabela 1 – Concentração dos metais na digestão total do lodo de esgoto.

Metal	Faixa de concentração (mg L ⁻¹)	Faixa de concentração Quantificada (mg kg ⁻¹)	LMR (mg kg ⁻¹) CONAMA
Cu	0,100 a 10,000	98,18 a 155,87	1500
Cr	1,250 a 20,000	74,2	1000
Cd	0,300 a 3,000	Não quantificado	39
Ni	1,000 a 20,000	Não quantificado	420
Zn	0,150 a 1,500	662,50 a 870,50	2800
Mo	7,500 a 75,000	Não quantificado	50
Pb	2,500 a 32,000	Não quantificado	300
Se	0,00425 a 0,100	0,260 a 0,770	100
Ba	5,000 a 100,000	Não quantificado	1300
As	0,002 a 0,040	0,210 a 0,330	41

Na **Figura 2** estão apresentadas as curvas analíticas obtidas na análise por espectrofotometria de absorção atômica.

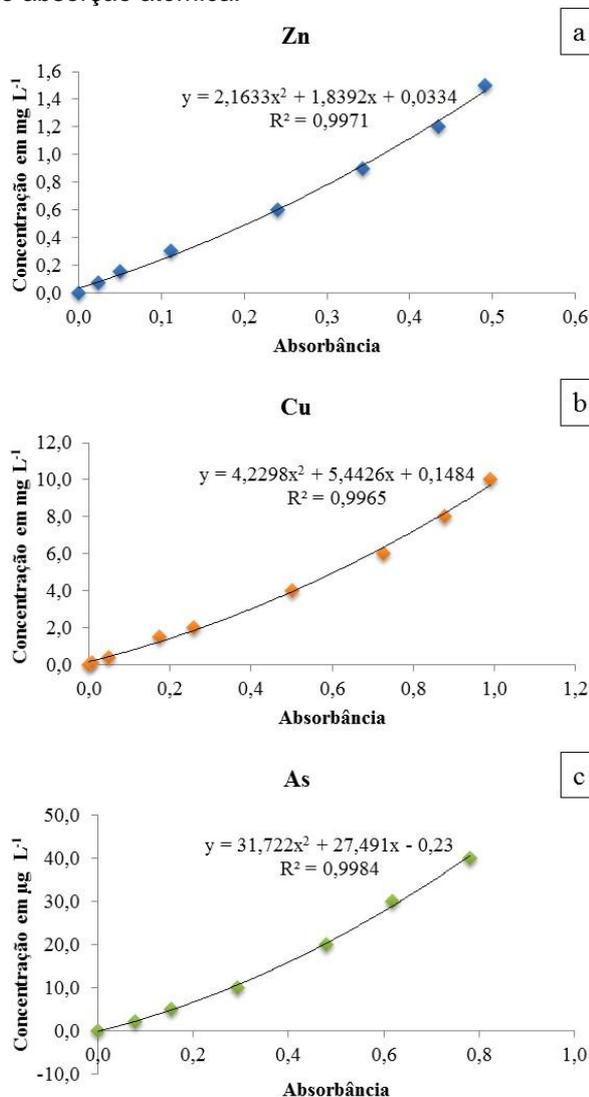


Figura 2. Curvas analíticas dos metais na análise sequencial. a) zinco. b) cobre; c) arsênio.

Os resultados obtidos na curva de calibração para os diferentes metais analisados, tanto pelo método de absorção atômica por chamas, quanto por gerador de hidretos, apresentaram valores do coeficiente de correlação (R) superiores a 0,99, comprovando a boa linearidade do método, referente à faixa linear e quadrática específica para cada analito (Pinheiro *et al.*, 2014).

Na **Figura 3** são apresentados os gráficos de concentração dos metais (Zn, Cu e As) utilizando a metodologia sequencial de extração dos metais. Estes metais apresentaram concentração dentro da faixa de quantificação:

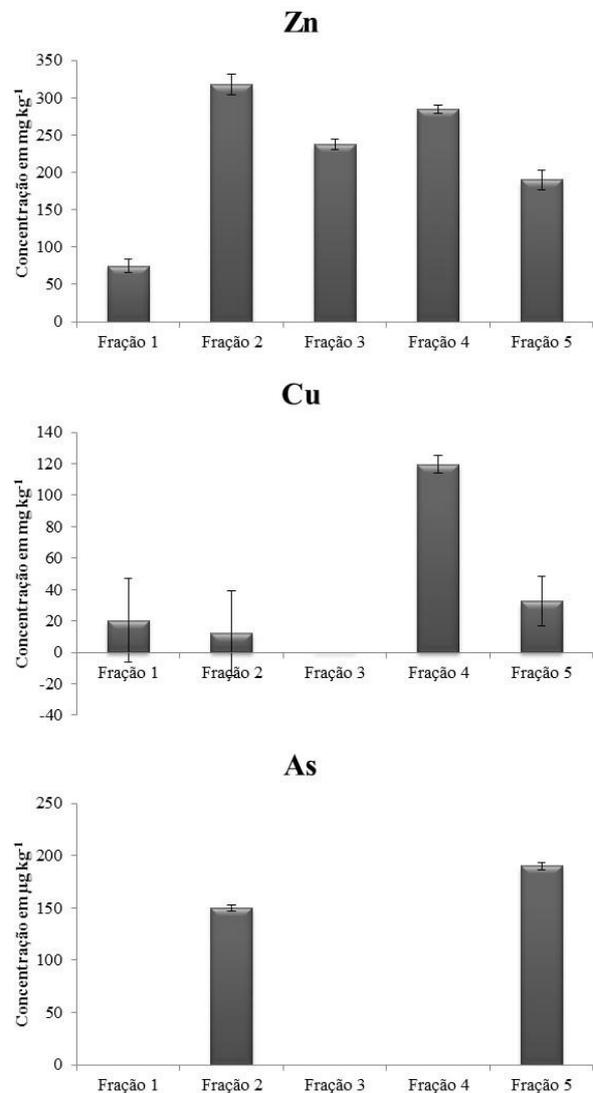


Figura 3. Concentrações dos metais zinco, cobre e arsênio quantificados na análise sequencial.

A extração sequencial foi realizada com a amostra do mês de novembro porque apresentou maior quantidade de metais. Na fase trocável os



metais Zn e Cu foram quantificados, indicando que estão fracamente adsorvidos no lodo. Na fase trocável a pH ácido os metais Cu, Zn e As estão fracamente adsorvidos em pH ácido, pois os valores obtidos foram superiores a $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$.

Na fase redutível o Zn apresentou-se parcialmente associado a ela. Os metais Cu, As estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento que são $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Essa fase extratora reduz os óxidos de ferro e manganês presentes no lodo, disponibilizando os metais que estão adsorvidos e/ou incorporados a estes minerais (Tessier *et al.*, 1979).

A fase oxidável promove a abertura de toda matéria orgânica e parte dos sulfetos. Os metais Zn e Cu estiveram presentes nessa fase em concentrações superiores a 120 mg kg^{-1} para Cu e 280 mg kg^{-1} para o Zn. Na fase residual ocorre à abertura das demais fases minerais que resistiram as extrações anteriores. Os metais Zn, Cu e As foram quantificados nessa fase.

CONCLUSÕES

Este estudo mostra que a metodologia de extração sequencial empregada é eficiente e mostrou como cada metal está associado ao sedimento. Esta informação é importante, pois é possível prever se o metal está disponível para ser liberado para o ambiente. Baseado nesse estudo, o lodo analisado é uma alternativa viável para o uso na agricultura.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPEMIG, CAPES, CNPq, UFMG, COPASA de Montes Claros e membros da equipe LPA (Laboratório de Pesquisas em Agroquímica).

REFERÊNCIAS

Lu, T., Yuan, H., Wang, Y., Huang, H., Chen, Y. . Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage Sludge. *J Mater Cycles Waste Manag* (2015).

DOI 10.1007/s10163-015-0366-y

OZCAN, S., TOR, A.; MEHMET, E. A. Investigation on the levels of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls in sewage sludge samples and ecotoxicological testing. *Clean – Soil, Air, Water*, **2013**, 41 (4), 411–418.

PINHEIRO, A. C. DE A.; LISBOA M. T.; RIBEIRO A. S.; NUNES A. M.; YAMASAKI A.. Avaliação da mineralização de arroz em sistema de refluxo para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn por FAAS. *Química Nova*, **2014**, Vol. 37, No. 1, 6-9.

SOUZA, R. A. da S. Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo. *Química Nova*, **2012**, Vol. 35, No. 2, 308-314.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. and BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **1979**, 51: 844-850.

Zhu, X., Chen, Z., Xiao, B., Hu, B., Hu, M., Liu, C., Zhang, Q. . Co-pyrolysis behaviors and kinetics of sewage sludge and pine sawdust blends under non-isothermal conditions. *J Therm Anal Calorim* (2015) 119:2269–2279. DOI 10.1007/s10973-014-4321-2

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 375, de Agosto de **2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerado em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.conama.org.br>>. Acesso em: 28 de março de 2011.

Part II Environmental Protection Agency 40 CFR Part 257 *et al.* Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge; Final Rules. Disponível em: <<http://www.epa.gov>> . Acesso em junho de 2012.