



XXXIII

Congresso Brasileiro de Ciência do Solo

Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas
31 de julho à 05 de agosto - Center Convention - Uberlândia/Minas Gerais

AVALIAÇÃO DE FORMAS DE MICRONUTRIENTES E METAIS PESADOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

Fábio Cesar da Silva⁽¹⁾; José Carlos Chitolina^(2,3); Valter Barbieri⁽²⁾

(1) Engenheiro-Agrônomo, Pesquisador Embrapa Informática Agropecuária / Professor da Fatec Piracicaba, Av. André Tosello, 209 Barão Geraldo 13083-886 Campinas SP. fcesar@cnptia.embrapa.br; (2) Engenheiro-Agrônomo, Professor – ESALQ / USP, Av.: Pádua Dias, 11 – Piracicaba – SP, vbarbier@esalq.usp.br; (3) Engenheiro-Agrônomo, Professor – EEP/FUMEP, Av. Monsenhor Martinho Salgot, 560, 13.414-040 -Piracicaba/SP

Resumo – É realizada a extração sequencial para especiação de metais pesados no resíduo sólido urbano orgânico durante a compostagem, objetivando a compreensão das químicas transformações de Cu, Zn e Mn e seus riscos ambientais. Para tanto, os extratores utilizados em sequência e as respectivas frações (início e término da compostagem) foram $MgCl_2$ (fração solúvel - 5, 2% para Cu, 6, 7% para Mn; <1 para Zn); CH_3COO (carbonato - 4, 3% para Cu, 24, 28% para Mn, 25, 20% de Zn); Hidroxilamina + HOA (reduzido / oxidado) - 4% para Cu, 6, 21% para Mn e 22, 17% de Zn); $H_2O_2 + NH_4OAc$ (orgânico - 22, 41% para Cu, 3, 4% para Mn e 7, 4% para Zn) e $HNO_3 +$ porção ($HClO_4$ restante - 65, 50% para Cu, 61, 40% para Mn, 45, 58% de Zn). Os resultados mostram que a compostagem prevê que as maiores frações de Cu é orgânico ou residual, Mn, nas formas de carbonato ou reduzido e o Zn permanece sob as formas residuais ou reduzida.

Palavras-Chave: manejo do solo, plantio direto, comportamento do solo, caracterização pedológica.

INTRODUÇÃO

A reciclagem do lixo urbano orgânico (compostagem) é 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 data do Império Romano e era muito popular entre agricultores da Idade Média (Parr & Hornick, 1992; Blum, 1992). A concentração da população nos centros urbanos, como resultado da Revolução Industrial, no século XVII, representou uma ruptura no processo de retorno de nutrientes ao solo, na forma de restos alimentares, fezes e vestuário. O produto derivado do processo de compostagem é chamado Composto de Lixo Urbano (CLU), que após a 2ª Guerra Mundial foi a reduzida gradualmente a sua utilização na agricultura, devido a crescente produção de fertilizantes químicos e sua facilidade de transporte e manuseio pelos agricultores.

Entretanto, nas cidades modernas já não há mais lugar para dispor os resíduos sólidos gerados, que obriga os gestores públicos visualizarem que a

compostagem é uma alternativa viável para reciclagem da fração orgânica desse material na agricultura, pois de um lado melhora alguns atributos químico, físico e biológico do solo, e de outro, contribui para aliviar a carga poluidora e aumentar a vida útil dos aterros sanitários (Deelstra, 1989).

Todavia, em um programa de compostagem é necessário que seja precedida pela coleta seletiva, com o objetivo de evitar-se ao máximo a presença de contaminantes (material não-orgânico) no composto (Emerson, 2004). Dentre os contaminantes, destaca-se a presença de metais pesados.

Portanto, conhecer a interação entre o processo de compostagem dos micronutrientes e metais pesados é fundamental. Todavia, não basta conhecer as quantidades totais, mas é necessário saber suas formas, no decorrer do processo. A especiação de metais pesados tem sido estudada na literatura para compreender a dinâmica destes metais nos compartimentos e nas transformações biológicas (Tessier *et al.*, 1979), sendo a técnica de extração sequencial bastante utilizada (Chang *et al.*, 1984).

MATERIAL E MÉTODOS

Após a caracterização da composição química dos compostos (CLU) de resíduos sólidos produzido nas unidades de São Mateus e Santo André, na Região Metropolitana de São Paulo, em processo DANO (Figuras 1 e 2), descrito em Silva *et al.* (2005), foram coletadas amostras quinzenais por dois anos consecutivos, cujas variações, nota-se na Tabela 1. Na sequência, foi realizado o fracionamento sequencial do resíduo sólido urbano orgânico durante compostagem, provenientes das unidades de São José dos Campos, São Mateus e Santo André pelo método Tessier *et al.* (1979) modificado por Chitolina, visando o entendimento das transformações químicas do Cu, Mn e Zn na compostagem. A identificação das diferentes formas e fases na qual um elemento ocorre, definiu-se como especiação do metal que relaciona a biodisponibilidade. 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 (reduzível/oxidável); $H_2O_2 + NH_4OAc$ (orgânico) e $HNO_3 + HClO_4$ (residual). A percentagem de recuperação dos metais pesados é a relação da somatória de todas as frações obtidas no fracionamento sequencial dos CLU, em relação ao

teor total obtida em digestão nítrico-perclórica. Nos extratos determinou-se os metais por espectrometria de plasma de emissão atômica – ICP.



Figura 1. Leiras de compostagem em pátios próximos ao aterro na usina paulista.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O produto compostos de lixo, tem um pH em água ótimo (6,5 a 8,0), as quantidades de P (0,2 a 1,4%) e de Ca (1,2 a 6,0%) que estiveram classificadas entre o nível médio e alto para todos os compostos analisados nas duas usinas. Entretanto, os valores de N (0,5 a 1,4%), Mg (0,3 a 0,7%) e K (0,3 a 2,0%) apresentaram-se no nível indesejável, baixo e médio respectivamente, para os compostos de todas as usinas amostradas (Tabela 1). Isso leva a supor que a primeira resposta ao composto poderia ser ao P, em frequência menor a adição de potássio e a correção da saturação por bases. Os valores totais de Cu, Mn e Zn não há limite na legislação brasileira (Silva et al., 2009), mas haveria restrição de Zn e Cu na legislação da EPA (Brinton, 2000).

Tal fato deve ser considerado no futuro na legislação do composto de resíduos sólidos urbanos, o que é explicado pela falta de cuidado ou ausência de uma coleta seletiva do lixo doméstico (Silva et al., 2005).

O composto de lixo também possui vários micronutrientes, como Zn, Mn e Cu (Tabelas 2 e 3), que podem ser liberados para as plantas com o tempo, reduzindo ou mesmo substituindo o uso de fertilizante.

O primeiro aspecto, considerando-se as duas usinas, a variação nas porcentagens da somatória das frações em relação ao total foram as seguintes: Cu de 31,3 a 93%; Mn de 27 a 79%; Fe de 43 a 78% e Zn de 26 a 56% (Tabela 1). Porém, os valores de recuperação das frações desses metais ainda são limitados, especialmente em função da carga orgânica originária da unidade no início da compostagem.

Na Tabela 2, nota-se que os extratores utilizados na sequência e as respectivas frações no início e final da compostagem, respectivamente, foram: $MgCl_2$ (fração solúvel/trocável 5 e 2% para Cu; 6 e 7% para Mn e >1 para Zn); CH_3COONa (carbonatos 4 e 3% para Cu, 24 e 28% para Mn e 25 e 20% para Zn);

Hidroxilamina+HOA (redutível/oxidável 4% para Cu, 6 e 21% para Mn e 22 e 17% para Zn); $H_2O_2+NH_4OAc$ (orgânico 22 e 41% para Cu, 3 e 4% para Mn e 7 e 4% para Zn) e HNO_3+HClO_4 (residual 65 e 50% para Cu, 61 e 40% para Mn e 45 e 58% para Zn).

Tabela 2. Percentagem de recuperação e do total dos metais pesados nas frações pelo método de fracionamento sequencial dos compostos produzidos nas Usinas S. Matheus¹ e S. André²

Nutriente	Teor Total, mg/Kg	-- Recuperação ⁽³⁾ , % --		
		(¹)	(²)	Geral
Cu	304 - 318	40 – 44	41 –56	40 a 56
Mn	301 - 430	47 – 73	28-68	28 a 73
Zn	510-1249	56 – 43	42-40	40 - 56

(3) Rec.% = soma das frações/ teor total x 100

Os resultados mostram que a técnica de fracionamento permitiu avaliar o processo de compostagem. Utilizando-se da regra de três, onde a somatória das frações (Σ Frações) de cada metal é considerado 100%. Na Tabela 2, nota-se que o Cu esteve ligado à forma orgânica em 70 a 75% e de 15 a 20% está residual desse total, devido a sua afinidade de complexação com compostos orgânicos; (Tessier et al., 1979; Silva et al., 2009). O Mn está mais ligado as frações carbonatos em 39% e a óxidos de Fe e Al. Já o Zn do composto encontrou-se na sua maior parte ligado aos carbonatos de 45 a 64% e como redutível ou oxidável, na ordem de 50% do total, tendendo a fração carbonato aumentar no decorrer do processo, indicam a potencial disponibilidade do elemento para as plantas. Comparando-se as frações dos metais no início e no final da compostagem, não foi possível verificar uma migração importante desses micronutrientes do CLU de uma forma extraída pelos vários métodos, em função do tempo de compostagem, exceto o Zn que foi para formas mais fitodisponível.

Tabela 3. Dinâmica quantitativa de formas de metais na compostagem do lixo, em mg/kg, no início e aos 180 dias.

Fração	Elemento, mg/kg					
	Cu		Mn		Zn	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Solúvel/trocável, $MgCl_2$	9,6 - 5,8	16,2 - 6,5	18,7 - 19,3	28,6 - 88,4	4,4 - 4,4	4,8 - 5,6
Carbonatos, CH_3COONa	5,6 - 5,8	11,4 - 8,2	74,0 - 75,2	51,3 - 111	126,4 - 154,1	144 - 217
Redutível	9,9 -	11,9 -	18,8 -	8,9 -	110,2 -	160 -
/Oxidável, NH_4OH . HCl	11,0	12,4	57,9	56,8	136,1	212
Orgânico, HNO_3 . H_2O	100 - 102	68,4 - 130,4	9,4 - 12,1	5,1 - 14,2	35,5 - 31,3	50,6 - 50,7
Residual, HNO_3 . $HClO_4$	9,1 - 12,3	17,8 - 21,5	20,3 - 32,7	11,6 - 24,1	9,1 - 13,3	9,3 - 18,6
Σ Frações	134-135	125-189	142-192	106-294	286-339	324-424

(1)Usina São Matheus; (2) Usina Santo André



Figura 2. Sistema de produção do sistema Dano: cilindro aerador e bioestabilizador da URC (Silva et al. 2005)

Talvez, os erros inerentes a técnica de fracionamento de metais tenha mascarado essa tendência para esses micronutrientes do CLU, que atribui na literatura (Silva et al., 2009), refere-se as incertezas, como:

- temperatura e tempo de secagem da amostra;
- tempo de contato de cada extrator com a amostra;
- volume do frasco extrator;
- tempo e método de agitação;
- temperatura ambiente;
- falta de seletividade de alguns extratores, e
- redistribuição (readsorção) dos metais entre as fases na extração.

Portanto, as quantidades totais do micronutrientes são importantes (Silva et al., 2002), mas é necessário saber suas formas, no decorrer do processo (Silva et al., 2009). A especiação de micronutriente e metais pesados tem sido estudada na literatura para compreender a dinâmica destes elementos nos compartimentos do solo, nas transformações biológicas determinam sua fitodisponibilidade (Silva et al., 2002, 2003 e 2006), sendo a técnica de extração sequencial bastante utilizada (Tessier et al., 1979; Silva et al., 2009).

CONCLUSÕES

1. A técnica de fracionamento seqüencial do lixo orgânico durante compostagem, permite entender as transformações do Cu, Mn e Zn durante o processo e associar aos seus riscos ambientais. Sendo, que o Mn permanece nas formas carbonato ou residual, oferecendo maior risco ambiental.

2. Todavia, a técnica merece ainda um aprimoramento e a sua eficiência de recuperação é muito influenciada pela complexidade da carga orgânica contida no composto da unidade de origem.

REFERÊNCIAS

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

BRASIL. Instrução Normativa n.23, de 31 de agosto de 2005. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos

fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n.173, p.12, 8 set. 2005. Seção 1.

BRASIL. Instrução Normativa n.27, de 05 de junho de 2006. 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 destinados à agricultura. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n.110, p.15, 9 jun. 2006. Seção 1.

BRINTON, W.F. Compost quality standards & guidelines (final report). New York: Association of Recyclers/Woods End Research Laboratory, 2000.

CHANEY, R.L., 1993. Zinc phytotoxicity. In 'Zinc in Soil and Plants'. (ed. Robson, A.D.). pp. 135-150. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

CHANG, A.C.; GRANATO, T.C. e PAGE, A.L. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, cooper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. Journal Environ. Quality, v.21, p.521-536, 1992.

DEELSTRA, T. Can cities survive: solid waste management in urban environments. AT Source, 18(2), 1989. 21-27

EMBRAPA Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes, Fábio Cesar da Silva (Editor) – 2ª.ed rev. ampl.- Brasília DF. 2009, 627p.

EMERSON, D. Single Stream Vs. Source Separated Recycling. BioCycle March 2004, Vol. 45, No. 3, p. 22.

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

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

SILVA, F.C.da; PIRES, A.M.; RODRIGUES, M.S.e BARREIRA, L. Gestão pública de resíduo sólido urbano: compostagem interface agro-florestal. Botucatu: FEPAF, 2009. 204p.

SILVA, F. C.; ; BERTON, R.S ; CHITOLINA, J.C. BALESTEIRO, S. D. . Recomendações Técnicas para o uso agrícola do composto de lixo urbano no Estado de São Paulo. Campinas: EMBRAPA, 2002 (Circular Técnica).

SILVA, F. C.; BERGAMASCO, A. F.; VENDITE, L. L. Modelos de transferência de metal pesado na cana-de-açúcar adubada com composto de lixo urbano. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 27, p. 119-128, 2007.

SILVA, F. C.; GOMES, P. C.; CALDEIRA, C. V.; BERGAMASCO, A. F. Estudo de vasos da Transferência de metal pesado no sistema solo-cana sob adubação de composto de lixo urbano enriquecido: estudo em vasos. STAB. Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, v. v. 21, p. 12-15, 2002.

SILVA, F. C.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, A. F.; RAMALHO, A. L. Disponibilidade de micronutrientes em cinco solos em função do tempo de incubação de um composto de lixo. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 26, p. 224-234, 2006.

SILVA, F. C.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, A. F.; RAMALHO, A. L. Efeito do período e de doses de

composto de lixo urbano na disponibilidade de metais pesados em diferentes solos. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 38, p. 402-412, 2003.

SILVA, F. C.; CHITOLINA, J.C. e BALESTEIRO, S. D. . Processos de Produção de Compostos de Lixo e a sua Qualidade como Fertilizante Orgânico. HOLOS Environment (Online), v. 5, p. no. 3, 2005.

Tabela 1. Teores máximos e mínimos encontrados em compostos de resíduos sólidos urbanos, maturados, em mg.kg⁻¹, das usinas de compostagem de S. André e São Mateus, em comparação aos limites da legislação.

Elementos	Unidade Reciclagem e Compostagem			Brasil ¹
	S. André	S. Mateus	S. J dos Campos	Limites
----- g.kg ⁻¹ -----				
N	15,0	13,2	11,5	-
P	10 (6-11)	9 (4-14)	4 (2-18)	-
K	4 (3-8)	5 (3-6)	6 (3-21)	-
Ca	55 (45-65)	47 (24-63)	29 (12-55)	-
Mg	5 (3-7)	4 (3-6)	6 (2-15)	-
Fe	32 (25-38)	26 (16-38)	15 (13-25)	-
Al	23 (20-24)	16 (12-32)	16 (13-37)	-
Na	4 (2-10)	4 (2-6)	6 (4-19)	-
---- mg.kg ⁻¹ ----				
Cd	8,5 (4,6-14,3)	5,2 (3-12,4)	2,6 (0,7-5,0)	3
Cr	228(141-366)	180 (52-318)	78 (18-122)	200
Cu	284 (163-718)	336 (107-983)	178 (47-607)	500 ²
Mn	384 (312-518)	342 (220-466)	165 (58-445)	-
Ni	91 (48-185)	84 (32-1300)	58 (13-123)	70
Pb	375 (164-1632)	208 (65-411)	110 (1-493)	150
Zn	1260 (590-1556)	1098 (312-1671)	310 (217-764)	1000 ²

Fonte: ¹Silva *et al.* (2009) e (Brasil, 2005, 2006); ² Brinton (2000).