



ECOTOX – Brazil

J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 5, n. 1, 2010, 81-84
doi: 10.5132/jbse.2010.01.010

JBSE

Short Communication

Determinação de Antimônio, Arsênio, Cádmio e Tório em Amostras de Caldo de Cana Cultivada em Solo Tratado com Lodo de Esgoto

M. J. A. ARMELIN^{1*}, C. H. ABREU JR.², M. G. M. CATHARINO¹,
M. SAIKI¹, A. C. S. RIBEIRO², A. FRANCO² & H. M. G. FERNANDES²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, n. 2242, Cidade Universitária, CEP 05422-970, CP 11049, Pinheiros, São Paulo – SP, Brasil

²Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo – USP, Av. Centenário, n. 303, CP 96, CEP 13400-970, Piracicaba – SP, Brasil

(Received May 1, 2008; Accepted July 22, 2009)

RESUMO

As preocupações com o ambiente e com a saúde da população exigem que grandes quantidades de esgotos domésticos sejam tratados. Contudo esse tratamento leva a um outro problema que é a geração de lodo de esgoto. Este lodo após ser devidamente higienizado e condicionado passa a ser conhecido como biossólido. Uma das alternativas para o destino final desse resíduo é a aplicação em solos agrícolas, como fertilizante. Os objetivos deste estudo foram: caracterização multielementar do biossólido e determinação das concentrações de As, Cd, Sb e Th em amostras de caldo de cana que foi cultivada em solo tratado com esse biossólido. O método analítico empregado foi análise por ativação neutrônica seguida da espectrometria gama. Foram apresentadas as concentrações dos elementos As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Eu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, K, Na, Sb, Sc, Sm, Th, Ti, U, V e Zn presentes no biossólido. A análise do caldo de cana não mostrou diferença nas concentrações de As, Sb e Th em função das doses de biossólido (0; 3,6; 7,2 e 10,8 t.ha⁻¹, na base seca), exceto o Cd, na base de 10,8 t.ha⁻¹.

Palavras-chave: análise por ativação com nêutrons, biossólido, cana de açúcar, nutrientes, contaminantes.

ABSTRACT

Determination of Antimony, Arsenic, Cadmium and Thorium in Sugar Cane Juice Obtained from Cropland Treated with Sewage Sludge

Concern regard environmental quality and human health demands wastewater treatment technology and in this treatment, sewage sludge is generated. This sewage sludge, after a properly microorganism reduction and physically conditioning, is usually known as biosolid. One of the alternatives to the final destination of this waste is the its application in agricultural land, as fertilizer. The objectives of this study were: biosolid multielemental characterization and determination of As, Cd, Sb and Th concentrations in sugar cane juice obtained from plant that was grown in soil treated with this biosolid. Instrumental neutron activation analysis (INAA) was applied to evaluate the elemental concentrations. Elemental concentrations for As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Eu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, K, Na, Sb, Sc, Sm, Th, Ti, U, V and Zn are presented for biosolid. Analysis of sugar cane juice showed no significant difference in the concentration of As, Sb, and Th with the doses of biosolid (0; 3.6; 7.2 and 10.8 t.ha⁻¹, dry base), except for Cd, at the dose of 10.8 t.ha⁻¹.

Keywords: neutron activation analysis, biosolid, sugar cane, nutrients, contaminants.

* Corresponding author: Maria José Aguirre Armelin, e-mail: marmelin@ipen.br

INTRODUÇÃO

O aumento da população urbana e o desenvolvimento industrial têm aumentado muito a geração de águas residuárias e resíduos sólidos. O tratamento dessas águas residuárias origina um material pastoso, denominado lodo de esgoto. Esse lodo depois de ser higienizado e condicionado é conhecido como biossólido (Tasso Jr. *et al.*, 2007).

Vários pesquisadores (Melo *et al.*, 2001; Abreu Jr. *et al.*, 2005) têm mostrado que o uso do biossólido, na agricultura, como fonte de nitrogênio aumenta a fertilidade do solo com respostas significativas para as concentrações de vários nutrientes e de alguns elementos potencialmente tóxicos. Oliveira *et al.*, 2001 salientaram a possibilidade desses elementos estarem em níveis fitotóxicos para as plantas e, ainda, terem possibilidade de transferência para a cadeia alimentar através das próprias plantas ou pela contaminação das águas de superfície e subterrânea. O potencial de toxicidade dos elementos e seus compostos está relacionado com sua biodisponibilidade no material em estudo. Já a biodisponibilidade depende dos parâmetros biológicos e da forma química em que o elemento se apresenta. Por exemplo, alguns elementos como Cu(I), Ag, Cd, Hg, Pb(II) tendem a se ligar fortemente com o enxofre formando complexos estáveis. Neste caso, o elemento torna-se menos disponível para a planta, em consequência ocorre um aumento da mobilidade do complexo, podendo fazer com que os metais sejam lixiviados, aumentando a concentração deles no solo, em profundidade, ou contaminando o lençol freático. Da mesma forma os elementos lantanídeos e actinídeos, além do comportamento oxi-redutor, têm grande tendência para formação de complexos (IUPAC, 2002). Em vista do que foi mencionado, verifica-se que a determinação da concentração de elementos potencialmente tóxicos no produto final para consumo é importante.

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi a caracterização multielementar do biossólido e a determinação das concentrações de As, Cd, Sb e Th em amostras de caldo de cana que foi cultivada em solo tratado com o biossólido, para verificar se os valores obtidos estariam dentro daqueles estabelecidos pela legislação brasileira para alimentos (Brasil, 1998). Para isso empregou-se o método analítico de ativação neutrônica seguida da espectrometria gama (De Soete *et al.*, 1972).

MATERIAL E MÉTODOS

Experimento de aplicação de lodo de esgoto em cana-planta

Este estudo é parte de um projeto realizado no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do CENA/USP. O experimento foi conduzido numa área de Argilossolo Amarelo distrófico da Fazenda Ventania no município de Capivari, Estado de São Paulo. Nas Tabelas 1 e 2 é apresentada a caracterização química do solo da área do experimento com cana-planta, antes da aplicação do lodo de esgoto, e de teores de macro e micronutrientes e de elementos potencialmente tóxicos, extraídos com ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado, em sistema fechado de microondas, conforme método 3051, da USEPA, e determinados por ICP-MS. São apresentados

também, os seguintes parâmetros: SB igual a soma de bases (Ca + Mg + K); T corresponde a capacidade de troca de cátions [SB + (H + Al)], sendo H+Al a acidez total; e V% a saturação por bases igual a [(SB × 100)/T].

Tabela 1 – Caracterização química do solo da área do experimento com cana-planta, antes da aplicação do lodo de esgoto.

Parâmetros	Profundidade (m)		
	0-0,2	0,2-0,4	0,4-0,6
pH CaCl ₂	4,6	4,7	4,1
M.O. (g.dm ⁻³)	14	10	8
P (mg.dm ⁻³)	4	2	1
S-SO ₄ (mg.dm ⁻³)	10	10	20
K (mmol _c .dm ⁻³)	1,1	1,1	0,9
Ca (mmol _c .dm ⁻³)	19	23	10
Mg (mmol _c .dm ⁻³)	8	14	9
Al (mmol _c .dm ⁻³)	2	2	24
H + Al (mmol _c .dm ⁻³)	22	22	42
SB (mmol _c .dm ⁻³)	28,2	39,1	19,9
T (mmol _c .dm ⁻³)	50,2	60,1	61,9
V (%)	56	63	32

Resultados da análise para fins de fertilidade, conforme descrito Rajj *et al.* (2001).

Tabela 2 – Caracterização química do solo da área do experimento com cana-planta, antes da aplicação do lodo de esgoto.

Elementos	Profundidade (m)		
	0-0,2	0,2-0,4	0,4-0,6
P (g.kg ⁻¹)	0,11	0,10	0,06
K (g.kg ⁻¹)	1,01	1,77	1,74
Ca (g.kg ⁻¹)	0,72	1,01	0,85
Mg (g.kg ⁻¹)	0,76	1,64	1,58
S (g.kg ⁻¹)	0,58	0,63	0,52
Fe (g.kg ⁻¹)	8,31	12,28	16,40
Al (g.kg ⁻¹)	14,53	23,42	26,19
Co (mg.kg ⁻¹)	3,42	3,48	2,84
Cu (mg.kg ⁻¹)	4,51	5,68	5,81
Mn (mg.kg ⁻¹)	201,3	98,7	44,1
As (mg.kg ⁻¹)	1,92	2,45	3,34
Ba (mg.kg ⁻¹)	83,81	144,25	120,20
Cr (mg.kg ⁻¹)	12,0	19,9	24,9
Na (mg.kg ⁻¹)	32,1	52,5	55,8
Ni (mg.kg ⁻¹)	5,90	9,80	10,09
Pb (mg.kg ⁻¹)	6,19	8,25	7,57
Th (mg.kg ⁻¹)	5,24	6,80	6,54
U (mg.kg ⁻¹)	0,64	0,72	0,84
V (mg.kg ⁻¹)	17,6	26,1	35,5
Zn (mg.kg ⁻¹)	23,42	17,21	26,73
Ag (µg.kg ⁻¹)	18	17	20
B (µg.kg ⁻¹)	1045	1428	1299
Be (µg.kg ⁻¹)	384	682	638
Cd (µg.kg ⁻¹)	25	16	16
Hg (µg.kg ⁻¹)	36	25	29
Mo (µg.kg ⁻¹)	139	135	187
Sb (µg.kg ⁻¹)	63	58	93
Se (µg.kg ⁻¹)	67	101	96
Tl (µg.kg ⁻¹)	98	136	174

Resultados da análise pelo método 3051, da USEPA, conforme descrito Rajj *et al.* (2001).

O lodo de esgoto foi fornecido pela Biossólido Agricultura & Ambiente, empresa que gerencia o lodo produzido na Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiá – SP, da Companhia Saneamento de Jundiá (CSJ). O lodo de esgoto é gerado em sistema de lagoas aeradas de mistura completa, seguida de lagoas de decantação, sendo o desaguamento feito com floculação à base de polímero catiônico, seguido de centrifugação e secagem em pátio (revestido), com revolvimento mecânico. Uma subamostra de biossólido, de aproximadamente 1 kg, foi obtida, moída em almofariz de ágata até granulometria de 0,84 mm (ABNT, 1995), para caracterização do resíduo.

O plantio foi realizado em setembro de 2005, utilizando a variedade RB 85 5536, de ciclo médio e altamente responsiva à adubação. Foram aplicadas quatro doses de lodo (0, 3, 6, 7,2 e 10,8 t.ha⁻¹, base seca), de nitrogênio (0, 30, 60 e 90 kg.ha⁻¹ de N, via uréia) e de fósforo (0, 60, 120 e 180 kg.ha⁻¹ de P₂O₅, via superfosfato triplo), em esquema fatorial 4 × 4 × 4, com confundimento dos graus de liberdade da interação tripla e duas repetições, em blocos casualizados. A dose do lodo de esgoto recomendada em t.ha⁻¹ (base seca, equivalente a 10,8 t.ha⁻¹) foi determinada com base no critério do nitrogênio, conforme descrito na norma P 4.230 (CETESB, 1999).

Para o presente estudo foram considerados apenas os tratamentos que receberam lodo de esgoto exclusivamente o tratamento NPK (com 90 kg.ha⁻¹ de N, 180 kg.ha⁻¹ de P₂O₅ e 160 kg.ha⁻¹ de K₂O), que representa o sistema convencional de cultivo e o tratamento testemunha absoluta (TEST), sem adição de lodo e de fertilizante com N e P.

Foram coletados, aleatoriamente, 5 colmos por parcela, os quais, foram desfibrados mecanicamente. Porções de colmos desfibrados, representativas de cada parcela experimental foram encaminhadas para prensa hidráulica para extração das amostras de caldo. As amostras de caldo foram acondicionadas em frascos inertes, previamente lavados com HNO₃ (1:5) seguida de água purificada (Milli-Q), e depois congeladas.

Para a análise, o caldo foi liofilizado e depois transferido, para cápsula de polietileno após aquecimento da amostra em “banho-maria”. Aliquotas da ordem de 250 mg de caldo e de 100 mg de biossólido, pesadas respectivamente em cápsulas e envelopes de polietileno, foram usadas para irradiação. A análise multielementar foi realizada no Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). A análise por ativação com nêutrons é um método analítico com alto grau de especificidade, permite a determinação da concentração total do elemento com o mínimo de manipulação da amostra.

Preparação dos padrões

Soluções padrão (Spex Certiprep) dos elementos analisados foram usadas para preparar os padrões. Aliquotas (50-100 µL) dessas soluções foram pipetadas em pequenas tiras de papel de filtro (Whatman Nº 42). Depois de secos os papéis de filtro foram dobrados e introduzidos em envelopes de polietileno. Dois materiais de referência certificados foram analisados para verificar a qualidade dos padrões e a exatidão do método. As, Br, Ca, Co, Cr, Eu, Fe, La, Mn, K, Na, Sb, Sc, Sm, Th, Ti, U e V foram determinados no Soil-7 (IAEA) e Cd, Mg, Mo e Zn foram determinados no Rice Flour (NIES-CRM-10C).

Irradiação e medida da radiação gama

Dois tipos de irradiação foram feitas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1. Em um caso, amostra de biossólido juntamente com padrões de Cl, Cu, Mg, Mn, Ti e V foram irradiados por 30 segundos, sob fluxo de nêutrons térmicos: 3×10^{12} n.cm⁻²s⁻¹. Depois de cerca de 2 minutos de decaimento a amostra foi medida para a detecção de ³⁸Cl (1642 keV), ⁶⁶Cu (1039 keV), ²⁷Mg (1014 keV), ⁵¹Ti (320 keV) e ⁵²V (1434 keV). A amostra de biossólido foi novamente medida após no mínimo 90 minutos de decaimento para a detecção do ⁵⁶Mn (846 keV). Todos os padrões foram medidos nas mesmas condições da amostra. Numa segunda irradiação, amostra de biossólido ou caldo de cana foram irradiados, em recipientes de alumínio por 8 horas, juntamente com padrões de elementos (As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Eu, Fe, K, La, Mo, Na, Sb, Sc, Sm, Th, U e Zn). Os radionuclídeos: ⁷⁶As (559 keV), ⁸²Br (776 keV), ¹¹⁵Cd (337 keV), ¹⁴⁰La (1596 keV), ⁴²K (1525 keV), ⁹⁹Mo (140 keV), ²⁴Na (1368 keV), ¹²²Sb (563 keV), ¹⁵³Sm (103 keV) e U (²³⁹Np em 277 keV) foram medidos depois de 3 dias de decaimento, enquanto os radionuclídeos: ⁶⁰Co (1332 keV), ⁵¹Cr (320 keV), ¹⁵²Eu (1408 keV), ⁵⁹Fe (1099 keV), ⁴⁶Sc (889 keV), Th (²³³Pa em 312 keV) e ⁶⁵Zn (1115 keV) foram medidos depois de no mínimo 10 dias de decaimento.

O equipamento usado para medida da radiação gama foi detector de Ge hiperpuro da Canberra, modelo GX2020, acoplado a um Processador de sinal, modelo 1510 e um software MCA S100, também da Canberra. A resolução (FWHM) do sistema utilizado foi de 0,9 keV para energia de radiação gama de 122 keV do ⁵⁷Co de 1,9 keV para 1332 keV do ⁶⁰Co.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A exatidão do método avaliada por meio da análise dos materiais certificados, Soil-7 (IAEA) e Rice Flour (NIES-CRM-10C), variou entre 2 e 9%, dependendo do elemento. Este resultado mostrou também que a qualidade dos padrões preparados estava satisfatória.

A Tabela 3 apresenta as concentrações dos elementos determinados pelo método de ativação neutrônica na amostra de biossólido. Cada valor é a média obtida entre 4 determinações acompanhada do desvio padrão.

Verifica-se que o biossólido analisado apresenta altas concentrações tanto de elementos considerados como micronutrientes para as plantas (Fe, Mn, Mo, Zn), como aqueles potencialmente tóxicos às plantas e aos animais (As, Cd, Co, Cr, Sb, U, Th). As concentrações de As, Cd, Cr, Mo e Zn estão abaixo da concentração máxima permitida para o lodo de esgoto, na base seca, segundo resolução CONAMA, 2006 (375).

As concentrações, em µg.kg⁻¹, de As, Cd, Sb e Th encontradas no caldo de cana, em função do tratamento com fertilizante que a planta foi submetida, encontram-se na Tabela 4. Cada valor é a média obtida entre as repetições, conforme foi estabelecido no experimento de campo.

Tabela 3 – Resultados de concentrações dos elementos no bio sólido e concentração máxima permitida segundo CONAMA 375/2006.

Elemento	Unidade	Energia keV	Média ± DP	CONAMA*
As	mg.kg ⁻¹	559	4,0 ± 0,6	41
Br	mg.kg ⁻¹	776	58 ± 3	
Ca	g.kg ⁻¹	159	17 ± 2	
Cd	mg.kg ⁻¹	337	12 ± 1	39
Co	mg.kg ⁻¹	1330	10 ± 1	
Cr	mg.kg ⁻¹	320	233 ± 25	1000
Eu	mg.kg ⁻¹	1408	0,49 ± 0,03	
Fe	g.kg ⁻¹	1099	26 ± 2	
La	mg.kg ⁻¹	1596	17 ± 2	
Mg	g.kg ⁻¹	1014	8 ± 2	
Mn	mg.kg ⁻¹	847	831 ± 6	
Mo	mg.kg ⁻¹	140	12 ± 2	50
K	g.kg ⁻¹	1525	2,1 ± 0,3	
Na	g.kg ⁻¹	1368	2,5 ± 0,3	
Sb	mg.kg ⁻¹	563	2,2 ± 0,1	
Sc	mg.kg ⁻¹	889	4,9 ± 0,3	
Sm	mg.kg ⁻¹	103	2,7 ± 0,2	
Th	mg.kg ⁻¹	312	5,8 ± 0,8	
Ti	g.kg ⁻¹	320	3,1 ± 0,1	
U	mg.kg ⁻¹	106	4,0 ± 0,8	
V	mg.kg ⁻¹	1434	51 ± 5	
Zn	mg.kg ⁻¹	1115	1366 ± 124	2800

*Concentração máxima permitida no lodo de esgoto, em base seca (Resolução CONAMA 375/2006).

Tabela 4 – Concentrações de As, Cd, Sb e Th (µg.kg⁻¹) no caldo de cana em função do tratamento com fertilizante.

Elemento	TEST	NPK	3,6 t.ha ⁻¹	7,2 t.ha ⁻¹	10,8 t.ha ⁻¹
As	5,9	6,2	10,0	6,5	< 3,6*
Cd	< 89*	< 89*	< 89*	93	364
Sb	2,4	2,9	1,8	3,6	< 1,0*
Th	3,1	5,5	4,0	2,6	2,5

*LD – Limite de detecção.

Não foram observadas diferenças significativas entre as concentrações dos elementos no caldo de cana, onde a planta foi adubada com doses de lodo de esgoto, quando comparado com o tratamento testemunha e adubação mineral NPK quando se aplicou análise de variância, ao nível de significância de 0,05, exceto para Cd. Neste caso, não foi realizada a comparação estatística porque as concentrações do elemento estiveram abaixo do limite de detecção nos tratamentos testemunha, adubação mineral NPK e dose 3,6 t.ha⁻¹, respectivamente. Inclusive observa-se aumento nas concentrações na ordem de quatro vezes na dose 10,8 t.ha⁻¹ quando comparada com a dose 7,2 t.ha⁻¹ de lodo. Também pode-se afirmar que a concentração fitodisponível de As, Cd, Sb neste bio sólido não deverá acarretar efeitos de toxicidade para o consumo humano, visto que os teores obtidos para esses elementos estão abaixo do limite máximo de 1,0 mg.kg⁻¹, estabelecidos para As, Cd e Sb pela

legislação brasileira para alimentos (Brasil, 1998). Contudo não se tem conhecimento do efeito que o bio sólido poderá causar no sistema solo-planta decorrente do acúmulo desses elementos potencialmente tóxicos no solo, ao longo do tempo.

Para obtenção de resultados mais conclusivos é necessário usar conjuntamente outras técnicas analíticas que permitam a determinação de elementos potencialmente tóxicos como: Hg, Pb, Ni, e, de micronutrientes como B e Cu. Os resultados da análise do bio sólido também sugerem uma investigação sobre os efeitos que podem ocasionar a queima do bagaço de cana, quando usado para a geração de energia.

Agradecimentos – Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984, *NBR 7181/84, Solo – Análise Granulométrica*. ABNT, Rio de Janeiro.
- ABREU Jr., C. H., BOARETTO, A. E., MURAOKA, T. & KIEHL, J. C., 2005, Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: P. Vidal-Torrado, L. R. F. Alleoni, M. Cooper, A. P. Cooper & E. J. Cardoso. *Tópicos em Ciência do Solo IV*. SBCS, Viçosa, p. 391-470.
- BRASIL, Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos – DINAL, 1998, Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998. Fixa limites máximos de tolerância de contaminantes químicos em alimentos. *Diário Oficial*, 24 set. 1998.
- CETESB, Companhia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, 1999, *Crêterios para aplicação de bio sólidos em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação*. CETESB, São Paulo, 32p. Manual técnico, Norma P4.230.
- CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2006, Resolução 375/2006 que dispõe sobre uso agrícola de lodo de esgoto. *Diário Oficial da União*, secção 1, p. 141-146, 30 ago. 2006.
- DE SOETE, D., GIJBELS, R. & HOSTE, J., 1972, *Neutron Activation Analysis*. John Wiley and Sons, New York.
- IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2002, “Heavy metals” – a meaningless term? (Technical report). *Pure Appl. Chem.* 74: 793-807.
- MELO, W. J., MARQUES, M. O. & MELO, V. P., 2001, O uso agrícola do bio sólido e as propriedades do solo. In: M. T. Tsutiya, J. B. Comparini, P. A. Sobrinho, I. Hespanol, P. C. T. Carvalho, A. J. Melfi, W. J. Meo & M. O. Marques. *Bio sólidos na agricultura*. SABESP, São Paulo, p. 289-363.
- OLIVEIRA, F. C. & MATTIAZZO, M. E., 2001, Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto em plantas de cana de açúcar. *Sci. agric.* 58-3: 581-593. doi: 10.1590/S0103-90162001000300022.
- RAIJ, B., ANDRADE, J. C., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J. A., 2001, *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Instituto Agrônomo, Campinas, 285p.
- TASSO Jr., L. C., MARQUES, M. O., FRANCO, A., NOGUEIRA, G. A., NOBILE, F. O., CAMIOTTI, F., SILVA, A. R., 2007, Produtividade e qualidade de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto, vinhaça e adubos minerais. *Eng. Agríc.* 27-1: 284-293. doi: 10.1590/S0100-69162007000100022.