

## Avaliação do uso de compostos orgânicos na sorção de Cd: Influência das condições de compostagem

### ***Assessment of the use of organic composts for the Cd sorption: Influence of composting conditions***

**Lima, J.Z.<sup>1,2\*</sup>, Ferreira da Silva, E.A.<sup>2</sup>, Patinha, C.<sup>2</sup>, Rodrigues, V.G.S.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – EESC/USP, 13566-590, São Carlos - SP, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193, Aveiro, Portugal.

\* jacqueline.zanin.liima@ua.pt

**Resumo:** A compostagem é uma alternativa viável para a gestão eficiente e integrada de resíduos sólidos municipais (RSM) produzidos diariamente em todo o mundo. Embora o conhecimento do efeito do composto no aumento da fertilidade de solos agrícolas já esteja consolidado, pouco se sabe sobre o comportamento desse na sorção de elementos potencialmente tóxicos. O objetivo deste estudo foi avaliar e comparar a capacidade de sorção de cádmio (Cd) por compostos tropicais (Brasil) derivados da fração orgânica de RSM, compostados pelo método windrow, com interferências externas de iluminação e precipitação (composto windrow externo - CWE) e sem estas interferências (composto windrow interno - CWI). A sorção de Cd para razões sólido/líquido 1/10; 1/25 e 1/50 foi superior a 68% para o CWI e a 95% para o CWE. A capacidade de remoção de Cd variou de 2,616 a 9,775 mg g<sup>-1</sup> para o CWI e de 2,990 a 13,801 mg g<sup>-1</sup> para o CWE. Os resultados indicaram que o uso destes compostos pode ser promissor na estabilização de Cd em solos contaminados. Como são materiais ecologicamente amigáveis e de baixo custo, os compostos podem ser uma alternativa viável, especialmente nos países em desenvolvimento.

**Palavras-chave:** contaminação, elementos potencialmente tóxicos (EPT), fração orgânica de resíduos sólidos municipais, ensaio de equilíbrio em lote

**Abstract:** Composting is an alternative for efficient and integrated management of municipal solid waste (MSW) produced daily around the world. Although the effects of the use of composts on agricultural soils have already been consolidated, little is known about them in the sorption behavior of potentially toxic elements. The study objective was to assess and compare the Cd sorption capacity by tropical composts (Brazil) derived from the organic fraction of MSW, composted by the windrow method with external interferences of illumination and precipitation (external windrow compost - EWC) and without these interferences (internal windrow compost - IWC). The Cd sorption for liquid-to-solid ratios (1/10, 1/25 and 1/50), is higher than 68% for the IWC and 95% for the EWC. Cadmium removal capacity ranged from 2.616 to 9.775 mg g<sup>-1</sup> for the IWC and from 2.990 to 13.801 mg g<sup>-1</sup> for the EWC. Results showed that the use of these composts might be promising in the Cd stabilization of contaminated soil. Being environmentally friendly and cost-effective materials, they are a remediation alternative especially in developing countries.

**Keywords:** contaminação, potencialmente tóxicos elementos (PTE), fração orgânica de municipal solid waste, batch equilíbrio test

## 1. Introdução

Desde a revolução industrial, os contaminantes de origem antrópica são lançados em ambientes naturais, a um ritmo cada vez mais alarmante. Nesse cenário de contaminação, os solos destacam-se por exercerem não somente a função de "dreno" para os contaminantes, como também de tampão natural, diretamente associado ao transporte destes elementos para a atmosfera, hidrosfera e biota (Kabata-Pendias, 2011). É plausível supor que o solo apresenta uma capacidade limitada para retenção destes contaminantes. Além disso, é importante entender qual a mobilidade desses elementos, ou seja, quão forte são suas ligações com as partículas sólidas do solo (Yong et al., 1992).

O cádmio (Cd) é um elemento potencialmente tóxico que, comparado com outros metais como o chumbo (Pb) e o cobre (Cu), tende a ser mais móvel em solos e, consequentemente, mais disponível para as plantas (Alloway, 1995). Estudos têm revelado que a exposição aguda ao Cd pode causar a morte de seres humanos e animais, sendo que os principais alvos sensíveis à toxicidade são rins, ossos e pulmões (ATSDR, 2012). A concentração geogênica de Cd em solos, depende das características geológica locais, sendo que as concentrações médias variam entre 0,07 e 1,10 mg kg<sup>-1</sup>. Desse modo, a ocorrência de concentrações elevadas está possivelmente associada ao impacto antropogênico em horizontes superficiais do solo (Kabata-Pendias, 2011). Merece referência especial que o Cd se associa fortemente com a matéria orgânica (MO), o que contribui, muitas vezes, para imobilizar esse elemento na porção superficial do solo (ATSDR, 2012).

Devido ao elevado grau de toxicidade do Cd no meio ambiente, é necessário a realização de estudos que visem a imobilização deste metal no solo e consequentemente evitem a sua migração para a água. Nesse cenário, o emprego de materiais reativos orgânicos de baixo custo tem merecido destaque a nível mundial. O composto derivado da compostagem da porção orgânica de resíduos sólidos municipais (RSM) pode ser uma alternativa na imobilização de contaminantes, como o

Cd. A investigação desse uso é aliciante, pois vai além do já consolidado emprego do composto em áreas agrícolas para a melhoria da fertilidade do solo.

Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi caracterizar duas amostras de compostos resultantes da compostagem da fração orgânica de RSM provenientes de restaurantes do município de São Carlos (Brasil), a fim de avaliar a possibilidade de utilização destes materiais, dotados de elevado conteúdo orgânico, na retenção de Cd.

## 2. Materiais e Métodos

Os compostos foram produzidos a partir do método de compostagem windrow (em pequena escala), sendo testadas duas situações distintas: (a) com interferências externas, de iluminação e precipitação, através da realização da compostagem em ambiente aberto (composto windrow externo - CWE) e (b) sem estas interferências, com a promoção do processo de compostagem em ambiente fechado e coberto (composto windrow interno - CWI). Os compostos, uma vez estabilizados, foram secos em estufa a 65°C, homogeneizados, peneirados (malha de 2 mm) e quarteados.

### 2.1. Caracterização dos compostos

Os compostos foram caracterizados, em duplicado, através da determinação dos respectivos valores de pH(CaCl<sub>2</sub>) (determinação potenciométrica em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M; Brasil, 2014), CE - condutividade elétrica (EMBRAPA, 2011), conteúdo de MO - matéria orgânica (combustão em mufla a 550°C; Brasil, 2014) e CTC - capacidade de troca catiônica (titulometria; Brasil, 2014).

### 2.2. Experimentos de sorção de Cd

As amostras CWE e CWI foram colocadas em contato com uma solução de Cd preparada a partir de CdCl<sub>2</sub> monoidratado (concentração teórica de 400 mg L<sup>-1</sup>). Nos ensaios foram utilizadas diferentes razões sólido-líquido (1/10, 1/25 e 1/50), mantendo-se sempre o volume final de 100 mL. Estas amostras permaneceram em agitação a 140 rpm durante um período de 24 h a temperatura ambiente (cerca de 25°C). Decorrido o tempo de contato, as

fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação a 1500 rpm durante 6 minutos. Os sobrenadantes, foram filtrados e armazenados sob refrigeração até serem analisados. A análise das concentrações de Cd foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica (PinAAcle 900F, PerkinElmer). Foram determinados os parâmetros físico-químicos: pH e condutividade elétrica (CE) das amostras antes do contato com a solução de Cd e após sorção (tempo de 24 horas). Este ensaio batch test seguiu os pressupostos de ASTM D4646 - 16.

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Caracterização dos compostos

Segundo os resultados de caracterização (Tab. 1), os compostos apresentam características similares, em relação a pH, MO e CTC, e que, no geral, favorecem os mecanismos de sorção de Cd.

Tab. 1 – Parâmetros de caracterização referentes aos compostos windrow externo (CWE) e interno (CWI).

Parâmetros	CWE	CWI
pH CaCl <sub>2</sub>	8,7 ± 0,1	9,1 ± 0,1
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	4,316 ± 0,055	8,671 ± 0,173
MO (g kg <sup>-1</sup> )	744,1 ± 4,8	732,5 ± 4,9
CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	920 ± 14	1015 ± 21

CE: condutividade elétrica; MO: matéria orgânica;

CTC: capacidade de troca catiônica.

O pH é o parâmetro determinante da mobilidade, uma vez que afeta os mecanismos de sorção e especiação de elementos em solução, sendo que em materiais alcalinos (como os compostos estudados) o Cd é praticamente imóvel (Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2011). Os teores elevados de MO também propiciam a ocorrência de fortes ligações com o Cd (ATSDR, 2012). A MO contribui ainda para o aumento da CTC, sendo que quanto maior for o grau de humificação da MO, maior será a CTC. Este comportamento justifica-se uma vez que a fração orgânica apresenta partículas com superfícies carregadas negativamente, atraindo os cátions presentes na solução. Essa carga negativa surge devido à ionização de grupos COOH e também há contribuição de grupos OH e NH fenólicos (Stevenson, 1982).

A diferença mais significativa se encontra associada ao parâmetro CE (Tab. 1). É plausível supor que os valores mais baixos, associados ao CWE, se devem a lixiviação

de sais em virtude do contato direto deste material com os eventos de precipitação ao longo da compostagem.

#### 3.2. Capacidade de sorção de Cd

Os valores de pH ao longo do ensaio variaram entre entre 4,0 e 7,7 (CWE) e 4,9 e 8,4 (CWI) (Fig. 1). Em termos gerais, para ambos os compostos e para todas as razões sólido-líquido, houve uma subida dos valores de pH e de CE, entre o momento inicial (imediatamente após o contato do composto com a solução de Cd) e o momento final (após 24 horas de contato) (Fig. 1). Este comportamento pode estar associado aos mecanismos atuantes de sorção. Em estudos similares, Sharma e Forster (1993) associaram o aumento do pH à possibilidade de que à medida que um maior número de iões metálicos vai sendo adsorvido, mais iões hidroxila vão sendo libertados pelo adsorvente. Outra hipótese será o facto de que o adsorvente pode, ao mesmo tempo que retira iões metálicos da solução, pode remover iões de hidrogênio. Quanto a aumento dos valores de CE, pode estar associado a um mecanismo inerente da sorção chamado troca catiônica, havendo a libertação de cátions anteriormente sorvidos e á posterior ligação do Cd presente na solução sintética.

Quanto à eficiência de remoção de Cd, de forma geral, o CWE apresentou maiores porcentagens de sorção de Cd, quando comparado o CWI (Fig. 2). Nas diferentes razões sólido-líquido, a capacidade de remoção de Cd variou de 2,990 a 13,801 mg g<sup>-1</sup> para CWE e de 2,616 a 9,775 mg g<sup>-1</sup> para o CWI. Estes resultados revelam que os compostos orgânicos podem ser considerados materiais promissores e alternativos na sorção de Cd presente em solos contaminados, principalmente devido ao seu elevado conteúdo de MO e CTC, corroborando as conclusões de estudos anteriores (Paradelo; Barral, 2012; Simantiraki; Gidarakos, 2015).

### 4. Conclusão

A comparação dos resultados dos ensaios realizados nos compostos estudados indica pequenas variações entre eles. As características intrínsecas dos materiais indicam que estes apresentam pH alcalino,

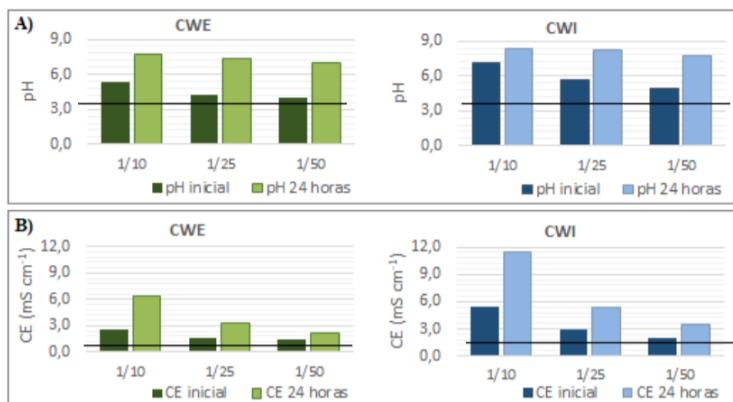


Fig. 1 – Variação de pH (A) e condutividade elétrica - CE (B) antes e após sorção de Cd pelos compostos windrow externo (CWE) e interno (CWI). As linhas pontilhadas indicam valores dos brancos da solução.

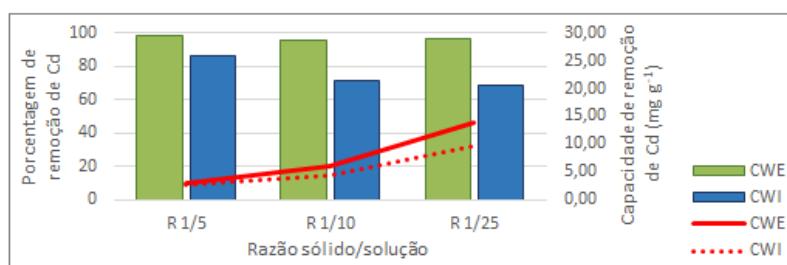


Fig. 2 – Variação quanto a porcentagem de remoção (barras) e a capacidade de remoção de Cd (linhas) pelos compostos windrow externo (CWE) e interno (CWI).

e elevado conteúdo orgânico total, refletindo-se em consideráveis valores de CTC. A capacidade de sorção de Cd por ambos os materiais foi similar, no entanto, o CWE apresentou uma percentagem de remoção ligeiramente superior. Estes resultados estão em conformidade com estudos anteriores, atestando que os compostos podem ser potenciais sorventes na remediação de solos contaminados por Cd. Por se tratar de materiais de baixo custo, esta utilização é atrativa para países em desenvolvimento, como o Brasil. Contudo, são necessários estudos complementares a fim de se avaliar, a longo prazo, a estabilidade e mobilidade do Cd retido nestes compostos, garantindo o equilíbrio ecossistêmico e holístico em possíveis aplicações a contaminações reais.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAFESP pela Bolsa de Doutorado (nº Processo: 2017/16961-0) e pela Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior - BEPE (nº Processo: 2019/00275-6) concedidas a primeira autora.

### Referências

- ATSDR, 2012. Toxicological profile for cadmium. Atlanta, 487p.
- Alloway, B.J., 1995. Cadmium. In: Alloway, B. J., Heavy Metals in Soils. 2<sup>nd</sup> edition. London: Blackie Academic and Professional.
- ASTM, 2016. D4646: Standard Test Method for 24-h Batch - Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments.
- EMBRAPA, 2011. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2<sup>nd</sup> edition. Rio de Janeiro, RJ, 230p.
- Kabata-Pendias, A., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. 4<sup>th</sup> edition, Boca Raton, 505p.
- Brasil, 2014. MAPA: Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília.
- Paradelo, R., Barral, M.T., 2012. Evaluation of the potential capacity as biosorbents of two MSW composts with different Cu, Pb and Zn concentrations. Bioresour. Technol. 102, 810-813.
- Sharma, D.C., Forster, C.F., 1993. Removal of hexavalente chromium using sphagnum moss peat. Water Res. 27, 1201-1208,
- Simantiraki, F., Gidarakos, E., 2015. Comparative assessment of compost and zeolite utilisation for the simultaneous removal of BTEX, Cd and Zn from the aqueous phase: Batch and continuos flow study. J. Environ. Manage. 159, 218-226.
- Stevenson, F.J., 1982. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley and Sons, 496p.
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P., 1992. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier, 327p.