



Redução de cromo em solo de cobertura de aterro de resíduos sólidos urbanos

Gabriel Cavelhão¹, Rubens Astolfi², Tiago Tondello³, Evanisa Fátima Reginato Quevedo Melo⁴ & Christian Oliveira Reinehr⁵

¹Universidade de Passo Fundo (cavelhao@yahoo.com.br)

²Universidade de Passo Fundo (rubensastolfi@hotmail.com)

³Universidade de Passo Fundo (tiagoton@gmail.com)

⁴Universidade de Passo Fundo (evanisa@upf.br)

⁵Universidade de Passo Fundo (reinehr@upf.br)

Resumo

Os locais de disposição que não possuem as características necessárias de um aterro sanitário fazem com que o lixiviado proveniente dos aterros de resíduos sólidos possua um alto poder de contaminação de solo e águas. Um dos principais elementos do lixiviado é o cromo, metal tóxico para a biota. O cromo hexavalente é a forma mais tóxica, sendo que o trivalente não é preocupante. Práticas para reduzir a valência desse metal vêm sendo estudadas, seja por processos químicos, físicos e microbiológicos. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a redução de cromo hexavalente em um solo de cobertura de aterro de resíduos sólidos urbanos através da atenuação natural, bioestimulação com CNPK e redução química. As amostras foram acondicionadas em biorreatores por trinta dias e realizadas análises de cromo total e cromo hexavalente antes e após os trinta dias. O solo encontrava-se contaminado segundo parâmetros adotados por órgãos ambientais. As técnicas apresentaram diferenças entre elas, sendo a mais eficiente a técnica de bioestimulação, com média de 84,4 % de redução para as condições analisadas.

Palavras-chave: Atenuação Natural. Biorremediação. Metais.

Área Temática: Tema 6 – Tecnologias Ambientais

Abstract

The disposal sites that don't have the necessary characteristics of a landfill, make the leachate from landfill of solid waste has a high power of contamination of soil and waters. One of the principal elements of leachate is the chromium, a metal toxic to biota. The hexavalent chromium is the most toxic form and the trivalent is not worrying. Practices to reduce the metal valence have been studied, by chemical, physical and microbiological ways. The objective of this research was to evaluate the reduction of hexavalent chromium in a soil covering of landfill municipal solid waste through natural attenuation, biostimulation with CNPK and chemical reduction. The samples were packed in bioreactors for thirty days and analyze total chromium and hexavalent chromium before and after the thirty days. The soil was contaminated according to values adopted by environmental agencies. The techniques presented differences among them, the most efficient was biostimulation technique with an average of 84.4% reduction for the conditions analyzed.

Keywords: Natural attenuation. Bioremediation. Metals.

Thematic Area: Theme 6 - Environmental Technologies



1 Introdução

Um dos principais metais tóxicos encontrados nos resíduos dispostos em aterros é o Cromo (Cr), metal tóxico em certas formas e quantidades para o ser humano. A remediação dessas áreas é uma tarefa difícil, pois estes poluentes são inorgânicos de difícil degradação, além dos inúmeros fatores ambientais que podem prejudicar a remediação dessas áreas.

Um bom aterro deve possuir segundo Oliveira e Jucá (2004), sistemas de impermeabilização (liners) devido à elevada carga de poluentes que podem estar presentes nas demais formas de contaminações oriundas da decomposição dos resíduos. Na ausência dessa impermeabilização certamente problemas irão acontecer como contaminação de águas subterrâneas e contaminação do solo. As contaminações de águas subterrâneas podem ocorrer a até 80 metros de distância de um aterro (REYES; LÓPEZ, 2008).

As áreas contaminadas por resíduos sólidos urbanos apresentam, em muitos casos, níveis elevados de metais nos solos de recobrimento e na área circunvizinha. Esses metais podem entrar na cadeia alimentar e contaminar os integrantes bióticos (OLIVEIRA; JUCÁ, 2004; PRADEEP et al., 2005). Metais como chumbo, arsênio, cromo, zinco, cádmio, cobre e mercúrio podem causar danos significativos ao meio ambiente e a saúde humana devido à facilidade de solubilização e mobilização dos mesmos (LEMONS; SANTOS, 2007). O lixiviado pode tanto escorrer e alcançar as coleções hídricas superficiais, como infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas, contaminando essas áreas (SISINNO; MOREIRA, 1996; CELERE et al., 2007).

Uma das principais formas de remediação envolvem os processos de biorremediação. A biorremediação é um processo de degradação dos poluentes, através dos microrganismos nativos do solo ou através da utilização de técnicas como a bioaugmentação e a bioestimulação. Desta forma, pode-se adotar diferentes tecnologias para tratamento in-situ, que estão divididas em três categorias: redução de toxicidade; remoção e contenção de poluentes (MULLIGAN et al., 2001).

Os procedimentos de redução do cromo hexavalente (Cr^{6+}) para o cromo trivalente (Cr^{3+}) por processos químicos e eletroquímicos, envolvem a incorporação de Fe^{2+} , Mn^{2+} , carbono orgânico ou abaixamento de pH. O surgimento de microrganismos tolerantes aos efeitos tóxicos do Cr^{6+} tem sido estudado quanto à capacidade de alguns gêneros promoverem a redução à Cr^{3+} de uma forma mais rápida e menos onerosa (LOSI et al., 1994).

A redução biológica do Cr^{6+} pode ocorrer diretamente, como resultado do metabolismo microbiano e atividade da enzima “cromato redutase”, ou indiretamente, em condições anaeróbias por meio de metabólitos bacterianos como o H_2S (LOVLEY, 1993).

Enquanto a redução microbiana indireta do Cr^{6+} é um processo amplamente anaeróbio, a redução direta pode ocorrer tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias. A atividade microbiana juntamente com os processos químicos de redução do cromo representa alternativas importantes para a diminuição da toxicidade de áreas contaminadas pela presença do Cr^{6+} (LOVLEY, 1993).

O objetivo da pesquisa foi avaliar a redução de cromo hexavalente em um solo de cobertura de aterro de resíduos sólidos urbanos através da atenuação natural, bioestimulação e redução química.



2 Materiais e Métodos

2.1 Área

As amostras de solo utilizadas foram provenientes do aterro Invernadinha. Este situa-se junto à BR-285, entre o Campus da Universidade de Passo Fundo e a Embrapa - Trigo, com área correspondente a 50.985,67m² (Figura 1).

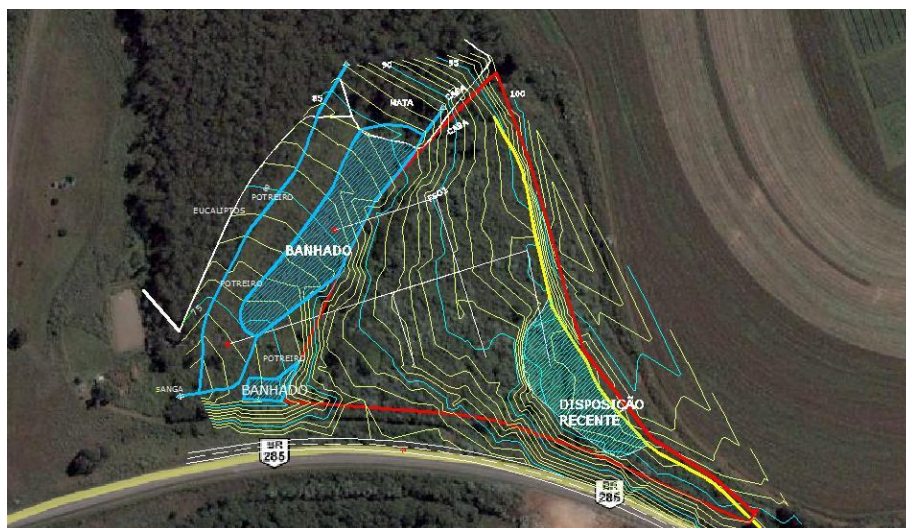


Figura 1. Aterro Invernadinha (adaptado do Google Earth)

A área encontra-se em processo de recuperação principalmente pela parte da vegetação onde existem espécies pioneiras como *Baccharis medullosa* (vassourinha), *Eragrostis plana* (capim anoni), *Sida santaremnensis* (guanxuma), *Cyperus lanceolatus* (junquinho) entre outras (MELO, 2000). O solo de cobertura do aterro encontra-se contaminado por diversos metais tóxicos, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de metais presentes no solo (mg/kg)

	Cromo	Zinco	Cobre	Manganês
Solo do aterro	1848,03	192,5	108,42	1113,0
Solo natural não contaminado	43,95	42,10	44,34	427,87
Padrão da CETESB (2005)	75	300	60	-

Fonte: Adaptada de Korf (2008)

2.2 Metodologia do experimento

As amostras de solo foram coletadas a uma profundidade de 0-20 cm da antiga área de disposição do aterro. As amostras foram acondicionadas em biorreatores (recipientes de vidro) com 500 g de solo cada e mantidos em temperatura ambiente durante o experimento.

Os tratamentos utilizados foram: a atenuação natural do solo contaminado (T₁), atenuação natural do solo contaminado bioestimulado com NPK (T₂), e redução química do solo natural contaminado esterilizado (T₃) (Figura 2). Os mesmos foram realizados em triplicata.



Figura 2 – Biorreatores utilizados no experimento

A determinação da relação C:N:P:K utilizada na técnica de bioestimulação foi calculada levando em consideração os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) do solo contaminado, conforme a Tabela 2. O teor de carbono do solo foi aumentado em 87,5%, utilizando como fonte a glicose ($C_6H_{12}O_6$) e a relação C:N:P:K ajustada para 100:10:1:1, conforme descrito por Cheng; Mulla (apud JACQUES et al., 2007), como sendo a relação normalmente empregada para a maioria dos microrganismos. O aumento das concentrações de NPK do solo foi realizado através da utilização de fertilizantes agrícolas minerais (uréia, super fosfato simples e cloreto de potássio, respectivamente).

Tabela 2 - Teores de Carbono orgânico total (COT), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) no solo natural e no solo bioestimulado

	COT (%)	N total (%)	P (%)	K (%)
Solo natural contaminado	8,41	0,75	0,0053	0,0204
Solo natural contaminado bioestimulado	15	1,5	0,15	0,15

Para o estudo da redução química de cromo em condições abióticas, as amostras de solo foram autoclavadas a 120°C por 15 min em autoclave e mantidas em recipientes fechados hermeticamente para evitar a contaminação das mesmas.

A avaliação da redução de cromo do solo durante o experimento foi realizada através da análise de cromo total e do Cr^{6+} trocável. A análise de cromo total foi realizada através da digestão prévia do solo no tempo inicial do experimento, de acordo com o método 3050B da USEPA. A extração do Cr^{6+} trocável no solo no início e aos 30 dias do experimento foi realizada mediante extração prévia com solução tampão fosfato (KH_2PO_4), seguido de quantificação por colorimetria utilizando difenilcarbazida a 540 nm, conforme Bartlett & James (1979).

2.3 Análise dos dados

Os resultados dos percentuais de redução de cromo hexavalente foram submetidos a análise de variância e comparação de médias pelo teste de Tukey a 5%.



3 Resultados e discussões

A Figura 2 apresenta as concentrações de Cromo total no solo no tempo inicial do experimento nos diferentes tratamentos.

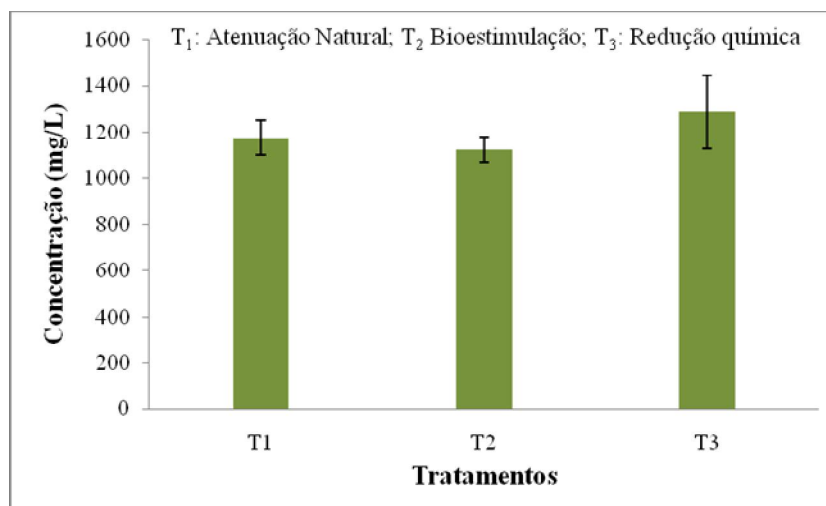


Figura 2 – Concentrações de cromo total no solo no tempo inicial nos diferentes tratamentos

Os valores de concentração de cromo total encontrados no solo estão muito acima dos valores de referência propostos pela CETESB (2005), cerca de 30 vezes superior. A maior parte desse cromo está na forma trivalente. De acordo com Ray et al. (1989), o Cr^{6+} é normalmente encontrado na natureza nas formas de cromatos e dicromatos (CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), os quais são tóxicos e mutagênicos, solúveis em uma ampla faixa de pH e geralmente móveis no sistema solo/água. O cromo trivalente apresenta-se normalmente na forma de cátion Cr^{3+} e do ânion CrO_2^- , sendo considerado menos tóxico e de menor mobilidade, devido a sua precipitação como óxidos e hidróxidos em pH superior a 5,0.

A Figura 3 apresenta as concentrações de cromo hexavalente no solo no tempo inicial e aos 30 dias de experimento.

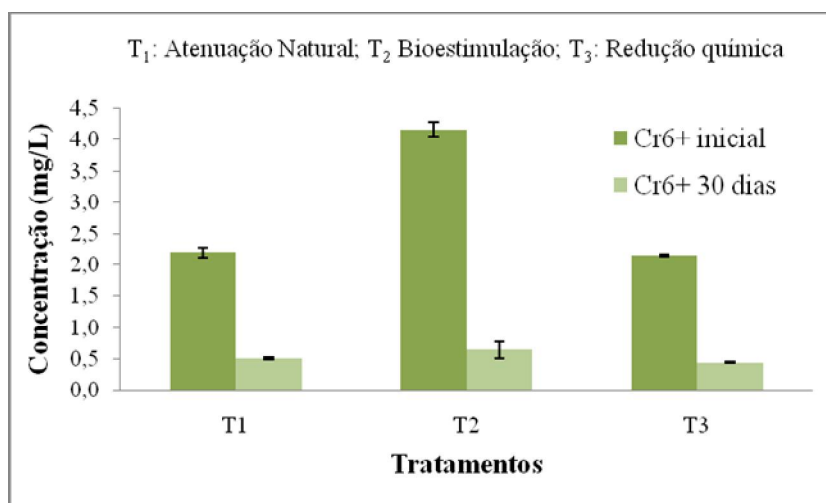


Figura 3 – Concentrações de cromo hexavalente no solo no tempo inicial e aos 30 dias de experimento



Analisando a Figura 3, observa-se que as concentrações de cromo hexavalente no solo apresentaram redução durante o experimento em todos os tratamentos utilizados. Pela análise de variância apresentada na Tabela 3, constata-se que houve diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0,05$).

Tabela 3 – Resultados da análise de variância para o percentual de redução de cromo

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado das médias	F	p
Tratamento	90,18	2	45,09	17,04	0,0034
Erro	15,87	6	2,65		

A Figura 4 apresenta o efeito dos tratamentos na redução de cromo hexavalente no solo após 30 dias de experimento.

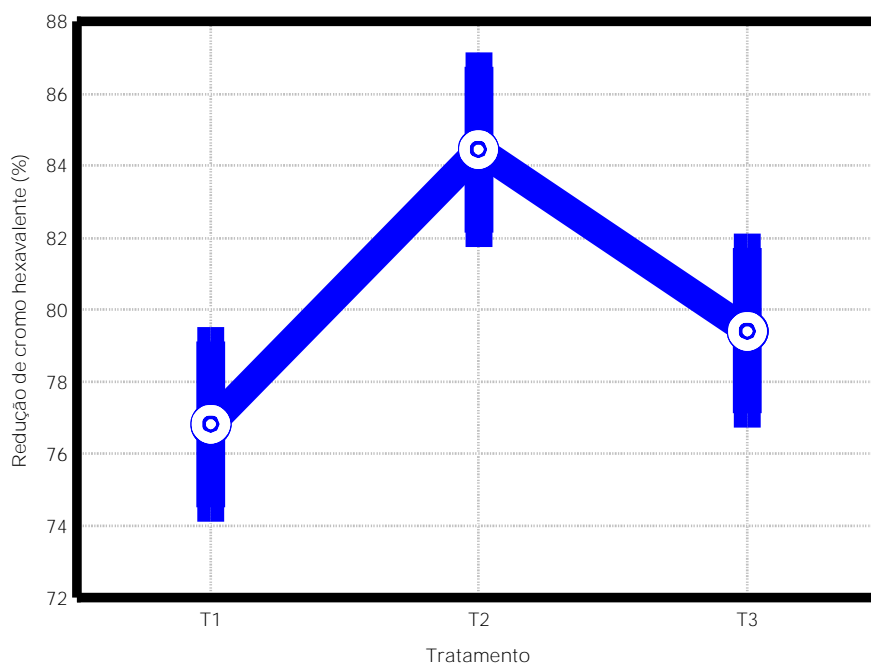


Figura 4 - Efeito do tratamento na redução de cromo hexavalente após 30 dias de experimento (T₁: Atenuação natural; T₂: Bioestimulação; T₃: Redução química)

Observando a Figura 4, nota-se que a redução do cromo hexavalente no tratamento 1 foi de 76,8%, no tratamento 2 de 84,4% e no tratamento 3 de 79,5%. Pelo teste de Tukey a 5% houve diferenças significativas entre os tratamentos T₁ e T₂ ($p = 0,0031$) e entre T₂ e T₃ ($p = 0,0215$) e sem diferença significativa entre os tratamentos T₁ e T₃ ($p = 0,2026$).

Sendo assim o tratamento com solo bioestimulado apresentou diferenças significativas estatisticamente, de redução de cromo hexavalente comparado com os outros tratamentos, comprovando que com a adição de bioestimulantes, no caso CNPK, os microrganismos nativos intensificam suas atividades atuando na redução de cromo hexavalente para cromo trivalente, concordando com Castilhos et al. (2001), que em estudos realizados, a concentração de cromo hexavalente representou em média 4% da quantidade inicial ao final de 21 dias de experimento, demonstrando a atuação da matéria orgânica do solo e da microbiota nativa do solo nas reações de redução.

A redução de cromo no tratamento em que o solo foi autoclavado, se deve ao fato, de acordo com Castilhos et al (2001), justamente das amostras serem esterilizadas em temperatura



elevada causando uma pequena diminuição do pH, devido a liberação de íons H^+ de ácidos orgânicos e aumentando possivelmente os teores de Mn^{2+} do solo, contribuindo na redução do cromo hexavalente.

4 Conclusão

A redução de cromo hexavalente do solo através da técnica de bioestimulação com CNPK se mostrou eficiente no estudo realizado, apresentando valores de redução de até 84,4%, significativamente maior que os valores obtidos pela atenuação natural e química.

Referências

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. J. Environ. Qual., v. 8, p. 31-35, 1979.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução química e biológica do cromo hexavalente aplicado ao solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 25, p. 509-514, 2001.

CELERE et al. Metais Presentes no Chorume Coletado no Aterro Sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua Relevância para a Saúde Pública. Caderno de Saúde Pública, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Parâmetros da legislação de 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em agosto de 2009.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O. Biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Revista Ciência e Natura, v. 29, p. 7-24, 2007.

KORF, E. P. et al. Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo – RS. Revista de Ciências Ambientais, v. 2, n. 2, p. 43-60, 2008.

LEMOES, J. L. S.; SANTOS R. L. C. Aplicação De Microrganismos Na Recuperação De Metais. In: I Jornada do Programa de Capacitação Interna – CETEM, Anais... Rio de Janeiro. 2007.

LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER, W. T. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 13, p. 1727-1735, 1994.

LOVLEY, D. Dissimilatory metal reduction. Annual Review of Microbiology, v. 47, p. 276-290, 1993.

MELO, E. F. R. Q.; SCHNEIDER, I. A. H. Caracterização da vegetação e solo de uma antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo, RS. In: IV SIMPÓSIO



NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, Blumenau, SC. Anais... SOBRAGE/FURB, p. 250. 2000.

MULLIGAN, C. N., YOUNG, R. N., GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, v. 60, p. 193-207, 2001.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 3, p. 211-217, 2004.

PRADEEP, J.; HWIDONG, K.; TOWNSED, T. G. Heavy Metal in Soil Reclaimed from a Municipal Solid Waste Landfill. *Waste Management*, v. 25, p. 25-35, 2005.

RAY, D.; EARY, L.; ZACHARA, E. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.*, v. 86, p.15-23, 1989.

REYES; LÓPEZ, J. A. Assessment of Groundwater Contamination by Landfill Leachate: a case in México. *Waste Management*, v. 28, p. S33-S39. 2008.

SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da Contaminação e Poluição Ambiental na Área de Influência do Aterro Controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, v. 12, n. 4, p. 515-523, 1996.

USEPA. Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges and soils. *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. Washington, DC: U.S. Environment Protection Agency. 1996.