



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

III-030 – AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS OCASIONADOS PELOS METAIS PESADOS PRESENTE NA TINTA DE IMPRESSÃO À DIGESTÃO ANAERÓBIA DE PAPEL JORNAL

Jucelia Cabral Mendonça (1)

Engenheira Civil formada pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Goiás - UFG, Especialização em Educação Ambiental pelo Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) - EESC/USP. Mestre em Ciências da Engenharia Ambiental (CRHEA/SHS/EESC/USP). Doutoranda em Hidráulica e Saneamento na EESC - USP.

Endereço (1): Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Av. Trabalhador Sancarlenso, 400 – Centro, 13566-590 – São Carlos - SP, Brasil.

Telefone: (0XX16) 273 – 9560. Fax: (0XX16) 273 – 9550.

e-mail juceliam@hotmail.com

Monique Toledo Salgado

Engenheira Civil, formada pela Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP).

e-mail moniquetoledo@hotmail.com

Aurélio Pessoa Picanço

Engenheiro Sanitarista formado pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC - USP). Doutorando em Hidráulica e Saneamento na EESC - USP. Professor da Universidade Federal do Tocantins.

e-mail : picanco@sc.usp.br

Jurandyr Povinelli

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), Engenheiro Sanitarista pela Faculdade de Saúde Pública – USP. Mestre em Saúde Pública pela Faculdade de Saúde Pública – USP. Doutor Engenheiro pela EESC-USP. Professor Adjunto pela EESC, Professor Titular pela USP. Autor de 200 trabalhos publicados e de vários projetos de pesquisa.

e-mail jpovinel@sc.usp.br

RESUMO

A presença de elementos tais como baterias, pilhas, impermeabilizantes, plásticos e tintas nos Resíduos Sólidos fazem com que, devido ao mau gerenciamento desses resíduos e a sua disposição inadequada, os metais pesados presentes nesses materiais fiquem expostos, podendo poluir o solo e os recursos hídricos que se encontram próximos aos locais onde os mesmos são lançados. Outra questão que deve também ser considerada é que esses metais além de causar problemas de saúde para o ser humano, dependendo da concentração, podem ser tóxicos para os microrganismos que são responsáveis pela processo de degradação dos RSU. O presente trabalho buscou quantificar a concentração desses metais presente na tinta usada para impressão do jornal. Os reatores foram montados em frascos de BOECO com 500 mL e alimentados com papel jornal não impresso (JNI), papel jornal impresso em preto (JIP), papel jornal impresso com tinta colorida (JIC). As análises para quantificação dos metais pesados foram realizadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2002). Foram realizadas análises com amostras líquidas e sólidas. Os metais observados nos reatores estudados em ordem decrescente de concentração foram: ferro, manganês, zinco, cobre e cromo. Exceto para o cromo nas amostras líquidas foram pequenas as diferenças de

concentração, com variações semelhantes em todos os reatores. Independente do metal analisado, amostras do reator de B foram as que apresentaram as menores concentrações. Os reatores JN1, JIP e JIC apresentaram nessa sequência maiores concentrações de metais. Eles podem ter proveniência tanto do papel jornal quanto da tinta de impressão. As análises de metais realizadas com amostras líquidas apresentaram variações temporais não esperadas, mas concentrações inferiores as apresentadas pela literatura como tóxica aos microrganismos. Os reatores JIP e JIC foram os que apresentaram maiores concentrações de metais nas análises realizadas com amostras sólidas. As concentrações encontradas nas análises realizadas com amostras sólidas não foram comparadas com os valores reportados da literatura por apresentarem unidades diferentes.

PALAVRAS-CHAVE: Digestão Anaeróbia, Resíduos Sólidos, Papel Jornal, Tinta de Impressão, Toxicidade, Metais Pesados.

INTRODUÇÃO

A presença de elementos tais como baterias, pilhas, impermeabilizantes, plásticos e tintas nos Resíduos Sólidos faz com que, devido ao mau gerenciamento desses resíduos e a sua disposição inadequada, os metais pesados presentes nesses materiais, fiquem expostos, podendo poluir o solo e os recursos hídricos que se encontram próximos aos locais onde os mesmos são lançados.

O presente trabalho buscou quantificar a concentração dos metais pesados proveniente da tinta usada para a impressão do papel jornal.

Tinta é uma mistura de ingredientes que são combinados em uma formulação específica que determina características para a impressão e aplicação da mesma. A tinta de impressão é uma dispersão fina de pigmentos ou corantes que pode ser um óleo secativo com ou sem resinas sintéticas, que se adicionam a diluentes (SHREVE & BRINK, 1980). A tinta *off-set*, a mais comumente utilizada na impressão de jornal, é composta de resinas como ésteres, maleícas e alquídicas; óleos vegetais refinados (plastificantes) hidrocarbonetos alifáticos (solventes) e pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Segundo GORDON & GREGORY (1987) a variação do íon metálico utilizado, resulta em diferentes cores de tintas. O uso de pigmentos distintos resultado do uso de diferentes íons metálicos envolvidos na produção de tintas, resultará não só em cores, mas tonalidades também diferentes. A Tabela 1 apresenta os principais íons metálicos envolvidos na fabricação de alguns pigmentos.

Tabela 1: Alguns elementos utilizados na fabricação de pigmentos

Cor de pigmentos	Íons metálicos envolvidos
branco	dióxido de titânio, óxido de zinco, litopônio.
negro	negro de carvão, grafita, negro de fumo.
azul	ftalcianina de cobre, azuis de ferro e bromo.
vermelho	óxidos de ferro, cádmio, cloro, alumínio.
roxo	bromo e selênio
alaranjado	Cromato de chumbo, alaranjado de molibdênio.
verdes	Óxido de cromo, ftalociana e cromato de zinco.

FONTE: SHREVE & BRINK (1980); GORDON & GREGORY (1987).

GORDON & GREGORY (1987) citam que a tinta preta pode ser obtida da mistura de duas ou mais cores. Nas novas tintas pretas é usado carbono como pigmento, fabricado a partir do petróleo (SUN CHEMICAL CORPORATION, 2002).

Segundo SUN CHEMICAL CORPORATION (2002) a composição da tinta de máquinas offset e das máquinas prensas podem ser apresentadas como se encontra na Tabela 2.

Tabela 2: Composição típica da tinta preta nas tintas offset e nas tintas utilizadas em

máquina prensa.

Componentes	Tinta offset	Máquina prensa
Carbono Preto	17 – 20%	12 – 14 %
Resina	3 – 18 %	0 – 4 %
Óleos	50 – 65 %	70 – 85 %
Aditivos	1 – 5 %	0

Fonte: SUN CHEMICAL CORPORATION, 2002.

Outros autores também fazem referência à presença de metais pesados no Resíduos Sólidos. IPT (1995) apresenta a Tabela 3 onde apresenta materiais onde alguns metais pesados podem ser encontrados. A tinta está entre os produtos listados.

Tabela 3: Alguns materiais que são dispostos como RSU que contém metais pesados.

<i>Elemento</i>	<i>Onde é encontrado</i>
Mercúrio	Equipamentos e aparelhos elétricos, produtos farmacêuticos, lâmpadas fluorescentes, interruptores, baterias/pilhas, amaciantes, anti-sépticos, fungicidas, termômetros, tintas .
Cádmio	Baterias/pilhas, plásticos, ligas metálicas, resíduos de galvanoplastia, pigmentos, papéis .
Chumbo	Impermeabilizantes, anticorrosivos, cerâmica, vidros, plásticos, inseticidas, pilhas, embalagens, tintas .

Fonte: IPT ,1995.

ROUSSEAUX *et al.* (1989) quantificaram os metais pesados presentes nos componentes dos RSU: vidro, plástico, matéria orgânica, papel e demais constituintes. A Tabela 13 apresenta o percentual referente ao papel, porcentagem que pode estar relacionada à tinta de impressão presente no mesmo, pois grande parte do papel descartado é impressa.

Tabela 4: Percentual de metais pesados pertencentes ao papel em relação a quantidade total desses metais encontrado nos RSU.

Metal Pesado	Percentual (%)
Hg (Mercúrio)	14-16
Cd (Cádmio)	1
Pb (Chumbo)	10-14
Zn (Zinco)	7-9
Cu (Cobre)	2-8
Ni (Níquel)	4-7
Cr (Cromo)	32-37

Fonte: ROUSSEAUX *et. al.*, 1989.

Quanto a possível toxicidade desses elementos, lembramos que toxicidade pode ser definida como a capacidade de moléculas ou substâncias químicas de produzir perturbações súbitas que se estendem por diferentes períodos, que comprometam a susceptibilidade dos organismos. Também pode ser definida como a capacidade de uma substância produzir danos a uma ou mais espécies do meio em que a mesma esteja inserida.

POVINELLI (1987) cita que para se referir a uma substância como tóxica, é necessário especificar concentração, tempo de contato, espécie em que foi testada e nível de toxicidade. Em um ecossistema, uma substância pode ser tóxica para uma determinada espécie e não para outras, pode ainda ser tóxica para várias espécies, mas com graus diferentes.

A presença dos metais pesados pode influenciar no desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela digestão dos resíduos sólidos. A presença de tintas gráficas, utilizadas na impressão, pode interferir na decomposição do papel jornal. A avaliação da concentração dos metais presentes na tinta de impressão na biodigestão anaeróbia, pode auxiliar de forma complementar para gestão e tratamento dos resíduos sólidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Instalação Experimental

Para montagem dos reatores foram utilizados frascos de vidro BOECO com volumes em torno de 500 mL, com tampas em butila de plástico do tipo com rosca. O papel umidecido com água destilada foi triturado em liquidificador doméstico e posteriormente desidratado em estufa a 700° C.

Os reatores foram montados em frascos de BOECO com 500 mL. Esses reatores foram alimentados com papel jornal não impresso (JNI), papel jornal impresso em preto (JIP), papel jornal impresso com tinta colorida (JIC). Foram preparados quatro conjuntos de 12 reatores para alimentados com cada um dos três substratos utilizados (JIC, JIP, JNI) um conjunto para o controle (Reator Branco – B). Todos os reatores foram inoculados com percolato da cidade de Jaboticabal – SP.

Após a montagem dos reatores a atmosfera foi substituída por nitrogênio e os reatores foram incubados à temperatura de 36°C.

Análises e Exames

As análises dos metais pesados foram realizadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2002).

Realizaram-se diluições das amostras para que as características físicas fossem adequadas à realização dessas análises. Para as análises com amostras sólidas foram utilizadas 5 g de substrato seco em estufa.

Foram determinadas as concentrações dos seguintes metais: zinco, chumbo, cádmio, níquel, ferro, manganês, cobre e cromo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de metais detectadas nas amostras provavelmente está relacionada à tinta de impressão utilizada e está relacionado aos pigmentos. FAZENDA (1993) comenta que, devido ao grande número de processos de impressão e de tipos de papel, as tintas de impressão têm ampla variedade de composição.

Os principais metais observados nos reatores estudados em ordem decrescente de concentração foram: ferro, manganês, zinco, cobre e cromo. Exceto para o cromo foram pequenas as diferenças de concentração, com variações semelhantes em todos os reatores.

Foi observada a presença de níquel em pequenas concentrações e de forma aleatória em todos os reatores estudados. O chumbo foi detectado apenas em seis análises; uma no reator B, uma no JNI e quatro ocorrências no reator JIC. Os resultados nas análises de níquel e chumbo encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Comportamento dos metais níquel e chumbo nos reatores B, JNI, JIP e JIC.

Tempo	NÍQUEL (mg/L)				CHUMBO (mg/L)			
	B	JNI	JIP	JIC	B	JNI	JIP	JIC
15	nd	Nd	nd	0,3	nd	nd	nd	0,1
30	1,7	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	nd
45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
75	4,6	0, 4	1,1	nd	nd	nd	1,2	nd
90	nd	nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd
105	nd	0, 9	0, 9	2,1	nd	nd	nd	nd
120	3,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6
135	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
150	nd	nd	nd	1,1	nd	nd	nd	0,5
165	6,6	nd	nd	nd	0,7	nd	nd	nd
180	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6

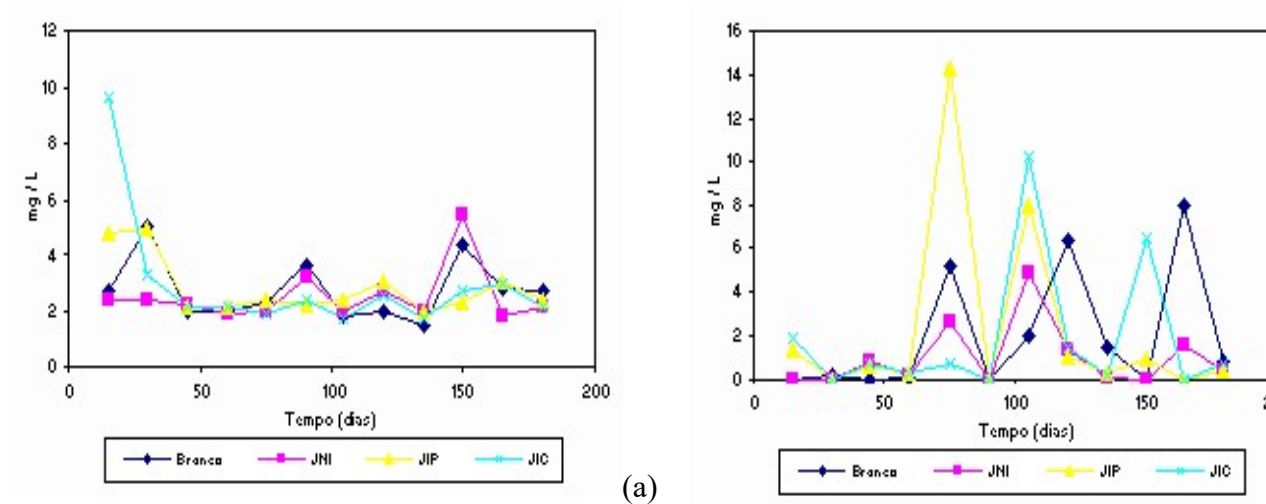
* nd – não detectado

O zinco variou de 0 a 6 mg/L; apenas uma amostra do reator JIC teve concentração superior a esse valor (Figura 1 a). As concentrações de cromo, em todos os reatores, variaram entre 0 e 10 mg/L, com vários picos ao longo do experimento. Entre os metais analisados foi o cromo que apresentou maiores variações (Figura 1b).

O ferro foi o metal que apresentou maior concentração, com faixa de variação entre 40 a 250 mg/L (Figura 1 c), com concentração média em ordem decrescente nos reatores JIC, JIP, JNI e B.

As concentrações de manganês, variaram entre 0 a 15 mg/L (Figura 1 d), com os maiores valores observados no reator JIC, seguido de JIP, JNI, e B.

O cobre apresentou os maiores valores para o reator JIC. O JIP também apresentou concentração maior que a concentração dos demais reatores, como apresentado na Figura 1 e, o que indica presença desse metal nas tintas de impressão.



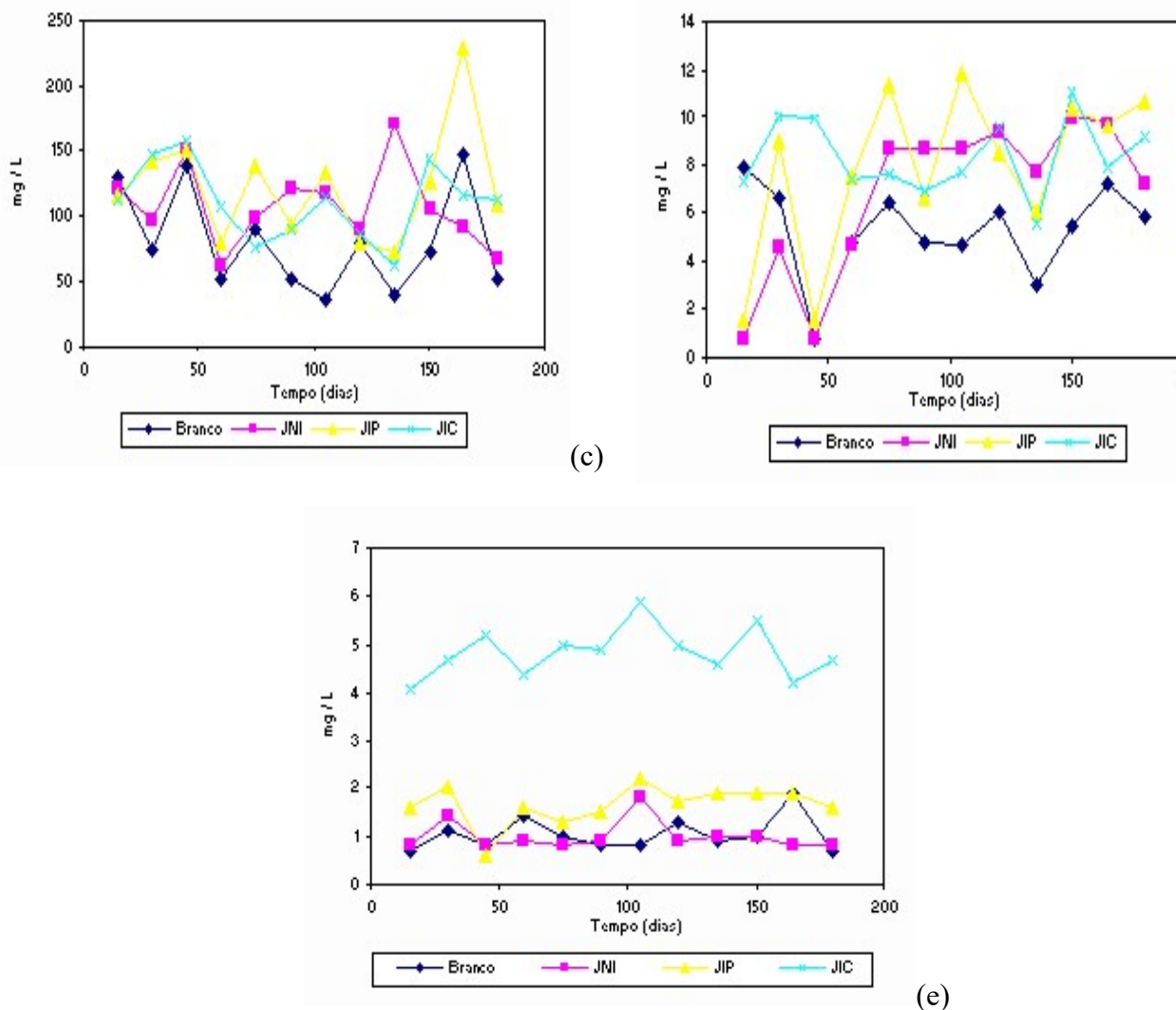


Figura 1: Comportamento dos metais pesados nos reatores B, JNI, JIP e JIC, análises realizadas com amostras líquidas; (a) Zinco (Zn); (b) Cromo (Cr); (c) Ferro (Fe); (d) Manganês (Mn); (e) Cobre (Cu).

Independente do metal analisado, amostras do reator de B foram as que apresentaram as menores concentrações. Os reatores JNI, JIP e JIC apresentaram nessa sequência maiores concentrações de metais. Indicando que esses metais podem também ser proveniente do próprio jornal já que no reator JNI não houve adição de tinta. Eles podem ter proveniência tanto do papel quanto da tinta.

MOSEY & HUGHES (1975) avaliaram a relação entre concentração de metais e inibição do processo de digestão anaeróbia de lodo de esgoto em reatores de bancada. Concentrações que se apresentaram inibitórias para microrganismos responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia foram: 200 mg/L de zinco, 250 mg/L de cádmio, 150 mg/L de cromo e 2000 mg/L de ferro.

POVINELLI (1987) avaliou a influência de alguns metais na digestão anaeróbia de esgoto sanitário, em diferentes concentrações, as que se mostraram inibitórias para o processo foram superiores 20 mg/L para cobre e 50 mg/L para zinco.

Nesta investigação, durante todo o experimento, os máximos valores observados nos reatores B, JNI, JIP e JIC foram: 1,2 mg/L para chumbo, 5,9 mg/L para cobre, 6,6 mg/L para níquel, 9,6 mg/L para zinco, 11,9 mg/L para manganês, 14,3 mg/L para cromo e 230 mg/L para ferro. A comparação dessas concentrações indica que os valores encontrados são inferiores às concentrações inibitórias reportadas por MOSEY & HUGHES (1975) e POVINELLI (1987).

As análises realizadas com amostras líquidas não apresentaram resultados satisfatórios e por isso foram realizadas análises com amostras sólidas. Essas análises foram realizadas apenas no início e no final do processo, devido a limitações de reproduzir todas as amostras.

Os reatores JIP (Figura 2a) e JIC foram os que apresentaram maiores concentrações de metais nas análises realizadas com amostras sólidas. As concentrações dos metais nos reatores B e JN1 foram inferiores a 5 mg/g, enquanto nos reatores impressos com tinta preta e em cores (JIP e JIC) apresentaram concentrações próximas a 25 mg/g.

As concentrações encontradas nas análises realizadas com amostras sólidas não foram comparadas com os valores reportados da literatura por apresentarem unidades diferentes.

CONCLUSÕES

As análises de metais realizadas com amostras líquidas apresentaram variações temporais não esperadas. Provavelmente, pelo fato de as amostras não serem retiradas do mesmo reator, o que talvez indique que a montagem de reatores em série, pode não ser uma boa metodologia para sistemas biológicos, porque embora todo o conjunto de reatores tenha sido montado de forma semelhante, os microrganismos podem ter se desenvolvido de formas diferenciadas.

As variações nas concentrações de metais entre os reatores testados mostraram mais próximo do esperado nas análises que utilizaram amostras sólidas.

Outras análises de DQO, ácidos e percentual de metano mostraram de que essas concentrações não foram tóxicas aos microrganismos responsáveis pelo processo de digestão anaeróbia.

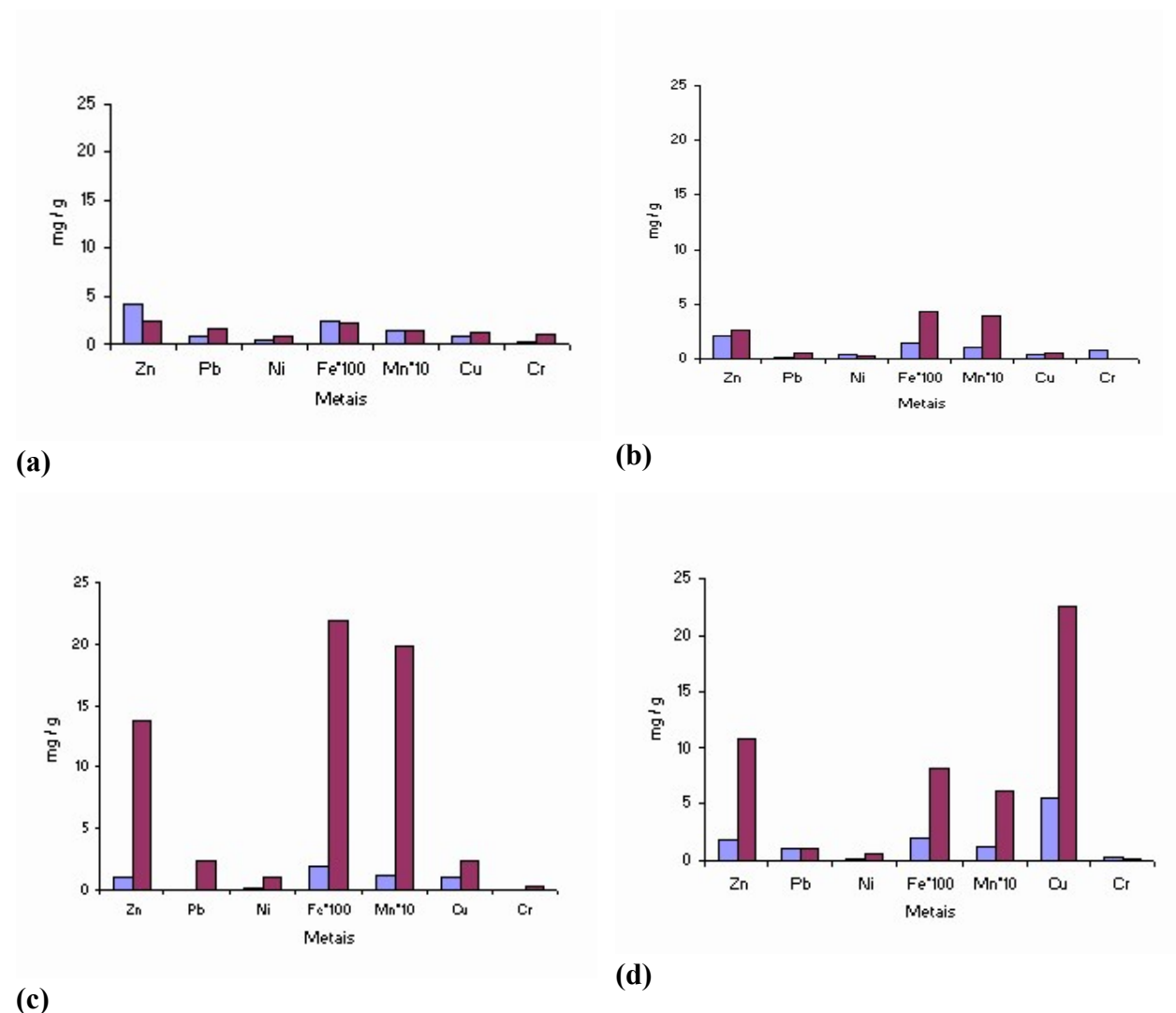


Figura 2: Comportamento dos metais pesados, zinco, chumbo, níquel, ferro, manganês, cobre e cromo, com amostras sólidas nos reatores: (a) B; (b) JN1; (c) JIP; (d) JIC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF, (2002). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21a ed., Washington, D. C., 1268p.
2. POVINELLI (1987). Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias. 83 p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
3. FAZENDA, J.M.R. org. (1993). Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. V.1, São Paulo. Abrafati, 615p.
4. GORDON, P. F. & GREGORY, P. (1987). Organic chemistry in color. Ed. Springer Study Edition. Germany. 322 p.
5. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT (1995). Lixo Municipal - Manual de Gerenciamento Integrado. São Paulo.
6. ROUSSEAU, P.; CASTILHOS Jr, A.B.; VERMANDE, P.; NAVARRO, A.(1989). Estimativa da distribuição e dos teores dos metais pesados nas diversas frações dos resíduos urbanos no Brasil. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental –
7. SHREVE, R. N. & BRINK, J. A. (1980). Industrias de Processos Químicos. Trad. por Horácio Macedo. 4.ed. Rio de Janeiro, Guanabara.
8. MOSEY, F. E. (1976). Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage wich will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. *Water Pollution Control*, v. 75 (1) p. 10-20.
9. SUN CHEMICAL CORPORATION (2000). Biblioteca Técnica – Describing Color. www.tintas.com (10 out.).