

ANÁLISE DE NITROGÊNIO EM LODOS DE ESGOTO ÚMIDOS

Rita Carla Boeira², Viviane Cristina Bettanin Maximiliano³

RESUMO

Para aplicação agrícola de lodos de esgoto em solos há necessidade de proceder-se às análises de N em amostras úmidas pois, de um modo geral, os mesmos são aplicados úmidos no campo. A umidade de lodos de esgoto oriundos de estações de tratamento pode alcançar teores de até 500% de água (em base seca), o que pode conferir certa heterogeneidade às análises laboratoriais. Com o objetivo de avaliar esta hipótese, determinou-se a precisão de análises de N em amostras úmidas de três lodos de esgoto anaeróbios, coletados em estações de tratamento de esgoto de origem urbana (cidades de Franca e de Jundiaí) e urbano-industrial (cidade de Barueri), no Estado de São Paulo. Utilizou-se a metodologia comumente empregada para análise de solo ou de tecidos, que requer, em geral, amostras secas e homogêneas após moagem. Houve maior amplitude de variação para os coeficientes de variação obtidos nas determinações de N total Kjeldahl em relação às de N em formas minerais.

Palavras-chave: resíduo orgânico, N total Kjeldahl, N-mineral, precisão.

² Engenheira agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente.

³ Bacharel em Química, assistente de pesquisa da Embrapa Meio Ambiente.

INTRODUÇÃO

Nas estações de tratamento de esgoto geram-se dois produtos: água praticamente limpa e um resíduo denominado lodo de esgoto. Algumas alternativas para disposição do resíduo, tais como aterros, incineração ou compostagem são citadas como práticas de custos elevados, comparadas à reciclagem agrícola. Esta última tem como fundamento agrônômico a possibilidade de aproveitamento dos elevados teores de nitrogênio e de carbono orgânico encontrados nos lodos de esgoto; no entanto, é uma atividade oficialmente permitida apenas em alguns estados brasileiros, com diversas restrições de órgãos ambientais, como por exemplo, em relação ao perfil sanitário do resíduo, que deve ser adequado, e em relação a níveis de metais pesados, que devem ser inferiores aos limites normativos, nacionais ou internacionais.

O nitrogênio, nutriente essencial às plantas, ao mesmo tempo que agrega valor ao resíduo, é também um fator ambientalmente restritivo. As quantidades máximas anuais de lodo de esgoto a aplicar em determinados solo e cultura são limitadas em função das necessidades da espécie cultivada e do nitrogênio potencialmente disponível, obtido a partir da caracterização dos teores de N total e de N mineral no lodo úmido, que fornecem o teor de N orgânico (por diferença). Esses dados permitem ao agricultor minimizar riscos potenciais de contaminação de águas subsuperficiais por lixiviação de nitrato, através da estimativa adequada da quantidade de lodo de esgoto a aplicar na área escolhida.

De um modo geral, os métodos recomendados para análises de N em lodos de esgoto são aqueles recomendados para água, solo e tecido, os quais requerem, na maior parte das vezes, amostras secas e moídas. No entanto, nas condições brasileiras atuais o lodo é disponibilizado para reciclagem agrícola com elevado teor de umidade. Assim, é necessário o estabelecimento de uma massa de lodo úmido a ser analisada, quando se busca sua aplicação e incorporação no solo, pois o elevado teor de água, que pode chegar a 500% (à base de massa seca), pode ser fonte de grande variabilidade nas análises laboratoriais.

Dos métodos utilizados nas determinações de N, o de combustão seca (Dumas) (Sheldrick, 1986) requer amostras peneiradas a 0,05 mm, o que não é possível fazer com amostras de lodo úmido, além de ser um método que exige equipamento de alto custo. A maioria dos métodos para determinação de nitrogênio total requer a transformação de todas as formas nitrogenadas a amônio e, neste contexto, o método Kjeldahl de digestão desenvolvido em 1883 (Morries, 1983; Jones Jr, 1987) tem sido o mais utilizado para a análise de N, embora apresente inconvenientes relativos a reagentes e resíduos ambientalmente inadequados, em relação ao método automatizado de combustão seca. Os íons amônio podem ser quantificados de diversas maneiras, como por titulação (Ohlweiler, 1976) ou espectrofotometria utilizando reagente de Nessler (Dorich & Nelson, 1983), salicilato de sódio (Bremner & Mulvaney, 1982), etc, com técnicas que freqüentemente requerem etapas de difusão gasosa ou destilação.

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a precisão de determinações analíticas de N total Kjeldahl e de N em formas minerais em amostras úmidas de três lodos de esgoto anaeróbios coletados em estações de tratamento de esgoto de origem urbana (cidades de Franca e de Jundiaí) ou urbano-industrial (cidade de Barueri), no Estado de São Paulo, utilizando-se metodologias usualmente empregadas para tecidos secos.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se dois lodos de esgoto biológicos, não caleados e coletados em quatro épocas (de 1999 a 2002) em estações de tratamento de esgoto de origem urbana (cidade de Franca) e urbano-industrial (cidade de Barueri), e um terceiro lodo de esgoto biológico, também não caleado, coletado em 2002, de origem urbana (cidade de Jundiaí), todos produzidos no Estado de São Paulo, Brasil.

A seguir, citam-se as metodologias utilizadas nas análises de N desses lodos de esgoto, as quais são recomendadas, em geral, para tecidos secos. Todas as soluções foram preparadas com reativos de grau analítico e água desionizada. As análises foram efetuadas em dez repetições.

Para a extração de N total Kjeldahl, foram digeridos 0,500 ou 1,000 g de lodo úmido (teor de água entre 200 e 500%, à base de massa seca), seguindo-se o protocolo de Tedesco et al (1995), baseado no método de Kjeldahl para solos (Bremner & Mulvaney, 1982) e que utiliza adição prévia de H_2O_2 , propiciando uma pré-digestão da amostra; a digestão foi feita em blocos digestores de sistema aberto, em tubos de vidro com 25 cm de altura e 2,2 cm de diâmetro interno.

Para a extração de N na forma de amônio $[N-NH_4^+]$ e de N nas formas de nitrato e de nitrito $[N-(NO_3^- + NO_2^-)]$ utilizou-se solução de KCl 1 mol L^{-1} , em amostras com 1,000 g de lodo de esgoto úmido.

Com os extratos digeridos, procedeu-se à destilação de amônia por arraste de vapor (Tedesco & Gianello, 1979), quantificando-se os íons amônio por titulação.

Os dados obtidos nas diferentes épocas foram comparados pelo teste de Tukey ($P > 0,05$). A precisão dos dados foi avaliada pelo coeficiente de variação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas determinações analíticas efetuadas em extratos de amostras obtidos com lodos úmidos encontram-se na Tabela 1.

Na determinação de N-Kjeldahl, Tedesco et al. (1995) recomendam a utilização de 0,200 g de amostra previamente seca a $65-70^\circ\text{C}$ e moída até a obtenção de material que passe em peneira com abertura nominal de 0,5mm. O mesmo ocorre para a determinação de N-mineral, em que é recomendada a utilização de 1,0 g de amostra seca, também moída.

No entanto, os lodos de esgoto aplicados em áreas agrícolas contêm elevado teor de água, sendo por isso necessário que sua composição em nitrogênio seja determinada em amostras úmidas, pois a secagem do material promove reações químicas variáveis em qualidade e em intensidade, que podem causar variações sensíveis do nutriente.

Em consequência, os cálculos de doses agrônômicas baseados em determinações feitas em amostras secas podem colocar em risco a aplicação agrícola ambientalmente segura destes resíduos, uma vez que as doses para aplicação de lodos de esgoto em campo podem ser estabelecidas em função da mineralização do N orgânico presente no lodo, cujo teor é calculado pela diferença entre os teores de N-Kjeldahl e de N-mineral determinados na amostra.

Considerando-se as análises efetuadas (Tabela 1), observa-se que a origem dos lodos teve certa influência sobre os teores de N. Os valores obtidos para N-Kjeldahl variaram de 4,4% a 7,7% entre os lodos de esgoto de Franca e de Barueri,

e foram de apenas 2,9% para o lodo de Jundiá; para N-amônio, os teores variaram de 0,5% a 1,0%, e foi de apenas 0,07% no lodo de Jundiá; nas formas nítricas, observa-se maiores teores no lodo de Jundiá em relação aos demais, o que pode ser devido aos menores teores de umidade, favorecendo a nitrificação no lote de lodo de esgoto.

As épocas de coleta (anos) influenciaram significativamente os teores das três variáveis analisadas. O lodo de esgoto de Barueri apresentou as maiores amplitudes de variação. Este lodo apresentou também sensíveis diferenças quanto a seu odor e aparência nos diferentes lotes estudados, variações que possivelmente sejam decorrentes da ocorrência ou não de variações temporais nos processos utilizados na estação de tratamento, além da variação da carga residuária recebida por esta estação, que inclui rejeitos industriais, e não apenas despejos residenciais. Constata-se assim a conveniência de se fazer a análise de N de cada lote de lodo de esgoto, numa mesma estação de tratamento, devido à variabilidade dos teores de N de diferentes lotes.

Os coeficientes de variação obtidos encontram-se entre 1,6 e 9,4% para as determinações de N-Kjeldahl, entre 2,9 e 15,2% para N-NH₄⁺ e entre 4,6 e 18,8% para N-(NO₃⁻ + NO₂⁻). Estas faixas de variação também são encontradas em experimentos de campo, nos quais a precisão pode ser considerada "muito boa" com coeficiente de variação variando entre 5 e 10% ou "boa" (entre 10 e 15%) (Markus, 1971), sendo portanto esperadas também no processo de absorção de N pelas plantas, em campo, o que torna exequível o uso dos dados obtidos em laboratório com as amostras úmidas de lodos de esgoto.

A variabilidade encontrada resulta em parte da heterogeneidade das amostras úmidas de um mesmo lodo de esgoto e da dificuldade de manuseio das mesmas, seja na pesagem ou na sua colocação nos tubos de digestão, por exemplo. Assim, o emprego de massas de 0,500 g de lodo úmido de Barueri diminuiu o coeficiente de variação obtido para N-Kjeldahl, em relação à massa de 1,000 g enquanto que para o lodo de Franca não houve efeito da massa da amostra.

Com as amostras úmidas de lodo de Jundiá, não foi possível obter digestão completa com massas de 1,000 g, pois houve muita formação de espuma, espalhando a amostra por toda a parede do tubo de digestão; a digestão foi adequada somente com a massa de 0,500 g, colocando-se a água oxigenada lentamente (gota a gota), com espera de 60 minutos antes da adição de ácido sulfúrico.

De um modo geral, os resultados indicam a possibilidade de uso de massas úmidas menores do que 1,000 g de lodos de esgoto para análise de N-Kjeldahl. Assim, para estes lodos, as massas de amostras para análise poderiam ser até cerca de cinco vezes menores, seguindo-se recomendação de Greenberg et al (1992), segundo os quais qual amostras de lodos de esgoto devem conter no máximo 2 mg de N.

CONCLUSÕES

As metodologias usualmente empregadas para análise de tecidos secos foram adequadas para a determinação de N total ou N mineral em amostras de lodos de esgoto úmido (com teor de água à base de massa úmida superior a 70%). A massa de amostra úmida de 1,00g de lodo de esgoto foi adequada para as

determinações nos lodos de Franca e de Barueri. Para o lodo de Jundiá, a massa foi reduzida à metade, com pouca influência nos coeficientes de variação.

Os teores de N total Kjeldahl e de N nas formas minerais foram distintos entre as épocas de coleta dos resíduos, sugerindo a conveniência da análise individual de cada lote de lodo de esgoto a ser aplicado ao solo.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa Meio Ambiente, que forneceu os recursos para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREMNER, J.M.; MULVANEY, C.S. Nitrogen-total. In: PAGE, A.L. (Ed.) Methods of soil analysis. Madison: ASA, 1982. pt.2, p.595-624.
- DORICH, R.A.; NELSON, D.W. Direct colorimetric measurement of ammonium in potassium chloride extracts of soils. Soil Science Society of America Journal, v.47, p.833-836, 1983.
- GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D., Eds. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 1992.
- JONES Jr, J.B. Kjeldahl nitrogen determination-What's in a name. Journal of Plant Nutrition, v.10, p.1675-1682, 1987.
- MARKUS, R. Elementos de estatística aplicada. FAV-UFRGS. Centro Acadêmico Leopoldo Cortez, 1971. 329p.
- MORRIES, P. A century of Kjeldahl (1883-1983). Journal of the Association of Public Analysts, v.21, p.53-58, 1983.
- OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. v.2, cap.18, p.452-494: Titulometria de neutralização.
- SHELDRIK, B.H. Test of the Leco CHN-600 determinator for soil carbon and nitrogen analysis. Can. J. Soil Sci. 66:543-545. 1986.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. Conjunto modulado em vidro para destilação a vapor de amônia pelo método Kjeldahl. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 3:61-63. 1979.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS (Boletim Técnico, 5) 2a. edição, 1995. 174 p.

Tabela 1. Umidade e média de teores de N-Kjeldahl, de N-NH₄⁺ e de N-(NO₃⁻ + NO₂⁻), e respectivos coeficientes de variação, determinados com duas massas de amostra úmida de três lodos de esgoto biológicos produzidos em estações de tratamento de esgoto de cidades do Estado de São Paulo, Brasil, coletados em quatro anos.

Origem do lodo de esgoto	Época de coleta	Umidade em base de massa seca	Média			Massa de amostra usada na análise		Coeficiente de variação		
			cidade	ano	%	N-Kjeldahl	N-NH ₄ ⁺	N-(NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻)	N-Kjeldahl	N-mineral
			----- mg kg ⁻¹ -----			----- g -----		----- % -----		
Franca	1999	469	66367 a*	8643 b	116 b	0,500	1,000	2,5	13,4	13,3
	2000	385	67718 a	9935 ab	101 b	1,000	1,000	1,7	7,1	9,5
	2001	308	50257 c	10030 a	133 b	1,000	1,000	8,2	3,0	17,9
	2002	365	57668 b	7037 c	238 a	1,000	1,000	4,8	15,2	18,8
Barueri	1999	406	49681 b	9561 a	180 b	0,500	1,000	1,6	14,7	4,6
	2000	223	44630 c	7104 b	92 d	1,000	1,000	4,8	14,6	12,7
	2001	388	50809 b	5406 c	143 c	1,000	1,000	3,3	3,0	9,8
	2002	371	76767 a	9760 a	251 a	1,000	1,000	8,4	2,9	16,9
Jundiaí	2002	243	28884	750	446	0.500	1.000	9.4	9.5	9.7

*Valores seguidos pela mesma letra na coluna, em cada lodo de esgoto, não diferem significativamente entre si (Tukey, P>0,05).

ABSTRACT

As the sewage sludges are commonly applied in the soil with high content of water, it is necessary to determine its nitrogen content in wet samples. The slurries produced in sewage treatment stations contain till 500% of water (dry basis), causing heterogeneity in laboratory analysis. With the objective of evaluate this hypothesis, N determinations precision were carried out with wet samples of three anaerobic sewage sludges, obtained in three cities in São Paulo State. It was used the usual methodology for determination of N in soils and organic tissues, which require, in general, dry samples with high homogeneity. Total Kjeldahl nitrogen determinations showed greater variation than mineral nitrogen ones.

KEY-WORDS: organic waste; total Kjeldahl nitrogen; mineral nitrogen; precision.