

ANÁLISE DE NITROGÊNIO EM LODOS DE ESGOTO INDUSTRIAL E URBANO

R. C. Boeira, V. C. B. Maximiliano

Embrapa Meio Ambiente – Caixa Postal 69 – Jaguariúna, SP, Brasil – CEP: 13820-000

e-mail: rcboeira@cnpma.embrapa.br

RESUMO

Os métodos recomendados para análises de N em lodos de esgoto seguem, em geral, os mesmos princípios daqueles recomendados para água, solo e tecidos, os quais requerem, na maior parte das vezes, amostras secas e moídas. A umidade excessiva do lodo de esgoto, alcançando até 500% de umidade (em base seca) pode conferir grande heterogeneidade às análises laboratoriais.

Com o objetivo de avaliar a precisão de análises de N total Kjeldahl e de N em formas minerais, utilizaram-se amostras úmidas de dois lodos de esgoto anaeróbios, 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, coletado em 2002, de origem urbana (cidade de Jundiaí), no Estado de São Paulo, Brasil. Utilizaram-se metodologias usualmente empregadas para tecidos secos (Tedesco *et al.*, 1995). Determinações em amostras secas dos lodos de esgoto (teor de água em torno de 8%, em base seca) também foram feitas, em duas épocas. 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 Jundiaí, em virtude da excessiva formação de espuma no processo de digestão, 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. Para as análises efetuadas nas amostras úmidas, os coeficientes de variação estiveram entre 1,6 e 9,4% para as determinações de N total Kjeldahl, entre 2,9 e 15,2% para N-NH₄⁺ e entre 4,6 e 18,8% para N-(NO₃⁻ + NO₂⁻), faixas de variação também esperadas no processo de absorção de N pelas plantas, em campo.

INTRODUÇÃO

Nas estações de tratamento de esgoto geram-se dois produtos: água praticamente limpa e um resíduo denominado lodo de esgoto. Alternativas para disposição do resíduo em aterros ou incineração implicam em altos custos, enquanto que a compostagem representa custo maior que a reciclagem agrícola. A reciclagem agrícola apresenta custo menor e tem como fundamento agronômico os elevados teores de nitrogênio e de carbono orgânico encontrados nos lodos de esgoto; no entanto, é uma atividade liberada apenas em alguns estados brasileiros, com diversas restrições de órgãos ambientais, como por exemplo, perfil sanitário, que deve ser adequado, e 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. A determinação de 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). Estes dados permitem ao agricultor minimizar riscos potenciais de contaminação de águas subsuperficiais por lixiviação de nitrato.

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.

Neste trabalho, avaliou-se a precisão obtida em determinações de N em amostras úmidas e secas de lodos de esgoto anaeróbios.

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 dos 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) e 0,2 g de lodo seco (teor de água em torno de 8%, base 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 H₂O₂, 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-NH₄⁺] e de N nas formas de nitrato e de nitrito [N-(NO₃⁻ + NO₂⁻)] utilizou-se a solução de KCl 1 mol L⁻¹, em amostras com 1,000 g de lodo de esgoto úmido, e de 1,000 g ou de 0,200 g de lodo de esgoto seco.

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 de lodos úmidos e de lodos secos encontram-se nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

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		
			idade	ano	%	N-Kjeldahl	N-NH ₄ ⁺	N-(NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻)	TKN	N-mineral
			----- mg kg ⁻¹ -----			----- g -----		----- % -----		
nca	1999	469	66367 a [†]	8643 b	116 b	0,500	1,000	2,5	13,4	13,3
	2000	385	67718a [†]	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
ueri	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
diai	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).

Tabela 2. Umidade e média de teores de N-Kjeldahl, de N-NH₄⁺ e de N-(NO₃⁻ + NO₂⁻), e respectivos coeficientes de variação, determinados em diferentes massas de amostra seca de três lodos de esgoto biológicos produzidos em estações de tratamento de esgoto de cidades do Estado de São Paulo, Brasil, coletados em dois 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		
			idade	ano	%	TKN	TKN	N-(NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻)	TKN	N mineral
			----- mg kg ⁻¹ -----			----- g -----		----- % -----		
nca	2000	6	51539 b [†]	3841 b	122 b	0,200	1,000	1,5	5,3	14,3
	2001	18	54565 a	5190 a	231 a	0,200	0,200	1,8	4,9	24,8
ueri	2000	6	37526 b	2314 b	132 b	0,200	1,000	4,2	3,7	26,7
	2001	10	48323 a	5912 a	234 a	0,200	0,200	0,4	4,2	27,4

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

Na determinação de N-Kjeldahl, Tedesco et al. (1995) recomendam a utilização de 0,200 g de amostra previamente seca a 65-70⁰C 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 agronômicas baseados em determinações feitas em amostras secas podem colocar em risco a aplicação ambientalmente segura destes resíduos, pois 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.

Assim, comparando-se os dados das Tabelas 1 e 2, nos anos 2000 e 2001, verifica-se que a secagem mostrou tendência de decréscimos no teor de N-Kjeldahl, à exceção do lodo de Franca, no ano de 2001. Os teores de N na forma de amônio foram em geral bastante reduzidos com a secagem, à exceção do lodo de Barueri, em 2001. Os teores de N-(NO₃⁻ + NO₂⁻) sofreram leve acréscimo. Vigerust (1985) cita perdas de N no armazenamento de lodos.

Cabe salientar que as variáveis que atuam no processo de secagem dos lodos de esgoto não foram estritamente controladas, sendo variável o tempo de permanência ao ar livre (a secagem ao ar é bastante demorada) e/ou em estufa com circulação forçada de ar e com temperatura controlada, até a moagem, peneiramento e embalagem das amostras, bem como o tempo de conservação das mesmas. Por esta razão, não foi feita a comparação estatística dos dados de amostras secas x amostras úmidas.

Considerando-se as análises feitas em amostras úmidas (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 de Franca e de Barueri, e foram de apenas 2,9% para o lodo de Jundiáí; para N-amônio, os teores variaram de 0,7% a 1,0%, e foi de apenas 0,07% no lodo de Jundiáí; nas formas nítricas, observa-se maiores teores no lodo de Jundiáí em relação aos demais.

As épocas de coleta (anos) influenciaram significativamente os teores das três variáveis analisadas (Tabela 1). O lodo de esgoto de Barueri apresentou as maiores amplitudes de variação. Este lodo apresentou também sensíveis diferenças de cheiro e de aparência nos diferentes lotes estudados, variações que possivelmente sejam decorrentes de haver ou não variações temporais nos processos utilizados nas estações 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⁻) (Tabela 1). Esta variabilidade 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.

Com amostras de lodo secas (Tabela 2), com as quais é possível proceder-se a uma adequada homogeneização em relação às amostras úmidas, não observaram-se diferenças consistentes nas determinações de N-Kjeldahl e de N-amônio, mas observa-se pequena tendência de maior variabilidade na determinação de N em formas nítricas.

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 Jundiaí, 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 a qual amostras de lodos de esgoto devem conter no máximo 2 mg de N.

CONCLUSÃO

A metodologia utilizada para análise de resíduos orgânicos secos foi adequada para determinação de N em amostras com massas de 0,500 ou 1,000 g de lodos de esgoto úmido, com teor de água à base de massa superior a 70%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. JONES Jr, J.B. Kjeldahl nitrogen determination-What's in a name. Journal of Plant Nutrition, v.10, p.1675-1682, 1987.

5. MORRIES, P. A century of Kjeldahl (1883-1983). *Journal of the Association of Public Analysts*, v.21, p.53-58, 1983.
6. 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.
7. SHELDRICK, B.H. Test of the Leco CHN-600 determinator for soil carbon and nitrogen analysis. *Can. J. Soil Sci.* 66:543-545. 1986.
8. 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.
9. 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.
10. VIGERUST, E. The effect of storage on the utilisation of sewage sludge. In: Williams, J.H.G., G.;L'Hermite, Ed. *Long-term effects of sewage sludge and farm slurries applications*. Norway, 1985. p. 168-176.