

***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento***

Caracterização, Aproveitamento e
Geração de Novos Produtos
de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e
Urbanos

EDITORES

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Ladislau Martin Neto
Wilson Tadeu Lopes da Silva
José Manoel Marconcini
Victor Bertucci Neto

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2010

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Sandra Protter Gouvea
Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Camila Fernanda Borges
Capa: Camila Fernanda Borges
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges

1ª edição

1ª impressão (2010): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

C257 Caracterização, Aproveitamento e Geração de Novos Produtos de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e Urbanos. / Débora Marcondes B. P. Milori, Ladislau Martin-Neto,
Wilson Tadeu Lopes da Silva, José Manoel Marconcini, Victor Bertucci Neto editores. -- São
Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010.
154 p.

ISBN:

1. Reciclagem. 2. Meio ambiente. 3. Agricultura. 4. Agroenergia. 5. Novos materiais.
6. Seqüestro de carbono. 7. Solos. 8. Lodo de esgoto. 9. Substância húmicas. 10. Águas
residuárias. I. Milori, Débora Marcondes B. P. II. Martin-Neto, Ladislau.
III. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. IV. Marconcini, José Manoel. V. Bertucci Neto, Victor.

CDD 21 ED 628.4458
631
363.7

© Embrapa 2010



CARACTERIZAÇÃO DE LODOS DE ESGOTOS E DE SOLOS TRATADOS COM ESSE RESÍDUO

Larissa Macedo dos Santos¹, Marcelo Luiz Simões², Wilson Tadeu Lopes da Silva², Wanderley José de Melo³, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori², Ana Rita de Araújo Nogueira⁴, Ladislau Martin-Neto⁴

¹Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, Imacedos@yahoo.com.br; ²Embrapa Instrumentação Agropecuária; ³Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita; ⁴Embrapa Pecuária Sudeste.

Plano de Ação: PA 3 n°: 02.07.06.003.00.03

Resumo - Neste trabalho foram caracterizados dois latossolos submetidos à adições sucessivas de lodo de esgoto utilizando determinação do carbono orgânico total, espectroscopia de fluorescência induzida por laser, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e fluorescência de luz UV-Visível. Os resultados obtidos mostraram aumento nos teores de carbono total dos solos após a aplicação do resíduo, sugerindo a importância do lodo como fonte de matéria orgânica para os solos. O aumento nos teores totais de elementos potencialmente tóxicos decorrente de aplicações sucessivas do resíduo ao solo não comprometem a viabilidade dessa prática agrícola visto que não ultrapassaram os limites permitidos pela legislação vigente. Resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas para as amostras de solos e ácidos húmicos extraídos dos solos mostraram diminuição no grau de humificação após à adição de lodo, sendo esta diminuição mais acentuada para as camadas superficiais, decorrentes da adição do resíduo pouco humificado.

Palavras-chave: espectroscopia, elementos potencialmente tóxicos, grau de humificação.

Introdução

Em regiões agrícolas próximas dos grandes centros urbanos e onde há o uso intensivo de recursos naturais, em especial do solo, a reciclagem para fins agrícolas de lodo de esgoto aparece como alternativa promissora do ponto de vista ambiental e econômico, visto que minimiza os gastos com formas mais onerosas de disposição final deste resíduo, como incineração, por exemplo. Contudo, além de ser uma importante fonte de nutrientes e matéria orgânica (MO) para o solo e para as plantas este resíduo apresenta elementos potencialmente tóxicos e microrganismos patogênicos (MELO e MARQUES, 2000), o que pode comprometer a viabilidade desta prática. Com isso, técnicas físico-químicas e espectroscópicas têm sido empregadas na caracterização de solos e AH extraídos de solos sob aplicação de lodo de esgoto, dentre estas técnicas destacamos neste trabalho, carbono orgânico total (TOC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescência de luz UV-Visível, espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Estas podem fornecer informações importantes a cerca das características da MO e dos teores de elementos potencialmente tóxicos dos solos após sucessivas aplicações de lodo de esgoto. Assim, os objetivos do presente trabalho foram: caracterização da MO e determinação dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos de dois latossolos submetidos à adição de lodo de esgoto, em experimentos de campo de longa duração por meio de técnicas físico-químicas e espectroscópicas.

Materiais e métodos

Os resultados obtidos são procedentes das análises de amostras de solos inteiros e ácidos húmicos (AH) extraídos destes solos, conforme a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996). As amostras de solo foram

coletadas no 1º, 7º, 8º, 10º e 11º ano do experimento em campo, instalado em 1997 em solos submetidos à adição de lodo de esgoto, localizados na área experimental da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista, UNESP, em Jaboticabal, SP sob a coordenação do Prof. Dr. Wanderley José de Melo. Os solos são classificados em Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006). Até o 8º ano do experimento em campo, foi adicionado aos solos lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) localizada em Barueri-SP, constituído por uma mistura de lodo industrial e doméstico. A partir do 9º ano do experimento em campo, foi adicionado lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP localizada em Franca-SP, constituído por lodo de esgoto predominantemente doméstico. Os solos foram submetidos a quatro tratamentos distintos, ou seja: T1: testemunha, sem adição de lodo de esgoto e sem fertilização mineral no ano agrícola de 1997/98, e submetido à fertilização mineral com base na análise do solo terra nos anos agrícolas seguintes; T2: com adição de 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca; T3: com adição de 10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca e T4: com adição de 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto nos anos agrícolas 1997/98 a 1999/00 e 20,0 t ha⁻¹ nos demais anos agrícolas.

Medidas dos teores de carbono total (C_T) para as amostras de solo foram realizadas no aparelho TOC Analyser, modelo TOC-V, da marca Shimadzu, acoplado ao "Solid Sample Module", modelo SSM-5000 A, da marca Shimadzu, do LQA, do IQSC-USP, São Carlos-SP.

Experimentos de RMN de ¹³C foram realizados, a fim de se obter informações sobre o grau de aromaticidade dos AH (STEVENSON, 1994). Foi utilizado um espectrômetro marca Varian modelo Unity Inova 400 com campo magnético de 9,4 Tesla, pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

Os espectros de fluorescência de luz UV-Visível das amostras de AH em solução foram obtidos em três modos: emissão, excitação e excitação com varredurada sincronizada, segundo as metodologias propostas (ZSOLNAY et al., 1999; MILORI et al., 2002; KALBITZ et al., 1999). As medidas em solução foram realizadas em espectrômetro de fluorescência (Perkin-Elmer LS 50), pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

As medidas de FIL foram realizadas com as pastilhas de solo, sendo a excitação das amostras de solo realizada com um laser de argônio. A partir dos resultados experimentais, foi calculado o grau de humificação (H_{FIL}) das amostras de solo. A proposta de cálculo deste índice de humificação é a razão entre o valor da área do espectro de emissão de fluorescência (ACF) e o valor de C_T presente na amostra de solo (MILORI et al., 2006).

As amostras de solos foram digeridas segundo uma adaptação da metodologia sugerida por Vieira et al. (2005). A quantificação dos teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn foi realizada num espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração radial (VISTA RL, Varian, Mulgrave, Austrália).

Resultados e discussão

O valor do C_T determinado por TOC dos solos e o grau de aromaticidade e alifaticidade determinado por RMN de ¹³C dos AH extraídos dos solos após 7 anos consecutivos sob aplicação de lodo de esgoto são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores obtidos por análises químicas e espectroscópicas dos solos e AH extraídos dos solos no 7º ano do experimento em campo.

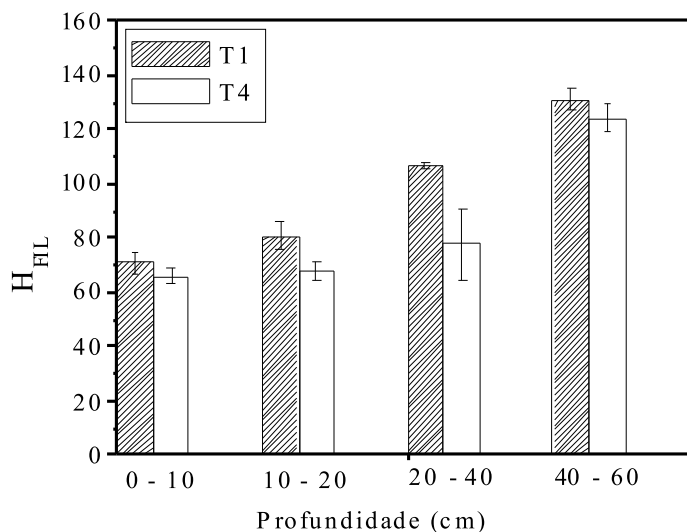
Solos	Profundidade (cm)	C _T (%)	Arom. (%)	Alif. (%)
LVEf	0-10	1,8	25	75
LVEf	10-20	1,8	27	73
LVEf	20-40	1,4	26	74
LVEf	40-60	1,0	23	77
LVEf + L	0-10	2,0	26	74
LVEf + L	10-20	1,8	25	75
LVEf + L	20-40	1,6	26	74
LVEf + L	40-60	1,1	25	75
LVd	0-10	1,3	25	76
LVd	10-20	1,1	23	77
LVd	20-40	1,0	21	79
LVd	40-60	0,7	26	74
LVd + L	0-10	1,5	21	79
LVd + L	10-20	1,3	20	80
LVd + L	20-40	1,2	23	77
LVd + L	40-60	0,9	26	74
Lodo	-	-	11	89

LVEf e LVd (sem adição de lodo de esgoto),

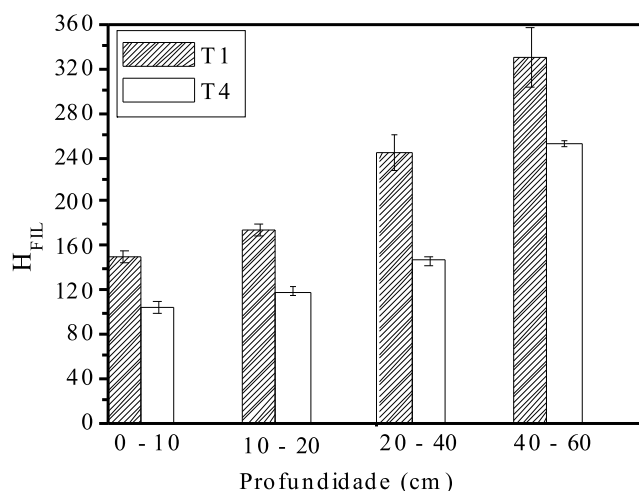
+ L refere-se aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto (T4).

Os resultados obtidos mostraram maiores teores de C_T (11%) para os solos submetidos à adição de lodo de esgoto se comparados aos solos testemunhas. Esse resultado evidencia a importância do uso desse resíduo como fonte de MO, visto a sua alta concentração de carbono.

O grau de aromaticidade diminuiu após a aplicação de lodo de esgoto ao solo na profundidade de 10-20 cm. Esse comportamento foi devido à incorporação de compostos alifáticos provenientes do lodo de esgoto. Esses resultados são consistentes com os obtidos por RMN de ¹³C do AH extraído do lodo de esgoto onde o grau de aromaticidade e alifaticidade foram 11 e 89%, respectivamente (SANTOS et al., 2010b).



(a)



(b)

Figura 1 - Valores de H_{FIL} para as amostras de solo inteiro (A) LVef e (B) LVd, sob os tratamentos (T1) sem e (T4) com adição de lodo de esgoto.

Os resultados obtidos por FIL mostraram um incremento no H_{FIL} em profundidade para todos os tratamentos. Contudo, nos solos que receberam lodo de esgoto foi observado, diminuição no H_{FIL} com a adição de lodo ao solo. Resultados similares foram observados por fluorescência de luz UV-Visível (Tabela 2) (SANTOS et al., 2010a). Esta diminuição do grau de humificação pode ser atribuída à incorporação de compostos menos humificados procedentes do lodo de esgoto (GONZÁLEZ-PÉREZ, 2004).

Tabela 2 - Valores obtidos por espectroscopia de luz UV-Visível de AH extraídos dos solos no 7º ano do experimento em campo.

Solos	Prof. (cm)	$A_4/A_1^{(1)}$ (10^{-2})	$A_{465}^{(2)}$ (10^3)	$I_{460}/I_{399}^{(3)}$
LVef	0-10	20 ± 6	28 ± 6	1,44 ± 0,39
LVef	10-20	21 ± 2	29 ± 4	1,30 ± 0,14
LVef	20-40	25 ± 3	44 ± 6	1,49 ± 0,18
LVef	40-60	31 ± 2	73 ± 11	1,57 ± 0,12
LVef + L	0-10	16 ± 1	27 ± 2	1,17 ± 0,02
LVef + L	10-20	17 ± 1	30 ± 4	1,22 ± 0,07
LVef + L	20-40	20 ± 3	36 ± 5	1,37 ± 0,17
LVef + L	40-60	23 ± 1	54 ± 3	1,53 ± 0,06
LVd	0-10	34 ± 2	62 ± 6	1,55 ± 0,07
LVd	10-20	33 ± 4	56 ± 6	1,56 ± 0,13
LVd	20-40	43 ± 1	89 ± 1	1,66 ± 0,01
LVd	40-60	42 ± 1	89 ± 1	1,69 ± 0,02
LVd + L	0-10	17 ± 1	37 ± 2	1,34 ± 0,02
LVd + L	10-20	19 ± 1	36 ± 2	1,32 ± 0,01
LVd + L	20-40	31 ± 1	73 ± 1	1,59 ± 0,02
LVd + L	40-60	42 ± 1	86 ± 5	1,71 ± 0,04
Lodo	-	5 ± 1	6 ± 2	0,64 ± 0,03

⁽¹⁾Zsolnay et al. (1999); ⁽²⁾Milori et al. (2002); ⁽³⁾Kalbitz et al. (1999)

Na Tabela 3 são mostrados os teores totais de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinados para solos submetidos à adição de 20 t ha^{-1} lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos.

Tabela 3 - Teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinados para solos submetidos à adição de 20 t ha^{-1} lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos.

Elementos	Teores totais de elementos para os solos submetidos à adição de lodo de esgoto durante 11 anos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	LVef	LVd
Ba	233 ± 2	$44,3 \pm 0,2$
Cd	LOD*	LOD*
Cr	138 ± 2	104 ± 9
Cu	220 ± 3	$29,0 \pm 0,3$
Ni	51 ± 4	$7,5 \pm 0,2$
Pb	$0,025 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,001$
Zn	254 ± 4	114 ± 6

A aplicação do lodo de esgoto ao solo durante 11 anos consecutivos resultou em aumento significativo dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos para os solos (dados não mostrados) (SANTOS, 2010). Contudo, estes apresentaram teores abaixo dos valores estabelecidos pela norma P4230 da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, do estado de São Paulo), mesmo para o tratamento T4, viabilizando ambientalmente o emprego deste resíduo ao solo.

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluirmos que o lodo de esgoto incorporado ao solo proporcionou alterações na composição, estrutura e química da MO dos solos, sendo estas decorrentes da adição de um resíduo com altos teores de MO e pouco humificado ao solo, grau de aromaticidade e alifaticidade em torno de 11 e 89%, respectivamente.

A diminuição do grau de humificação dos solos e AH extraídos destes após 7 anos consecutivos de adições de lodo foram em torno de 14 e 27% para o LVef e LVd, respectivamente.

A adição de lodo de esgoto aos solos apesar de promover aumentos nos teores de elementos potencialmente tóxicos, estes se encontram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação, viabilizando assim essa prática agrícola.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA.

Referências

- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, p. 181-190, 2004.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000.

- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIEKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil sample using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, p. 57-63, 2006.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.
- SANTOS, L. M.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L.; PEREIRA-FILHO, E. R.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Fluorescence of Organic Matter from Oxisols under Sewage Sludge Applications. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 74, p. 104, 2010a.
- SANTOS, L. M.; SIMÕES, M. L.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L.; PEREIRA-FILHO, E. R. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, p. 121-127, 2010b.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, O. L. (Ed.). **Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods**. Madison: SSSA, 1996.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Willey, 1994. 496 p.
- VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. L.; NÓBREGA, J. A. NOGUEIRA, A. R. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, p. 547-553, 2005.
- ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, n.1, p. 45-50, 1999.