

Análise de Nitrogênio em Amostras de Lodos de Esgoto

Rita Carla Boeira¹
Viviane Cristina Bettanin Maximiliano²

Introdução

Nas estações de tratamento de esgoto geram-se dois produtos: água com menor teor de poluentes e um resíduo denominado lodo de esgoto. Alternativas para disposição do resíduo em aterros, incineração ou compostagem implicam em altos custos, comparativamente à reciclagem agrícola.

A reciclagem agrícola tem como fundamento agrônômico os elevados teores de nitrogênio e de carbono orgânico encontrados nos lodos de esgoto, os quais são potencialmente favoráveis à melhoria da qualidade do solo. No entanto, essa prática agrícola alternativa é liberada apenas em alguns estados brasileiros, com diversas restrições de órgãos ambientais, como por exemplo, quanto ao perfil sanitário, que deve ser adequado, e quanto a níveis de metais pesados, que devem ser inferiores aos limites normativos, nacionais ou internacionais. Outros poluentes oriundos da produção de substâncias sintéticas e provenientes de diversas fontes podem também estar presentes em lodos de esgoto (TSUTIYA, 2001), alguns com grande importância ambiental uma vez que são potencialmente carcinogênicos, genotóxicos ou mutagênicos para o ser humano (PEREIRA NETTO et al., 2000).

O nitrogênio agrega valor a lodos de esgoto por ser um nutriente essencial às plantas. Mas é também um fator que restringe as dosagens aplicáveis com segurança ambiental em solos agrícolas, devido aos riscos potenciais de contaminação de águas subsuperficiais por lixiviação de nitrato. Por isso, a determinação de quantidades máximas anuais de lodo de esgoto a aplicar em determinados solo e cultura é limitada em função do nitrogênio potencialmente disponível no material (CETESB, 1999), o qual deve igualar-se à recomendação de adubação nitrogenada da espécie cultivada. Este parâmetro, N potencialmente disponível, é obtido conhecendo-se a fração de mineralização do N orgânico contido no lodo de esgoto e o teor de N mineral do mesmo. O teor de N orgânico (quantidade de N em formas orgânicas) no lodo de esgoto é obtido por diferença entre o teor de N total (soma das quantidades de N em formas orgânicas e em formas minerais) e o teor de N mineral (quantidade de N em formas minerais: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) no resíduo. A fração de mineralização do N orgânico é obtida experimentalmente.

De um modo geral, os métodos recomendados para análise de N total e de N mineral em lodos de esgoto são aqueles recomendados para solo e tecido vegetal, os quais requerem, na maior parte das vezes, amostras secas (com

¹Engenheira Agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. rcboeira@cnpma.embrapa.br

²Bacharel em Química, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. viviane@cnpma.embrapa.br

baixa umidade) e moídas. No entanto, nas condições brasileiras atuais, o lodo de esgoto é disponibilizado para reciclagem agrícola com elevado teor de água, e sua secagem pode causar perdas de N e/ou transformações dos compostos nitrogenados. Assim, é necessário o estabelecimento de uma massa de lodo úmido (com alto teor de água) a ser analisada, utilizando-se os métodos comuns em uso nos laboratórios. O elevado teor de água, que pode chegar a 500% (à base de massa seca), pode ser fonte de grande variabilidade nas análises laboratoriais.

A maioria dos métodos para determinação de N, seja do teor de N total ou do teor de N mineral, requer a transformação de todas as formas nitrogenadas a amônio. Os íons amônio podem ser quantificados de diversas maneiras, como por titulação (OHLWEILER, 1976) ou espectrofotometria (DORICH & NELSON, 1983; BREMNER & MULVANEY, 1982), com técnicas que freqüentemente requerem etapas de difusão gasosa ou destilação.

O método Kjeldahl de digestão desenvolvido em 1883 (MORRIES, 1983; JONES JR., 1987) tem sido o mais utilizado para a análise de N total, embora apresente inconvenientes relativos a reagentes e resíduos ambientalmente inadequados, em relação ao método automatizado de combustão seca (Dumas), avaliado por Sheldrick (1986). Este último método, além de exigir equipamento de alto custo, requer amostras peneiradas a 0,05 mm, o que não é possível com amostras de lodo úmido (com alto teor de água).

Para quantificação de íons minerais de N, Tedesco et al. (1995) recomendam a utilização de amostras secas (com baixo teor de água), mas não há impedimento na metodologia quanto ao emprego de amostras mais úmidas. A extração de amônio requer o emprego de soluções salinas. Nitrito e nitrato podem ser extraídos da amostra com água e devem ser reduzidos à amônio.

Neste trabalho, teve-se como objetivo avaliar a precisão obtida na análise química de algumas formas de N em amostras de lodos de esgoto anaeróbios com alto teor de água, utilizando-se metodologias usualmente recomendadas para amostras de resíduos com baixo teor de água. Os lodos foram coletados em três locais, de 1999 a 2002.

Material e Métodos

Utilizaram-se dois lodos de esgoto biológicos anaeróbios, não tratados com cal, coletados em quatro anos (de 1999 a 2002) em estações de tratamento de esgoto de origem urbana (Franca/SP) e urbano-industrial (Barueri/SP), e um terceiro lodo de esgoto biológico, também não tratado com cal, coletado em 2002, de origem urbana (Jundiaí/SP).

Os materiais foram transportados em caminhão aberto até Jaguariúna/SP, onde foram estocados em campo, ao ar livre. As pilhas de lodo de esgoto foram amostradas nos quatro pontos cardeais, na metade de sua altura, evitando-se o material mais superficial presente até 15 cm a partir da

superfície, onde pode ocorrer uma alteração maior das formas nitrogenadas, por tratar-se de lodos anaeróbios. Foram coletados cerca de 10 kg de lodo úmido, dos quais, após misturado, separou-se 1 kg para as análises a úmido, e o restante foi colocado para secar. A secagem foi feita em estufas com ou sem circulação forçada de ar, sob temperatura controlada (65-70°C), pois a secagem ao ar desses resíduos é bastante demorada. A seguir, foi feita moagem completa do material, peneiramento (0,5mm), embalagem em sacos plásticos e conservação das amostras em freezer. Obteve-se, assim, uma amostra com a umidade naturalmente elevada do resíduo, e uma amostra seca dos lodos de esgoto, em cada ano. Destas amostras, foram retiradas 10 repetições para as análises em laboratório.

Para as análises de N, todas as soluções foram preparadas com reativos de grau analítico e água desionizada. Para a extração de N total, seguiu-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. 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). 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. Segundo Tedesco et al. (1995), a digestão de certos compostos nitrogenados, como os nitratos, é incompleta quando se utiliza o método Kjeldahl. Por essa razão, os teores de N total obtidos nesse método (N-Kjeldahl) são compostos pelas formas nitrogenadas orgânicas (N orgânico) e amoniacais ($N-NH_4^+$), tornando-se necessárias as determinações das formas nitrogenadas minerais separadamente. Assim, para a extração de N na forma de amônio [$N-NH_4^+$] e 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 com elevado teor de água, e de 1,000 g ou de 0,200 g de lodo de esgoto com reduzido teor de água. Para a redução de nitrato e de nitrito a amônio utilizou-se liga Devarda (TEDESCO et al., 1995).

Obtidos os extratos das amostras, procedeu-se à destilação de amônia por arraste de vapor (TEDESCO & GIANELLO, 1979), quantificando-se os íons amônio por titulação, para determinação quantitativa de N-Kjeldahl, de $N-NH_4^+$ e de $N-(NO_3^- + NO_2^-)$. Todos os dados obtidos foram corrigidos quanto à umidade, e os teores de N foram expressos em base seca (mg de N por kg de lodo de esgoto seco).

A precisão das determinações, dada pela variabilidade dos resultados entre as repetições (repetibilidade), foi avaliada por meio de estatística descritiva. Os dados obtidos nos diferentes anos foram comparados pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas determinações analíticas efetuadas em extratos de amostras de lodos de esgoto com elevado teor de água e de lodos com baixo teor de água encontram-se nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Teor de água, média de teores de N-Kjeldahl (TKN), de N-NH₄⁺ e de N-(NO₃⁻ + NO₂⁻), e respectivos coeficientes de variação, determinados em amostras de lodos de esgoto com elevado teor de água.

Origem do Lodo de Esgoto	Coleta	Teor de água em base de massa seca	Média ¹			Massa de amostra usada na análise		Coeficiente de variação		
			Cidade	Ano	%	TKN	N-NH ₄ ⁺	N-(NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻)	TKN	N-mineral
			mg kg ⁻¹			g		%		
Franca	1999	469	66367a ²	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

¹ Valores expressos em base seca (mg de N por kg de lodo de esgoto seco).

² Valores seguidos pela mesma letra na coluna, em cada lodo de esgoto, não diferem significativamente entre si (Tukey, P>0,05).

Tabela 2. Teor de água, média de teores de N-Kjeldahl (TKN), de N-NH₄⁺ e de N-(NO₃⁻ + NO₂⁻), e respectivos coeficientes de variação, determinados em amostras de lodos de esgoto com reduzido teor de água.

Origem do Lodo de Esgoto	Coleta	Teor de água em base de massa seca	Média ¹			Massa de amostra usada na análise		Coeficiente de variação		
			Cidade	Ano	%	TKN	N-NH ₄ ⁺	N-(NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻)	TKN	N-mineral
			mg kg ⁻¹			g		%		
Franca	2000	6	51539 b ²	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
Barueri	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

¹ Valores expressos em base seca (mg de N por kg de lodo de esgoto seco).

² 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 65-70°C, e moída até a obtenção de material que passe em peneira com abertura nominal de 0,5mm. Para a determinação de N-mineral, é recomendada a utilização de 1,0 g de amostra seca, também moída.

Os lodos de esgoto aplicados em áreas agrícolas contêm elevado teor de água, que pode superar 60% em base de massa úmida, sendo necessário que sua composição em nitrogênio seja determinada em amostras naturalmente úmidas, pois a secagem do material promove reações químicas variáveis em qualidade e em intensidade, que podem causar variações sensíveis do conteúdo do nutriente. Em conseqüência, os cálculos de doses agrônomicas baseados em determinações feitas em amostras previamente secas não correspondem à realidade, considerando-se 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 pode ser calculado pela diferença entre os teores de N-Kjeldahl e de N-NH₄⁺

presentes na amostra que será adicionada ao solo a qual contém, em geral, umidade elevada.

Assim, comparando-se apenas visualmente 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-NH₄⁺ 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 do material ao ar livre antes e durante seu preparo, nos diversos anos, bem como seu tempo de conservação em freezer. Por essa razão, não foi feita a comparação estatística dos dados de amostras com baixo teor de água com amostras com elevado teor de água.

Considerando-se as análises feitas em amostras com elevado teor de água (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 Jundiaí; para N-NH₄⁺, os teores variaram de 0,7% a 1,0%, e foi de apenas 0,07% no lodo de Jundiaí. Nas formas nítricas [N-(NO₃⁻ + NO₂⁻)], observa-se maiores

teores no lodo de Jundiá em relação aos demais.

Os anos de coleta influenciaram significativamente as três determinações de N (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. Isso, possivelmente, seja decorrente 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 de uma 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 $N-NH_4^+$ e entre 4,6 e 18,8% para $N-(NO_3^- + NO_2^-)$ (Tabela 1). Esta variabilidade resulta, em parte, da heterogeneidade das amostras altamente 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, em cujas paredes aderem. Contudo, não houve relação clara entre teor de umidade das amostras e coeficientes de variação das determinações analíticas. Houve tendência de menor precisão nas análises das formas minerais (Tabelas 1 e 2).

As amostras de lodo com baixa umidade (Tabela 2) foram adequadamente homogeneizadas, e com elas não foram observadas diferenças consistentes nas determinações de N-Kjeldahl e de $N-NH_4^+$, mas observou-se pequena tendência de maior variabilidade na determinação de $N-(NO_3^- + NO_2^-)$.

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 para o lodo de Franca não houve efeito da massa da amostra.

Com as amostras úmidas de lodo de Jundiá (com elevado teor de água), 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 min 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.

Conclusões

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 bastante úmidos (com teor de água em base de massa seca superior a 200%).

Obteve-se menor precisão nas determinações das formas minerais.

Não foi possível associar as variações nos resultados ao teor de água nas amostras.

Referências

- 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.
- CETESB. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação**. São Paulo: CETESB, 1999. 32 p. (CETESB. Manual Técnico, P 4.230).
- 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.(Ed.). **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.
- MORRIES, P. A century of Kjeldahl (1883-1983). **Journal of the Association of Public Analysts**, v.21, p.53-58, 1983.
- OHLWEILER, O.A. Titulometria de neutralização. In: OHLWEILER, O.A. **Química analítica quantitativa**. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. v.2, cap.18, p.452-494.
- PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.23, n.6, p.265-273, 2000.

SHELDRIK, B.H. Test of the Leco CHN-600 determinator for soil carbon and nitrogen analysis. **Canadian Journal of Soil Science**, v.66, p.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**, v.3, p.61-63, 1979.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS-Departamento de Solos, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

TSUTIYA, M.T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, A.P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. cap.4, p.89-131.

VIGERUST, E. The effect of storage on the utilisation of sewage sludge. In: WILLIAMS, J.H.G.; L'HERMITE, G. (Ed.). **Long-term effects of sewage sludge and farm slurries applications**. Norway, 1985. p.168-176.

Comunicado Técnico, 36

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Meio Ambiente

Endereço: Rodovia SP 340 km 127,5

Caixa Postal 69, Tanquinho Velho

13.820-000 Jaguariúna/SP

Fone: (19) 3867-8700

Fax: (19) 3867-8740

E-mail: sac@cpma.embrapa.br

1ª edição eletrônica

2006

Comitê de Publicações

Presidente: Ladislau Araújo Skorupa.

Secretário-Executivo: Sandro Freitas Nunes.

Bibliotecário: Maria Amélia de Toledo Leme.

Membros: Cláudio César de A. Buschinelli, Heloisa Ferreira Filizola, Manoel Dornelas de Souza, Maria Conceição P. Young Pessoa, Marta Camargo de Assis, Osvaldo Cabral

Expediente

Tratamento das ilustrações: Sandro Freitas Nunes.

Editoração eletrônica: Sandro Freitas Nunes.