

CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS DE LODO E INTERPRETAÇÕES PARA FINS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS.

Arthur Santos Filho*

Luiz Carlos Nascimento Tourinho*

SUMMARY

Total elements concentration in sewage sludge from Curitiba (Paraná, Brasil) was studied. High amounts in N, P, K and Mg were found. Metal contents are smaller than those of sludges from some cities of England and the United States. The need for field experiments to study the viability of applying sludge to soil is discussed. Such application should not increase metal concentrations to levels of toxicity which could contaminate foodstuff nor pollute water tables and rivers.

II — COMPOSIÇÃO QUÍMICA TOTAL

1. INTRODUÇÃO

Pela presença de metais pesados e outros compostos inorgânicos tóxicos é importante o estudo dos elementos totais do lodo de esgotos. Este material é produzido, com frequência, sob condições anaeróbias, e formas reduzidas desses elementos poderão estar presentes, como o metil-mercúrio, que é um poluidor em potencial. É evidente a necessidade de cuidados especiais para evitar que a aplicação do lodo não contamine o solo e a água.

Experimentos de campo devem ser realizados em diferentes culturas e tipos de solos, para que sejam formuladas regras para a quantidade de lodo a ser aplicada, pois esta, poderá elevar as concentrações de metais, como por exemplo o zinco, cobre, mercúrio e outros, nos alimentos humanos e animais. Também deve ser controlada a qualidade da água, nos locais de aplicação do lodo, pois tanto no lençol freático como nos rios podem ocorrer elevadas concentrações de metais provenientes do lodo.

Em outros países, com outras condições climáticas e características de solo, o lodo de esgotos tem sido utilizado não somente em culturas perenes como fruticultura, forrageiras, gramíneas, em culturas anuais (milho e trigo) além de áreas reflorestadas. Segundo SOPPER (31) e USDA (34) as culturas devem ser

selecionadas de acordo com alguns critérios, como: a) — necessidade, tolerância e quantidade de nitrogênio que a planta exige; b) — condições de solo ótimas para a capacidade de crescimento; c) — sensibilidade para vários íons inorgânicos; d) — compatibilidade com o clima e a época de crescimento; e) — facilidade de cultivo e colheita; f) — demanda e valor de mercado do produto.

A aplicação anual de lodo de esgotos deve ser adequada, para produzir o máximo de rendimento para as culturas, sem o risco de metais poluentes. Em experimentos de 6 anos (26) com a cultura de milho no Hanover Park em Chicago (E.U.A.), as aplicações de lodo provocaram sempre um aumento da produção.

Este material já foi utilizado para a recuperação de superfícies mineradas (16, 28 e 32), e em áreas estéreis com sérios problemas de erosão (27), pois o lodo, além de possuir macro e micro-nutrientes essenciais para as plantas, contribui para a estruturação e estabilização dos agregados do solo, bem como aumenta a capacidade de retenção de cátions trocáveis e água.

Também, estas alternativas de uso do lodo poderão ser viabilizadas no Estado do Paraná, nos casos de mineração de areia, carvão, calcáreo e folhelho betuminoso.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As extrações foram realizadas em amostras de lodo seco e digerido, cole-

* Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo do Setor de Ciências Agrárias da UFPR., Curitiba-PR.

tado na Estação de tratamento de esgotos de Curitiba em São José dos Pinhais.

O nitrogênio total foi determinado pelo método Kjeldahl (2), o boro foi extraído com HCl 6N (6), e o mercúrio em metodologia descrita em PERKIN-ELMER (25). Os outros elementos foram extraídos com ácido perclórico + ácido fluorídrico em amostras secas (11). A determinação do boro foi realizada por colorimetria (7), o Hg segundo PERKIN-ELMER (25), o fósforo pelo método colorimétrico (23), e o K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Ti, Zu, Cu, Li e Pb por espectrofotometria de absorção atômica (aparelho Perkin-Elmer, mod. 403). O cálcio foi diluído com 1% de nitrato de lantânio, para evitar interferências de outros elementos na linha de ressonância (38). A relação C/N foi calculada dividindo-se a

porcentagem de carbono orgânico pela porcentagem de nitrogênio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises dos elementos nutrientes no lodo (ver Quadro IV) revelaram uma elevada reserva de nutrientes.

Comparativamente com demais compostos orgânicos, o lodo apresentou maior porcentagem principalmente em N, P, K que são de suma importância para o desenvolvimento das plantas. As porcentagens de N, P, K totais no lodo são maiores que no estrume de curral (ver Quadro V). Isto também ocorre com os compostos de cereais e leguminosas, com exceção do K, cujos valores máximos são menores (ver Quadro VI).

QUADRO IV — Relação C/N e elementos elementos totais (nutrientes — em %)

Amostra	C/N	N	P	K	Na	Ca	Mg
I	6,3	3,40	1,30	0,79	0,04	0,78	0,61
II	6,2	3,40	1,30	0,78	0,04	0,78	0,62

QUADRO V — Resultados comparativos entre diferentes estrumes de currais e o lodo (N,P,K em %)

Componentes	Equinos ¹⁾	Bovinos ²⁾	Ovinos ³⁾	Suínos ⁴⁾	Lodo (SANEPAR) ⁵⁾
N	0,44	0,30	0,60	0,60	3,40
P	0,32	0,17	0,30	0,30	1,30
K	0,35	0,10	0,15	0,30	0,78-0,79

1), 2), 3) e 4) — MALAVOLTA (19)

5) — Presente Trabalho.

QUADRO VI — Resultados comparativos entre Palhas de cereais, de leguminosas e o lodo (Variações em %)

Componentes	Palhas cereais ¹⁾	Palhas leguminosas ²⁾	Lodo (SANEPAR) ³⁾
N	0,4-0,8	1,2-2,0	3,40
P	0,2-0,3	0,3-0,4	1,30
K	0,5-1,1	0,6-1,8	0,78-0,79

1) e 2) — MALAVOLTA (19)

3) — Presente Trabalho

A relação C/N dá indicações quanto à riqueza em nitrogênio e o estado de decomposição da matéria orgânica. Segundo NEBE (24); ZÜTTL e TSCHINKEL (37); FASSBENDER (5), baixas relações C/N indicam uma boa mineralização. Nos solos cultivados, esta relação tende a manter-se ao redor de 8 ou 10 (JORGE, 1972).

Segundo BUCKMAN e BRADY (3), a relação C/N nos vegetais é irregular, variando de 20 a 30 nas leguminosas e estrume rural, e atingindo 90 ou mesmo mais, em certos tecidos palhentos. Portanto, pode-se verificar que a maioria dos resíduos orgânicos que ingressam no solo contém grandes quantidades de carbono e relativamente pequenas de nitrogênio total, apresentando relação C/N elevada. Com uma relação C/N em torno de 50, como a palha, ocorre um desequilíbrio temporário na economia do nitrogênio do solo, o que se reflete no amarelamento das plantas. Nessas condições, os microorganismos, no afã de decompor o material orgânico, fazem uso do nitrogênio disponível, fixando-o em forma orgânica, ao mesmo tempo que liberam o excesso de carbono na forma de CO₂. Em relações acima de 25, não se pode contar com a mineralização do nitrogênio.

Isto, não acontece com as amostras de lodo analisadas, cujos valores de C/N oscilam entre 6,2 a 6,3, significando que o material orgânico está em bom estado de decomposição, e o nitrogênio encontra-se disponível para as plantas.

Os resultados dos cátions metálicos e boro encontram-se no Quadro VII.

Os teores de ferro total no lodo são de 25.000 µg/g. Nos solos estes teores são muito variados, dependendo do material de origem eles podem alcançar valores superiores a 30% (Fe₂O₃), principalmente nos solos derivados de rochas eruptivas básicas. O ferro é conhecido como elemento traço essencial para as plantas, animais e homens (15). Na maioria das plantas as folhas deficientes têm entre 10-80 ppm de ferro (19). Este elemento pode ser absorvido pelas plantas nas formas di e trivalente; a primeira parece ser, entretanto, a única ativa metabolicamente. Tecidos que apresentam teores elevados de Fe+++ podem mostrar sintomas de deficiência.

O alumínio total apresenta valores de 43.700 µg/g, e parte encontra-se como Al+++ trocável.

O manganês encontra-se com 700 µg/g. Este elemento aparece na litosfera na proporção de 1.000 ppm (33), nos so-

los varia de 200 a 3.000 ppm (33), podendo o valor médio ser considerado de 850 ppm (36). É um elemento essencial para as plantas e a sua deficiência pode ocorrer em solos neutros e alcalinos. Teores excessivamente altos de Mn no vegetal podem determinar o aparecimento de sintomas de deficiência de ferro, como foi verificado por MEDCALF e outros citados em MALAVOLTA (19), no cafeeiro cultivado em São Paulo. Este excesso também pode reduzir o crescimento e apresentar efeitos altamente tóxicos para as plantas (em solos ácidos, quando tiverem mais de 1.000 ppm na matéria orgânica seca (21). HINKLE e BROWN (10) mencionam que a presença de manganês nas folhas até nível próximo a 2.000 ppm, não induziria a sintomas severos de toxicidade. Porém esses resultados não condizem com os registrados por COSTA e outros (4), que encontram sintomas severos de toxicidade em plantas do campo que acusaram 1.197 ppm de manganês nas folhas e em plantas de estufa com 896 ppm. A correção de pH do solo é a medida recomendável para o controle de anomalias resultante do excesso de manganês no solo (29). O aumento do pH em 1 unidade, já é geralmente suficiente para eliminar os danos visíveis desse tipo de toxicidade (10).

O titânio total apresenta teores de 3.800 $\mu g/g$. Nos solos os valores deste elemento são muito variáveis. Em solos derivados de rochas eruptivas básicas no Estado do Paraná, SANTOS FILHO (30) encontrou concentrações que oscilam entre 3,54% a 6,17% de TiO_2 .

As concentrações de zinco total no lodo são de 1.170 $\mu g/g$. Este elemento aparece na litosfera na proporção de 80 ppm (33). Nos solos varia entre 10 a 300 ppm (33), podendo o valor médio ser considerado de 50 ppm (36). Nas plantas teores entre 500 a 7.500 ppm são considerados tóxicos (13). Os sintomas de deficiências encontram-se entre 1 a 20 ppm (13). As plantas sadias apresentam teores entre 20 a 100 ppm (13).

Os valores de cobre variam entre 210 a 220 $\mu g/g$. O cobre aparece na litosfera na proporção de 70 ppm (33), nos solos varia de 2 a 200 ppm (33), podendo o valor médio ser considerado de 20 ppm. O cobre pode acumular-se nas plantas até atingir concentrações da ordem de 100 ppm. Este elemento pode ser retido pela fração coloidal (no nosso caso no lodo), ficando intensamente fixado, especialmente se o pH for superior a 5, ou devido à sua quelação por compostos orgânicos (tomam a forma não assimilável). As deficiências de cobre dão-se principalmente em solos orgânicos e, em especial, nos recentemente cultivados com elevado teor de húmus, embora também tenham sido observados em solos arenosos com baixo teor de húmus (35). O cobre também pode ficar absorvido nos óxidos de ferro e manganês (14) e 17).

Os teores de chumbo são de 250 $\mu g/g$. Este elemento pode ficar ligado ao húmus, minerais de argila e aos óxidos de ferro (9).

A média de Pb nos solos é de 14 ppm (36). GOLTZ (8) encontrou teores entre 0,1 a 1 ppm em acículas, teores idênticos MITCHEL e REITH (22) encontraram em plantas.

Os teores de lítio são de 10 $\mu g/g$ e os de mercúrio oscilam entre 0,2 a 1,0 $\mu g/g$.

Os teores de mercúrio no solo variam entre 0,01 a 4,5 ppm (20).

O boro apresenta valores de 0,17 $\mu g/g$. Este elemento aparece na litosfera na proporção de 10 ppm (33); nos solos varia de 2 a 100 ppm (33), podendo o valor médio ser considerado 10 ppm (36). Os valores mais elevados de boro disponível são geralmente encontrados em solos com elevado teor de matéria orgânica, e em condições ácidas, a matéria orgânica pode proteger o boro do arrastamento pelas águas, sem no entanto torná-lo indisponível (21).

QUADRO VIII — Elementos totais (metais e boro em µg/g)

Amostra	Fe	Al	Mn	Ti	Zn	Cu	Li	Hg	Pb	B
I	25.000	43.700	700	3.800	1.170	220	10	0,2	250	0,17
II	25.000	43.700	700	3.800	1.170	210	10	1,0	250	0,17

Algumas variações nos teores de macronutrientes do lodo no Município de Curitiba, e de lodos de diferentes cidades e estados dos EUA estão representados no Quadro VIII, e evidenciam que os elementos predominantes são o N,P,K e o Ca, que são essenciais para o desenvolvimento das plantas. Dentre estes elementos, é o N que pode sofrer consideráveis diminuições nos seus conteúdos, devido a longas estocagens do lodo (26).

Os conteúdos de metais em lodos de esgotos de Chicago, Illinois e sete estados dos EUA (18), de quarenta e duas cidades da Inglaterra e Wales (1), e do Município de Curitiba (presente trabalho), encontram-se no Quadro IX. As elevadas variações encontradas nos diferentes lodos são devidos a duas causas (18): a) em alguns lodos, além do esgoto doméstico estão englobados os industriais e b) diferenciações dos regulamentos sobre conteúdos de metais que podem ser jogados pelas indústrias nos esgotos. O lodo do município de Curitiba refere-se somente ao lodo doméstico, e por este motivo os teores dos metais não alcançam os máximos atingidos pelos outros lodos.

QUADRO VIII — Resultados comparativos entre diferentes lodos (Variações em %)

Componentes	Chicago ¹⁾	Illinois ²⁾	7 estados dos EUA ³⁾	Curitiba (SANEPAR) ⁴⁾
N	4,2-9,6	2,6-9,8	0,03-17,6	3,40
P	1,1-8,1	0,7-4,9	0,04-6,1	1,30
K	0,2-0,8	n.d.	0,008-1,9	0,78-0,79
Ca	0,3-4,8	n.d.	0,1-25	0,78
Mg	0,6-1,7	n.d.	0,03-2,0	0,61-0,62
Na	0,2-0,7	n.d.	0,009-2,7	0,04

n.d. = Não Determinado

1), 2) e 3) — Resultados citados por LYNAM e outros (18)

4) — Presente Trabalho

QUADRO IX — Resultado comparativo entre diferentes lodos (Variações em µg/g)

Componentes	Chicago ¹⁾	7 estados dos EUA ²⁾	Grã-Bretanha ³⁾	Curitiba (SANEPAR) ⁴⁾
Fe	15.400-49.000	400-90.000	6.000-62.000	25.000
Al	n.d.	n.d.	n.d.	43.700
Mn	120-550	18-7.100	150-2.500	700
Ti	n.d.	n.d.	1.000-4.500	3.800
Zn	1.670-4.850	13-27.800	700-49.000	1.170
Cu	680-2.270	84-10.400	200-8.000	210-220
Li	n.d.	n.d.	10-150	10
Hg	0,8-7,5	n.d.	n.d.	0,2-1,0
Pb	304-1.160	13-19.700	120-3.000	250
B	n.d.	n.d.	n.d.	0,17

n.d. = Não Determinado

1) e 2) — Resultados citados por LYNAM e outros (18)

3) — BERROW e WEBBER (1)

4) — Presente Trabalho

4. RESUMO

Estudou-se as concentrações de elementos totais em lodo de esgotos do Município de Curitiba. Os teores em N,P,K, Ca e Mg são elevados. Os valores de metais são menores do que nos lodos de algumas cidades da Inglaterra e Estados Unidos. Discutiu-se a necessidade da realização de experimentos de campo para estudar a viabilidade de aplicação do lodo no solo, sem riscos de toxidez para os alimentos humanos e animais. Também a poluição do lençol freático e rios deve ser controlada.

5. LITERATURA CITADA

1. BERROW, N.L. e WEBBER, J. — Trace elements in sewage sludges. — *J. Sci. Fd. Agric.* 100 — 23:93, 1972.
2. BREMNER, J.M. — Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. *J. Agric. Sci.*, 55,11-33, 1960.
3. BUCKMAN, H.O. e BRADY, N.C. — *Natureza e propriedades dos solos.* Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 594 págs., 1968.
4. COSTA, A.S.; GALLO, J.R.; VAN RAIJ, B. e VALADARES, J.M.A.S. — Pseudo-virose do algodoeiro induzida por toxicidade de manganês do solo. *Rev. Bras. de Ciência do Solo.* 1, 68-71, 1977.
5. FASSBENDER, H.W. — *Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina.* Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas. Editorial II CA. 398 págs. San José, Costa Rica, 1980.
6. FIALA, K. — Direkte Bestimmung von Bor im Pflanzmaterial nach der Kurkuminmethode. *Plant and Soil*, 38, 473-476, 1973.
7. FIALA, K. — Bestimmung von Bor in Bodenextrakten mit Hilfe der direkten Kurkuminmethode. *Arch. Acker — und Pflanzenbau u. Bodenk.*, 18, 323-327, 1974.
8. GOLTS, H.v.D.; MÜLLER, G.; RAISCH, W. e WIPF, J. — Die Bodengesellschaften im oberen Haslachthal bei Neuglashütten (Hochschwarzwald) Dipl. Arb. Univ. Freiburg, 1976.
9. HILDEBRAND, E.E. e BLUM, W.E. — Fixation of emitted lead by soils. *Z. Pflanzenern. Bodenk.*, 279-294, 1975.
10. HINKLE, D.A. e BROWN, A.L. — Secondary nutrients and micro-nutrients. In: Fred C. Elliot, Marvin Hoover e Walter K. Poster Jr. (Eds.). *Advances in production and utilization of quality cotton: principles and practices.* The Iowa State University Press, Ames, Iowa, 283-320, 1968.
11. JACKSON, M.L. — *Soil Chemical Analysis.* Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.Y., 1958.
12. JORGE, J.A. — Matéria orgânica. In: *Elementos de Pedologia.* Coord. A.C. Moniz. Ed. Universidade de São Paulo, 169-177, 1972.
13. KEILEN, K. — Spurenelementverteilung und Bodenentwicklung im Baerhaldegranitgebiet (Südschwarzwald). *Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen.* 278 págs. Freiburg im Breisgau, 1978.
14. KRAUSKOLPF, K.B. — Factors controlling the concentration of 13 rare metals in sea water. *Geochim Cosmochim. Acta* 9, 1-7, 1956.
15. LANG, K. — *Wasser, Mineralstoffe Spurenelemente.* Steinkopff. Darmstadt, 1974.
16. LEJCHER, T.R. e KUNKLE, S.H. — Restoration of acid spoil banks with treated sewage sludge. In: W.E. Sopper e L.T. Kardos (ed.) — *Recycling Treated Municipal Wastewater and Sludge Through Forest and Cropland.* The Penn State Univ. Press. University Park, 1973.
17. LE RICHE, H.H. e WEIR, A.H. — A method of studying trace elements in soil fractions. *I. Soil Sci.* 14, 225-235, 1963.
18. LYNAM, B.T.; LUE-HING, C.; RIMKUS, R.R. e NEIL, F.C. — The utilization of Municipal Sludge in Agriculture. The Metropolitan Sanitary District of Greater Chicago. Presented at United States/Soviet Seminar on "Handling, Treatment and Disposal of Sludges". Moscow, U.S.S.R., 1975.
19. MALAVOLTA, E. — *Manual de Química Agrícola — Adubos e Adubação.* Ed. Agronômica "Ceres" Ltda. (2.^a edição). 606 págs. São Paulo, 1967.
20. MCKEAGUE, J.A.B. e KLOOSTERMAN, — *Canad. J. Soil Sci.*, 54, 503, 1974.
21. MITCHELL, R.L. — Trace element in soils. In: BEAR, F.E. ed. *Chemistry of the soil.* New York, Reinhold, 320-366, 1964.
22. MITCHELL, R.L. e REITH, J.W.S. — The lead content of pasture herbage. *J. Sci. Fd. Agric.*, 17, 437-440, 1966.

23. MURPHY, J. e RILEY, J.P. — A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chimica Acta*, 27, 31-36, 1962.
24. NEBE, W. — Über die Düngebedürftigkeit von Fichtenbeständen im Mittelgebirge. *Arch. Forstwes.* 15, 929-952, 1966.
25. PERKIN ELMER — The Perkin-Elmer Corporation All Rights Reserved. Printed in U.S.A., 1973.
26. PETTERSON, J.R.; LUE-HING, C. e ZENZ, D.R. — Chemical and biological quality of municipal sludge. In: W.R. Sopper and L.T. Kardos (Ed.) *Symposium on Recycling Treated Municipal Waste Water and sludge Through Forest and Croplands* The Pennsylvania State University, University Park, 1973.
27. PETTERSON, J.R. e GSCHWIND, J. — Leachate quality from acidic mine spoil fertilized with liquid digested sewage sludge. *J. Environ. Quality* 1, 410-412, 1972.
28. PETTERSON, J.R.; MCCALLA, T.M. e SMITH, G.E. — Human and animal wastes as fertilizer. In: R. Olson (Ed.) *Fertilizer Technology and Use*. 2nd. ed. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisc., 1971.
29. PRESLEY, J.T. e BIRD, L.S. — Diseases and their control. In: Fred C. Elliot, Marvin Hoover e Walter K. Poster Jr. (Eds.) *Advances in production and utilization of quality cotton: principles and practices*. The Iowa State University Press, Ames, Iowa, 348-366, 1968.
30. SANTOS FILHO, A. — Genese und Eigenschaften repräsentativer Bodentypen in der Schichtstufenlandschaft des Staates Paraná, Brasilien. *Dissertation. Doctor Rerum Naturalium*. 192 págs., Freiburg im Breisgau, 1977.
31. SOPPER, W.E. — Crop selection and management alternatives perennials. In: *Proceedings of the Joint Conference on Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*. National Assoc. of State Univ. and land-Grant Colleges, Washington, D.C., 1973.
32. SUTTON, P. — Establishment of vegetation on toxic mine spoils. In: *Research and Applied Technology Symposium on Mined-Land Reclamation*. Bituminous Coal Research Inc. Monroeville, Penn., 1973.
33. SWAINE, D.J. — The trace element content of soils. *Farnham Royal, Commonwealth Bureaux*, 175 pgs., 1955.
34. USDA — United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service. *Utilization of sewage waste on land*. Unpublished Research Progress Report, St. Paul, Minn., 1974.
35. VALADARES, J.M.A.S. — Microelementos. In: *Elementos de Pedologia*. Coord. A.C. Moniz. Ed. Universidade de São Paulo, 199-208, 1972.
36. VINOGRADOV, A.P. — The geochemistry of rare and dispensed chemical elements in soils. New York, Consultants Bureaux Inc., 209 págs. 1959.
37. WELZ, B. — *Atom-Absorptions-Spektroskopie*. 2. voellig neu bearbeitete Auflage. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1975.
38. ZOETT, H.W. e TSCHINKEL, H. — *Nutrición y Fertilización Forestal: una guía practica*. Medellin, Univ. Nac. de Colombia. Dep. Recursos Forestales. 111 págs., 1971.