

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Efeito do Período de Estocagem, Tempo de
Incubação e da Temperatura de Secagem
na Avaliação de Parâmetros Químicos e Biológicos
e na Disponibilidade de Metais de Lodo de Esgoto**

Otavio Raymundo Lã

2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**Efeito do Período de Estocagem, Tempo de Incubação e
da Temperatura de Secagem na Avaliação de Parâmetros Químicos
e Biológicos e na Disponibilidade de Metais de Lodo de Esgoto**

OTAVIO RAYMUNDO LÃ

Sob a Orientação do Professor e
Nelson Mazur

Co-orientação dos Professores

**Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho e
Cristina Maria Barra**

Tese submetida como requisito
parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciências, no Curso de
Pós-Graduação em Agronomia, Área
de Concentração em Ciência do Solo

Seropédica, RJ

Fevereiro de 2010

631.875

L111e

T

Lã, Otavio Raymundo, 1962-.

Efeito do período de estocagem, tempo de incubação e da temperatura de secagem na avaliação de parâmetros químicos e biológicos e na disponibilidade de metais de lodo de esgoto / Otavio Raymundo Lã - 2010.

113 f.: il.

Orientador: Nelson Mazur.

Tese (doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia.

Bibliografia: f. 88-101.

1. Resíduos orgânicos - Reaproveitamento - Teses. 2. Lodo residual - Teses. 3. Metais - Teses. 4. Extração (Química) - Teses. I. Mazur, Nelson, 1955-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

OTAVIO RAYMUNDO LÃ

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no
Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM:26/02/2010

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ
Orientador

Marcos Gervásio Pereira. Dr. UFRRJ

Ricardo Erthal Santelli. Dr. UFF

Fabiana dos Santos Soares. Dra. UFF

David Vilasboas de Campos. Dr. EMBRAPA Solos

DEDICATÓRIA

À Roberta, minha companheira querida,
E aos meus “tesouros” muito queridos:
Maria Fernanda, Gabriel e Beatriz Maria.
Aos meus pais Victor e Elya e,
Aos meus irmãos:
Evandro, Elisson, Roberto, Silvani e Cynara,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Nelson Mazur (orientador) pela objetividade, pelo trato fraterno e, sobretudo pela enorme paciência durante a execução deste trabalho.

Ao Professor Nelson Moura (co-orientador) pelo direcionamento de alguns pontos deste trabalho e pela facilidade com que enxerga além dos números.

À Professora Cristina (co-orientadora), amiga de longa data, pelo incentivo e ajuda em várias partes deste trabalho.

À Professora Rosane Nora pela valiosa colaboração na interpretação dos espectros de infravermelho (IVTF).

Ao Professor Marcos Gervasio pela amizade, pelo “incentivo” e pela enorme determinação quanto à realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Paulo Roberto da CEDAE por viabilizar a cessão do lodo de esgoto da ETE-ALEGRIA.

Ao Químico Marcone da Casa da Moeda do Brasil por disponibilizar o lodo industrial.

Ao técnico administrativo Jair do Departamento de Solos pela determinação das incontáveis amostras e pelo bom humor.

Ao Arcângelo (pós-graduação) pelo fracionamento das substâncias húmicas no lodo de esgoto.

Aos demais professores, técnicos e aluno do Departamento de Solos que contribuíram para a realização deste trabalho: Lucia Anjos, Berbara, Zonta, Roberto, Érika, Anselmo e Adierson.

Aos Professores Flávio e Leila, amigos do setor de Analítica, pelas incontáveis provas corrigidas.

Aos técnicos do departamento de Química: Eli pelos espectros de infravermelho e Maurício por permitir usar o “seu” laboratório.

À Professora Antônia por suportar o odor de esgoto gerado.

Aos professores e técnicos do Departamento de Química: Vitor Runjaneck, Wagner, Carlão, Fábio, Ceará, Sônia e André.

Aos Departamentos de Química e de Solos e a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pela oportunidade.

Ao Povo Brasileiro, gente nossa.

A DEUS pelo seu amor infinito.

RESUMO GERAL

LÃ, Otavio Raymundo. **Efeito do período de estocagem, tempo de incubação e da temperatura de secagem na avaliação de parâmetros químicos e biológicos e na disponibilidade de metais de lodo de esgoto.** 2010. 101f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

A utilização agrícola de lodos de esgoto tem se tornado, cada vez mais, uma prática adotada pelas companhias de saneamento, para resolver, em parte, o problema da disposição final do resíduo. Como o lodo para ser utilizado geralmente necessita estar seco, e que o processo de secagem pode alterar a distribuição de metais, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura de secagem e do tempo de estocagem em parâmetros químicos e na disponibilidade e distribuição de metais. Os objetivos específicos foram: (i) estudar em como a temperatura de secagem (ao ar, 40°C e 65°C) do lodo, associada ao tempo de estocagem (zero – fresco, e um ano), influencia na disponibilidade de metais e quais as possíveis alterações químicas provocadas no lodo; (ii) avaliar em como os elevados teores de ferro presentes e a atividade microbiana afetam a disponibilidade de metais no lodo estudado em função da variação da temperatura de secagem e (iii) caracterizar a fração orgânica solúvel lixiviada por espectrometria de absorção no infravermelho, nas amostras de lodo secas em diferentes temperaturas e estocadas por um ano. O lodo fresco e estocado por um ano, após secagem em estufa com circulação forçada de ar, foi moído e submetido às análises químicas. Na avaliação da disponibilidade e distribuição de metais foi utilizado o método de extração sequencial do BCR. A secagem do lodo ao ar favoreceu o aumento da disponibilidade de metais, porém, em temperaturas maiores esta diminuiu devido à ligação dos metais com compostos mais estáveis. A redução de carbono orgânico total devido à volatilização e biodegradação foi favorecida pelo aumento de temperatura. A diminuição nos teores de ferro e zinco com o aumento do tempo e da temperatura de secagem a peso constante e o pH próximo da neutralidade favorecem a reabsorção e/ou precipitação de metais para formas menos lábeis. O lodo de esgoto úmido, estocado em condições refrigeradas (4°C), foi submetido aos diferentes tempos e temperaturas de secagem na estufa e, após ser re-umedecido e incubado ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) por zero, um e três dias. Para avaliação da atividade microbiana e disponibilidade de metais foi utilizado o método de fumigação extração e o extrator Mehlich 3, respectivamente. O aumento dos teores de carbono orgânico solúvel e ferro foi diretamente relacionado ao aumento do tempo de incubação e temperatura de secagem. Para a lixiviação, as amostras de lodos secas foram empacotadas em colunas de PVC de 50 mm e relacionados à massa do lodo úmido, em base seca. O aumento na temperatura de secagem do lodo causou o aumento no teor de carbono orgânico dissolvido no extrato lixiviado, não havendo, porém, aumento correspondente no teor de metais nesse extrato.

Palavras-chave: Nitrogênio em lodos de esgoto. Carbono orgânico solúvel em lodos. Carbono orgânico dissolvido. Espectroscopia de absorção no infravermelho em lodos. Extração de metais.

GENERAL ABSTRACT

LÃ, Otavio Raymundo. **Effect of storage period, incubation time and temperature drying in the evaluation of parameters and chemical and biological availability of metals in sewage sludge.** 2010. 101p. Thesis (Ph.D. in Agronomy, Soil Science). Institute of Agronomy, Soils Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

Agricultural use of sewage sludge has become, increasingly, a practice adopted by sanitation companies to solve partly the problem of final disposal of waste. As the sludge to be used generally need to be dry and that the drying process can alter the distribution of metals, the general aim of this study was to evaluate the effect of drying temperature and storage time on chemical parameters and the metal availability and distribution. The specific objectives were: (i) to study how the drying temperature (air, 40°C and 65°C) sludge, associated with the storage time (zero-fresh, and one year), influenced the availability of metals and the possible chemical changes induced in the sludge, (ii) to evaluate how the high content of iron present and the microbial activity affect the availability of metals in the sludge studied, as a function of temperature of drying, and (iii) to characterize the soluble organic fraction leached by infrared absorption spectrometry in samples of dried sludge at different temperatures and stored for one year. Fresh and stored for one year sludge were dried with forced air circulation, grounded and chemical analyzed. The BCR sequential extraction was applied to assess the availability and distribution of metals. The drying of sewage sludge in the air encouraged increasing availability of metals, however, where temperature increased it diminished due to binding of metals with more stable compounds. The reduction of total organic carbon due to volatilization and biodegradation was favored by increased temperature. The decrease in the levels of iron and zinc, with increasing time and temperature drying to constant weight and pH close to neutral, favored re-adsorption and/or precipitation of metals to less labile forms. The wet sewage sludge, stored in refrigerated conditions (4°C), was subjected to different times and drying temperatures in the greenhouse and, after being re-moistened been and incubated ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) for zero, one and three days. The methods of fumigation extraction and Mehlich3 were used to assess the microbial activity and availability of metals, respectively. Increased levels of soluble organic carbon and iron were directly related to the increase of incubation time and temperature drying. For leaching, the dried sludge's were packed in PVC columns of 50 mm and related to the mass of wet sludge, on a dry basis. The increase in drying temperature of the sludge increased the organic carbon dissolved in the leachate extract, without, however, a corresponding increase in metal content in this extract.

Key words: Nitrogen in sewage sludge. Mud-soluble organic carbon. Dissolved organic carbon. Infrared absorption spectroscopy in muds. Metal extraction.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites máximos de metais e metalóides aceitáveis para uso de lodo de esgoto na agricultura (mg kg^{-1} , base seca).....	4
Tabela 2. Classes de lodo de esgoto ou produto derivado-Limites máximos de agentes patogênicos	4
Tabela 3. Porcentagens de mineralização de nitrogênio no lodo de esgoto ou produto derivado.....	5
Tabela 4. Carga acumulada teórica permitida de substâncias inorgânicas pela aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado em solos agrícolas.....	5
Tabela 5. Valores médios de pH, sólidos totais, sólidos voláteis e carbono orgânico total para o lodo de esgoto fresco e estocado, em base seca.....	31
Tabela 6. Valores médios de N-total, N-amoniacoal, N-nitrato+nitrito e relação C/N para o lodo de esgoto fresco e estocado, em base seca.....	33
Tabela 7. Teores de ferro extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial de metais do BCR e o 3050B de digestão ácida da amostra, em base seca .	35
Tabela 8. Teores de zinco extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca	37
Tabela 9. Teores de manganês extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca.	39
Tabela 10. Teores de níquel extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca	40
Tabela 11. Teores de chumbo extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca	41
Tabela 12. Teores de cobre extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca	42
Tabela 13. Variáveis obtidas no fracionamento de substâncias húmicas do lodo de esgoto seco em várias temperaturas (em base seca).....	43
Tabela 14. Parâmetros químicos avaliados no extrato aquoso lixiviado.....	45
Tabela 15. Características físicas e químicas do lodo de esgoto úmido utilizado no experimento	63
Tabela 16. Correlação de Pearson (r) entre os diferentes parâmetros químicos analisados.	67
Tabela 17. Comparação dos teores de COS, C-BML, N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₃ +NO ₂ , Fe, Mn, Cu, Zn, Pb e Ni, extraídos de lodo de esgoto quando atingiram umidade a peso constante em cada temperatura de secagem, submetidos a diferentes períodos de incubação.....	87

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Espectros dos extratos metanólicos de lodos de esgoto úmido e secos ao ar, a 40°C e a 65°C.46
- Figura 2.** Espectros no IV de extratos de lodos úmido e secos obtidos com acetato de etila.....48
- Figura 3.** Espectros no IV de extrato aquoso de lodos úmido e secos ao ar, a 40°C e a 65°C.....49
- Figura 4.** Espectro no IV de amostras AQ2-UM e AQ2-65 antes e após a retirada de umidade.....51
- Figura 5.** Espectros no IV do sólido formado durante a partição com acetato de etila, para os diferentes lodos.....52
- Figura 6.** Espectros de IV da solução de partição com acetato de etila após re-umedecimento do precipitado de AQ2.....53
- Figura 7.** Espectros da solução de acetato de etila usada na partição do extrato aquoso lixiviado de lodos úmido e secos ao ar e a 40°C e a 65°C.....54
- Figura 8.** Esquema do experimento 64
- Figura 9.** Variação nos teores de sólidos totais de lodo de esgoto submetido a diferentes temperaturas de secagem..... 66
- Figura 10.** Variação de pH nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 68
- Figura 11.** Variação nos teores de carbono orgânico solúvel nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação..... 70
- Figura 12.** Variação nos teores de carbono da biomassa microbiana do lodo (CBML) nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.. 72
- Figura 13.** Variação nos teores de $N-NH_4^+$ nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 75
- Figura 14.** Variação nos teores de $N-NO_3^- + NO_2^-$ nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 77
- Figura 15.** Variação nos teores de ferro nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 78
- Figura 16.** Variação nos teores de cobre nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 80
- Figura 17.** Variação nos teores de chumbo nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação..... 81
- Figura 18.** Variação nos teores de zinco nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 83
- Figura 19.** Variação nos teores de manganês nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 84
- Figura 20.** Variação nos teores de níquel nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação. 86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Produção de Lodo de Esgoto.....	3
2.2 Legislação Sobre Lodo de Esgoto.....	3
2.3 Secagem de Solos, Lodos e Solos Misturados com Lodos.	6
2.3.1 Extração de metais traços de solos, lodos e solos misturados com lodos.	7
2.3.2 Efeito da secagem e estocagem de solos e lodos na solução de solos, lodos e solos misturados com lodos.....	10
2.3.3 Lixiviação de elementos traços em lodos e em solos corrigidos com lodo de esgoto.	13
2.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	14
2.5 Nitrogênio em Lodos e em Solos Misturados com Lodos	17
CAPÍTULO I INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SECAGEM E PERÍODO DE ESTOCAGEM SOBRE OS PARÂMETROS QUÍMICOS E DISPONIBILIDADE DE METAIS DE LODO DE ESGOTO.....	20
3. INTRODUÇÃO	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Amostragem.....	25
4.2 Caracterização do Lodo de Esgoto	25
4.2.1 Análises físicas e químicas do lodo.....	25
4.2.2 Método de extração sequencial de metais (BCR)	25
4.2.3 Preparação das soluções extratoras	25
4.2.4 Digestão do lodo de esgoto (método 3050B).....	26
4.3 Extrato Aquoso Lixiviado	26
4.3.1 Procedimento para lixiviação do lodo de esgoto.....	26
4.3.2 Análises químicas na solução aquosa lixiviada.....	27
4.3.3 Preparação dos extratos aquosos e orgânicos para avaliação por IV	27
4.3.4 Análise dos resíduos (sólido) derivados dos extratos aquosos e orgânicos por espectroscopia no infravermelho.....	28
4.4 Determinação de Metais – Tratamento Estatístico.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Avaliação de Parâmetros Físicos e Químicos no Lodo de Esgoto.....	30
5.1.1 pH.....	30
5.1.2 Teor de sólidos totais (ST).....	30
5.1.3 Teor de sólidos voláteis (SV).....	31
5.1.4 Carbono orgânico total (COT)	32
5.1.5 Nitrogênio total, N-amoniaco, N-nitrato+nitrito e relação C/N	32
5.2 Extração Sequencial e (Pseudo) Total de Metais Traços.	34
5.2.1 Extração de ferro	34
5.2.2 Extração de zinco	36
5.2.3 Extração de manganês.....	38

5.2.4	Extração de níquel.....	39
5.2.5	Extração de chumbo	40
5.2.6	Extração de cobre.....	41
5.3	Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Lodo de Esgoto Estocado	43
5.4	Avaliação de Parâmetros Químicos no Extrato Aquoso Lixiviado de Lodo de Esgoto ..	44
5.5	Avaliação dos Extratos Metanólicos, de Acetato de Etila e Aquosos Lixiviados de Lodos Secos em Diferentes Temperaturas por IVTF	45
5.5.1	Extratos obtidos com solventes orgânicos	45
5.5.2	Extratos aquosos lixiviados	48
6.	CONCLUSÕES	56
CAPÍTULO II INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE MICROBIANA E DOS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO SOLÚVEL E DE FERRO NA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SECAGEM E TEMPO DE INCUBAÇÃO DE LODO DE ESGOTO RESIDENCIAL ESTOCADO		
7.	INTRODUÇÃO	60
8.	MATERIAL E MÉTODOS	63
8.1	Amostragem	63
8.2	Procedimento Experimental.....	63
8.3	Análises Químicas do Lodo	65
8.4	Delineamento Experimental e Tratamento Estatístico	65
9.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
9.1	Avaliação de Parâmetros Químicos do Lodo	67
9.1.1	pH no lodo.....	67
9.1.2	Extração de carbono orgânico solúvel (COS).....	69
9.1.3	Extração de carbono da biomassa microbiana do lodo (C-BML).....	71
9.1.4	Extração de nitrogênio amoniacal.....	74
9.1.5	Extração de $N-NO_3^- + NO_2^-$	76
9.2	Extração de Metais	76
9.2.1	Extração de ferro	76
9.2.2	Extração de cobre.....	79
9.2.3	Extração de chumbo	79
9.2.4	Extração de zinco	82
9.2.5	Extração de manganês.....	82
9.2.6	Extração de níquel.....	85
9.2.7	Avaliação de Parâmetros Químicos e Biológicos Obtidos a partir de Lodos Secos, no Momento em que Atingiram Umidade a Peso Constante.	85
10.	CONCLUSÕES	88
11.	CONCLUSÕES GERAIS.....	88
12.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO GERAL

A utilização agrícola de “lodo” é uma prática “ambientalmente” correta cada vez mais utilizada mundialmente na disposição final de resíduos gerados de estações de tratamento de esgoto. “Lodo” é o termo utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento biológico de esgoto. Uma limitação dessa prática é o risco de contaminação do solo com elementos traços (tais como, metais, que são potencialmente tóxicos) e agentes patogênicos que possam estar presentes nesse lodo. Como as concentrações de metais nos lodos são muito mais altas que as naturalmente encontradas nos solos, deve-se avaliar os riscos da adição desse resíduo em solos agrícolas, assim como monitorar o aumento desses metais no solo pela aplicação contínua de lodo.

Para que o lodo possa ser utilizado na agricultura deve ser caracterizado quanto às suas propriedades biológicas, químicas e físicas. Na literatura científica são encontrados inúmeros trabalhos que tratam da caracterização dos lodos a serem aplicados aos solos. O tipo de tratamento aplicado antes da caracterização difere entre os laboratórios, que é também diferente de como esse lodo é utilizado no campo. Por exemplo, em laboratório é comum utilizar o lodo seco nas análises, com a finalidade de facilitar o manuseio de amostras e aumentar a estabilidade e homogeneidade do material. Para se obter o lodo seco se deve aquecer, e a temperatura de secagem, é um parâmetro que varia muito entre os diferentes laboratórios, tendo até laboratórios que utilizam o lodo úmido na sua caracterização.

A questão é: a temperatura de secagem altera as características físicas e químicas do lodo? E quanto aos metais, a temperatura de secagem altera a mobilidade desses metais que estão associados às diferentes frações orgânicas e inorgânicas?

Após revisão da literatura sobre o assunto foram encontrados apenas dois trabalhos que avaliaram a variação da distribuição de metais quando se utiliza lodo úmido (McLAREN & CLUCAS, 2001) e seco em sua caracterização (OAKE et al, 1984).

O período de estocagem do lodo é outro parâmetro a ser avaliado, uma vez que foram encontrados na literatura dois trabalhos, sendo um que aborda como a estocagem afeta a maturação e estabilidade do lodo compostado (WU & MA, 2001), e outro que estuda a variação de diferentes parâmetros químicos em solo misturado com lodo de esgoto, enriquecido com níquel, cobre e zinco quando submetido a diferentes períodos de estocagem (zero, sete, vinte e quatro e sessenta e quatro dias) (GRAY & McLAREN, 2003). Em leitura mais detalhada de três trabalhos científicos (OLIVEIRA, 1998; CANELLAS et al., 2001; MESQUITA et al., 2006), observou-se que os autores utilizaram o mesmo lodo estocado, a mesma caracterização química inicial na discussão dos seus resultados, independente do período em que os respectivos experimentos foram desenvolvidos.

A questão é: o período de estocagem altera as características físicas e químicas do lodo? E quanto aos metais, o período de estocagem altera a mobilidade dos diferentes metais associados às diferentes frações orgânicas e inorgânicas?

O objetivo geral é avaliar se a temperatura de secagem, o período de estocagem e o período de incubação interferem diretamente no resultado dos parâmetros físicos, químicos e biológicos assim como a forma com que os metais estão associados no lodo de esgoto e, devendo, portanto, ser parâmetros importantes a serem considerados em um trabalho científico.

No primeiro capítulo dessa tese foram avaliados os efeitos observados nos diferentes parâmetros físicos e químicos e na disponibilidade dos metais Fe, Mn, Pb, Zn, Cu e Ni em

uma amostra de lodo submetida a diferentes temperaturas de secagem (ao ar, a 40°C e a 65°C) e a dois períodos de estocagem (fresco e estocado por um ano). Ainda neste capítulo foi avaliada a importância do carbono orgânico solúvel e disperso no transporte de metais traços a partir da caracterização química do extrato aquoso lixiviado de lodo de esgoto secos em diferentes temperaturas, estocado por um ano. No extrato aquoso foi também avaliada a influência da temperatura de secagem na fração orgânica solúvel em água por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

No segundo capítulo foi avaliado como o teor de ferro no lodo e a atividade microbiana afetam a disponibilidade de metais no lodo estudado, em função da variação da temperatura de secagem e do tempo de incubação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Produção de Lodo de Esgoto

No Brasil se trabalha com estimativas de produção de lodo a partir de informações sobre a população beneficiada com serviços de coleta e tratamento de esgoto porque não se dispõe de dados consistentes referentes à produção e disposição final de lodo. Em 2004, conforme diagnóstico dos serviços de água e esgoto, a produção de lodo de esgoto (em base seca) foi estimada em 202.530 toneladas anuais, a partir do tratamento do esgoto gerado por 16,8 milhões de pessoas (BRASIL, 2005), e a produção de sólidos solúveis totais foi estimada em 33 g habitante⁻¹ dia⁻¹ (MACHADO et al., 2004). O destino final do lodo produzido no Brasil é dividido da seguinte maneira: cerca de 50% é depositado em aterro sanitário, 15% é utilizado na agricultura e 35% não têm destino definido; sendo na realidade boa parte depositada em lixões (MACHADO et al., 2004).

Embora o lodo represente de 1 a 2% do volume total do esgoto tratado, o seu gerenciamento é bastante complexo e de custo elevado, ficando entre 20 e 60% do total gasto com a operação de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE). Além da sua importância econômica, a destinação final do lodo é uma operação bastante complexa, pois muitas vezes ultrapassa os limites da ETE (VON SPERLING & ANDREOLI, 2001).

No Brasil, a experiência de incorporar resíduos de esgoto, lodo e efluente, aos solos ainda é pouco difundida porque são poucas as cidades dotadas de estações de tratamento de esgotos. O Ministério do Meio Ambiente estima que menos de 10% do esgoto bruto produzido são tratados antes de serem lançados nos rios (BETTIOL & CAMARGO, 2006).

Nas regiões metropolitanas, como São Paulo, por exemplo, além do volume de lodo gerado, deve ser considerada ainda a falta de espaço para aterro sanitário na região e a distância das áreas agrícolas e florestais. Outro problema a ser considerado é a intensa industrialização dessas regiões que colaboram com o aumento da concentração de elementos traço e compostos orgânicos persistentes. Dessa forma, além da necessidade de monitoramento adequado, deve-se continuar a investigar como tratar e gerenciar o lodo gerado e evitar o lançamento de esgotos industriais in natura no sistema de esgoto (BETTIOL & CAMARGO, 2006).

2.2 Legislação Sobre Lodo de Esgoto

A composição química do lodo de esgoto, de modo geral, varia em função do tipo de esgoto (domiciliar e/ou industrial), do processo gerador do lodo na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), da estabilização e do condicionamento final (MELO & MARQUES, 2000; TSUTIYA, 2001). Além da origem do lodo é preciso considerar as quantidades desse resíduo adicionadas no solo ao longo do tempo. A origem e as doses de lodo de esgoto aplicadas ao solo são determinadas por uma série de parâmetros (concentração de nutrientes e de elementos traço, organismos patogênicos e compostos orgânicos tóxicos) que podem restringir o uso de determinado lodo de esgoto.

As legislações, norte americana e européia relacionadas à aplicação de resíduos no solo seguem duas vertentes: a primeira opta pelo acúmulo controlado de metais no solo enquanto que a segunda opta pelo “impacto zero”, em que a quantidade adicionada via resíduo, deve ser igual à quantidade retirada do solo pelas plantas, erosão, etc.

No Brasil as condições de uso de lodo de esgoto na agricultura foi, normatizada a partir da Resolução CONAMA, nº 375 de 29/08/2006, que segue a filosofia do acúmulo controlado de elementos traços no solo (CAMARGO & BERTON, 2006). Esta Resolução estabelece os níveis máximos permissíveis de cada parâmetro para que o lodo possa ser

utilizado na agricultura. Os lotes de lodo de esgoto e de produtos derivados, para o uso agrícola devem respeitar os limites máximos de concentrações descritas na Tabela 1 e na Tabela 2.

Tabela 1. Limites máximos de metais e metalóides aceitáveis para uso de lodo de esgoto na agricultura (mg kg^{-1} , base seca)

Substâncias inorgânicas	Concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromo	1000
Mercúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Fonte: CONAMA (2006).

Para utilização agrícola de lodo no solo, quando não há restrições, deve se adotar o menor valor calculado para a taxa de aplicação máxima em base seca, de acordo com os seguintes critérios (CONAMA, 2006):

Tabela 2. Classes de lodo de esgoto ou produto derivado - limites máximos de agentes patogênicos

Tipo de lodo de esgoto ou produto derivado	Concentração de agentes patogênicos
A	Coliformes termotolerantes: $<10^{+3}$ NMP/g ST
	Ovos viáveis de helmintos: $< 0,25$ ovo/g ST
	Salmonela: ausência em 10 g de ST
	Virus: $< 0,25$ UFP ou UFF/g ST
B	Coliformes termotolerantes: $<10^{+6}$ NMP/g ST
	Ovos viáveis de helmintos: < 10 ovos /g ST

ST: Sólidos Totais; NMP: Número Mais Provável; UFF: Unidade Formadora de Foco; UFP: Unidade Formadora de Placa

Fonte: CONAMA (2006).

I-A aplicação máxima anual de lodo de esgoto e produtos derivados (em kg ha^{-1}), não deverá exceder o quociente entre a quantidade de nitrogênio recomendada para a cultura (em kg ha^{-1}), segundo a recomendação agronômica oficial do Estado, e o teor de nitrogênio disponível (Ndisp) no lodo de esgoto ou produto derivado (kg t^{-1}),

$$\text{Taxa de aplicação (t ha}^{-1}\text{)} = \text{Nrecomendado (kg ha}^{-1}\text{)} / \text{Ndisponível (kg t}^{-1}\text{)}$$

Para o cálculo do nitrogênio disponível (N_{disp}) no lodo de esgoto ou produto derivado, deverão ser utilizadas as seguintes frações de mineralização (FM), constantes na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagens de mineralização de nitrogênio no lodo de esgoto ou produto derivado

Lodo de esgoto	Fração mineralizada (FM) %
Lodo de esgoto não digerido	40
Lodo de esgoto digerido aerobicamente	30
Lodo de esgoto digerido anaerobicamente	20
Lodo de esgoto compostado	10

Fonte: CONAMA (2006).

II-De modo a garantir que o pH final da mistura solo-lodo de esgoto ou produto derivado não ultrapasse o limite de 7,0, o cálculo da taxa de aplicação máxima anual, deverá levar em conta os resultados dos ensaios de elevação de pH provocado pelo lodo de esgoto ou produto derivado no solo predominante na região,

III – Observar os limites de carga total teórica acumulada no solo quando da aplicação de substâncias inorgânicas, considerando a Tabela 4.

Tabela 4. Carga acumulada teórica permitida de substâncias inorgânicas pela aplicação de lodo de esgoto ou produto derivado em solos agrícolas

Substâncias inorgânicas	Carga acumulada teórica permitida de substâncias inorgânicas pela aplicação do lodo de esgoto ou produto derivado ($kg\ ha^{-1}$)
Arsênio	30
Bário	265
Cádmio	4
Chumbo	41
Cobre	137
Cromo	154
Mercurio	1,2
Molibdênio	13
Níquel	74
Selênio	13
Zinco	445

Fonte: CONAMA (2006).

O acúmulo de elementos traço no solo em função da aplicação sucessiva de lodo de esgoto no solo é um dos aspectos que causa preocupação em relação à segurança ambiental e à viabilização do uso desse resíduo na agricultura. A adoção de critérios estabelecidos em legislações de outros países não torna seguro, por tempo indeterminado, a utilização agrícola do lodo de esgoto nos solos, sendo imprescindível, para as condições de solo e lavouras brasileiras, o monitoramento periódico de elementos traços em áreas tratadas com lodo. Nas condições de cultivo de solos brasileiros, é necessário o estudo de critérios abrangentes para a definição da carga máxima cumulativa e da taxa de aplicação de lodo de esgoto, para que as

doses máximas de lodo a serem aplicadas não contaminem o solo e os produtos colhidos (SILVA et al., 2006).

A obtenção de dados sobre o acúmulo de elementos traço no solo, ao longo do tempo, é realizada por meio da determinação dos teores totais (ou pseudo-totais se material silicatado não é atacado) desses elementos. A quantidade total de um determinado elemento no solo representa a capacidade potencial do solo de fornecê-lo à planta e é função do material de origem do solo, principalmente, e também da ação antrópica, como o descarte de resíduos agroindustriais por períodos relativamente prolongados (SILVA et al., 2006).

Para a determinação de elementos, tais como: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn nas amostras de lodo de esgoto (ou produto derivado) e de solo, deve-se empregar os métodos 3050B e 3051, estabelecidos na resolução do CONAMA (2006).

A elaboração de normas sobre a utilização agrícola do lodo de esgoto pelo órgão de proteção ambiental dos EUA (USEPA, 1993), na qual se baseou a resolução do CONAMA, não considera aspectos relacionados, por exemplo: (i) com a possibilidade de interação fitotóxica entre os elementos traço; (ii) com a falta de pesquisa no longo prazo para comprovar a segurança dos limites estabelecidos e; (iii) com o desconhecimento do destino de elementos no solo, após serem atingidos os limites máximos de acúmulo, e esses, são alguns fatores que devem ser estudados (WALLACE & WALLACE, 1994; McBRIDE, 1995).

2.3 Secagem de Solos, Lodos e Solos Misturados com Lodos.

Em experimentos com solos, lodos de esgoto, e, solos misturados com lodos de esgoto, em casas de vegetação ou em laboratório, a secagem, normalmente, é a primeira etapa a ser realizada logo após a obtenção destes materiais e para lodos de esgoto há pouca uniformidade quanto a este procedimento.

A secagem para solos é feita ao ar, porém, para lodos de esgotos e solos misturados com lodo de esgoto, em experimentos de laboratório e/ou casa de vegetação, a secagem, pode ser realizada ao ar (na temperatura ambiente) e até em temperaturas maiores definidas preliminarmente. Na literatura há poucos trabalhos que enfocam as diferenças entre utilizar lodo úmido e lodo seco. Alguns grupos de pesquisa utilizam o lodo de esgoto úmido na especiação e determinação de metais (CHANG et al., 1984; HOODA & ALLOWAY, 1994; FLYHAMMAR, 1998), mas, a maioria trabalha com lodos secos, onde o método de secagem é realizado em diferentes temperaturas, sem ou com estufas com circulação forçada de ar para acelerar a secagem do material, tendo como exemplos: secagem ao ar (SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1996; VERCOUTERE et al., 1995; OBRADOR et al., 2001; GRAY & McLAREN, 2003; SIMONETE, 2003; GUERRINI & TRIGUEIRO, 2004), secagem a 25°C (TUREK et al., 2005), secagem a 60°C (MORAL et al., 1996), secagem a 65°C (ABREU et al., 1996) e secagem a 110°C (PÉRES-CID et al., 2001).

Segundo Kiehl (1985), quando a temperatura de secagem de solos ocorre a 60-65°C cessam os processos fermentativos que podem alterar a composição do material. Em lodos de esgoto, o crescimento microbiano pode se estender a uma temperatura maior, por exemplo, a formação microbiana do metano pode ocorrer numa faixa bastante ampla de temperatura indo de 0°C a 97°C.

Na literatura são encontrados poucos trabalhos que levam em conta os efeitos da secagem destes componentes (solo, lodo e solo + lodo) e/ou do seu armazenamento, e se úmidos, em condições refrigeradas ou não. A utilização destes materiais secos tem vantagens, tais como: homogeneidade, estabilidade e facilidade no manuseio durante a experimentação. Entretanto as diferentes formas às quais os metais estão associados podem ser influenciadas pelo processo de secagem, podendo se com isto chegar a resultados distintos.

2.3.1 Extração de metais traços de solos, lodos e solos misturados com lodos.

A avaliação de níveis de metais em solos ou resíduos orgânicos pode ser usada como índice de contaminação, porém fornece pouca informação sobre a mobilidade potencial e a biodisponibilidade de metais em condições de campo (GIBSON & FARMER, 1986). Geralmente, procedimentos de extração seqüencial, definidos experimentalmente, são usados para obter o fracionamento de metais. Embora estes métodos, como todos os outros métodos de extração seqüencial, sejam dependentes da pouca seletividade dos extratores usados e da redistribuição de elementos traço nas fases sólidas durante o processo de extração (SHAN & CHEN, 1993), eles são amplamente utilizados para o estudo de fracionamento e biodisponibilidade de metais. Os métodos de extração seqüencial mais utilizados atualmente são os de Tessier (1979) e o do BCR (QUEVAUVILER et al., 1993).

Procedimentos de extração seqüencial além de tediosos são demorados, envolvem numerosas etapas (pesagens, aferição de volumes e determinações analíticas), além de ser comum se ter perdas de pequenas quantidades de material em cada estágio de centrifugação e decantação do material. Apesar dos cuidados do analista, os erros acumulados em cada estágio podem resultar em uma substancial falta de precisão e acuracidade dos resultados finais. Uma forma adequada de avaliar a confiabilidade dos dados do fracionamento seqüencial é se, dentro de erros aceitáveis, a soma das concentrações de metais no fracionamento individual concorda com a total. Segundo McLaren e Clucas (2001), valores de concentrações de metais recuperados de 10 a 15% menores durante o fracionamento de lodo de esgoto em relação à determinação total são aceitáveis devido à natureza altamente orgânica do material. Apesar dos vários senões, com a extração seqüencial pode-se ter uma evolução sobre a ligação de metais traços em solos, lodos e solos misturados com lodo.

No lodo de esgoto a fase sólida ocorre em grande quantidade sendo composta por: óxidos e hidróxidos de ferro, carbonatos, compostos orgânicos e sulfetos. A fase carbonato parece estar negativamente correlacionada com outras fases sólidas tais como óxidos e hidróxidos, matéria orgânica e sulfetos, mas todas as fases parecem afetar a distribuição de elementos traço (FLYHAMMAR, 1998). Como as formas predominantes de Pb, Zn, Cu, Cd e Ni não são as mesmas em cada lodo, pode-se esperar que cada metal responda diferentemente após incorporação no sistema solo (STOVER et al., 1976). Embora seja difícil comparar diferentes estudos sobre a distribuição de metais em resíduos orgânicos por causa da diversidade de procedimentos empregados, eles em sua maioria, concordam que as percentagens do total dos metais extraídos nas formas mais disponíveis e móveis sejam baixas para Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn.

Segundo McLaren e Clucas (2001), a secagem do lodo de esgoto, influencia a distribuição de metais entre as diferentes frações da extração seqüencial, embora seja difícil de prever o quanto isto significa. Pode ser considerado que na secagem do lodo ocorre uma super estimativa de formas mais solúveis de metais. Pode ser considerado também que a secagem simula, em parte, o que acontece quando o lodo de esgoto é aplicado ao solo, no campo (secagem e oxidação). Em paralelo ao aumento dos metais na fração aquo-solúvel, há também um aumento no teor do carbono orgânico solúvel devido ao processo de secagem. Deve ser considerado então que a modificação que acontece aos componentes orgânicos durante o processo de secagem libera metais ligados à fase sólida da matéria orgânica e/ou leva à maior complexação de metais pelo aumento da concentração de componentes orgânicos aquo-solúveis.

Em solos, fatores ambientais tais como ciclos de secagem e molhamento, congelamento e descongelamento, e cultivo, são conhecidos por decrescer a estabilidade da matéria orgânica. O efeito da secagem na estabilidade da matéria orgânica do solo foi atribuído a parcial esterilização e às mudanças nas propriedades coloidais da matéria orgânica. Segundo Raveh & Avnimelech (1978), a secagem de solos tem um efeito marcante na

solubilidade e dispersão da matéria orgânica. O aumento na acidez pode ser devido à hidrólise ou oxidação de compostos orgânicos ou à exposição de grupamentos ácidos. Deve ser observado que a remoção da água está associada à destruição de ligações de hidrogênio, que estabilizam a estrutura das micelas orgânicas. Quando estas estruturas se rompem, novos grupos ácidos são expostos, e assim o pH é reduzido e a acidez aumentada. A exposição de superfícies orgânicas frescas diminui a estabilidade da matéria orgânica e aumenta a sua disponibilidade para a atividade microbiana. Com a decomposição da matéria orgânica há liberação de elementos traço e um aumento respectivo dos metais nas frações aquo-solúvel, trocável e ligada a carbonatos (WANG et al., 2001).

Wang et al. (2002), cultivando trigo em casa de vegetação por oito (8) semanas, observaram que o conteúdo de metais traços do solo e, metais traços absorvidos pelas plantas se correlacionaram melhor quando foram utilizados solos úmidos que secos para avaliação do metal no solo. Estes resultados concordam com os encontrados por Li et al. (1998) e Zhang & Shan (2001). Reações químicas que acontecem durante a secagem do solo ao ar favorecem um aumento na concentração de metais nas frações ácido solúvel e, ligadas aos óxidos de ferro e manganês dando uma falsa visão de aumento da biodisponibilidade de metais às plantas. De maneira a simular uma condição mais próxima da realidade de uma planta, Wang et al. (2002) recomendaram o uso de amostras úmidas ao invés de amostras secas na avaliação da biodisponibilidade.

Além de metais traços, lodo de esgoto também contém componentes orgânicos e inorgânicos adsorvidos, os quais podem influenciar a solubilidade dos metais adicionados em solos corrigidos com lodo numa perspectiva de longo prazo. Nem sempre a presença de teores de metais elevados em solos implica em maior absorção desses elementos pelas plantas. Isso ocorre em razão do teor total não ser um índice de alta eficiência agrônômica no sentido de prever a fitodisponibilidade do metal (OLIVEIRA et al., 2002).

A adsorção de metais pela matéria orgânica é um mecanismo importante do ponto de vista ambiental, pois diminui a fitodisponibilidade e a mobilidade dos metais no perfil do solo. O lodo difere da maioria de outros poluidores potenciais por metais, no que diz respeito à sua importante fonte de materiais adsorventes (matéria orgânica, Fe e Mn) (ALLOWAY et al., 1991). A disposição agrícola de resíduos orgânicos que contenham baixos níveis de concentração de metais é interessante, pois o comportamento desses metais é diferente dos resíduos com a mesma quantidade de metais, porém de origem inorgânica.

Experimentos com lodo de esgoto enriquecido com metais têm sido utilizados para (i) aumentar (e construir) a razão de metais nos solos tratados com lodo de esgoto sem, no entanto, aplicar uma quantidade excessiva de lodo no solo, ou (ii) distinguir os efeitos do aumento da quantidade de um metal dos efeitos de outros metais ou outros tipos de contaminantes presentes no lodo (McLAREN & CLUCAS, 2001).

Os metais adicionados ao lodo não experimentam as mesmas condições físicas, químicas e biológicas de processamento que os metais originalmente presentes no início do processo. Por esta razão, o enriquecimento de lodo de esgoto com sais de metais é controverso, já que aqueles adicionados estarão em uma forma diferente dos metais que passaram pelo processamento do lodo. E isto é importante porque há evidências de que a biodisponibilidade de metais adicionados ao solo sob a forma de sais podem diferir da biodisponibilidade de metais em lodos não enriquecidos (BELL et al., 1991). De forma a atenuar este problema, antes do uso do lodo enriquecido, o mesmo é incubado durante certo período de tempo para permitir que os metais reajam e sejam incorporados à matriz do lodo (DAVIS & CARTON-SMITH, 1981; COPPOLA et al., 1988).

Em solos corrigidos com sais e lodos, os metais associados às frações de óxidos, hidróxidos e residual, tendem a aumentar com o tempo já para os metais associados às frações orgânica e trocável decrescem (SPOSITO et al., 1983; McGRATH & CEGARRA, 1992;

McLAREN & RITCHIE, 1993; SOON, 1994). Diferentes trabalhos envolvendo lodos úmidos e secos sugerem que a distribuição de metais em lodo de esgoto qualitativamente é a mesma, porém, que o processo de secagem afeta quantitativamente a distribuição de metais e que os resultados obtidos para lodos úmidos podem ser mais relevantes em situações de campo onde o lodo aplicado apresenta umidade igual ou superior a 60% (OAKE et al., 1984).

Silvieira & Sommers (1977) trabalhando com uma mistura de solo e lodo de esgoto encontraram uma variabilidade grande na concentração de Cd, Cu, Pb e Zn em cada fração, indicando que metais de lodos diferentes podem ocorrer em variadas formas químicas. Observaram ainda que a secagem afeta as interações do lodo com o solo, pelo menos nos primeiros estágios e com isto a extração de metais. A utilização de amostras secas de solos misturadas ou não com resíduos orgânicos necessariamente passa em algum momento pelo re-umedecimento e é pouco provável o retorno dos metais às suas formas originais de combinação (LE RICHE & WEIR, 1963, MAZUR, 1997).

Em solos contaminados com elementos traço, principalmente devido à aplicação de resíduos orgânicos, a absorção de metais pelas plantas não se comporta linearmente com as quantidades de metais aplicadas ou presentes nos solos, e este é um fenômeno natural a ser simulado por um extrator artificial, o que sem dúvida é outra dificuldade. Dessa forma, fica clara a necessidade de pesquisas nesta área do conhecimento, principalmente nas condições brasileiras, para as quais estudos desta natureza, em solos contaminados, são incipientes (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

Segundo a “teoria do platô”, formulada por Corey et al. (1987), as concentrações de metais em tecidos vegetais tendem a alcançar um limite, mesmo após aplicações sucessivas do resíduo no solo. O aumento do teor de matéria orgânica do solo, pelo uso do lodo, controla parcialmente a fitodisponibilidade dos metais, em razão do aumento da adsorção desses metais em solos mais ricos em ligantes orgânicos. Entretanto, tão logo a matéria orgânica seja decomposta, é bastante provável, segundo a “teoria da bomba relógio”, formulada por McBride (1995), que ocorra uma maior liberação de metais na solução do solo, o que aumenta a chance de as plantas acumularem em seus tecidos níveis mais elevados de metais. Logan et al. (1997) consideram que, mesmo o lodo apresentando de 50 a 60% de matéria orgânica em peso, alguns dos metais co-precipitados na matriz orgânica podem não ser diretamente afetados pela decomposição da matéria orgânica, podendo ser liberados dessa matriz caso haja uma diminuição do pH da solução do solo.

A legislação norte americana envolvendo o uso de lodo de esgoto no solo confia em parte na hipótese de “proteção” (CHANEY & RYAN, 1993), a qual sugere que a sorção de metais traços irá ser permanentemente aumentada devido à alta afinidade de sorção nas frações inorgânicas do lodo de esgoto (i.e., carbonatos, fosfatos, e óxidos de Fe e Mn amorfos). Experimentos de sorção conduzidos em solos corrigidos com lodo de esgoto após a remoção da matéria orgânica e ou de óxidos de Fe e Mn sugerem que esta fração inorgânica pode contribuir significativamente para a sorção de Cd (LI et al., 2001; HETTIACHCHI et al., 2003).

Entretanto, outros estudos, têm falhado em mostrar algum aumento persistente na sorção de metais traços em lodo de esgoto-solos (O’CONNOR et al., 1983; CLINE & O’CONNOR, 1984; HOODA & ALLOWAY, 1994), evidenciando que a proteção do lodo pode nem sempre ser clara ou inequívoca. Por exemplo, a observação de que a concentração de metais traços em tecidos vegetais atinge um “platô”, apesar do conteúdo de metais totais do solo estar aumentando, tem sido atribuída à proteção do lodo, mas pode também ser explicada por mecanismos fisiológicos das plantas (HAMON et al., 1999).

A obtenção de uma resposta de natureza específica pode ser difícil de generalizar devido aos efeitos de longo prazo com a correção pelo lodo. No contexto de avaliação de risco, modelos que simulem a biodisponibilidade de metais traços em solos corrigidos com

lodo de esgoto (e.g., BERGKVIST & JARVIS, 2004) podem então ser utilizados como uma ferramenta de diagnóstico.

Uma série de fatores regula a disponibilidade dos metais no solo e o fluxo desses elementos até a etapa de absorção pelas plantas, sendo necessário, no que se refere à dinâmica de metais traços adicionados ao solo via lodo de esgoto, o conhecimento das concentrações fitodisponíveis desses elementos (SILVA et al., 2006). Para a avaliação da fitodisponibilidade, têm sido empregados diversos extratores químicos, cuja eficiência é atribuída em função da correlação entre as quantidades extraídas do solo e as quantidades acumuladas ou os teores dos elementos em órgãos das plantas (ABREU et al., 2002). Os extratores químicos que mais têm se destacado são as soluções de ácidos, de substâncias quelantes e suas combinações (SINGH & NARWAL, 1984; DANG et al., 1990; KING & HAJJAR, 1990). Estudos de fitodisponibilidade em áreas que receberam lodo de esgoto têm utilizado extratores ácidos, principalmente Mehlich 1 e 3, e o complexante orgânico DTPA, sendo que alguns autores têm obtido boas correlações para determinados metais adotando esses extratores (BERTONCINI, 1997; ANJOS & MATTIAZZO, 2001).

Todavia, existem grandes dificuldades para a definição de um extrator multi-elementar que inclua vários metais traço e que ao mesmo tempo, seja eficiente para diagnosticar a sua disponibilidade às várias espécies vegetais cultivadas em vários tipos de solos.

2.3.2 Efeito da secagem e estocagem de solos e lodos na solução de solos, lodos e solos misturados com lodos.

A acumulação de metais nos solos é de interesse por conta dos efeitos adversos que esses podem provocar na qualidade dos alimentos, na saúde do solo e no ambiente. Assim, para prevenir a entrada de metais na cadeia alimentar requer se tenha melhor entendimento da biodisponibilidade de metais no solo. A composição da solução do solo é um indicador importante da biodisponibilidade de nutrientes, pois é por este meio que as plantas terrestres superiores obtêm nutrientes inorgânicos. Informação sobre a composição da solução do solo é crítica para o entendimento dos processos químicos que controlam o intemperismo do solo, a biodisponibilidade, a mobilidade e a ciclagem geoquímica de elementos (HARTER & NAIDU, 2001). A determinação da concentração de metais na solução do solo, dentre outras medidas, têm sido utilizada para fornecer uma avaliação do risco devido à contaminação por metais.

A química da solução do solo ajuda a entender a distribuição espacial e temporal de metais traços, assim como de nutrientes essenciais em solos, suas respectivas mobilidades e disponibilidades às plantas, bem como também da toxicidade potencial dos metais traços (GRAY & McLAREN, 2003).

A extração e a avaliação da solução do solo devem ser realizadas idealmente em solo úmido (fresco), recém coletado (ADAMS et al., 1980; DAHLGREN, 1993), mas obter esta solução do solo a partir de amostras naturalmente úmidas no campo apresenta problemas metodológicos (WALWORTH, 1992), pois a extração é lenta e poucas amostras podem ser trabalhadas por vez. Na extração de uma quantidade razoável de amostras é necessário estocar ou armazenar estas amostras. Em função disso os solos são estocados à temperatura ambiente ou resfriado a 4°C (ADAMS et al., 1982; WOLT & GRAVEEL, 1986) ou congelado (WALWORTH, 1992) antes da extração da solução do solo.

Qian & Wolt (1990) estocando solos na umidade de campo por 32 dias encontraram um aumento na concentração de alguns cátions e anions, (ex.: Ca, Mg e NO₃) não havendo mudanças ou decréscimo nos outros íons. Além disto, a quantidade de nutrientes liberados para a solução do solo aumentou com o tempo de estocagem. Em outro trabalho, Ross & Bartlett (1990), avaliando o efeito da estocagem nas propriedades da solução do solo também encontraram um aumento na concentração de nitrato com o armazenamento a 3°C por 40 dias. Entretanto, nenhuma mudança foi detectada nas concentrações de outros íons estudados, tais

como SO_4 , Cl, F e carbono orgânico solúvel. Em outro estudo onde foi avaliada a lixiviação de nitrato, em solos estocados a temperatura de 3°C por 22 meses foi observada que a concentração de nitrato na solução do solo antes da estocagem era de 9 a 13 g m^{-3} , passando para 173 a 193 g m^{-3} após a estocagem (MAGESAN, 2002), de onde se concluiu que ocorreu nitrificação durante o período de estocagem em baixas temperaturas.

Mudanças no solo com a secagem parecem estar condicionadas não apenas ao tempo de secagem, à temperatura e à umidade, mas também à duração do tempo de estocagem após a secagem. Embora a secagem ao ar conduza o solo em direção a um estado de equilíbrio, não é correto assumir que, uma vez seco, ele se manterá em um estado estável, pois ele continua a mudar durante o armazenamento (BARTLETT & JAMES, 1980).

Secagem e re-umedecimento de solos podem alterar a concentração de nutrientes aquo-solúveis, a solubilidade da matéria orgânica, e também o potencial redox (NELSON, 1977, BARTLETT & JAMES, 1980). Nos casos em que o solo é seco ao ar, a amostra é posteriormente re-umedecida até a umidade de campo antes da extração da solução do solo (GILLMAN & BELL, 1978; MENZIES & BELL, 1988).

Edmeades et al. (1985), estudando o efeito provocado pela estocagem por 60 dias em horizontes superficiais de solos da Nova Zelândia, na composição química e na força iônica da solução do solo, encontraram que as concentrações de Ca, Mg, Na, NO_3 e em menor extensão K aumentaram na solução do solo após estocagem deste solo. Foi sugerido que este efeito foi devido ao aumento da taxa de mineralização de N orgânico para NO_3 com um aumento concomitante na concentração de cátions na solução do solo.

Menzies & Bell (1988) observaram que, para certos solos, o tempo de duração da incubação, com posterior re-umedecimento, afetava a condutividade elétrica, o pH e os níveis de Ca, K, e NO_3 . As mudanças foram atribuídas à mineralização da matéria orgânica e subsequente nitrificação do NH_4 . Os autores recomendaram um período de incubação de não mais que um dia após o re-umedecimento.

Qian & Wolt (1990) encontraram que o re-umedecimento e a incubação de solos secos, anterior à extração da solução do solo a vácuo, mudavam significativamente a condutividade elétrica, o pH e as concentrações de Ca, Mg, K, Na, Al, NO_3 e SO_4 . Para esses autores a incubação por dois (2) dias resultou em maior extração comparada à extração de solos frescos.

Walworth (1992), trabalhando com três (3) solos secos ao ar e re-umedecidos antes da extração da solução do solo, observou mudanças na composição da solução do solo a partir do início do re-umedecimento. No primeiro solo a condutividade elétrica e as concentrações de F, NO_3 , K, Mg e Ca aumentaram durante a incubação. No segundo solo, as concentrações de Cl, Na, NH_4 e K na solução do solo aumentaram após secagem e re-umedecimento, o pH e os níveis de K, Mg e Ca decresceram durante o período de incubação. No terceiro solo as concentrações de F, Cl, NO_3 , SO_4 , Mg e pH da solução do solo também aumentaram e, durante o período de incubação, os níveis de NO_3 , Na, NH_4 , K, Mg, e Ca aumentaram. Poucas mudanças foram comuns nos três solos. A condutividade elétrica sempre decresceu quando os solos foram secos e re-umedecidos e aumentou durante a incubação. Em quase todos os solos trabalhados, a concentração de pelo menos um componente dos solos foi significativamente alterada pela secagem e re-umedecimento. Para Walworth (1992) as soluções de solos obtidas após incubação por um (1) ou dois (2) dias foram similares às soluções obtidas de solos frescos como também àquelas obtidas após longo período de incubação.

Amostras frescas de lodos, com pouco tempo de estocagem têm sido utilizadas nos estudos de maturação de lodo de esgoto compostado devido à preocupação de que a estocagem das amostras possa afetar a estabilidade e maturidade dos compostos. Na realidade, o tempo decorrido entre a amostragem e as análises quase sempre não é pequeno. Como resultado, há a necessidade de se estudar os efeitos da estocagem da amostra na maturidade e

estabilidade do composto, e desenvolver um modo de estocagem satisfatório que preserve amostras de compostos para avaliação da estabilidade e maturação (WU & MA, 2001).

Gray & McLaren (2003), estudando a estocagem de solo misturado com lodo de esgoto enriquecido com metais traços, na temperatura de 4°C por 64 dias, observaram um aumento significativo nas concentrações de Ca, Mg, K, Na, Cl, NO₃ e SO₄ na solução do solo e um decréscimo de NH₄ com a estocagem. O aumento da concentração de Ca (72 para 401 mg L⁻¹), Mg (5 para 26 mg L⁻¹) e NO₃ (12 para 200 mg L⁻¹) foram particularmente marcantes. Parece que a mineralização de solos corrigidos com lodo de esgotos resulta em aumento da disponibilidade de nutrientes na solução do solo quando estocado em baixas temperaturas. Para os metais traços adicionados ao lodo e incubados por seis meses e em seguida incorporados ao solo, foi observado um decréscimo nos teores de Cu e Ni na solução do solo com o aumento no tempo de estocagem a 4°C, enquanto que para o Zn⁺² o decréscimo não foi significativo com o tempo de estocagem. Os teores de carbono orgânico solúvel decresceram em 60% com o tempo de estocagem, provavelmente como resultado da utilização de carbono no processo de nitrificação pelos microorganismos nestes solos, que parece acontecer mesmo a 4°C.

Há poucas informações sobre os efeitos da secagem ou estocagem de solos corrigidos com lodos na avaliação da concentração de metais traços nos extratos da solução do solo. Gray & McLaren (2003), ao compararem o efeito da secagem de solo misturado com lodo de esgoto enriquecido com metais traços, observaram um aumento na concentração de macro-elementos (cátions e ânions) na solução do solo após a secagem ao ar seguida do re-umedecimento por 24 horas, em comparação com o mesmo material fresco (na umidade do campo) o qual foi imediatamente determinado. Não houve, porém mudanças no pH da mistura solo-lodo. Para Cu, Ni e Zn adicionado ao lodo, observaram que, particularmente para os tratamentos com maiores níveis de adição destes metais e também de COS (carbono orgânico solúvel), as maiores concentrações foram encontradas nas soluções do solo na umidade de campo em relação ao solo seco e re-umedecido. Este efeito contrasta diretamente com o efeito da secagem de lodos enriquecidos com metais, aplicados no campo, no estudo de McLaren & Clucas (2001), onde a secagem ao ar aumentou as concentrações de Cu, Ni e Zn e carbono orgânico solúvel na solução do solo.

Metais traços em solos corrigidos com lodo de esgoto, freqüentemente têm uma proporção significativa de metais na solução associados com ligantes orgânicos. Tem sido sugerido que o carbono orgânico solúvel reduz a absorção de metais pelo solo, ou pela competição mais efetiva pelos íons metálicos com a formação de complexos organometálicos solúveis, ou pela adsorção preferencial de compostos orgânicos ao solo ao invés dos metais (GUISQUIANI et al., 1998). O pH do solo próximo da neutralidade e níveis elevados de carbono orgânico solúvel tornam a superfície do solo mais efetiva na competição pelos metais (NAIDU & HARTER, 1998). Wu & Ma (2001) observaram um decréscimo de carbono orgânico solúvel durante a secagem o que pode explicar a redução da concentração de metais na solução de solos corrigidos com lodo de esgotos. A redução do carbono orgânico solúvel durante a secagem pode ser função da perda de ácidos orgânicos voláteis, que acontece durante a secagem ao ar do material componente do lodo de esgoto.

Alguns autores consideram que os problemas associados com o re-umedecimento de amostras secas resultam principalmente de efeitos microbiológicos. A explosão de atividade microbiológica quando solos secos são re-umedecidos é constatada na literatura (BIRCH, 1964; STEVENSON, 1965; VAN SCHREVEN, 1967; SORENSEN, 1974), e como consequência, tem-se que a composição da solução do solo será alterada. Uma evidência dos efeitos da secagem ao ar é o aumento da intensidade da cor amarelada ou âmbar em soluções extratoras, pois a cor está associada à quantidade de matéria orgânica tornada solúvel pela secagem.

O estudo de Gray & McLaren (2003) mostrou que a secagem ao ar ou a estocagem prolongada de solos corrigidos com lodos de esgoto em temperaturas baixas apresenta alterações nas concentrações de elementos traço, macro cátions e ânions e carbono orgânico solúvel na solução do solo. Os resultados sugerem que os teores de metais traços e de outros cátions e ânions em maiores concentrações na solução do solo, terão maiores valores se realizados nas amostras na umidade de campo e logo após a amostragem.

2.3.3 Lixiviação de elementos traços em lodos e em solos corrigidos com lodo de esgoto.

A mobilidade potencial de metais traços em solos via lixiviação tem sido há tempos investigada. Esta mobilidade em solos agrícolas pode significar um grande problema para a sociedade contemporânea, em decorrência do crescente interesse pela utilização de resíduos urbanos na agricultura (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

Embora seja o solo uma barreira natural de proteção aos aquíferos subterrâneos, os fatores que governam sua capacidade em reter elementos potencialmente tóxicos são complexos, dificultando muito o seu entendimento e as possibilidades de previsões acerca do comportamento desses elementos, principalmente no longo prazo (MESSIAS et al., 2007).

Sabe-se que a maior ou menor mobilidade dos metais traços é determinada pelas características do solo, como conteúdo original do metal, textura, teores e tipos de argila, pH, capacidade de troca de cátions (CTC), teor de matéria orgânica entre outros, que influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). A mobilidade de metais traços decresce com o aumento do pH do solo devido à precipitação como hidróxidos insolúveis, carbonatos e formação de complexos orgânicos. A distribuição de metais na mistura solo-lodo depende das características do solo e do lodo, sendo o pH a variável mais importante por essa distribuição (OBRADOR et al., 1997).

A extração tem sido utilizada para investigar a ocorrência de formas aquo-solúveis de metais traços em lodos. Jenkins & Cooper (1964) observaram que repetidas percolações em colunas contendo lodo seco com água destilada, as quantidades extraídas de Cu, Ni e Zn, respectivamente, foram 0,3, 14,3 e 1,7% do total dos metais no lodo. A redução da extração destes metais em água foi atribuída ao desenvolvimento de condições anaeróbias com as sucessivas percolações (BLOOMFIELD & PRUDENT, 1975).

Vários pesquisadores concluíram que há pouca mobilidade de metais traços via percolação com água através do perfil do solo (SMITH, 1996). Trabalhos realizados em laboratório e/ou no campo apontam para a ausência de aumentos nos teores de metais nos solos, nas zonas abaixo da incorporação o que, freqüentemente, é usado como uma evidência da imobilidade dos metais. Em sistemas onde os ligantes orgânicos são adsorvidos na superfície do solo, a adsorção de metais pode ser aumentada pela complexação de metal na superfície do ligante adsorvido (McLEAN & BLEDSOE, 1992).

Em estudos com colunas, os resultados podem ser otimistas em prever a imobilização de metais em solos. Todavia, caminhos preferenciais (i.e. fraturas no solo, fendas devido à expansão e contração, túneis devido às raízes e minhocas, ou macroporos em solos de textura mais grosseira) dentro do solo podem transportar metais para a água subterrânea. Caminhos preferenciais podem acelerar o movimento de água e solutos através do perfil do solo (CAMOBRECO et al., 1996).

Colunas empacotadas convencionalmente imobilizam todos os metais aplicados, estando este ou não, no material orgânico solúvel presente (RICHARDS et al., 1998). Outras investigações no campo (LAMY et al., 1993) como também em estudos com colunas de solos (FRENKEL et al., 1997) têm apontado para uma rápida lixiviação de quantidades significativas de Zn, Cu, Cr e Cd.

McBride et al. (1999), em estudo de longo prazo, observaram que Zn, Cd e Cu no percolado coletado a 60 cm de profundidade estavam fortemente complexados, provavelmente com matéria orgânica dissolvida, e que o aumento dos níveis de matéria orgânica dissolvida foi correlacionado ao aumento dos teores de Hg, As, Cu, Cd, Zn e Cr no lixiviado. Outras pesquisas evidenciam aumento na mobilidade de metais associado com partículas coloidais dispersas em água, que se movem através dos macroporos e fraturas do solo (OUYANG et al., 1996).

Colóides inorgânicos e/ou orgânicos solúveis facilitam o transporte de metais traços normalmente considerados imóveis, tal como Pb, por exemplo, (HARTER & NAIDU, 1995; KARATHANASIS, 1996). Lamy et al. (1993) observaram que a presença de compostos orgânicos solúveis (após a aplicação de lodo digerido líquido) influenciava na perda de Cd em profundidade superior a 1 m.

A formação de complexos entre o metal e a matéria orgânica solúvel afeta a adsorção de metais e influencia na sua mobilidade. Bolton & Evans (1991) observaram que matéria orgânica dissolvida no lixiviado de resíduo orgânico municipal foi um dos fatores mais importantes em relação à solubilização e posterior migração de metais através do solo. Vulkan et al. (2000) mostraram que carbono orgânico dissolvido (COD) de lodo ativado e digerido anaerobicamente aumentava a solubilidade de Cu e Zn em colunas de areia e que quase todo o Cu solúvel estava associado com COD recalcitrante de baixo peso molecular (< 1 kDa).

Guisquiani et al. (1998) ao avaliarem o movimento vertical de alguns metais traços em solos corrigidos com composto de resíduo urbano observaram que somente 5 a 10% do carbono orgânico dissolvido do composto atingiu a profundidade de 50 cm. O mesmo estudo demonstrou que a matéria orgânica solúvel em água do composto tem uma capacidade complexante residual. Castilho et al. (1993) observaram que a aplicação de esterco de gado leiteiro aumentou as concentrações de Cu, Cd, e Zn na solução do solo e que o aumento estava relacionado ao conteúdo de carbono orgânico disperso. Em elevados níveis de adição de lodo de porco, o movimento e o transporte de metais traços (exemplo Cu e Zn) pode ser diretamente influenciado pela natureza e composição da fração de lodo de porco líquido.

A capacidade do solo em reter metais traços, em função do tempo, dos níveis de ocorrência da contaminação, dos fatores climáticos envolvidos e das taxas de degradação da carga orgânica dos diferentes resíduos contaminantes, vem sendo questionada por alguns autores (McBRIDE, 1995; CAMOBRECO et al., 1996; McBRIDE et al., 1997). Nesse contexto, muitas dúvidas ainda são pertinentes, o que se justifica pela existência de poucos trabalhos de longo prazo e que levem em consideração as mais diversas condições de ambiente e de solos. Nas regiões tropicais, por exemplo, existe uma grande carência de estudos dessa natureza, apesar de predominarem solos altamente intemperizados, sob regime de temperaturas e precipitações pluviométricas elevadas, onde existe uma tendência de maior mobilidade dos elementos traço (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001).

2.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O termo “carbono orgânico dissolvido” (COD) compreende uma variedade de espécies orgânicas de baixa massa molecular (polifenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos e açúcares ácidos), dissolvidas na solução do solo (FOX & COMERFIELD, 1990), e, de substâncias de massa molecular elevada, suspensas como colóides em meio aquoso, resultantes da atividade bioquímica de organismos vivos, incluindo exsudados das plantas, e produtos da decomposição microbiana da matéria orgânica (MEURER et al., 2004).

Os compostos de elevada massa molecular constituem as substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) que apresentam alta complexidade química e estrutural, e que por isso, sua fórmula molecular ainda não é bem definida. Esses compostos, em razão da sua grande reatividade, são as frações envolvidas na maioria das reações químicas do solo, como a troca iônica e a complexação iônica (CAMARGO et al., 2001).

O COD tem um papel importante na química de metais em solos, que é reduzir a adsorção destes na superfície dos solos seja pela competição mais efetiva pelo íon livre e formação de complexos organometálicos solúveis, seja ser adsorvido preferencialmente na superfície dos compostos do solo ao invés do metal, numa competição com este (GUISQUIANI et al., 1998).

De acordo com Alloway & Jackson (1991) a parte sólida da matéria orgânica age como dreno para metais em solos que receberam lodo de esgoto, enquanto que substâncias orgânicas solúveis de baixa massa molecular, produzidas durante a decomposição microbiana do lodo no solo formam complexos solúveis com os metais traços. Segundo McLEAN & BLEDSOE, 1992, esses compostos bioquímicos ao formarem complexos solúveis em água com os metais, podem aumentar a sua mobilidade no perfil de solo.

Segundo Harter & Naidu (1995), o COD permanece na solução do solo em condições naturais e pode ser responsável pela dissolução de metais na solução do solo, especialmente em pH neutro. Os efeitos de COD na química de metais traços em solos tratados com lodo de esgoto são da maior importância ambiental, principalmente por duas razões: a primeira é que as condições de pH no qual o COD são mais efetivos na competição com metais são as mesmas daquelas encontradas em solos agricultáveis (pH 5–7) e isto implica em aumento do risco de contaminação por metais, seja na acumulação pelos vegetais, seja no possível movimento descendente pelo perfil do solo (LAMY et al., 1993). A segunda razão é que o COD pode ser mais efetivo ao longo do tempo, depois de cessada a aplicação de lodo de esgoto. Isto é devido à decomposição do material orgânico do lodo o que pode aumentar a concentração de COD na solução do solo.

Baziramakenga & Simard (1998) sugerem que não somente a quantidade de COD muda com o tempo, mas também a qualidade deste COD. Esses pesquisadores observaram que ácidos alifáticos de pK elevado (ácidos fracos) predominam na associação organometálica presentes no lodo fresco enquanto que no lodo mais envelhecido predominam os ácidos alifáticos com pK mais baixos, indicando que ácidos com pK menor (ácidos fortes) promovem uma associação mais estável entre COD e os metais. Isto quer dizer que, com o tempo, o carbono orgânico dissolvido pode tornar-se mais efetivo em controlar a solubilidade dos metais, realçando sua importância na disponibilidade dos metais traços na mistura solo-lodo.

Neil & Sposito (1986) sugerem que o lodo de esgoto pode prover uma quantidade de COD suficiente para reduzir a adsorção de cádmio à superfície do solo. Isto também foi observado por Singh & Pandeya (1998), onde complexos de ácidos fúlvicos com cádmio se correlacionaram positivamente com a matéria orgânica e a CTC do solo.

Embora alguns trabalhos tenham tratado de características de adsorção de COD aos constituintes dos solos e os efeitos na adsorção de metais e solubilidade na solução do solo (e.g. KAIZER & ZECJH, 1997; SPARK et al., 1997), há pouca informação a respeito da influência do COD na disponibilidade de metais às plantas. Por causa de alguns compostos orgânicos serem de existência efêmera, alguns pesquisadores têm usado compostos sintéticos em seus experimentos. As conclusões tiradas de tais experimentos são difíceis de serem extrapoladas, evidenciando o papel natural nas interações solo-planta.

O COD pode também ser absorvido pelas raízes das plantas, juntamente com os metais que têm ligados a si (HAMON et al., 1995) e isto pode aumentar a disponibilidade de metais às plantas. Krishnamurti et al. (1997) sustentam que isto poderá estabelecer um gradiente de difusão no transporte de mais metais sob a forma de quelatos junto à superfície das raízes. Antoniadis & Alloway (2002) demonstraram que há um aumento na disponibilidade de metais às plantas com a adição de COD, e que isto era de grande importância, pois o COD utilizado fora extraído de um solo e que a disponibilidade de metais às plantas foi avaliada diretamente com um cultivo.

A formação e composição do COD é complexa devido à dinâmica natural de decomposição microbiana de substâncias orgânicas no solo. O COD na agricultura pode ter origem a partir de exsudados radiculares e da transformação microbiana no lodo de esgoto. Estudos envolvendo o comportamento da biomassa microbiana nos solos deverão ser desenvolvidos, mas desde já reconhecer que usando soluções contendo COD, uma população de microorganismos irá interagir em solos tratados com lodos de esgoto. Embora o COD geralmente tenha uma vida curta, sua dinâmica pode ter um papel importante na influência das reações químicas de uma grande faixa de solos corrigidos com lodos de esgoto, especialmente naqueles com altas taxas de aplicação do lodo (ANTONIADIS & ALLOWAY, 2002).

Wu & Ma (2001) observaram uma redução no COD de lodo de esgoto compostado quando o material seco ao ar foi estocado, e um aumento no COD quando o material orgânico foi estocado em freezer. A redução do carbono orgânico solúvel pela secagem ao ar pode ser devido à volatilização de ácidos orgânicos voláteis.

A digestão anaeróbia do lodo de esgoto pode ser considerada como um ecossistema onde diversos grupos de microorganismos trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexa (proteínas, carboidratos e lipídeos) em CH_4 , CO_2 , H_2S e NH_3 . Os principais intermediários da degradação anaeróbia são: ácidos (fórmico, acético, butírico, propiônico, valérico e isovalérico), álcool (etanol), cetona (acetona), ácidos graxos de cadeia longa (mínimo de oito carbonos), além de novas células bacterianas (CHERNICARO, 2007).

Uma das técnicas utilizadas para avaliar grupamentos funcionais em solos e em lodos de esgotos é a espectroscopia no infravermelho. A absorção no infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais fundamentais: estiramento, onde os átomos permanecem no mesmo eixo de ligação, porém a distância entre os átomos aumenta e diminui, e, deformação, onde as posições dos átomos mudam em relação ao eixo original. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é muito utilizada para identificar grupos funcionais presentes em compostos orgânicos, sendo de grande importância na avaliação da taxa de degradação de compostos de lodo de esgoto (GRUBE et al., 2006; FAUSTINO, 2007) e também na caracterização das substâncias húmicas presentes no solo (STEVENSON, 1994). As informações obtidas na identificação de grupos funcionais, tais como hidroxila, carbonila, carboxilato, hidrocarbonetos, aminas, entre outros, auxiliam a descrever a natureza dos ácidos húmicos das mais diferentes origens.

Na literatura tem sido descrito inúmeros trabalhos que utilizaram IV-TF (infravermelho com transformada de Fourier) para estudar as características dos ácidos húmicos provenientes do solo (p.ex.: ALMENDROS et al., 1990; ILLERA et al., 2000; CANELLAS et al., 2001; e FAUSTINO, 2007).

No trabalho realizado por Almendros et. al. (1990), a análise por IV da fração de ácidos húmicos de solos e de solos misturados com resíduos orgânicos (lodo de esgoto e biossólido) revelou estar de acordo com os resultados obtidos para outros espectros de substâncias húmicas. No entanto, o trabalho de Illera et al. (2000), mostrou algumas diferenças na composição de ácidos húmicos de solos corrigidos com resíduos orgânicos em relação ao solo controle. A análise do espectro de IV da fração húmica de solos corrigidos mostrou uma banda em 3.241 cm^{-1} , que foi relacionada ao estiramento do grupamento hidroxila $\nu(\text{OH})$ de uma porção fenólica.

Outras bandas foram observadas no espectro, tais como: duas bandas bem definidas em 2.605 e 2.486 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da função SH (sulfidrila); e outras bandas fortes em 1.658 , 1.285 e 1.230 cm^{-1} que foram atribuídas aos grupamentos COOH, ao estiramento da função carbonila de um ácido (COOH) e a deformação da ligação C-O-C desta mesma função.

Em lodos de esgoto são poucos os estudos desenvolvidos com os compostos orgânicos mais simples do que os ácidos húmicos (GRUBE et al., 2006; FAUSTINO, 2007). Muitos destes compostos podem, no entanto, influenciar tanto na movimentação de metais tóxicos pelo perfil do solo, quanto favorecer a alteração da microbiota do solo, pela sua facilidade em ser degradado. A caracterização por espectroscopia no infravermelho dos diferentes grupos funcionais destes compostos pode ajudar no entendimento da sua transformação e facilitação no transporte de metais.

2.5 Nitrogênio em Lodos e em Solos Misturados com Lodos

Os maiores problemas verificados na utilização agrícola do lodo de esgoto dizem respeito ao nitrogênio e estão relacionados à eficiência do resíduo em fornecer nitrogênio para as plantas (COX, 1995; CORREA et al., 2005); ao acúmulo de N-orgânico no solo passível de ser mineralizado (OLIVEIRA, 2000; VIEIRA & CARDOSO, 2003) e seus possíveis reflexos na lixiviação de nitratos (ANJOS & MATTIAZZO, 2000; OLIVEIRA et al., 2002). Quando se cogita a utilização do lodo de esgoto na agricultura, a mineralização do nitrogênio e a possibilidade de migração de nitrato, através do perfil do solo com conseqüente contaminação das águas subterrâneas são fatores a serem considerados no estudo (PAGLIA et al., 2007).

O nitrato, uma das formas de nitrogênio aproveitadas pelas plantas, resulta da mineralização e nitrificação do nitrogênio orgânico contido no solo, seja ele original ou adicionado por meio de resíduos orgânicos, como o lodo de esgoto. Em virtude do fato de não ser retido pelas partículas do solo – que em geral apresentam carga elétrica predominantemente negativa – esse ânion permanece livre em solução. Assim, quando a quantidade presente no solo excede a capacidade de absorção das raízes das plantas há a possibilidade de lixiviação no perfil do solo, podendo, ao longo do tempo, atingir o lençol freático e os corpos de água por ele, alimentados. Trabalhos sobre o tema, desenvolvidos no país, indicam que dependendo das doses aplicadas e da frequência de aplicação de lodo, quantidades expressivas de nitrato podem ser lixiviadas da camada arável dos solos, trazendo o risco de contaminação das águas subterrâneas (OLIVEIRA et al., 1995; ANJOS & MATTIAZZO, 2000; MATTIAZZO & ANDRADE, 2000).

Estudos já realizados mostram que a lixiviação de NO_3^- é significativamente influenciada pela fonte de nitrogênio utilizada, pela capacidade de armazenamento de água no meio e pelo volume de água percolado (PRATT, 1984; WILLIAMS & KISSEL, 1991).

O teor de N-total é uma das características comumente utilizadas para estimar a taxa de aplicação do lodo de esgoto ao solo. Neste sentido, obtém-se o teor de N passível de mineralização e a disponibilidade à determinada cultura durante seu ciclo, tendo, como caráter restritivo, a probabilidade de contaminação do lençol freático por N-NO_3^- . O teor de N-total tem relação, direta e indiretamente, com a quantidade de N mineralizado, que, por sua vez, quando única fonte de N no sistema, determina o potencial de contaminação das águas e o suprimento de N satisfatório às plantas.

De acordo com Vieira & Cardoso (2003), a aplicação de lodo de esgoto em doses calculadas a partir de taxas de mineralização do N obtidas em condições de laboratório tende a subestimar a real disponibilização do nutriente em condições de campo. Deve-se salientar que o estabelecimento de taxas de mineralização de N presente em resíduos orgânicos segue um protocolo analítico regulamentado por órgão fiscalizador (CETESB, 1999, CONAMA, 2006) e que o estabelecimento do mesmo em condições de campo para nortear aplicações no futuro é praticamente impossível tendo em vista as interferências do clima e da microbiota do solo.

Cabe ressaltar a importância do monitoramento das áreas tratadas com o resíduo, como medida para se evitar efeitos deletérios do N no sistema de produção agrícola. Nesse sentido, a mineralização de N orgânico é uma consideração importante na determinação da dose apropriada de aplicação de lodo às culturas (PARKER & SOMMERS, 1983). O entendimento da taxa de transformação de N e seu destino em solos fertilizados com lodo são

importantes para garantir que a quantidade aplicada de lodo proporcione N-disponível suficiente para o crescimento de plantas, e que, porém, não libere quantidades de NO_3^- que excedam a necessidade da cultura (TERRY et al., 1981).

A secagem do solo pode superestimar a fração de mineralização, em função da grande quantidade de biomassa microbiana morta que é imediatamente mineralizada ao se re-umedecer o solo (KIEFT et al., 1987). Outro fator que contribui para que a avaliação da mineralização seja superestimada é a homogeneização do solo em peneira, pois há exposição de matéria orgânica lábil que em condições naturais (de campo) encontra-se protegida nos agregados (ROSS et al., 1985). Por outro lado, perdas por desnitrificação e/ou volatilização podem subestimar esta mineralização, embora Terry et al. (1981) tenham encontrado perdas inferiores a 0,1% quando o lodo foi incorporado ao solo.

Diversos estudos conduzidos nas mais variadas condições de clima, solos e taxas de aplicação têm mostrado que a disposição deste resíduo em solos agrícolas pode proporcionar rapidamente, em profundidades maiores que 0,9 m, concentrações de N-NO_3^- acima dos padrões da OMS, traduzindo-se, portanto, num elevado risco à potabilidade das águas subterrâneas (KELLING et al., 1977; SIDLE & KARDOS, 1979; INMAN et al., 1982; JONES & HINESLY, 1988). Essas perdas, as quais representaram de 74 a 98 % dos totais lixiviados, se deram pela combinação dos altos teores de N-NO_3^- na solução com os maiores fluxos de água no solo o que evidencia a estreita relação entre o movimento da água e a lixiviação de nitrato, conforme relatado por Libardi & Reichardt (1978), Reichardt et al. (1979) e Sidle & Kardos (1979).

Devido ao risco que representam à qualidade das águas subterrâneas, as quantidades de N-NO_3^- movimentadas através da camada de 0,0-0,9 m, realçam a necessidade de se combinar as taxas de fornecimento do nitrogênio pelo lodo de esgoto com a capacidade de absorção das diversas culturas agrícolas. A comparação entre os resultados obtidos para lixiviação de nitrogênio e aqueles verificados para metais traços por Oliveira (2000) indicou que na definição das taxas de aplicação do lodo de esgoto, o nitrogênio é o fator mais limitante. Esta observação está de acordo com os resultados apresentados por Anjos (1999).

Diante da ampla variabilidade nos valores de recuperação de N, decorrente da implicação de inúmeras variáveis, a estimativa precisa desta determinação assume maior importância. Chae & Tabatabai (1986), He et al. (2000), Munn et al. (2000) e Zebarth et al. (2000), testando biossólidos, observaram valores bastante diferenciados para as taxas de recuperação do N. Nos tratamentos alcalinizados (para higienização do lodo) foi observado um pequeno aumento inicial de NO_3^- com a alcalinização, graças ao progressivo aumento de pH, no entanto, com o pH acima de 11, houve inibição acentuada do processo de nitrificação. He et al. (2000) observaram que, quando o biossólido é adicionado ao solo como condicionante agrícola, a atividade microbiana se intensifica com o restabelecimento do pH em níveis satisfatórios para seu desenvolvimento.

O limite ácido teórico para a nitrificação é variável e próximo de pH 5,0, dependendo predominantemente do grau de tolerância das bactérias à acidez; o limite superior tem um ótimo em pH 8,0 aproximadamente, embora, não haja uma relação direta entre o pH e a taxa de nitrificação (RUSSEL, 1973). Em algumas situações específicas, é possível verificar nitrificações além destes limites. A taxa de mineralização de nitrogênio recebe influência de muitas variáveis, especialmente climáticas, microbianas e da composição dos materiais envolvidos (RUSSEL, 1973; KEENEY & NELSON, 1982). O nitrogênio é consumido no processo de mineralização, sendo essencial ao crescimento e decomposição microbiana, com um ótimo para relação C:N de 10:1.

De acordo com Andreoli et al. (1997), a adição de cal ao lodo de esgoto é uma prática comum para a eliminação de microorganismos patogênicos e estabilização do resíduo para uso agrícola. O aumento do pH do solo com o uso do lodo tratado com cal foi relatado por

Melo et al. (2002), que consideram que a intensidade das mudanças no pH depende principalmente da textura e da capacidade tampão do solo. Os menores valores de pH do solo observados nos tratamentos com aplicação de lodo de esgoto não tratado com cal podem ser atribuídos ao processo de nitrificação, onde o amônio é oxidado a nitrito e nitrato, com a produção líquida de dois prótons e conseqüente redução do pH (BETTIOL & FERNANDES, 2004). Simonete et al. (2003) sugerem que a acidificação pode estar associada, além das reações de nitrificação do N amoniacal, à provável oxidação de sulfitos e à produção de ácidos orgânicos durante a degradação dos resíduos por microrganismos.

Nem todo o nitrogênio orgânico aplicado via lodo de esgoto é prontamente mineralizado; quantidades decrescentes estarão sendo disponibilizadas à solução do solo ao longo do tempo, após a aplicação inicial. Este efeito residual é causado principalmente por substâncias orgânicas de lenta decomposição. Após o primeiro ano, a taxa de mineralização decresce até estabilizar em cerca de 3% após alguns anos, valor freqüentemente observado em frações de N orgânico estáveis em solos (EPA, 1995).

Embora o nitrogênio orgânico remanescente continue sendo mineralizado na ausência da cultura, uma quantidade considerável pode persistir sob esta forma, somando-se à adicionada na safra seguinte. Portanto, aplicações sucessivas de lodo em uma mesma área causam um acúmulo de nitrogênio orgânico no solo, cujos efeitos sobre a formação e lixiviação de nitrato em solos tropicais são ainda pouco estudados, principalmente em condições de campo (DYNIA et al., 2006).

Os lodos de esgoto, aplicados em áreas agrícolas contém elevado teor de água (em alguns casos superiores a 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 (BOEIRA & MAXIMILIANO, 2006).

Em conseqüência, os cálculos de doses agronômicas 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.

Boeira & Maximiliano (2006) observaram, em geral, uma redução nos teores de N-Kjeldahl e N-NH₄⁺ com a secagem de diferentes lodos. No entanto, a aplicação de lodo pode aumentar os teores de N disponível a valores danosos ao ambiente de modo que em ensaios de campo esta possibilidade deve ser considerada (BOEIRA et al., 2002).

CAPÍTULO I

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SECAGEM E PERÍODO DE ESTOCAGEM SOBRE OS PARÂMETROS QUÍMICOS E DISPONIBILIDADE DE METAIS DE LODO DE ESGOTO

RESUMO

Estudos envolvendo secagem e estocagem de lodos de esgoto para fins de agricultura são poucos, no entanto, várias são as temperaturas de secagem utilizadas na literatura científica. Neste trabalho foi estudada a secagem de lodo de esgoto residencial submetido a três temperaturas de secagem (ao ar, a 40°C e a 65°C) e dois períodos de estocagem (fresco e um ano). ANOVA foi aplicada considerando o esquema fatorial proposto. As amostras de lodo foram submetidas à extração sequencial pelo método do BCR e de digestão ácida pelo método 3050B para avaliação de metais Fe, Mn, Zn, Ni, Pb e Cu. Para caracterização do lodo foram determinados os parâmetros físicos e químicos constantes na Resolução CONAMA (2006), e para a determinação do carbono da biomassa microbiana do lodo foi adaptado o método de fumigação e extração de Vance et al. (1987). Houve redução nos teores de carbono orgânico total (COT) com o aumento na temperatura de secagem e com o período de estocagem. No lodo fresco, considerando as frações do BCR onde houve maior extração de cada metal, foi observado aumento na extração de metal no lodo seco ao ar e redução quando a secagem foi realizada em temperaturas mais altas para quase todos os metais avaliados. Com a estocagem também houve redução na extração de metais nas frações do BCR onde teve maior extração do metal. Além da matéria orgânica presente, os altos teores de ferro (3%) associado ao pH próximo da neutralidade favoreceram a formação de precipitados contendo ferro que tenderam a ser mais estáveis quanto maior a temperatura de secagem do lodo. Lixiviação foi aplicada tanto ao lodo úmido quanto aos secos, estocados por um ano, para carrear metais traços e compostos orgânicos dissolvidos no extrato. Os compostos orgânicos dissolvidos foram avaliados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF). No lodo estocado, apesar de não haver diferença nos teores de COT nos lodos úmidos e secos em diferentes temperaturas, se observou extrações significativas de carbono orgânico dissolvido com o aumento na temperatura de secagem do lodo. Para a maioria dos metais lixiviados estudados, houve aumento nos teores lixiviados no lodo seco ao ar e redução destes quando utilizada uma temperatura de secagem maior. Na análise dos extratos aquosos contendo carbono orgânico dissolvido via IVTF, não foi observada a presença de ácidos fúlvicos e húmicos, pela ausência de bandas características, normalmente presentes, relacionadas a compostos aromáticos. A não detecção desses compostos foi devida à sua baixa concentração, em relação a outros compostos orgânicos mais simples, presentes em maiores concentrações.

Palavras-chave: Espectroscopia de absorção no infravermelho em lodo de esgoto. Método BCR para extração de metais em lodo de esgoto. Carbono orgânico dissolvido de lodo de esgoto. Carbono orgânico lixiviado de lodo de esgoto.

ABSTRACT

Studies involving drying and storage of sewage sludge for agricultural purposes are few, however, there are several drying temperatures used in scientific literature. In this project the drying of residential sewage sludge subjected to three drying temperatures (in air at 40°C and 65°C) and two periods of storage (fresh and one year) were studied. ANOVA was applied considering the proposed factorial. The sludge samples were extracted by sequential BCR method and acid digestion method 3050B for assessment of metals Fe, Mn, Zn, Ni, Pb and Cu. The characterization of the sludge was done by physical and chemical parameters, as listed in CONAMA (2006), and for the determination of microbial biomass carbon sludge the fumigation and extraction method of Vance et al. (1987) was adapted. There was a reduction in levels of total organic carbon (TOC) with the increasing drying temperature and storage period. In the fresh sludge, considering the fractions of the BCR where there was a greater extraction of each metal, it was observed an increase in the extraction of metal in the mud dried, and reduction when drying was performed at higher temperatures for almost all metals evaluated. With storage there was also a reduction in the extraction of metals in the fractions, where the BCR showed higher extraction of the metal. In addition to organic matter present, the high levels of iron (3%) associated with near neutral pH favored the formation of precipitates containing iron that tended to be more stable the higher the drying temperature of the sludge. Leaching was applied to both the wet sludge and the dry sludge stored for a year, to wash trace metals and organic compounds dissolved in the extract. The dissolved organic compounds were evaluated by spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR). In the stored sludge, although there was no difference in the TOC in the wet and dry sludge at different temperatures, it was observed a significant extraction of dissolved organic carbon with increasing temperature for drying the sludge. For most leached metals studied, there was an increased level of leached in the dried mud, and a reduction when a higher temperature was used to dry the sludge. In the analysis of aqueous extracts containing dissolved organic carbon via FTIR, it was not observed the presence of fulvic and humic acids, evidenced by the absence of characteristic bands, related to aromatic compounds. The failure to detect these compounds was due to their low concentration, compared to other more simple organic compounds, present in higher concentrations.

Key words: Fourier Transform Infrared Spectroscopy in sewage sludge. BCR method for extraction of metals in sewage sludge. Dissolved organic carbon from sewage sludge. Organic carbon leached from sewage sludge.

3. INTRODUÇÃO

A disposição agrícola de lodos de esgoto processados (biossólido) em estações de tratamento de esgoto sanitário é uma prática cada vez mais utilizada pelas empresas de saneamento, uma vez que a aplicação de lodo de esgoto na agricultura se enquadra nos princípios de reutilização de resíduos de forma ambientalmente adequada (CARNEIRO et al., 2005). A avaliação da qualidade do lodo de esgoto é necessária para determinar sua viabilidade para a aplicação na agricultura e para controlar a adição de nutrientes, de metais traços e de agentes patogênicos no solo, uma vez que a composição do lodo pode variar em função das características do esgoto, do sistema de tratamento (aeróbico ou anaeróbico) e do processo de higienização adotado (ANDREOLI & PEGORINI, 2000).

O impacto de metais presentes em lodo de esgoto aplicado a solos é determinado pela sua mobilidade e biodisponibilidade, parâmetros que são dependentes das formas químicas dos metais, tanto no lodo de esgoto quanto no solo. O número e a complexidade das formas tornam difícil a separação e identificação das espécies químicas individuais, e muitos dos esforços para a especiação desses metais têm sido direcionados para o uso de extratores onde se obtém frações de metais operacionalmente definidas (RUDD et al., 1988), ou seja, por um tipo de procedimento, por reagentes ou extratores utilizados para isolá-los, ou como compostos químicos específicos ou estados de oxidação de um elemento (URE et al., 1993).

Diferentes procedimentos de extração sequencial têm sido utilizados para avaliar a distribuição de metais traços em lodo de esgoto e solos tratados com lodo de esgoto (PÉREZ-CID et al., 1996; McLAREN & CLUCAS, 2001; TUREK et al., 2005). Estes procedimentos de fracionamento fornecem informações importantes na distribuição de metais nessas matrizes, particularmente quando utilizados na comparação entre amostras.

Um dos métodos de extração sequencial muito utilizado para a extração de metais em solos e sedimentos e já utilizado para lodos e solos corrigidos com lodos é o método BCR (Bureau Communautaire de Reference) (RAURET, 1999), que utiliza três extratores em seqüência: ácido acético em pH igual a 2,9, que tem a finalidade de extrair os metais adsorvidos aos compostos orgânicos e inorgânicos assim como dissolver carbonatos presentes no material trabalhado, após é utilizada a hidroxilamina em pH igual a 2,0 para extrair os metais associados aos óxidos de ferro e manganês, e por último o reagente extrator é o peróxido de hidrogênio também em pH igual a 2,0 com uma etapa de aquecimento à 85°C, em banho-maria, que é utilizado para oxidar a matéria orgânica e portanto liberar os metais associados a ela.

Ao revisar a literatura foi observado que poucos grupos de pesquisa utilizam o lodo úmido para a especiação e determinação de metais (CHANG et al., 1984; HOODA & ALLOWAY, 1994; FLYHAMMAR, 1998). A maioria utiliza amostras secas a diferentes temperaturas (em estufa aerada ou não), tais como: ao ar (SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1996; VERCOUTERE et al., 1995; OBRADOR et al., 2001; GRAY & McLAREN, 2003), a 25°C (TUREK et al., 2005), a 60°C (MORAL et al., 1996), a 65°C (ABREU et al., 1996). Há vantagens, tais como homogeneidade e facilidade no manuseio do material ao se trabalhar com a amostra seca. Entretanto, é possível que as diferentes formas químicas possam ser transformadas em outras pelo processo de secagem, fazendo com que os metais associados se redistribuam, sendo liberados ou adsorvidos.

Trabalhos envolvendo lodos úmidos e secos sugerem que a distribuição de metais no lodo qualitativamente é a mesma, porém, que o processo de secagem afeta a distribuição de metais entre as diversas fases, e que a secagem do lodo pode superestimar as formas mais solúveis dos metais por estar simulando o processo de secagem e oxidação que acontece no lodo quando adicionado ao solo (McLAREN & CLUCAS, 2001).

Na literatura científica são encontradas afirmativas tais como: “a oxidação de componentes orgânicos durante a secagem pode liberar metais associados à fase sólida da matéria orgânica e/ou levar ao aumento de metais complexados pelo aumento da concentração de componentes orgânicos aquo-solúveis” (McLAREN & CLUCAS, 2001) e “o aumento na temperatura de secagem aumenta o conteúdo de carbono orgânico disperso e solúvel, provocado pela quebra de ligações de hidrogênio que estabilizam as micelas orgânicas e aumento na acidez decorrente da exposição de novas superfícies orgânicas” (RAVEH & AVNIMELECH, 1978, WANG et al., 2001).

Outro fator que pode influenciar a disponibilidade de metais refere-se ao tempo de estocagem. No estudo de maturação de composto de lodo de esgoto, Wu e Ma (2001), observaram redução nos teores de carbono orgânico dissolvido conforme o aumento no tempo de estocagem do material. Esta redução pode implicar na mudança da distribuição e disponibilidade de metais traços no lodo.

Durante o processamento do esgoto, compostos mais finos como argilas e óxidos de ferro, alumínio e manganês, carreados junto com o esgoto acabam passando para a etapa de digestão anaeróbia. Para McLaren e Clucas (2001) devido às condições anaeróbias na digestão do lodo estes óxidos seriam reduzidos e que a maior extração de metais na fração B2 (dos metais ligados aos óxidos) seria devida ao baixo pH do reagente que estaria atacando mais a superfície da matéria orgânica e/ou também dissolvendo os sulfetos presentes. Flyhammar (1998), no entanto, considera que parte da fase sólida de lodos de esgoto, após o processamento do mesmo, seja composta além dos compostos orgânicos por também carbonatos, sulfetos e óxidos e hidróxidos de ferro e de outros metais.

Este trabalho tem como hipótese científica a de que a secagem do lodo de esgoto associada ao tempo de estocagem provoca mudanças em suas propriedades físicas e químicas, alterando a distribuição de metais neste composto.

O objetivo do estudo foi o de avaliar como a temperatura de secagem e o tempo de estocagem podem afetar a distribuição e disponibilidade de metais presentes em lodo de esgoto.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

O lodo de esgoto utilizado no experimento (obtido por processo de digestão anaeróbia de esgoto doméstico) foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto Alegria (ETE-ALEGRIA) localizada no bairro do Caju, na cidade do Rio de Janeiro, RJ. A coleta do lodo foi realizada após digestão, diretamente da pilha de lodo recém saída da centrífuga, a 30, 100 e 140 cm acima da base do piso e acondicionada em sacos de polietileno.

O material coletado foi homogeneizado e dividido em quatro porções. Uma porção foi armazenada úmida em condições refrigeradas ($4\pm 2^\circ\text{C}$) e as outras três porções foram submetidas aos seguintes processos de secagem: ao ar (temperatura do ambiente), a 40°C e a 65°C , em estufa aerada, até peso constante, obtendo-se quatro amostras de lodo. O material submetido à secagem foi moído, passado em peneiras de 2 mm e armazenado em sacos de polietileno no escuro. Imediatamente após a secagem foram feitas as análises físicas e químicas do lodo fresco (úmido e seco). Com um ano após a secagem foram realizadas novas determinações envolvendo os mesmos parâmetros físicos e químicos no material estocado.

4.2 Caracterização do Lodo de Esgoto

4.2.1 Análises físicas e químicas do lodo

Nas quatro amostras de lodo foram realizadas as determinações relacionadas abaixo, em triplicata, de acordo com Andrade & Abreu, 2006: determinação de sólidos totais (ST) a 105°C e sólidos voláteis (SV) a 550°C – exigido pelo CONAMA (2006); determinação de pH em água (SW-846-9045C) (EPA, 1995), exigido pelo CONAMA (2006); determinação de nitrogênio total usando bloco de digestão (adaptação do método Micro-Kjeldahl); determinação de nitrogênio inorgânico (NH_4^+ e $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) pelo método da destilação por arraste a vapor; e determinação de carbono orgânico (C) pela determinação da demanda química de oxigênio (DQO).

No lodo estocado por um ano após secagem, foi feita a quantificação de substâncias húmicas utilizando o método de extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas descrito por Benites et al. (2003). Com base na solubilidade diferenciada das substâncias húmicas em meios alcalino e ácido, foram determinados os teores de C associados à fração ácidos húmicos (C-FAH), à fração ácidos fúlvicos (C-FAF) e à humina (C-HUM). Foram calculadas as relações entre os teores de C associados às frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (C-FAH/C-FAF) e as relações entre os teores de C no extrato alcalino (C-FAH + C-C-FAF) e na humina (C-HUM).

4.2.2 Método de extração sequencial de metais (BCR)

O método de extração sequencial do BCR descrito por Rauret et al. (1999) foi aplicado às quatro amostras de lodo. Todas as extrações sequenciais foram realizadas em triplicata. Todos os reagentes utilizados na extração foram grau analítico ou superior. Todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura.

4.2.3 Preparação das soluções extratoras

Solução A – CH_3COOH $0,11 \text{ mol L}^{-1}$, Solução B – $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HNO_3 , pH=2 (preparada pela dissolução de 34,75g de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em 400 mL de água + 25,0 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} , completando o volume a 1,0 L com água ultra-pura); Solução

C – H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹; Solução D – CH₃COONH₄ 1,0 mol L⁻¹, pH=2 (ajustado com HNO₃ concentrado).

4.2.3.1 Procedimento de extração seqüencial.

a) Etapa 1 (Fração B1): 1,0 g ±0,1 mg de lodo de esgoto (base seca) em um tubo de centrífuga fechado de 100 mL+ 40,0 mL da solução A e agitação mecânica por 16 h a 22±5°C.

b) Etapa 2 (Fração B2): Ao resíduo da etapa anterior foram adicionados 40,0 mL da solução B (recém-preparada). O tubo de centrífuga fechado foi agitado manualmente até se formar uma suspensão e após foi submetido à agitação mecânica por 16h a 22±5°C.

c) Etapa 3 (Fração B3): Ao resíduo da etapa anterior foram adicionados cuidadosamente 10,0 mL da solução C, em pequenas porções para evitar perdas devido à forte reação. A tampa do tubo de centrífuga foi pousada sobre o tubo sem fechar, deixando por 1 hora e com agitação ocasional do tubo. Colocou-se o tubo por mais 1 h a 85±2°C em banho-maria até redução do volume abaixo de 3 mL com o tubo destampado. Após, foram adicionados mais 10,0 mL do reagente C Tampar apoiando a tampa na boca do tubo de centrífuga sem fechar. A suspensão foi digerida por 1h a 85±2°C. A digestão foi concluída quando o volume foi reduzido a 1 mL (não deixar secar). Depois de resfriada foram adicionados 50,0 mL da solução D com agitação por 16h a 22±5°C.

Nas três etapas a agitação foi iniciada imediatamente após a adição do extrator. O extrato foi separado do resíduo sólido por centrifugação a 3000 g, por 20 minutos. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 100,00 mL sendo o volume completado com água. Esta etapa deve ser realizada cuidadosamente para não perder o resíduo sólido. O extrato foi armazenado em condições refrigeradas (4°C). Após cada etapa de agitação, foram adicionados 20 mL de água ultra-pura às amostras, agitadas durante 5 minutos e, em seguida, centrifugadas (a 3000 g) durante 15 minutos. O sobrenadante (solução de lavagem da solução extratora anterior) foi descartado tomando o cuidado para não perder parte do resíduo sólido.

4.2.4 Digestão do lodo de esgoto (método 3050B).

Para a determinação de metais pseudo-totais foi utilizado o método SW-846 – método 3050B (EPA, 1995; ANDRADE & ABREU, 2006). Neste método ocorre a digestão do lodo de esgoto com ácido nítrico concentrado seguido da digestão com peróxido de hidrogênio concentrado. A digestão não é total porque não ataca os minerais silicatados.

4.3 Extrato Aquoso Lixiviado

No lodo estocado por um ano foram preparados diferentes extratos aquosos e orgânicos para avaliação de grupamentos funcionais, via técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Forrier (IVTF), do carbono orgânico disperso (COD) proveniente da solução lixiviada de lodo de esgoto úmido e secos em diferentes temperaturas.

4.3.1 Procedimento para lixiviação do lodo de esgoto

Para avaliação qualitativa deste carbono, foram preparadas colunas de PVC com 40 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento. Na base da coluna foi colocado um tampão perfurado de PVC, com furos de diâmetro ao redor de 2 mm. Dois chumaços de lã de vidro foram colocados: um na base e outro no topo da coluna impedindo o revolvimento do lodo quando da adição da água.

O lodo de esgoto úmido apresentou uma menor densidade em relação aos secos ao ar, a 40°C ou a 65°C, sendo então escolhido para a avaliação da massa a ser adicionada em cada tubo. O tubo de PVC foi inicialmente pesado e em seguida houve a adição de lodo de esgoto úmido. Para promover uma compactação homogênea do lodo dentro da coluna, a mesma foi

elevada a cerca de 25,0 cm e solta sobre uma pilha de papel toalha. Este procedimento foi repetido quatro vezes, sendo padronizado para todos os lodos. A massa de lodo úmido utilizada foi transformada em base seca, encontrando-se o valor de 26,0 g. Para os lodos secos, a massa úmida utilizada se refere à umidade de cada lodo, tendo como referencial 26,0 g em base seca.

Antes do empacotamento das colunas, todos os lodos secos foram re-umedecidos com água ultra-pura por um dia à mesma umidade do lodo úmido. O volume de água utilizada para a lixiviação foi de 500,0 mL, que foi estabelecido de forma arbitrária em função da necessidade de quantidade de amostras para as diferentes determinações químicas e para a avaliação do extrato aquoso via análise por IV. Estes volumes também não poderiam ser muito maiores por conta da necessidade de liofilizar as amostras aquosas obtidas, pois quanto maior o volume obtido, mais difícil seria a etapa de liofilização.

Sobre cada tubo foi colocada uma garrafa de polietileno com capacidade de 500,0 mL, perfurada de forma a gotejar sobre a lã de vidro acima do lodo. O volume de 500,0 mL foi subdividido em duas alíquotas de 250,0 mL e o intervalo de adição foi de 8 horas. O tempo de lixiviação foi reduzido buscando-se ter apenas o efeito da secagem e não da incubação. A água foi introduzida nos tubos em forma de um gotejamento lento visando impedir a formação de um ambiente anaeróbio. Para cada amostra de lodo foram montadas três repetições. A solução lixiviada foi recolhida em frascos de polietileno e armazenada a 4°C, até o momento das diferentes determinações químicas serem realizadas.

4.3.2 Análises químicas na solução aquosa lixiviada

Na solução lixiviada foram avaliados os seguintes parâmetros: pH, C-org, N-total, nitrogênio amoniacal, nitrato+nitrito, e metais (Fe, Mn, Ni, Zn, Pb, Cu) utilizando o método de digestão ácida 3050B (ANDRADE & ABREU, 2006).

4.3.3 Preparação dos extratos aquosos e orgânicos para avaliação por IV

Para avaliação dos grupamentos funcionais dos compostos orgânicos presentes na solução aquosa, metade do volume extraído de cada repetição (\pm 450,0 mL) foi retirada, e homogeneizada com as outras duas repetições, formando uma única amostra composta.

Para esta solução aquosa final de cada amostra composta foram realizados os seguintes procedimentos experimentais:

a) Cerca de 40,0 mL de cada amostra composta foi transferida para um funil de separação de 125 mL e particionada com acetato de etila (5 x 30 mL). Em seguida a fase orgânica de acetato de etila foi seca sob sulfato de sódio (~3 g), filtrada e evaporada em evaporador rotatório (BUCHI) à pressão reduzida e a temperatura ambiente. As amostras obtidas após esta etapa foram denominadas de AQ, AQ-UM (lodo úmido); AQ-AR (lodo seco ao ar); AQ-40 (lodo seco a 40°C) e AQ-65 (lodo seco a 65°C).

b) O restante da amostra composta (~650 mL) foi passada para o liofilizador para a retirada de água e após duas semanas observou-se a redução do volume inicial apenas à metade. Foi observado que inicialmente antes de começar a liofilização cada amostra apresentava um odor característico, mas que após este período de liofilização as mesmas tornaram-se quase inodoras. Após o procedimento de liofilização as amostras foram retiradas e secas à temperatura ambiente sob circulação forçada de ar. O sólido obtido após a secagem recebeu a denominação de AQ2, AQ2-UM (lodo úmido), AQ2-AR (lodo seco ao ar), AQ2-40 (lodo seco a 40°C) e AQ2-65 (lodo seco a 65°C). As amostras foram devidamente armazenadas até o momento da análise por IV.

c) Quando as amostras do item (b) foram analisadas por IV, observou-se uma banda larga (faixa) que poderia ser em decorrência da presença de água. Assim, para avaliar essa

possível interferência uma pequena alíquota das amostras AQ2-UM e AQ2-65 foram secas na pistola de secagem Abder-Haldem para retirada da umidade e analisadas em seguida por IV.

d) As amostras AQ2-UM, AQ2-AR, AQ2-40 e AQ2-65 (obtidas no procedimento do item b), após análise por IV, foram re-umedecidas com 40,0 mL de água ultra-pura e particionadas com acetato de etila (5 x 30,0 mL). Observou-se, no entanto, que o volume de 40,0 mL de água não foi suficiente para solubilizar completamente os sólidos de cada amostra AQ2. Contudo a partição foi continuada na solução mais concentrada contribuindo para o deslocamento de compostos menos hidrofílicos da solução mais concentrada para a fase do acetato de etila. O precipitado creme que restou na solução aquosa foi retirado e seco, recebendo a denominação de AQ2-PT, AQ2-UM-PT (lodo úmido), AQ2-AR-PT (lodo seco ao ar), AQ2-40-PT (lodo seco a 40°C) e AQ2-65-PT (lodo seco a 65°C).

e) As fases orgânicas de acetato de etila obtidas no item anterior foram secas sob sulfato de sódio anidro e, em seguida filtradas. Posteriormente, a solução foi evaporada em evaporador rotatório (BUCHI) à pressão reduzida e à temperatura ambiente (sem aquecimento). As amostras que passaram por esta etapa receberam a denominação de AQ2-ACET, AQ2-UM-ACET (lodo úmido), AQ2-AR-ACET (lodo seco ao ar), AQ2-40-ACET (lodo seco a 40°C) e AQ2-65-ACET (lodo seco a 65°C).

f) Além do extrato aquoso, foram obtidos também extratos de lodo com metanol, acetato de etila e diclorometano, para avaliar o efeito da temperatura de secagem com a capacidade de extração das substâncias do lodo de esgoto com solventes com diferentes polaridades. Para a preparação das amostras foram utilizadas 40,00 g de lodo de esgoto (em base seca) a partir das amostras úmidas e secas ao ar, a 40°C e a 65°C. As amostras foram agitadas por 5 minutos em funil de separação de 125 mL com 150 mL (5x30 ml) de cada solvente. Após este tempo as amostras foram filtradas, e o solvente evaporado em evaporador rotatório (BUCHI), à pressão reduzida e à temperatura ambiente (sem aquecimento). As amostras receberam as seguintes denominações: MET, MET-UM (lodo úmido), MET-AR (lodo seco ao ar), MET-40 (lodo seco a 40°C) e MET-65 (lodo seco a 65°C), para os extratos metanólicos; ACET, ACET-UM (lodo úmido), ACET-AR (lodo seco ao ar), ACET-40 (lodo seco a 40°C) e ACET-65 (lodo seco a 65°C), para os extratos de acetato de etila; e DCM, DCM-UM (lodo úmido), DCM-AR (lodo seco ao ar), DCM-40 (lodo seco a 40°C) e DCM-65 (lodo seco a 65°C), para os extratos de diclorometano.

4.3.4 Análise dos resíduos (sólido) derivados dos extratos aquosos e orgânicos por espectroscopia no infravermelho

As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho e o aparelho utilizado foi FT-IR NICOLET, modelo 6700, do Departamento de Tecnologia Química/IT/UFRRJ. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

As amostras sólidas foram misturadas com KBr (5 mg de amostra para 200 mg de KBr), homogeneizadas e prensadas, formando as pastilhas. As amostras pastosas foram aplicadas diretamente sobre lâminas de NaCl formando um filme.

4.4 Determinação de Metais – Tratamento Estatístico.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado. Dois fatores foram estudados: (i) temperatura de secagem do lodo (lodo mantido úmido, secagem ao ar, a 40°C e a 65°C) e (ii) tempo de estocagem (lodo fresco e estocado por 1 ano), formando um arranjo fatorial 4x2. As medidas de concentração de metais Zn, Ni, Pb, Cu, Fe e Mn nos extratos foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica (EAA) com chama (VARIAN).

A análise estatística dos dados foi realizada com uso do pacote estatístico SAEG (SAEG, 2007). Foram observados os pressupostos para a análise de variância (ANOVA)

quanto à homogeneidade das variâncias e distribuição normal dos erros. A ANOVA foi aplicada segundo o desdobramento dos graus de liberdade de tratamentos em cima do esquema fatorial proposto, seguido da aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aplicação da ANOVA, considerando o desdobramento de graus de liberdade de tratamentos, foi observada interação significativa entre os fatores tempo de estocagem e temperatura de secagem. Como a interação foi significativa os resultados foram discutidos a partir de um fator dentro do outro e vice-versa.

Na apresentação e avaliação dos resultados os mesmos foram separados em dois itens, diferentes parâmetros físicos e químicos analisados no lodo (pH, sólidos totais, sólidos voláteis, carbono orgânico total e nitrogênio total, amoniacal e nitrato+nitrito) e os resultados da extração seqüencial pelo BCR e digestão do lodo pelo método 3050B para a determinação dos metais Fe, Zn, Mn, Ni, Pb e Cu.

5.1 Avaliação de Parâmetros Físicos e Químicos no Lodo de Esgoto

Na Tabela 5 têm-se os valores médios de pH, sólidos totais, sólidos voláteis e carbono orgânico nos lodos fresco e estocado por um ano.

5.1.1 pH

Os lodos secos, tanto no fresco quanto no estocado por um ano, apresentaram pH significativamente inferiores ao do lodo úmido. Raveh & Avnimelech (1978) e Wang et al. (2001), também observaram aumento na acidez com a secagem de solos. Argumentaram que seria devido à hidrólise e oxidação de compostos orgânicos e também devido à quebra de ligações de hidrogênio com a retirada de água. Neste trabalho foi observado, no entanto, que quanto maior a temperatura de secagem, menor a redução no pH, à exceção do lodo seco a 65°C, no material estocado por um ano. O aumento na temperatura de secagem pode ter favorecido a volatilização de compostos orgânicos de baixa massa molar (mais voláteis). A volatilização destes ácidos de baixa massa molar faz com que os íons hidrônio da solução reajam para formar mais ácido volátil, levando à diminuição da acidez, e conseqüentemente ao aumento do pH.

Na comparação entre períodos de estocagem, houve aumento no pH para o lodo seco a 40°C e decréscimo para os lodos, úmido e seco a 65°C, estocados por um ano.

5.1.2 Teor de sólidos totais (ST)

Com o aumento da temperatura de secagem houve aumento significativo nos teores de sólidos totais tanto no lodo fresco, quanto no lodo estocado (Tabela 5). Quanto maior a temperatura de secagem maior a perda de água e também de compostos voláteis. Nos lodos secos ao ar e a 40°C o acréscimo no teor de sólidos totais foi de mais de 10%, devido à moagem realizada nestes lodos favorecendo não apenas a perda de água, mas também a degradação de compostos orgânicos mais voláteis, favorecida pelo crescimento microbiano.

No lodo mantido úmido houve um acréscimo significativo menor (6% ST) devido, principalmente à atividade microbiana. Todos os lodos estocados por um ano apresentaram teores de sólidos totais superiores aos do lodo fresco. Mesmo no lodo com baixa umidade, como o seco a 65°C, foi observado ainda o desenvolvimento de microorganismos, os quais podem ter contribuído para a degradação dos compostos orgânicos.

Tabela 5. Valores médios de pH, sólidos totais, sólidos voláteis e carbono orgânico total para o lodo de esgoto fresco e estocado, em base seca

Secagem	Lodo fresco											
	pH			Sólidos Totais			Sólidos Voláteis			Carbono Orgânico Total		
	-----			-----%			-----			-----g kg ⁻¹ -----		
Úmido	7,1	a	A	27,0	d	B	38,0	c	B	393,8	a	A
	(0,2)			(0,8)			(1,3)			(2,4)		
ao ar	5,8	d	A	71,8	c	B	47,0	a	B	350,3	b	A
	(0,5)			(0,4)			(1,8)			(2,8)		
a 40°C	6,2	c	B	78,5	b	B	46,0	b	B	292,5	d	A
	(0,7)			(0,5)			(0,3)			(2,4)		
a 65°C	7,0	b	A	88,5	a	B	37,8	c	B	323,5	c	A
	(0,5)			(0,6)			(0,5)			(2,1)		
Lodo estocado												
Úmido	6,8	a	B	33,4	d	A	50,4	a	A	273,1	a	B
	(0,7)			(0,4)			(0,6)			(1,6)		
ao ar	5,7	d	A	83,2	c	A	48,8	b	A	261,7	a	B
	(0,3)			(0,1)			(0,4)			(1,8)		
a 40°C	6,4	b	A	88,8	b	A	48,8	b	A	289,0	a	A
	(2,1)			(0,1)			(1,1)			(9,6)		
a 65°C	6,1	c	B	89,5	a	A	50,5	a	A	284,9	a	A
	(0,3)			(0,2)			(0,1)			(0,1)		

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

5.1.3 Teor de sólidos voláteis (SV)

O tempo necessário para o lodo atingir umidade a peso constante foi de 15 (quinze), 9 (nove) e 6 (seis) dias, para os lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C, respectivamente. Em princípio, o resultado para SV deveria ser o mesmo para todos os lodos secos já que foi o mesmo material submetido apenas a diferentes temperaturas de secagem, inferiores a temperatura para se achar o teor de SV que é de 550°C. Nos lodos secos do material fresco, houve decréscimo nos teores de SV conforme o aumento na temperatura de secagem (Tabela 5). Comparando o período de estocagem, todos os lodos estocados por um ano apresentaram teores de sólidos voláteis superiores aos do lodo fresco. Os microorganismos observados nos lodos (hifas de fungos) podem ter contribuído para este acréscimo nos teores de SV com a estocagem.

Pela resolução do CONAMA (2006), para fins agrícolas, o lodo de esgoto é considerado estável se a relação entre SV e ST for inferior a 0,7. Como todos os lodos frescos e estocados apresentaram razão SV/ST entre 0,43 e 0,65, o lodo é adequado para uso na agricultura, independente da temperatura de secagem e tempo de estocagem. Um destaque a ser dado é a da secagem à temperatura de 65°C, uma vez que nessa temperatura a relação SV/ST aumentou de 0,43 para 0,56. Essa temperatura mais alta favoreceu uma secagem mais rápida, que associada à moagem do material, tornou os compostos orgânicos mais disponíveis para a transformação microbiana.

5.1.4 Carbono orgânico total (COT)

Nos lodos frescos após secagem (Tabela 5) houve redução no teor de carbono orgânico total em relação ao lodo mantido úmido. O tempo de permanência na estufa com circulação forçada de ar para os lodos secos ao ar, a 40°C e 65°C foi de 15, 9 e 6 dias, respectivamente. Este período, durante certo tempo, favoreceu a atividade microbiana (perda de carbono através da volatilização de CO₂ e de outros compostos orgânicos) até que fosse atingida a umidade constante.

O menor teor de carbono orgânico total encontrado na secagem a 40°C pode ser devido à maior adaptação de microorganismos mesofílicos presentes no lodo, oriundos do trato intestinal dos seres humanos. A secagem realizada a 40°C e o tempo necessário para a efetivação desta secagem, favoreceram tanto a liberação de CO₂ quanto o desenvolvimento microbiano antes de atingir a umidade constante.

No material estocado, não houve diferença significativa dos teores médios de carbono orgânico entre as temperaturas de secagem. O menor teor de carbono orgânico encontrado, (lodo seco ao ar) foi pouco menor que 10% de diferença em relação ao lodo seco a 40°C (maior valor), sugerindo que com a estocagem os teores de carbono orgânico atingem um patamar de carbono estável, independente da temperatura de secagem aplicada. Após um ano de estocagem as amostras de lodo úmido e lodo seco ao ar apresentaram redução significativa nos teores de carbono orgânico total (25% e 31%, respectivamente).

Durante os procedimentos de extração sequencial de metais (mais a frente), onde se fez o uso de soluções aquosas foi observado o aparecimento de coloração nos extratos, variando de amarelo a âmbar. Esta coloração é devida principalmente à reação de Maillard entre açúcares redutores e aminoácidos ou aminas com a formação de polímeros nitrogenados de cor escura. Nas amostras de lodo frescas, a intensidade de cor nos extratos aumentou diretamente com o aumento da temperatura de secagem aplicada ao lodo.

Após a estocagem, os teores de carbono orgânico total nos lodos úmidos e secos ao ar, passaram a não diferir estatisticamente com os lodos secos a 40°C e a 65°C. A forte redução nos teores de carbono orgânico nos lodos secos ao ar e úmidos não levaram, contudo a um aumento na coloração âmbar conforme observado anteriormente no material fresco para os lodos secos a 40°C e a 65°C. Deduz-se com isto que a intensidade da coloração de amarelo a âmbar esta diretamente relacionada ao aumento da temperatura de secagem.

Para Raveh & Avnimelech (1978), a coloração âmbar está associada à quantidade de matéria orgânica tornada solúvel na secagem e que esta coloração se deve à quebra das ligações de hidrogênio dentro da estrutura orgânica e também ao aumento da acidez decorrente da exposição de novas superfícies orgânicas. Como observado na Tabela 5, nos lodos frescos, com o aumento da temperatura de secagem houve o aumento na intensidade da coloração observada, porém a acidez diminuiu do lodo seco ao ar em direção ao lodo seco a 65°C, sendo contrário ao observado pelos autores citados anteriormente.

Pelos resultados encontrados para carbono orgânico total verifica-se que a temperatura de secagem e o tempo de estocagem, neste caso associado ao crescimento microbiano, influenciam diretamente no teor final de carbono orgânico total presente no lodo de esgoto.

5.1.5 Nitrogênio total, N-amoniaco, N-nitrato+nitrato e relação C/N

Na Tabela 6 têm-se os teores de Nitrogênio total, N-amoniaco, N-nitrato+nitrato e relação C/N, respectivamente na comparação de temperaturas de secagem no lodo fresco e no estocado por um ano.

A redução de N-total no material fresco está coerente com a redução observada no carbono orgânico total também para o material fresco. O maior e o menor valor, observados se referem ao lodo úmido e ao lodo seco a 40°C, respectivamente, e isto tanto para o N-total quanto para o carbono orgânico total. Para o material estocado não foi observada esta mesma

relação do N-total com o carbono orgânico total. O maior e o menor valor de N-total para o lodo estocado foram obtidos nos lodo úmido e no seco a 65°C, respectivamente.

Após 1 ano de estocagem foi observada diferença significativa nos teores de N-total no lodo seco a 65°C em relação aos lodos úmido e seco a 40°C e que pode ser devida a desnitrificação.

Pelos resultados observados no lodo fresco e no estocado, tanto a temperatura de secagem quanto o tempo de estocagem influenciam diretamente nos teores de N-total.

Houve inversão na extração de N-amoniaco do lodo fresco para o estocado por um ano. No lodo fresco, o N-amoniaco do lodo úmido foi significativamente menor que no lodo estocado. Já no lodo seco ao ar, no lodo fresco, o teor do metal foi significativamente superior ao do estocado por um ano. Para os lodos secos a 40°C e a 65°C não foi observada diferença significativa entre períodos de estocagem, porém, nos dois períodos de estocagem extraiu-se mais N-amoniaco no lodo seco a 40°C que no lodo seco a 65°C.

Tabela 6. Valores médios de N-total, N-amoniaco, N-nitrato+nitrito e relação C/N para o lodo de esgoto fresco e estocado, em base seca

Secagem	Lodo fresco				
	N-total	N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	C/N
	-----mg kg ⁻¹ -----				
Úmido	28333 a A (2,4)	3039 b B (0,9)		64,4 a A (49,0)	13,9/1
ao ar	27582 ab A (2,8)	4555 a A (16,6)		62,0 a A (21,1)	12,7/1
a 40°C	24939 b B (1,3)	4388 a A (1,8)		72,3 a A (14,3)	11,8/1
a 65°C	26196 ab A (2,5)	3265 b A (22,7)		39,3 a A (21,9)	12,4/1
	Lodo estocado				
Úmido	29582 a A (5,9)	4904 a A (3,5)		29,1 a A (1,8)	9,2/1
ao ar	26484 b A (1,8)	2948 b B (2,0)		22,1 a A (3,6)	9,9/1
a 40°C	27897 ab A (5,9)	4727 a A (1,6)		25,4 a A (33,1)	10,4/1
a 65°C	22621 c B (3,6)	3326 b A (1,3)		4,4 a A (0,8)	12,6/1

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

Houve redução na relação C/N nos lodos secos ao ar e úmido devido à forte redução nos teores de carbono orgânico total. Esta redução nos teores de COT deveu-se a atividade microbiana mantida tanto no lodo úmido quanto no lodo seco ao ar. Proporcionalmente houve maior perda de carbono, provavelmente na forma de CO₂, do que de nitrogênio durante a estocagem. No lodo seco a 65°C houve manutenção do valor da relação C/N, porque o carbono e nitrogênio devem ter volatilizado na mesma proporção.

O teor de N total do lodo seco a 40°C foi significativamente menor no lodo fresco que no estocado enquanto que para o lodo seco a 65°C foi significativamente maior em relação ao estocado.

Boeira e Maximiliano (2006), observaram, em geral, redução nos teores de N-total e N-amoniaco com a secagem ao ar de diferentes lodos. Neste trabalho observou-se uma tendência de redução de N-total com a secagem ao ar em relação ao lodo úmido, sendo significativo no lodo estocado. Porém, houve aumento no lodo fresco e redução no lodo estocado.

5.2 Extração Sequencial e (Pseudo) Total de Metais Traços.

O método BCR de extração sequencial de metais utiliza três extratores, em seqüência. Na primeira fração (B1) tem-se o extrator ácido acético, com pH 2,9. Nesta fração carbonatos são dissolvidos e os metais de fracamente a moderadamente adsorvidos aos diferentes compostos do lodo são extraídos. Na segunda fração (B2), tem-se o extrator hidroxilamina em pH 2,0, que funciona como um moderado agente redutor. Na terceira fração (B3) tem-se a extração dos metais associados à matéria orgânica. Neste caso, a ação oxidante do peróxido de hidrogênio, associado ao pH baixo (2,0) e a temperatura de extração elevada (85°C), contribuem para o ataque aos compostos orgânicos.

Para a determinação do teor (pseudo-total) de metais, o método utilizado foi o 3050B, recomendado oficialmente na resolução do CONAMA (2006), que tem como reagentes o ácido nítrico concentrado e o peróxido de hidrogênio. A digestão é pseudo-total porque compostos silicatados, como argilas, não são atacados. Os metais determinados nos diferentes extratos foram: Fe, Zn, Mn, Ni, Pb e Cu.

5.2.1 Extração de ferro

Na (Tabela 7), têm-se os teores de ferro extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração sequencial de metais do BCR e o 3050B de digestão ácida da amostra, em base seca.

Considerando que parte da fase sólida de lodos de esgoto, além dos compostos orgânicos é composta por carbonatos, sulfetos, óxidos e hidróxidos de ferro e de outros metais (FLYHAMMAR, 1998), têm-se na fração B1 solubilizados os compostos menos estáveis como: carbonatos e metais de fraco a moderadamente adsorvidos aos compostos orgânicos e inorgânicos. O que foi observado em relação ao ferro, no entanto, é que este quase não foi extraído na fração B1. Durante as várias etapas de manuseio da amostra, o ferro divalente produzido durante a digestão anaeróbia, pode ser oxidado a ferro trivalente, passando a estar associado a compostos mais estáveis frente ao ácido acético (reagente extrator da fração B1), não sendo, portanto, extraído em grande quantidade.

McLaren & Clucas (2001) consideram que devido às condições anaeróbias na digestão do lodo, os óxidos de ferro seriam reduzidos e que a maior extração de metais na fração B2 seria devida ao baixo pH do reagente que estaria atacando mais a superfície da matéria orgânica e/ou também dissolvendo os sulfetos presentes. O reagente utilizado nesta fração (hidroxilamina) tem um pH igual a 2,0, e apresenta ainda moderado poder redutor, não tendo a capacidade de reduzir os óxidos de ferro mais estáveis (LÃ et al., 2003).

Na comparação do ferro extraído em cada período de estocagem observa-se que o ferro extraído na fração B1 do lodo seco a 65°C estocado por um ano, foi significativamente maior que no lodo fresco.

Observou-se na fração B2 do material fresco, que houve redução significativa na extração de ferro nos lodos secos conforme aumento na temperatura de secagem. Como observado na Tabela 5, houve também redução no teor de carbono orgânico total nos lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C conforme o aumento na temperatura.

Tabela 7. Teores de ferro extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial de metais do BCR e o 3050B de digestão ácida da amostra, em base seca

Secagem	Lodo fresco					3050B
	HOAc (B1)	NH ₂ OH (B2)	H ₂ O ₂ (B3)	Soma (B1+B2+B3)		
	----- mg kg ⁻¹ -----					
Úmido	153 a A (17)	15646 a A (7)	3326 a A (10)	19125 a A (5)	28686 a A (2)	
ao ar	155 a A (6)	16579 a A (4)	3112 a A (7)	19846 a A (2)	29742 a A (2)	
a 40°C	57 a A (24)	12396 b A (2)	3300 a A (3)	15753 b A (2)	25684 b A (2)	
a 65°C	91 a B (5)	9713 c A (10)	2672 a B (13)	12476 c B (6)	24348 b A (4)	
	Lodo estocado					
Úmido	197 ab A (4)	12958 a B (5)	4043 ab A (23)	17198 a B (2)	27402 a A (1)	
ao ar	235 ab A (6)	10709 b B (12)	2655 c A (20)	13598 b B (6)	27367 a A (1)	
a 40°C	136 b A (8)	10247 b B (2)	30105 bc A (6)	13388 b B (1)	27889 a A (2)	
a 65°C	258 a A (19)	10071 b A (10)	5525 a A (16)	15854 a A (9)	26373 a A (1)	

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

Os resultados encontrados no experimento contrariam, em parte, o que foi observado por McLaren & Clucas (2001), ou seja, deveria se encontrar uma correlação quase direta de redução do teor de ferro extraído com os teores de carbono orgânico total encontrado nos lodos. O que se observou, no entanto, foi que em relação ao lodo úmido houve redução nos teores de carbono orgânico total de 11%, 26% e 18% para os lodos secos ao ar, a 40°C e 65°C, respectivamente. Para o ferro extraído na fração B2, em relação ao ferro extraído no lodo úmido, houve acréscimo de 6% e redução de 21% e 38% nos teores de ferro, respectivamente para os lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C. Neste caso, o tempo gasto na secagem dos lodos (9 e 6 dias, respectivamente, para as temperaturas de secagem, 40°C e 65°C) além da temperatura de secagem, favoreceu a degradação de carbono orgânico.

Pelo tempo e temperatura de secagem utilizados, o ferro que estaria associado ao carbono orgânico, pode ter precipitado e passado a formas mais estáveis frente ao extrator hidroxilamina em pH 2,0. Aliás, pelos altos teores de ferro encontrados na fração B2, pode-se concluir que como o lodo saiu de um ambiente reduzido (digestão anaeróbia) para um ambiente oxidado (amostragem – lodo úmido ao ar), no processo o ferro foi oxidado. Na extração seqüencial, (pH do lodo úmido próximo da neutralidade), parte do ferro extraído na fração B2 estaria ligado à matéria orgânica e parte precipitado como óxido amorfo, sendo instável frente à hidroxilamina em pH 2.

Na fração B2 dos lodos estocados por um ano, foi observada diferença significativa nos teores de ferro extraídos entre os lodos úmido e secos, porém não entre os secos. A

redução nos teores de ferro na fração B2 nos lodos úmido e seco ao ar foi de 17% e 35%, enquanto que para o carbono orgânico a redução foi de 31% e 25%, respectivamente, após um ano de estocagem. Na comparação entre os lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C também não houve diferença significativa entre os teores de carbono orgânico, demonstrando certa ligação entre a redução dos teores de carbono orgânico total no lodo e a redução dos teores de ferro encontrados na fração B2.

Na fração B3 do lodo estocado por um ano, houve tendência de aumento na extração de ferro nos lodos secos conforme o aumento da temperatura. Na fração do metal extraído pelos reagentes do método 3050B não foi observada diferença significativa entre os teores de ferro nos lodos úmido ou secos.

No lodo fresco (Tabela 7), a temperatura de secagem, associado ao maior pH, determinaram um menor teor do metal extraído. Após a estocagem, o aumento da acidez no lodo (Tabela 5) associado ao crescimento microbiano favoreceu a maior liberação de ferro na fração B1. Na fração B2 do lodo seco ao ar o ferro extraído após um ano de estocagem foi significativamente menor que no lodo fresco e isto associado à redução significativa de carbono orgânico no mesmo lodo com a estocagem. Para o ferro associado ao lodo úmido, a redução não foi significativa, porém o teor de carbono orgânico neste lodo sofreu redução significativa, com a estocagem, demonstrando a importância do tempo de estocagem associado ao crescimento microbiano na imobilização do ferro.

Na fração B2 no material fresco, comparado ao ferro extraído pelo método 3050B, os lodos úmido e seco ao ar apresentaram mais de 50% do ferro extraído enquanto que nos secos a 40°C e a 65°C a extração foi inferior a 50%. Para os lodos estocados a extração de ferro ficou abaixo de 50% para os lodos úmido e secos. No lodo de esgoto, os elevados teores de carbono orgânico e também de ferro parecem determinar o comportamento de outros metais, no que será visto em seguida. Neste lodo, perto de 3 % da massa total de lodo corresponde ao total de ferro presente e desta porcentagem, cerca de 60% foram extraídos pelos reagentes das frações B2 e B3 do método de extração seqüencial do BCR, demonstrando a importância do ferro no controle da disponibilidade de outros metais.

5.2.2 Extração de zinco

Na Tabela 8 é apresentada a distribuição dos teores de zinco no lodo de esgoto submetido a diferentes períodos de estocagem e temperaturas de secagem. As maiores extrações de zinco ocorreram na fração B1, associada à fração ácido solúvel e ou fracamente adsorvida. Em relação ao metal extraído pelo método 3050B, de 39% a 63% foram extraídos no lodo fresco e de 46 a 58% no lodo estocado. Na literatura científica, apesar de distribuições diferentes relacionadas à seqüência de aplicação dos reagentes e aos diferentes reagentes utilizados nos diferentes métodos de extração seqüencial, normalmente encontra-se o zinco estando mais ligado aos óxidos de Fe e Mn e menos a fração do metal adsorvido (ou ligado a carbonatos) e/ou fração orgânica (OAKE et al., 1984, LEGRET, 1993, McLAREN & CLUCAS, 2001).

Foi observado que nas frações B1 e B2 houve o aparecimento de uma cor âmbar nos extratos de lodos submetidos à secagem e que a intensidade da cor estava relacionada ao aumento na temperatura de secagem. Transformações físicas e químicas ocorridas durante a secagem do material levam a uma maior liberação de metais (WANG et al., 2001). Isto ocorreu durante a secagem ao ar do lodo, onde para quase todos os metais analisados houve uma liberação maior de metais no lodo seco ar, comparados ao lodo úmido.

Na secagem ao ar do lodo fresco o teor de zinco foi significativamente maior que no lodo úmido, porém, considerando apenas os lodos secos, houve redução significativa na extração do metal na medida em que a temperatura de secagem foi elevada.

Tabela 8. Teores de zinco extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração sequencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca

Secagem	Lodo fresco														
	HOAc (B1)			NH ₂ OH (B2)			H ₂ O ₂ (B3)			Soma (B1+B2+B3)			3050B		
	mg kg ⁻¹														
Úmido	899,2	b	A	366,5	a	A	91,6	a	A	1357,4	a	A	1623,3	a	A
	(5,7)			(3,5)			(17,8)			(3,9)			(4,0)		
ao ar	991,3	a	A	369,4	a	A	48,6	b	A	1409,4	a	A	1568,6	a	A
	(4,7)			(9,7)			(5,2)			(5,9)			(4,0)		
a 40°C	753,4	c	A	395,6	a	B	54,0	b	A	1201,7	b	A	1264,3	b	B
	(2,1)			(5,1)			(2,3)			(0,9)			(11,1)		
a 65°C	579,5	d	A	396,2	a	B	75,2	b	A	1051,3	c	B	1500,4	a	A
	(1,7)			(1,5)			(1,6)			(0,4)			(0,2)		
Lodo estocado															
Úmido	824,6	a	B	314,0	c	B	84,7	a	A	1224,5	a	B	1414,2	a	B
	(2,1)			(2,4)			(2,4)			(11,6)			(1,6)		
ao ar	760,2	a	B	380,0	b	A	61,8	a	A	1202,7	a	B	1408,6	a	B
	(1,4)			(2,9)			(5,9)			(0,2)			(1,7)		
a 40°C	671,3	b	B	463,3	a	A	65,0	a	A	1199,6	a	A	1447,2	a	A
	(4,2)			(2,3)			(4,7)			(3,1)			(1,7)		
a 65°C	602,3	c	A	435,3	a	A	89,2	a	A	1126,3	a	A	1321,8	a	B
	(2,4)			(0,5)			(1,9)			(1,3)			(2,4)		

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

A redução em relação ao teor do metal extraído no lodo seco ao ar foi de 24% e 41% respectivamente para os lodos secos a 40°C e 65°C. Esta redução de zinco nos lodos secos a 40°C e a 65°C está associada à redução dos teores de carbono orgânico total e de ferro extraídos, demonstrando que a perda de carbono em temperaturas maiores favorece a maior imobilização desse metal provavelmente pela ligação com óxidos amorfos de ferro, mais estáveis frente à hidroxilamina.

Para os lodos secos, no material fresco, houve ligeira redistribuição do metal nas frações B2 e B3, em relação à fração B1, com acréscimo do metal nos lodos secos a 40° e 65°C, porém não significativo.

No somatório das frações extraídas de zinco nos lodos secos observou-se que menos zinco foi extraído com o aumento da temperatura, indicando que o metal se associou a compostos mais estáveis durante a secagem do lodo em temperaturas maiores. Parte do ferro precipitado nos lodos secos a 40°C e a 65°C, pela temperatura de secagem e tempo de secagem, formou compostos mais estáveis, suficientes para não serem atacados pelo extrator da fração B2, e também retendo parte do zinco junto aos óxidos.

Não houve diferença significativa nos teores extraídos de zinco entre os lodos úmidos e secos, na fração extraída pelo método 3050B, exceto pelo lodo seco a 40°C. A secagem do lodo a temperaturas maiores torna-se importante porque parece imobilizar uma parte do zinco diminuindo com isto os problemas de contaminação por este metal.

Nos lodos estocados por um ano, foi observado também decréscimo nos teores extraídos de Zn com o aumento na temperatura de secagem. Parte do zinco que não foi

extraído na fração B1 dos lodos secos a 40°C e a 65°C foi extraída na fração B2 e/ou B3 demonstrando redistribuição desse metal.

Na comparação entre os períodos de estocagem, apenas no lodo seco ao ar do material estocado por um ano foi significativamente inferior ao do material fresco.

O teor limite de zinco estabelecido na legislação (CONAMA, 2006) para o uso do lodo na agricultura é de 2800 mg kg⁻¹. Na comparação com o teor de zinco obtido no método 3050B, considerando todas as temperaturas de secagem e períodos de estocagem, observou-se que apesar de não haver diferença significativa entre lodos secos e úmidos, e frescos ou estocados, os teores do metal, considerados individualmente, ficaram abaixo do limite. O lodo fresco apresentou em sua maioria, teores de zinco superiores em relação ao lodo fresco, porém todos abaixo do limite permitido.

5.2.3 Extração de manganês

Na Tabela 9 é apresentada a distribuição dos teores de manganês no lodo de esgoto submetido a diferentes períodos de estocagem e temperaturas de secagem. As maiores extrações do metal, tanto no lodo fresco quanto estocado por um ano, ocorreram na fração B1, associada à fração ácido solúvel e ou fracamente adsorvida.

No material fresco, semelhante ao que ocorreu com o zinco, o teor de manganês no lodo seco ao ar foi significativamente superior ao do lodo úmido. Considerando apenas os lodos secos, houve também redução significativa nos teores de Mn conforme o aumento na temperatura de secagem, semelhante ao que ocorreu com o zinco.

Na fração B3 do material fresco, os lodos secos foram significativamente menores em relação ao lodo úmido. Entre os lodos secos houve tendência de aumento na extração do metal conforme aumento na temperatura de secagem. Na extração do metal pelo método 3050B não foi observada diferença significativa tanto no material fresco quanto no estocado.

Após um ano de estocagem, não houve diferença significativa na extração de manganês na fração B1, porém, houve redução significativa na extração de manganês nos lodos úmido e secos ao ar e a 40°C, em relação ao material fresco. Para o lodo seco a 65°C a redução não foi significativa porque já havia sido reduzido com a secagem a 65°C.

Pelos resultados encontrados para o metal, infere-se que os teores observados foram dependentes da temperatura de secagem, do tempo de estocagem e, também, dos teores de carbono orgânico total, pela redução semelhante nos teores deste.

Uma temperatura maior de secagem do lodo favorece um menor teor extraído do metal. O metal parece passar a formas mais estáveis, apesar de o Mn se ligar mais fracamente a matéria orgânica e óxidos.

Tabela 9. Teores de manganês extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração sequencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca.

Secagem	Lodo fresco				
	HOAc (B1)	NH ₂ OH (B2)	H ₂ O ₂ (B3)	Soma (B1+B2+B3)	3050B
	-----mg kg ⁻¹ -----				
Úmido	114,2 b A (17)	24,6 a A (29)	12,1 a A (9)	150,9 c A (9)	246,8 a A (8)
ao ar	143,9 a A (3)	56,9 a A (4)	3,6 c A (35)	204,4 a A (2)	233,0 a A (10)
a 40°C	109,3 b A (4)	53,8 a A (11)	6,5 b A (24)	169,7 b A (2)	283,2 a A (15)
a 65°C	88,7 c A (1)	53,8 a A (5)	8,7 b A (23)	151,2 c A (3)	257,8 a A (14)
	Lodo estocado				
Úmido	97,1 a B (2)	37,9 a A (2)	8,8 a B (10)	143,8 a A (1)	232,3 a A (2)
ao ar	93,5 a B (2)	47,1 a A (3)	3,7 b A (21)	144,3 a B (2)	228,0 a A (1)
a 40°C	90,7 a B (1)	51,3 a A (1)	3,0 b B (27)	144,9 a B (1)	227,3 a A (1)
a 65°C	87,3 a A (1)	50,6 a A (1)	5,3 b B (10)	143,1 a A (1)	203,5 a A (3)

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

5.2.4 Extração de níquel

Na Tabela 10 estão apresentados os teores de níquel no lodo de esgoto, em diferentes temperaturas de secagem e períodos de estocagem. Foi observado que tanto no lodo fresco quanto no estocado que B1 foi a fração onde mais se extraiu o níquel nos lodos úmido e seco ao ar, mas que numa temperatura maior de secagem (40 e 65°C) a fração B2 passou a ser a mais importante. Os extratores utilizados para a extração de níquel foram os mesmos utilizados para os outros metais, não sendo observado o mesmo comportamento, pelo menos não de forma tão acentuada. A disponibilidade deste metal está relacionada ao teor de carbono orgânico e de ferro presentes que por sua vez estão relacionados à temperatura de secagem e tempo de estocagem do lodo.

No lodo fresco houve redução significativa na soma dos extratos do BCR conforme o aumento na temperatura de secagem. No níquel extraído pelo método 3050B houve redução nos teores do metal, porém de forma não significativa. Após um ano de estocagem do lodo, a redução de níquel no somatório das frações do BCR foi levemente significativa entre o níquel extraído no lodo seco a 65°C e os lodos úmido e seco a ao ar, redução relacionada também à redução dos teores de carbono orgânico.

Em relação ao limite observado na resolução CONAMA (2006) para o uso deste lodo na agricultura, todas as extrações feitas a partir do método 3050B aplicadas aos lodos úmidos ou secos em várias temperaturas, estocados ou não, foram inferiores ao limite igual a 420 mg kg⁻¹.

Tabela 10. Teores de níquel extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração sequencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca

Secagem	Lodo fresco					3050B
	HOAc (B1)	NH ₂ OH (B2)	H ₂ O ₂ (B3)	Soma (B1+B2+B3)		
	-----mg kg ⁻¹ -----					
Úmido	52,7 a A (5)	33,9 c A (3)	7,6 a A (22)	94,3 b A (3)	113,5 a A (6)	
Ao ar	50,6 a A (5)	46,5 a A (3)	10,1 a A (18)	107,1 a A (1)	129,2 a A (9)	
a 40°C	31,0 b A (10)	47,1 a A (5)	11,1 a A (32)	89,1 b A (8)	115,5 a A (4)	
a 65°C	26,1 b A (6)	41,7 b A (2)	9,0 a A (14)	76,7 c A (4)	114,3 a A (3)	
	Lodo estocado					
Úmido	43,9 a B (5)	8,6 d B (5)	13,1 a A (8)	65,7 a B (2)	87,6 a A (13)	
Ao ar	29,0 b B (8)	14,2 c B (3)	16,5 a A (6)	59,6 a B (2)	80,2 a B (1)	
a 40°C	14,7 c B (11)	22,3 a B (2)	16,8 a A (11)	53,9 a B (1)	80,7 a B (1)	
a 65°C	11,8 c B (11)	19,2 b B (9)	12,0 a A (15)	42,9 b B (8)	73,6 a B (2)	

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

5.2.5 Extração de chumbo

Na Tabela 11 é apresentada a comparação dos teores de chumbo obtidos no lodo fresco e estocado, submetidos a diferentes temperaturas de secagem. Considerando a aplicação do método BCR de extração sequencial de metais, a fração onde mais se extraiu o chumbo foi a B2, que é a fração do metal associado aos óxidos, e isto, tanto no lodo fresco quanto no estocado. A extração do metal no lodo fresco e no estocado foi superior a 60% e inferior a 50% respectivamente, comparado ao extraído pelos reagentes do método 3050B.

Pérez Cid et al. (2001), utilizando o método de extração sequencial de Tessier, encontraram teores do metal também na fração óxido a partir de lodo urbano e lodo de óleo de oliva, superiores a 70%. Outros resultados na literatura apontam o chumbo estando associado à fração residual, Legret (1993), por exemplo, encontrou que 68% do chumbo estava associado à fração residual e que 24% estava na fração do metal associado a carbonatos e adsorvido. Segundo Puls & Bohn (1988), o chumbo tem uma tendência de se adsorver fortemente à matéria orgânica e aos óxidos de ferro, principalmente os amorfos, tanto quanto o cobre, porém, na ordem de ligação aos óxidos, o chumbo tem maior preferência. Os resultados encontrados neste trabalho para cobre e chumbo parecem confirmar isto.

No lodo fresco, assim como observado anteriormente, houve aumento na extração do metal com a secagem ao ar, comparado ao lodo úmido, mas que, dentro dos lodos secos, houve redução nos teores do metal, conforme o aumento na temperatura de secagem.

Tabela 11. Teores de chumbo extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração sequencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca

Secagem	Lodo fresco							
	HOAc (B1)	NH ₂ OH (B2)	H ₂ O ₂ (B3)	Soma (B1+B2+B3)		3050B		
	-----mg kg ⁻¹ -----							
Úmido	6,3 a A (21)	268,2 b A (6)	63,4 a A (7)	337,8 a A (4)	445,4 a A (7)			
ao ar	9,9 a A (8)	343,0 a A (5)	39,3 a A (3)	392,2 a A (4)	490,6 a A (4)			
a 40°C	8,3 a A (5)	290,7 b A (11)	53,9 a A (3)	352,9 a A (8)	432,8 a B (3)			
a 65°C	8,3 a B (26)	246,0 b A (1)	64,5 a A (8)	318,7 a A (1)	386,4 b B (2)			
Lodo estocado								
Úmido	4,4 b A (39)	228,5 a B (7)	90,9 a A (7)	323,8 a A (3)	454,9 b A (7)			
ao ar	11,5 ab A (27)	240,8 a B (9)	71,3 a A (20)	323,7 a B (2)	500,8 ab A (4)			
a 40°C	8,0 ab A (32)	251,5 a B (10)	85,0 a A (5)	344,6 a A (8)	536,5 a A (2)			
a 65°C	15,3 a A (2)	233,6 a A (6)	91,8 a A (9)	340,7 a A (6)	533,5 a A (2)			

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

Pelo efeito da secagem, observa-se ligeira redistribuição do metal da fração B2 para a B3, havendo redução na extração do metal nos lodos secos ligados aos óxidos e acréscimo na fração seguinte.

Após 1 ano de estocagem (Tabela 11), a diferença entre o maior valor extraído (no lodo seco a 40°C) e o menor valor extraído (lodo úmido) no lodo estocado por um ano na fração B2, foi bem menor que a diferença entre o maior e o menor valor no lodo fresco, demonstrando que após a estocagem, com a redução nos teores de carbono orgânico total, os lodos secos ou úmidos apresentaram comportamento semelhante.

Na fração do metal extraído pelo método 3050B houve diferença significativa na extração do metal com a secagem em diferentes temperaturas. A extração do metal no lodo submetido à secagem a 65°C foi significativamente superior ao do lodo seco ao ar ou a 40°C e também ao do lodo mantido úmido.

Na avaliação dos teores de Pb em laboratório para o atendimento a resolução CONAMA (2006), o limite de chumbo extraído pelo método 3050B é de 300 mg kg⁻¹. Considerando este valor, por qualquer das extrações em lodos úmidos ou secos, estocados ou não, este lodo estaria com o teor de chumbo acima do permitido para o uso na agricultura, devendo então ter outro destino.

5.2.6 Extração de cobre

Na Tabela 12 são apresentados os teores de cobre extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração sequencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca. A fração mais importante na extração sequencial de cobre foi a fração

B3 que é a fração dos metais associados à matéria orgânica. Nesta fração foi extraído em torno de 50% do metal presente no lodo. O cobre se liga mais fortemente a matéria orgânica (PULS & BOHN, 1988). Apesar disto, de 10 a 20% do cobre foi extraído na fração do metal associado aos óxidos de ferro.

Considerando as frações B1 e B2, foi observado no lodo fresco que houve diferença significativa entre o metal extraído no lodo úmido e o seco ao ar, e redução na extração do metal conforme o aumento na temperatura de secagem, tal com observado anteriormente para alguns dos metais analisados. A maior temperatura de secagem favoreceu uma menor extração de cobre na fração B2 no lodo fresco. Esta temperatura favoreceu a degradação de carbono orgânico e a formação de óxidos de ferro amorfos mais estáveis frente à hidroxilamina. Na soma do cobre extraído nas frações anteriores do BCR houve uma tendência de redução do cobre com o aumento na temperatura de secagem.

Tabela 12. Teores de cobre extraído de lodo de esgoto fresco e estocado, utilizando o método de extração seqüencial do BCR e de digestão pelo método 3050B, em base seca

Secagem	Lodo fresco				3050B
	HOAc (B1)	NH ₂ OH (B2)	H ₂ O ₂ (B3)	Soma (B1+B2+B3)	
-----mg kg ⁻¹ -----					
Úmido	9,9 b B (3)	48,9 b B (15)	271,9 a A (4)	330,8 ab A (2)	429,1 b A (4)
ao ar	20,0 a B (5)	105,1 a A (6)	246,3 a A (1)	371,4 a A (2)	466,8 a A (1)
a 40°C	11,4 b A (2)	60,5 b B (5)	251,6 a A (2)	323,5 ab A (2)	415,3 b A (4)
a 65°C	9,1 b A (2)	30,2 c B (12)	257,0 a A (3)	296,4 b A (2)	424,4 b A (6)
-----Lodo estocado-----					
Úmido	21,0 b A (27)	100,1 b A (8)	221,0 a A (2)	342,0 a A (3)	440,0 a A (2)
ao ar	27,9 a A (7)	114,6 a A (9)	208,5 a A (8)	351,0 a A (7)	433,2 a B (1)
a 40°C	13,5 c A (14)	95,6 b A (4)	213,3 a A (12)	322,5 a A (8)	434,5 a A (1)
a 65°C	8,6 c A (31)	58,1 c A (5)	237,7 a A (1)	304,3 a A (1)	399,8 b B (2)

Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras minúsculas comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de estocagem. Letras maiúsculas, comparação entre períodos de estocagem dentro de uma mesma temperatura de secagem. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

No lodo estocado por um ano, houve ligeiro aumento na extração do metal na fração do metal ligado aos óxidos (fração B2) e redução subsequente na fração seguinte do metal ligado a matéria orgânica (B3). Após um ano de estocagem, em todos os lodos, parte do cobre ligado à matéria orgânica (fração B3) foi remobilizado pela degradação de COT, deslocando-se para a fração dos metais ligados aos óxidos e daí o aumento na extração do metal na fração B2.

Na avaliação dos teores de Cu em laboratório para o atendimento a resolução CONAMA (2006), o limite de cobre extraído pelo método 3050B é de 1500 mg kg⁻¹.

Considerando este valor, por qualquer das extrações em lodos úmidos ou secos, estocados ou não, este lodo estaria poderia ser utilizado na agricultura.

5.3 Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Lodo de Esgoto Estocado

Na Tabela 13, são apresentados os resultados do fracionamento quantitativo das substâncias húmicas presentes nos lodos úmido e secos, estocados por um ano. Foi observada redução nos teores das frações humina (C-HUM) e de ácido húmico (C-FAH), e aumento significativo na fração ácido fúlvico (C-FAF).

As relações C-FAH/C-FAF e EA/C-HUM refletem as transformações das frações húmicas com a secagem. Na relação C-FAH/C-FAF houve redução com a secagem do material e, aumento correspondente na relação EA/C-HUM, demonstrando que a secagem do lodo leva a redução das frações húmicas mais estáveis e aumento das menos estáveis.

Tabela 13. Variáveis obtidas no fracionamento de substâncias húmicas do lodo de esgoto seco em várias temperaturas (em base seca)

LODO	COT	C-HUM	C-FAF	C-FAH	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
	-----g C kg ⁻¹ de lodo-----				-----	
Úmido	273,1 a	188,4 A	6,7 b	8,4 a	1,29 a	0,08 B
	(1,6)	(6,9)	(12,1)	(10,0)	(23,0)	(6,8)
Seco ao ar	261,7 a	161,8 b	9,7 a	6,0 b	0,62 b	0,10 A
	(1,8)	(1,9)	(0,8)	(16,2)	(15,9)	(8,4)
Seco a 40°C	289,0 a	155,6 b	9,6 a	5,3 b	0,55 b	0,10 A
	(9,6)	(1,1)	(4,8)	(11,9)	(9,0)	(6,1)
Seco a 65°C	284,9 a	172,2 ab	10,6 a	6,4 b	0,60 b	0,10 A
	(0,1)	(1,7)	(4,7)	(9,4)	(9,7)	(3,7)

COT – carbono orgânico total; C-HUM – carbono da fração humina; C-FAF – carbono da fração ácido fúlvico; C-FAH – carbono da fração ácido húmico; C-EA – carbono do extrato alcalino (C-FAF+ C-FAH); Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras iguais não diferem significativamente. Valores entre parênteses=coeficiente de variação.

Em solos, as relações entre os teores de carbono das frações húmicas podem ser utilizadas como indicadores químicos da qualidade da matéria orgânica, onde os ácidos húmicos se destacam por serem aqueles que mais sofrem alterações estruturais (CANELLAS et al., 2004). Isso se deve ao fato de os ácidos húmicos representarem a fração intermediária entre estabilização dos compostos pela interação com a matéria mineral (huminas) e a ocorrência de ácidos orgânicos oxidados livres na solução do solo (ácidos fúlvicos livres ou associados) (CANELLAS et al., 2003). Nesse sentido, a manutenção de maiores teores de C na forma de ácidos húmicos, em relação aos teores de C na fração ácido fúlvico, indica solos mais preservados, de manejo mais conservacionista.

No presente estudo, foi observada redução da FAH e aumento da FAF com a secagem do lodo. Porém, não houve diferença significativa na comparação de diferentes temperaturas de secagem para os lodos secos. Esta avaliação das substâncias húmicas presentes foi realizada apenas para o lodo estocado por um ano. É possível que no lodo fresco recém seco, a temperatura de secagem possa influenciar nos teores de FAH e FAF. Na avaliação lodo fresco e do estocado por um ano (Tabela 5) foi observada redução nos teores de COT no lodo fresco, conforme o aumento na temperatura de secagem, o que não foi observado no lodo estocado. Além disto, será observado posteriormente (Tabela 14), que os teores de COS no lodo estocado aumentam conforme o aumento na temperatura de secagem. É possível então

que no lodo fresco a relação FAH/FAF seja alterada de acordo com a temperatura de secagem do lodo e que isto poderia influenciar nos teores de substâncias húmicas a serem incorporadas ao solo.

5.4 Avaliação de Parâmetros Químicos no Extrato Aquoso Lixiviado de Lodo de Esgoto

Na Tabela 14 são apresentados alguns parâmetros químicos do extrato aquoso lixiviado, obtido de lodo de esgoto úmido e seco, estocados por um ano. Os valores de pH medidos no extrato guardaram certa correspondência com o obtido diretamente do lodo estocado (Tabela 5) sendo o maior e o menor valor observados no lodo úmido e no seco ao ar, tal qual no lodo. Todos os valores de pH nos lodos secos foram inferiores ao do lodo úmido. No entanto, os resultados de pH no extrato foram de 0,5 a 0,8 unidades de pH superiores ao do observados no lodo. É possível que compostos aminados tenham sido arrastados numa proporção maior quando da lixiviação e daí o maior pH. O menor valor de pH observado no extrato aquoso do lodo seco ao ar deve-se, provavelmente a um período maior de atividade microbiana para a secagem quanto também menor volatilidade de compostos orgânicos voláteis pela menor temperatura.

Foi observado aumento sistemático na extração de carbono orgânico solúvel conforme o aumento na temperatura de secagem, embora os teores de COT no lodo estocado por um ano não tenham aumentado na mesma proporção. Os teores de COT encontrados em relação ao do lodo úmido foram de -2%, 6,0% e 4% para os lodos seco ao ar, a 40°C e a 65°C, respectivamente. Já os teores de COD foram 35%, 144% e 206% maiores que no lodo mantido úmido, respectivamente, para os lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C, comprovando o efeito da temperatura de secagem na liberação de COS. Segundo McLaren & Clucas (2001), a secagem do lodo de esgoto aumenta o teor de carbono orgânico solúvel extraído.

Nos extratos aquosos lixiviados, os teores de N-amoniaco obtidos correspondiam a aproximadamente 90% do N-total. As maiores extrações observadas de N-amoniaco foram no lodo seco a 40°C e no úmido, acompanhando o N-total dos mesmos lodos.

Foi observada que a secagem do lodo provocou aumento na extração de metais em relação ao lodo mantido úmido. Para o Zn, embora não tenha sido significativa a extração no lodo seco em relação ao úmido, os teores observados foram de 1,9 mg kg⁻¹ e 1,4 mg kg⁻¹, respectivamente. A secagem do lodo realizada numa temperatura maior provocou, no entanto, redução na extração de metais, exceto para o Zn, apesar do aumento nos teores de COS com o aumento na temperatura de secagem. A maior temperatura de secagem favoreceu a ligação de metais com a matéria orgânica e óxidos de ferro presentes. Para McLaren & Clucas (2001) a secagem super estima as formas solúveis de metais simulando em parte o que acontece quando o lodo de esgoto é aplicado no solo (secagem e oxidação). O que se observou aqui para quase todos os metais analisados é que a temperatura de secagem influencia na disponibilidade de metais, podendo haver redução na extração de metais quando a secagem for realizada em temperaturas superiores a da secagem ao ar.

Tabela 14. Parâmetros químicos avaliados no extrato aquoso lixiviado

Variáveis	Lodo de esgoto			
	Úmido	Seco ao ar	Seco a 40°C	Seco a 65°C
pH	7,6 a (0,6)	6,4 c (0,7)	6,9 b (1,1)	6,9 b (2,4)
C-org (mg kg ⁻¹)	901,5 b (18,1)	1217,1 ab (17,9)	2202,5 ab (3,1)	2761,9 a (17,5)
N-total (mg kg ⁻¹)	1664 b (3,5)	1137 c (1,2)	1868 a (1,3)	1182 c (4,6)
N-NH ₄ ⁺ (mg kg ⁻¹)	1626 b (3,8)	1057 c (1,3)	1732 a (1,0)	1025 c (2,2)
N-NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ (mg kg ⁻¹)	12,7 a (48,4)	10,7 ab (30,9)	14,8 a (21,5)	3,1 b (24,0)
Cu (mg kg ⁻¹)	1,3 c (6,0)	4,9 a (4,7)	3,9 b (16,9)	4,5 ab (9,2)
Pb (mg kg ⁻¹)	1,3 c (21,0)	2,6 a (14,2)	2,4 ab (9,0)	1,8 bc (13,3)
Zn (mg kg ⁻¹)	1,4 b (21,4)	1,9 b (13,7)	4,2 a (14,7)	2,5 b (2,1)
Ni (mg kg ⁻¹)	0,1 c (11,1)	12,0 a (1,5)	4,3 b (10,0)	4,7 b (2,6)
Mn (mg kg ⁻¹)	7,0 c (5,8)	29,0 a (2,7)	12,0 b (11,0)	8,5 c (2,2)
Fe (mg kg ⁻¹)	56,3 b (20,4)	486,3 a (7,0)	49,8 b (24,6)	65,0 b (6,5)

Valores entre parênteses = coeficiente de variação. Comparação entre médias pelo teste de Tukey ao nível de 5 %. Letras iguais não diferem significativamente. Para todas as variáveis, a exceção do pH, os teores se referem à mg do analito extraído por kg de lodo, em base seca.

5.5 Avaliação dos Extratos Metanólicos, de Acetato de Etila e Aquosos Lixiviados de Lodos Secos em Diferentes Temperaturas por IVTF

As atribuições das bandas de absorção para as amostras analisadas foram realizadas segundo dados da literatura (Silverstein et al. (1979), Pretsch et al. (1980), Picollo (1982), Bloom & Leenher (1989), Stevenson (1994), Benites et al. (1999); Canellas (1999) e Silverstein & Webster (2000), Canellas et al. (2001), Dick et al., (2003), Grube et al. (2006) e Faustino (2007). Após as análises dos diferentes extratos na região do infravermelho, observou-se que os espectros dos extratos não aquosos, apresentavam-se mais definidos (menos arredondados) o que permitiu avaliar melhor determinadas bandas de absorção.

A análise da matéria orgânica presente nos extratos aquosos e nos extratos obtidos com solventes orgânicos (metanol, acetato de etila e diclorometano) por IVTF, forneceram informações a respeito dos grupos funcionais presentes no material.

5.5.1 Extratos obtidos com solventes orgânicos

5.5.1.1 Extrato metanólico

Dos solventes orgânicos utilizados no processo de extração, o metanol é o que apresenta características mais hidrofílicas, extraíndo, portanto, parte das substâncias polares,

semelhante à água. Na Figura 1 tem-se o espectro no IV do extrato metanólico a partir dos lodos úmido e secos ao ar, a 40°C e a 65°C.

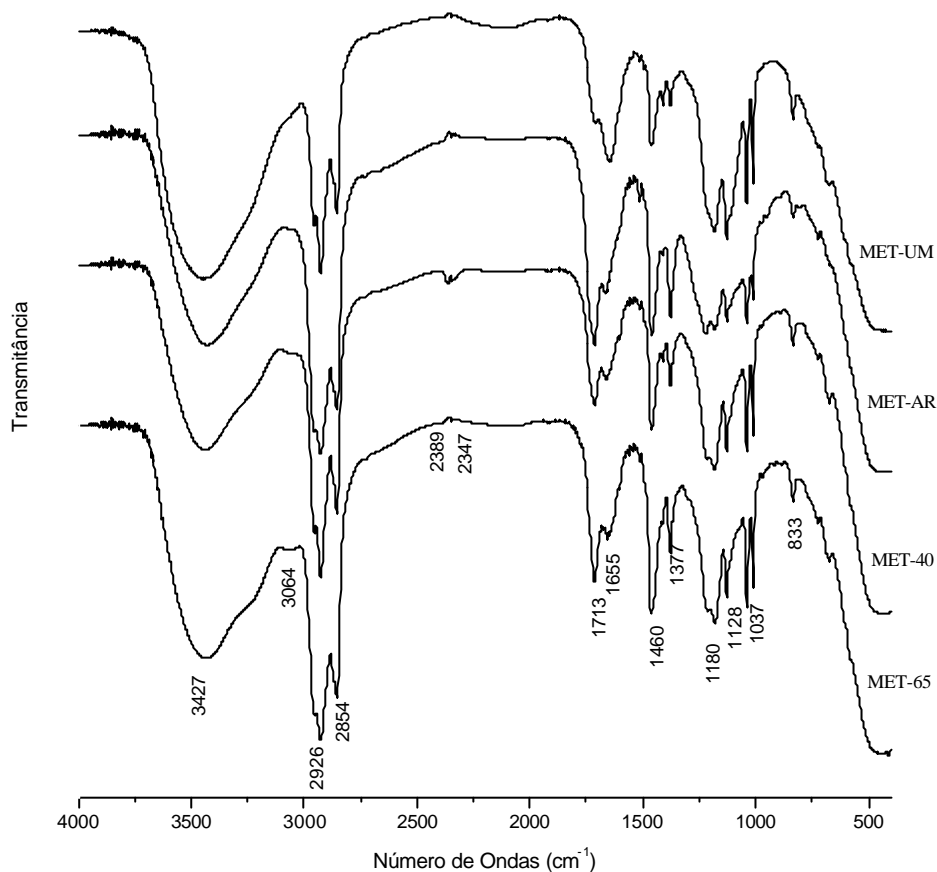


Figura 1. Espectros dos extratos metanólicos de lodos de esgoto úmido e secos ao ar, a 40°C e a 65°C.

Os espectros de infravermelho forneceram informações qualitativas, mas foi possível obter determinações semiquantitativas de grupos funcionais, principalmente os que continham oxigênio. Assim, analisando os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) para todos os extratos, foi verificada uma banda larga de absorção na região de 3670 cm^{-1} - 3060 cm^{-1} . Estas absorções correspondem a vibrações de estiramento de O-H e N-H livres (3670 cm^{-1}) e a grupos hidroxílicos em ligação de hidrogênio (3080 – 3600 cm^{-1}). Na faixa espectral de comprimentos de 3.440 – 3.300 cm^{-1} foi observada uma banda larga que se refere ao estiramento νOH em ligação de hidrogênio, de modo que a força das ligações intramoleculares indica a extensão do alargamento; e esta banda pode ser atribuída à presença de ácidos, alcoóis ou fenóis nos extratos. A presença de bandas de absorção referentes ao estiramento de grupos N-H (aminas ou amidas) é característica dessa região. No entanto, neste estudo, não foi possível observar esse grupamento, devido à sobreposição de bandas nos espectros.

A banda de absorção característica dos grupos metil e metileno (CH_3 e CH_2) ocorre em comprimento de onda de 2.940 – 2.840 cm^{-1} . Analisando os espectros foi possível verificar a ocorrência de bandas de absorção entre 2.926 e 2.848 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento C-H alifático (DICK et al., 2003). A presença dos grupamentos metil e metileno são sempre

acompanhados de bandas características da deformação angular de C-H alifático na região de absorção de 1450–1375 cm^{-1} . Em todos os espectros, foi notada absorção nas regiões de 1450 e 1377 cm^{-1} , ratificando a presença de cadeias alifáticas, o que serviu para comprovar a presença de matéria orgânica na amostra.

A banda de absorção próxima de 1.713 cm^{-1} aparece em todos os espectros, podendo ser atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, aos aldeídos e às cetonas. Sua intensidade foi pouco alterada entre os extratos metanólicos dos lodos obtidos com diferentes tratamentos (secos ao ar, a 45°C e a 60°C), mas apresentou-se menos intensa para o extrato metanólico de lodo úmido.

Os espectros apresentam também uma pequena banda de absorção na região de 1.660-1.630 cm^{-1} , que representa vibração do estiramento C=O de íon carboxilato (COO^-), de $\nu\text{C=O}$ de grupo amina, de $\nu\text{C=O}$ de ácidos, cetonas ou aldeídos conjugados e $\nu\text{C=C}$ de alcenos não conjugadas. Sua intensidade foi pouco alterada entre os extratos metanólicos dos lodos obtidos com diferentes tratamentos (secos ao ar, a 45°C e a 60°C), mas apresentou-se mais intensa para o extrato metanólico de lodo úmido.

As bandas mais importantes e que fornecem mais informações sobre a estrutura dos compostos aromáticos são encontradas na região de baixa frequência, entre 900 e 675 cm^{-1} . Estas bandas intensas resultam de deformações angulares fora do plano das ligações C-H do anel. Ocorrem vibrações do esqueleto envolvendo estiramento das ligações C=C dentro do anel nas regiões de 1600- 1500 cm^{-1} . Como não foram observadas essas bandas nos espectros dos extratos (Figura 1), não se pode afirmar sobre a presença ou não de compostos aromáticos, talvez possam estar em baixas concentrações nos extratos.

Segundo Stevenson (1994), as bandas de absorção entre 1.420–1.330 cm^{-1} podem ser características de deformação angular δOH para alcoóis e fenóis, deformação angular de dCH de grupos CH_2 e CH_3 e ou estiramento simétrico de COO^- . Nessa região espectral foram observadas bandas de absorção referentes a esses grupamentos, e foi possível verificar pequenas diferenças entre os tratamentos. O lodo úmido apresentou a menor intensidade dessa banda em relação aos lodos secos. Esta modificação deve-se provavelmente ao aumento da hidrofobicidade do extrato, que pode ser corroborado pelo aumento observado na região de estiramento de C-H alifático (2926 e 2848 cm^{-1}).

Na região de 1.100–1.000 cm^{-1} surgem bandas de absorção características de estiramento C-O de alcoóis e fenóis e estiramento C-O-C de éter alifáticos, que foram menos evidentes no extrato de lodo seco ao ar. Como linha geral observou-se pequenas diferenças no espectro do lodo úmido em relação aos espectros do lodo seco em diferentes temperaturas.

5.5.1.2 Extrato com acetato de etila

Na Figura 2 são apresentados os espectros dos extratos produzidos com acetato de etila dos lodos úmidos e secos.

Comparando os espectros obtidos de lodo, estes foram muito semelhantes. Em relação ao extrato metanólico, observou-se, no entanto, que houve forte redução na intensidade da banda de absorção relativa à ligação $\nu(\text{OH})$ (3.650–3.200 cm^{-1}), isto pode ser explicado porque o acetato de etila é mais hidrofóbico que o metanol e, portanto compostos com mais afinidade pela água são menos extraídos.

Segundo Pretsch et al. (1980), a presença da função aldeído pode ser caracterizada pela banda forte de absorção do estiramento C=O na região ao redor de 1.710 cm^{-1} além de duas bandas (fracas) de absorção relacionada à ligação C-H (estiramento de C-H do grupamento aldeído) das regiões entre 2.900 e 2.800 cm^{-1} e 2.780 e 2.680 cm^{-1} . A primeira região da banda de absorção conjunta deve estar encoberta pela banda de absorção de forte intensidade da ligação $\nu(\text{C-H})$ de alifáticos (entre 2940 e 2.840 cm^{-1}). A segunda região, no

entanto, apresenta banda de absorção em 2.750 e 2.729 cm^{-1} (fracas) o que, associada ao estiramento ($\nu(\text{C-H})$) em 1.711 cm^{-1} , caracterizaria a presença da função aldeído.

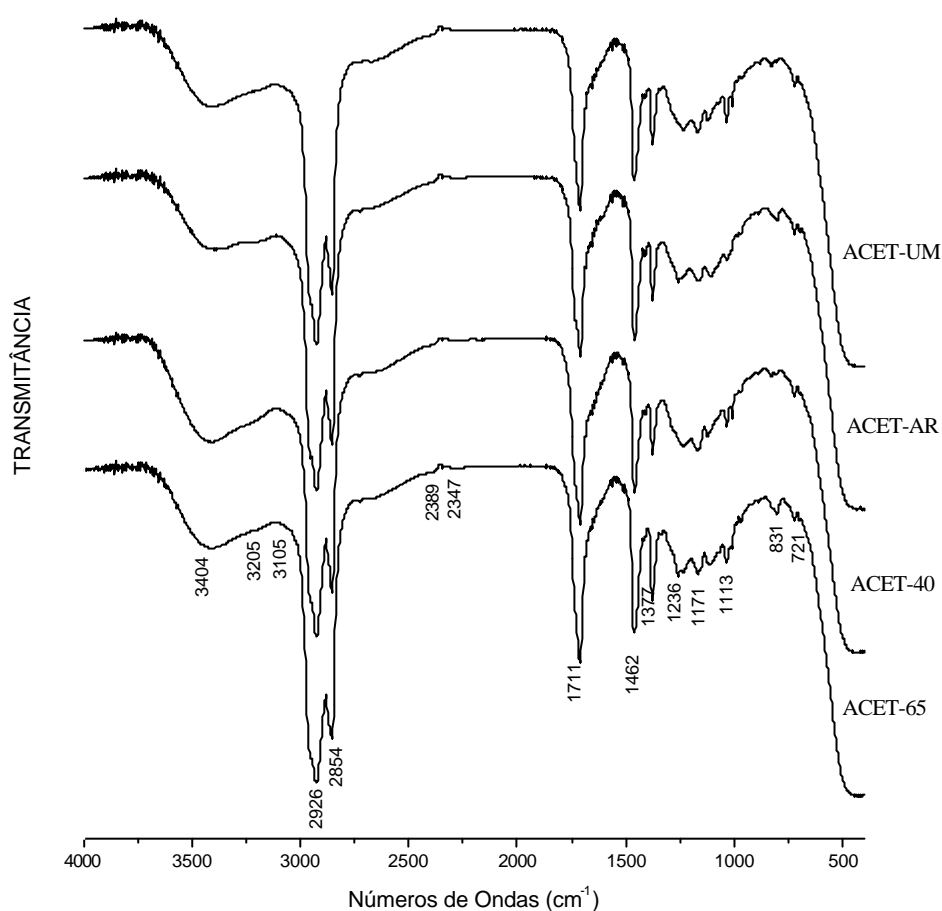


Figura 2. Espectros no IV de extratos de lodos úmido e secos obtidos com acetato de etila.

Na Figura 2 aparecem ainda na região central dos espectros, bandas de absorção com valores 2.370 cm^{-1} e 2.347 cm^{-1} , com baixa intensidade. Canellas et al. (2001) observaram bandas de absorção com valores de absorção semelhantes, só que além destas regiões teria que haver outra em 2.847 cm^{-1} que, no caso em questão, deve estar encoberta pela banda de absorção da ligação $\nu(\text{C-H})$ alifáticos. Estas bandas de absorção foram atribuídas à vibração de grupos COOH não-ionizados.

Como a forma dos espectros nos extratos de acetato de etila e diclorometano foram semelhantes, o espectro relacionado ao extrato de diclorometano não foi anexado.

5.5.2 Extratos aquosos lixiviados

5.5.2.1 Resíduo derivado da secagem do extrato aquoso lixiviado de lodo (AQ2).

Na Figura 3 estão apresentados os espectros dos extratos aquosos lixiviados de lodos úmido e secos ao ar, a 40°C e a 65°C. Na faixa espectral de comprimento de 3440–2800 cm^{-1} observou-se uma banda larga e intensa que se refere ao estiramento $\nu(\text{OH})$ em ligação de hidrogênio. As bandas de absorção entre 2926 e 2854 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento C-H alifáticos, não foram observadas devido à sobreposição pelos estiramentos O-H.

As bandas de absorção relacionadas aos estiramentos $\nu(\text{C=O})$ do íon carboxílico ($\nu(\text{COO}^-)$) em 1649 cm^{-1} e as bandas de vibração C=C de aromáticos, estiramento C=O de

amida ou de C=O de cetonas conjugadas em 1624 cm^{-1} aparecem em todos os espectros com baixa intensidade. Segundo Piccolo (1982) e Faustino (2007), esta banda em 1624 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos de íons (COO^-) ligados a metais.

No extrato aquoso lixiviado foi observado que para quase todos os metais, que no lodo seco ao ar houve maior extração, o que está em sintonia com o observado no espectro do lodo seco ao ar em relação aos do lodo úmido ou seco a 40°C ou a 65°C . No lodo seco ao ar, a banda de absorção apareceu com maior intensidade.

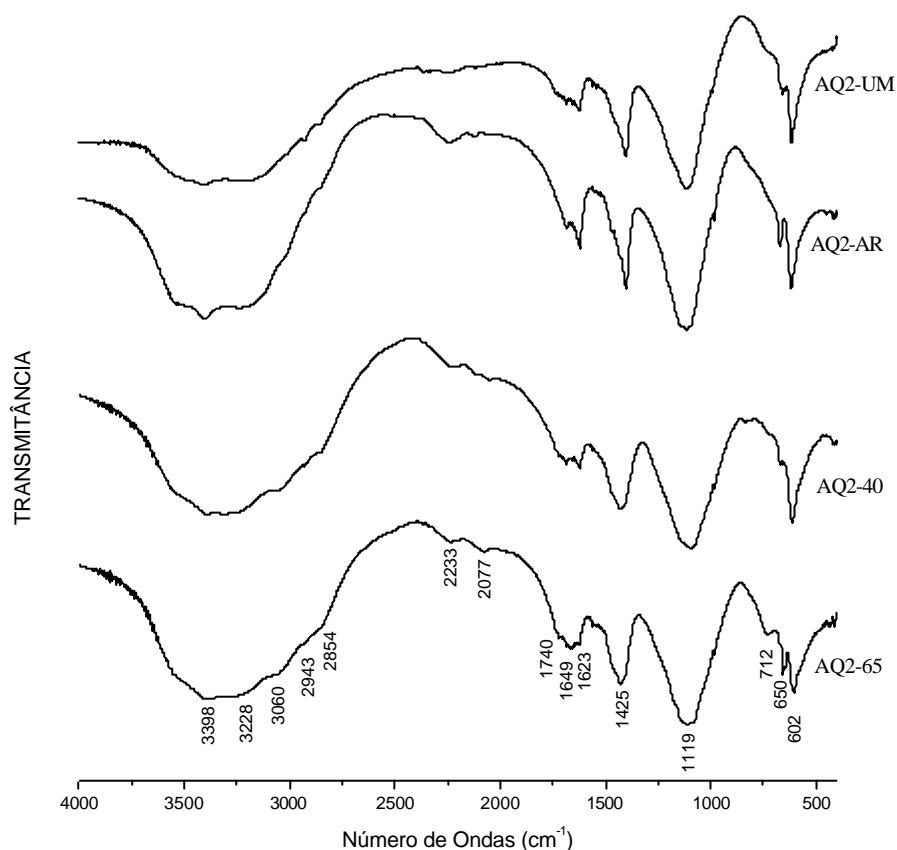


Figura 3. Espectros no IV de extrato aquoso de lodos úmido e secos ao ar, a 40°C e a 65°C .

Outra banda, em 1.400 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos (COO^-) de grupos carboxilato, surge nos lodos úmido e seco ao ar. Nos lodos secos a 40°C e a 65°C esta banda aparece deslocada para 1.425 cm^{-1} . Para Faustino (2007), uma banda fraca em torno de 1.420 cm^{-1} refere-se ao estiramento C-O e/ou à deformação angular na ligação dO-H de COOH e estiramento simétrico dos íons COO^- . Estes resultados estão coerentes com os valores de pH encontrados na solução aquosa lixiviada (Tabela 14). A região relativa às ligações d(C-H alifáticos) e d(O-H) apresenta-se com apenas uma banda de absorção de intensidade de média a forte.

Uma banda de forte intensidade surge na região ao redor de 1.119 cm^{-1} em todos os lodos. Esta banda de absorção na região ao redor de 1.119 cm^{-1} , larga na base, afilada na ponta e de forte intensidade é característica da função éter devido à vibração de estiramento da ligação C-O-C. Esta banda ocorre usualmente em 1.125 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1979).

Na região compreendida entre 615 e 602 cm^{-1} , verifica-se uma banda de intensidade de média a forte. As absorções compreendidas entre 900 - 500 cm^{-1} geralmente são atribuídas à presença de impurezas minerais nas substâncias húmicas (BLOOM & LEENHEER, 1989).

Segundo Silverstein et al. (1979), a ausência de bandas fortes entre 909 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , indica geralmente que a estrutura em questão não contém anéis aromáticos. Como não se observa uma banda intensa em 1.600 cm^{-1} , bastante característica de aromáticos pode-se considerar que na lixiviação do lodo de esgoto, estes compostos, não foram carregados para a solução ou pelo menos não na quantidade a ser detectada pela técnica.

Devido ao formato dos espectros de AQ-2, e a suspeita de que a água estivesse influenciando no alargamento das diferentes bandas devido às ligações de hidrogênio, as amostras AQ2-UM E AQ2-65 passaram por um sistema de retirada de umidade com a pistola de secagem Abder-Haldem. Após, a secagem as amostras foram submetidas a uma análise por IVTF.

Na Figura 4 tem-se a comparação dos espectros das amostras AQ2-UM e AQ2-65 antes e após procedimento de secagem na pistola. Observa-se que houve mudança no aspecto do espectro do AQ2-UM na região acima de 3.680 cm^{-1} e entre 2.800 cm^{-1} e 1.800 cm^{-1} , havendo um aumento na depressão. A partir de 1.800 cm^{-1} , as várias bandas de absorção no IV, correspondentes ao AQ2 aumentaram de intensidade. As bandas fracas de absorção da região de 2.370 e 2.347 cm^{-1} tiveram a intensidade levemente aumentada. Para o lodo seco a 65°C (AQ2-65) foram observadas as mesmas mudanças.

5.5.2.2 Sólido formado após partição com acetato de etila.

Para uma melhor avaliação do extrato aquoso, o material seco foi re-umedecido e, posteriormente foi submetido à partição com o acetato de etila. Houve formação de um sólido de cor creme clara, que foi seco e analisado. Na Figura 5 têm-se os espectros dos sólidos obtidos após a partição, para os diferentes lodos.

Observa-se que a banda na região entre 3.650 cm^{-1} e 3.200 cm^{-1} , que antes era larga e intensa em AQ2 (Figura 3), aparece menos intensa. Em todos os lodos aparece uma banda de absorção em torno de 3.404 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H ou O-H .

A banda de absorção dos grupos CH_2 e CH_3 alifáticos (C-H $2940 - 2840\text{ cm}^{-1}$) sofreu forte redução comparada à banda de absorção do precipitado em AQ2 (Figura 3).

Na região compreendida entre 2.400 cm^{-1} e 2.040 cm^{-1} , algumas bandas aparecem com mais intensidade quando comparadas com o sólido em AQ2 (Figura 3), havendo bandas de absorção em 2.369 cm^{-1} , 2.340 cm^{-1} , 2.240 cm^{-1} e 2.116 cm^{-1} , em todos os lodos.

Como mostrado anteriormente, para os extratos com acetato de etila (ACET) e aquoso (AQ2) (Figuras 2 e 3), as bandas de absorção fracas de 2.369 cm^{-1} e 2.340 cm^{-1} , mais a banda de 2.847 cm^{-1} , estariam associadas à vibração de estiramento do grupamento COOH não ionizado, como observado por Canellas et al. (2001). Apesar de fracas observa-se um aumento na intensidade das duas primeiras bandas, principalmente nos lodos secos ao ar e a 40°C , comparadas aos das Figuras 2 e 3 na mesma região. Pelo valor de pH observado no extrato aquoso lixiviado (Tabela 14), a concentração de espécies associadas ao grupamento COOH é baixa.

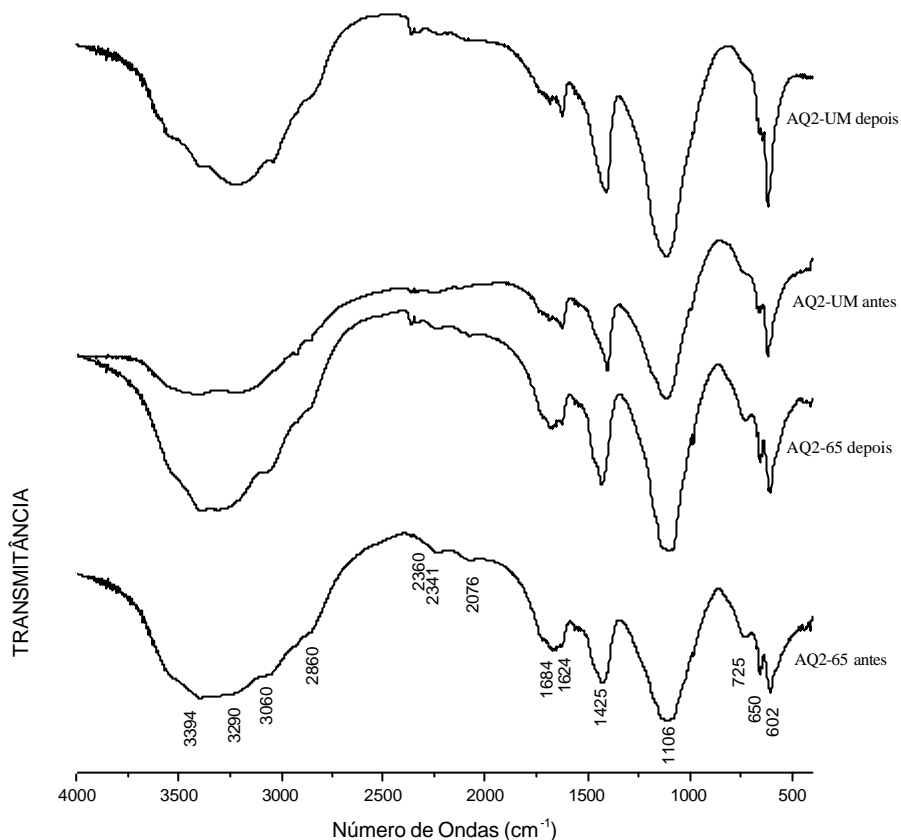


Figura 4. Espectro no IV de amostras AQ2-UM e AQ2-65 antes e após a retirada de umidade.

A banda de absorção em 1.624 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de íons carboxilatos (COO^-) ligados a metais, surgiu com maior intensidade do que nos espectros de AQ2 (Figura 3). Porém, a banda de menor intensidade ocorreu no espectro do lodo seco ao ar, contrariamente ao observado na Tabela 14 onde a maior extração de metais ocorreu no lodo seco ao ar.

A banda de absorção em 1.400 cm^{-1} , que também pode ser atribuída aos estiramentos simétricos $\nu(\text{COO}^-)$ de íons carboxilatos e a deformação angular $\delta(\text{C-H})$ de alifáticos e $\delta(\text{O-H})$ (fenol e álcool) surgiu com intensidade baixa em todos os lodos, quando comparadas aos espectros em AQ2.

A banda mais intensa do espectro aparece na região entre 1.260 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , com a base larga e afilada na ponta. Pela característica da banda de absorção pode estar associada ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ da função éter (SILVERSTEIN et al, 1979). No lodo úmido, aparece uma banda fraca em 1.737 cm^{-1} , referente a um estiramento $\nu(\text{C=O})$, que neste caso pode ser de ácido.

Dois bandas aparecem na região abaixo de $677 - 602\text{ cm}^{-1}$, sendo que na amostra do precipitado lixiviado (AQ2) só apareceu a de 602 cm^{-1} , e no precipitado AQ2-PT essas bandas foram de intensidade média.

É provável também que compostos inorgânicos, presente na solução lixiviada do lodo, estejam influenciando no formato do espectro, permanecendo tanto no sólido do extrato aquoso (AQ2) quanto no sólido obtido após partição com acetato de etila (AQ2-PT).

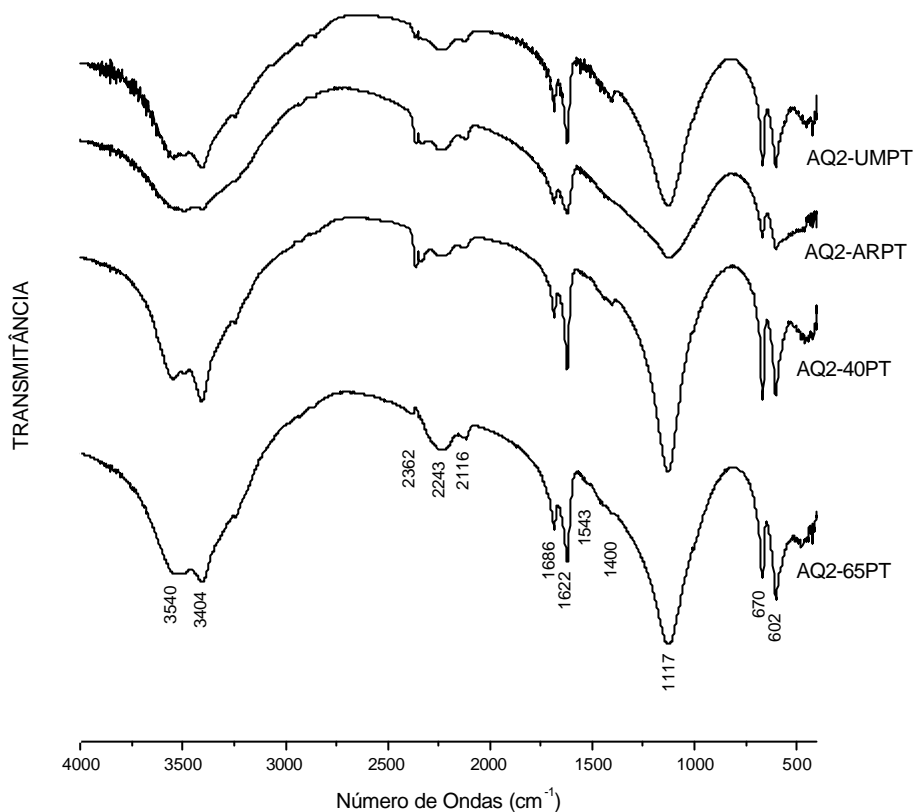
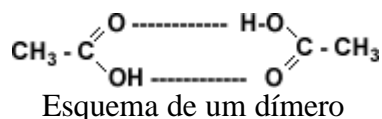


Figura 5. Espectros no IV do sólido formado durante a partição com acetato de etila, para os diferentes lotos.

5.5.2.3 Solução obtida da partição com acetato de etila após re-umedecimento do precipitado de AQ2.

Na Figura 6 são apresentados os espectros obtidos a partir das soluções particionadas com acetato de etila. Na região compreendida entre 3.650 e 3.200 cm^{-1} surge à banda de absorção larga e intensa, característica da ligação $\nu(\text{O-H})$. O formato desta banda e a largura, que compreende a região de 3.500 cm^{-1} até 2.500 cm^{-1} é bastante característica pela presença de dímeros de ácidos carboxílicos, devido à presença de ligações hidrogênio forte (SILVERSTEIN et al., 1979).



A força da ligação hidrogênio, anormalmente alta, é explicada com base na grande contribuição da estrutura de ressonância iônica. Devido a este fato, a vibração de estiramento de hidroxila livre (próxima de 3.520 cm^{-1}) só é observada em solução muito diluída e em solventes apolares (SILVERSTEIN et al. 1979).

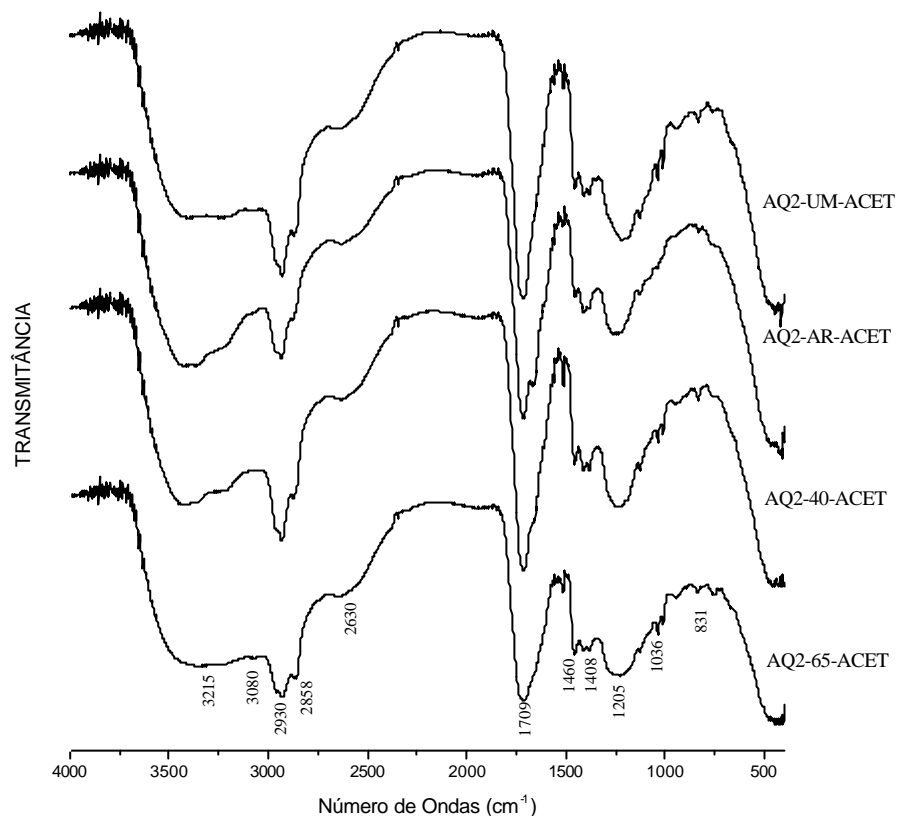


Figura 6. Espectros de IV da solução de partição com acetato de etila após re-umedecimento do precipitado de AQ2.

A região relativa às ligações $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ em que as bandas estavam deprimidas principalmente em relação ao sólido (AQ2-PT) aparece com forte intensidade, formando uma banda única de absorção com pico em 1.709 cm^{-1} . O grupo $\text{C}=\text{O}$ nos ácidos alifáticos saturados, diméricos aparece na região entre 1.720 cm^{-1} e 1.706 cm^{-1} . A banda observada em todos os lodos da Figura 6 situa-se ao redor de 1.714 cm^{-1} .

Houve a associação das bandas das regiões das ligações $\nu(\text{O}-\text{H})$ e $\nu(\text{C}-\text{H}$ alifáticos) com a da ligação $\nu(\text{C}-\text{O})$, formando uma banda larga e de média a alta intensidade.

Comparando os espectros de AQ2 (Figura 3) e AQ2-PT (Figura 5) com os espectros de AQ2-ACET (Figura 6), é possível que compostos de cadeia alifática maior tenham migrado para a fase do acetato de etila já que a banda característica da ligação $\nu(\text{C}-\text{H})$ de alifáticos que se apresentava com média e fraca intensidade em AQ2 e AQ2-PT, respectivamente, surgiu em AQ2-ACET com forte intensidade.

No precipitado formado após a partição com acetato de etila (AQ2-PT) houve a formação de duas bandas com intensidade de média a forte na região entre 700 e 600 cm^{-1} e como na solução aquosa do lixiviado (AQ2) só foi observada uma destas bandas. É bastante provável que estas bandas não sejam devidas a ligações aromáticas e sim devido a impurezas presentes. Cátions metálicos presentes na solução lixiviada passaram para o precipitado em AQ2 e posteriormente para o precipitado em AQ2-PT e não migrariam para a solução de acetato de etila, pois esta solução é apolar, comparado a água. A banda de associação de carboxilato com metais aparece na região de 1.624 cm^{-1} e, se fossem bandas relacionadas a compostos aromáticos deveriam também aparecer na região entre 700 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , o que não ocorreu de forma consistente.

As absorções compreendidas entre 900 e 500 cm^{-1} , segundo Bloom & Leenheer (1989), geralmente são atribuídas à presença de impurezas minerais em substâncias húmicas.

5.5.2.4 Extrato com acetato de etila, particionado direto da solução aquosa lixiviada.

Da solução da aquosa lixiviada, antes da secagem, foi feita partição direta com acetato de etila. Na Figura 7 são apresentados os espectros no IV relacionados aos extratos com acetato de etila, dos lodos úmidos e secos ao ar, a 40°C e a 65°C.

Na região associada à ligação $\nu(\text{O-H})$, foram observadas diferenças entre os espectros. No lodo úmido aparece uma banda mais intensa em 3.462 cm^{-1} que pode ser a atribuída à ligação $\nu(\text{O-H})$. Outra banda nesta região aparece em 3.257 cm^{-1} , podendo ser atribuída à ligação $\nu(\text{N-H})$ de aminas. Na região compreendida entre 3.080 cm^{-1} e 3.030 cm^{-1} foi verificada uma pequena banda, que pode estar associada à ligação $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos.

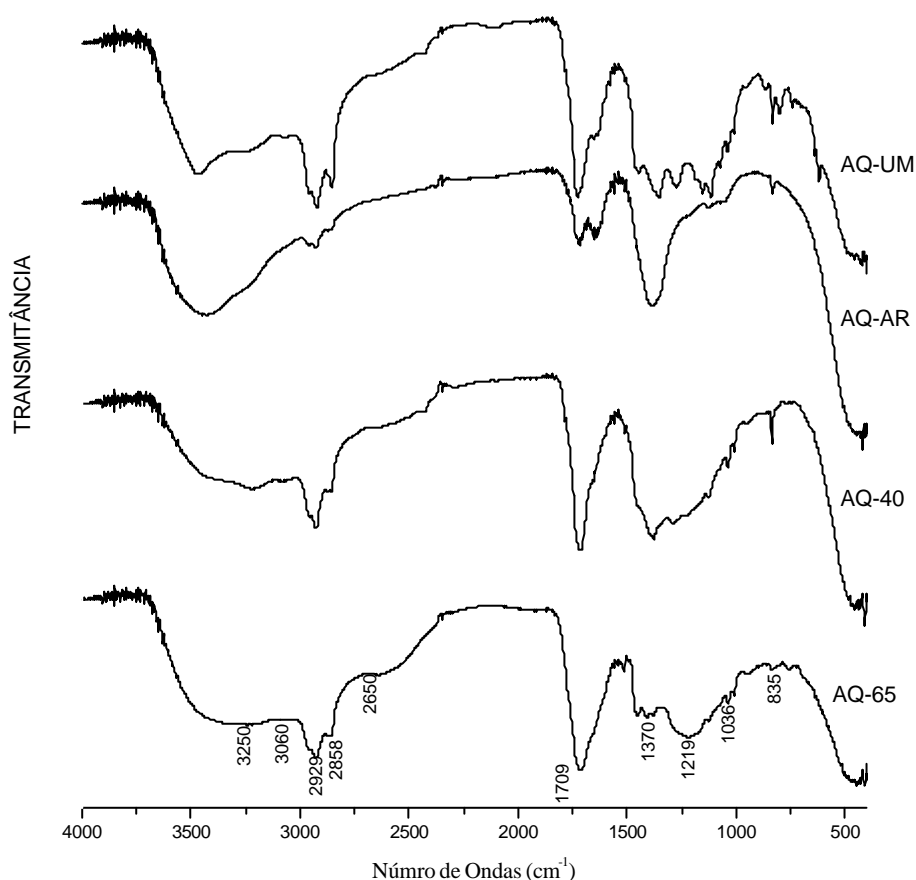


Figura 7. Espectros da solução de acetato de etila usada na partição do extrato aquoso lixiviado de lodos úmido e secos ao ar e a 40°C e a 65°C.

No lodo seco a 40°C, a banda associada à ligação $\nu(\text{N-H})$ surge com mais intensidade nesta região (pico em 3.234 cm^{-1}) enquanto foi constatada certa redução na banda mais relacionada à ligação $\nu(\text{O-H})$.

No lodo seco ao ar há forte redução na intensidade da banda de absorção na região associada à ligação $\nu(\text{C-H})$ de alifáticos e também na banda associada a $\nu(\text{C=O})$. Na região associada à ligação $\delta(\text{C-H})$ de alifáticos e a $\delta(\text{O-H})$, no lodo seco ao ar, ocorre uma banda única, porém menos intensa que nos outros lodos.

A banda de absorção no IV de da ligação $\nu(\text{O-H})$ na região entre 3.500 cm^{-1} e 2.500 cm^{-1} atribuída a dímeros de COOH alifáticos aparece com menor intensidade em AQ (Figura 7) do que em AQ2-ACET (Figura 6). O processo de partição de AQ2 com acetato de etila pode ter favorecido uma maior concentração de dímeros de COOH alifáticos em AQ2-ACET. O volume de água utilizada para solubilizar o sólido em AQ2 não foi suficiente para solubilizá-lo totalmente, mas com a partição em acetato de etila e um tempo de agitação maior, favoreceram tanto a passagem de compostos hidrofílicos com características menos polares para a fase do acetato de etila (AQ2-ACET) quanto à permanência de compostos mais hidrofílicos na solução aquosa e/ou no sólido (AQ2-PT).

A banda associada à ligação $\nu(\text{C=O})$ e/ou $\nu(\text{C=C})$ foi verificada com forte intensidade, similar ao padrão observado com o AQ2-ACET, à exceção do lodo seco ao ar onde esta região aparece deprimida. Outra região, também deprimida em AQ-AR foi à região relativa à ligação $\nu(\text{C-O})$, o que não foi observado nos outros lodos.

Há a formação de uma banda larga na associação das regiões das ligações $\nu(\text{C-H})$ de alifáticos e a $\nu(\text{O-H})$ e a da região da ligação $\nu(\text{C-O})$, exceto na amostra do lodo seco ao ar. Normalmente ligações de hidrogênio levam à formação de bandas largas.

6. CONCLUSÕES

- Os teores de carbono orgânico total (COT) presentes no lodo de esgoto foram diretamente influenciados pela temperatura de secagem e tempo de estocagem. No lodo fresco o aumento na temperatura de secagem provocou redução nos teores de COT. No lodo úmido e/ou seco ao ar o aumento no tempo de estocagem levou a redução nos teores de carbono orgânico total.
- A temperatura de secagem influenciou na liberação de carbono orgânico disperso (COD) do lodo. Houve aumento na extração de COD no extrato aquoso lixiviado de lodo de esgoto estocado por um ano com o aumento na temperatura de secagem, porém, para os metais estudados, exceto o zinco, houve aumento nos teores lixiviados no lodo seco ao ar e redução quando a temperatura utilizada foi de 40°C e/ou 65°C.
- No lodo fresco, considerando as frações do BCR extraídas com ácido acético e/ou hidroxilamina, onde houve maior extração de cada metal, observou-se aumento na extração de metais no lodo seco ao ar e redução quando a secagem foi realizada em temperaturas maiores para os metais avaliados, a exceção do níquel.
- Com a estocagem do lodo houve redução na extração de metais nas frações do BCR extraídas com ácido acético e/ou hidroxilamina para quase todos os metais.
- Algumas bandas de absorção na região de 1.624 cm^{-1} apontam para o carreamento de metais associados a compostos orgânicos provavelmente via complexação, demonstrando a importância de se estudar também os compostos orgânicos mais simples presentes no lodo de esgoto sobretudo porque devem formar compostos mais móveis que ácidos fúlvicos e húmicos.
- Na análise dos extratos aquosos contendo carbono orgânico dissolvido via IVTF, não foi observada a presença de ácidos fúlvicos e húmicos, pela ausência de bandas características, normalmente presentes, relacionadas a compostos aromáticos.
- Os espectros da fase acetato de etila, derivado da partição do extrato aquoso lixiviado foi o que apresentou as maiores diferenças entre os espectros de lodos úmido e secos. O extrato de acetato de etila derivado da partição com o extrato aquoso do resíduo redissolvido proveniente da solução lixiviada, apresentou bandas intensas atribuídas a dímeros de ácidos carboxílicos alifáticos na região de 3.500 cm^{-1} a 2.500 cm^{-1} .

CAPÍTULO II

INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE MICROBIANA E DOS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO SOLÚVEL E DE FERRO NA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SECAGEM E TEMPO DE INCUBAÇÃO DE LODO DE ESGOTO RESIDENCIAL ESTOCADO

RESUMO

Estudos anteriores apontam para a importância da atividade microbiana em lodos de esgoto na transformação da matéria orgânica e na disponibilidade de metais. Foram realizados estudos envolvendo a secagem de lodo de esgoto estocado por um ano, ao ar, a 40°C e a 65°C e o re-umedecimento e incubação por zero, um e três dias. O objetivo foi avaliar a importância da atividade microbiana e dos teores de ferro e carbono orgânico solúvel na disponibilidade de metais. Para avaliação do carbono orgânico solúvel e do carbono da biomassa microbiana do lodo foi feita uma adaptação do método de Vance et al. (1987). Para metais foi utilizado o método de Melich 3. O aumento na temperatura de secagem e no tempo de incubação favoreceu a produção de carbono orgânico solúvel. A presença de microorganismos no lodo pode ser comprovada pela liberação de compostos orgânicos associados ao odor de esgoto fresco nos lodos secos ao ar ou a 40°C, e odor de “material vegetal seco em estufa” no lodo seco a 65°C, incubados por um e três dias a 28°C. Porém, não houve correspondência na extração de carbono da biomassa microbiana do lodo com o aumento da atividade microbiana. No lodo seco a 40°C e a 65°C, incubados por um e três dias o teor de ferro extraído foi cerca de três a cinco vezes superiores ao do lodo incubado por zero dia e/ou seco ao ar e também em relação ao do lodo úmido, devendo isto à influência de microorganismos termotolerantes presentes. A maior extração de carbono orgânico solúvel e de ferro relacionados ao aumento na temperatura de secagem e tempo de incubação, não favoreceu a extração dos metais traços analisados, estando estes ligados tanto a matéria orgânica quanto aos óxidos de ferro remanescentes. No lodo seco ao ar, houve redução nos teores de N-amoniaco com a volatilização de N e/ou incorporação na biomassa microbiana. Na temperatura maior de secagem a redução observada de N-amoniaco foi devida à volatilização de N.

Palavras-chave: Carbono da biomassa microbiana do lodo. Extração de N-amoniaco. Microorganismos termotolerantes do lodo de esgoto

ABSTRACT

Previous studies suggest the importance of microbial activity in sewage sludge in processing organic matter and affecting availability of metals. Studies were conducted involving the drying of sewage sludge stored for one year in air, at 40°C and 65°C, and, re-wetting and incubation for zero, one and three days. The objective was to evaluate the importance of microbial activity and the levels of iron and soluble organic carbon in the availability of metals. For evaluation of soluble organic carbon and microbial biomass carbon sludge it was used an adaptation of the method of Vance et al. (1987). For metals, it was used the method of Melich 3. The increase in drying temperature and time of incubation increased the percentage of soluble organic carbon. The presence of microorganisms in the sludge can be proven by the release of organic compounds associated with the odor of sewage sludge in cool or air-dried at 40°C, and "smell of oven-dried plant material" in the mud dried at 65°C, incubated by one and three days at 28°C. However, no correspondence in the extraction of microbial biomass carbon sludge with the increase of microbial activity. In the dried sludge at 40°C and 65°C, incubated for one and three days the amount of iron extracted was about three to five times over the sludge incubated for zero days and/or air-dried and also in relation to the wet sludge. The thermo tolerant microorganism present in the sludge influenced the process. The higher extraction of soluble organic carbon and iron-related to increase in drying temperature and incubation time did not favor the extraction of the trace metals analyzed, and these were linked as much to organic matter as to iron oxides remaining. In the air-dried sludge, there was a reduction in the levels of ammonia nitrogen due to volatilization of N and / or incorporation into microbial biomass. At higher drying temperatures the reduction of the ammonia nitrogen observed was due to N volatilization.

Key words: Microbial biomass carbon sludge. Extraction of ammonia-N. Thermo tolerant microorganisms from sewage sludge.

7. INTRODUÇÃO

Os principais organismos nos rios e esgotos são: bactérias, fungos, protozoários, vírus, algas e grupos de plantas e de animais. As bactérias constituem o elemento mais importante deste grupo de organismos, sendo responsáveis pela decomposição e estabilização da matéria orgânica, tanto na natureza quanto nas unidades de tratamento biológico de lodo de esgoto.

Bactérias de origem fecal são típicas do intestino do homem e de outros animais de sangue quente, e estão sempre presentes no excremento em elevada quantidade (100 bilhões de coliformes totais hab dia⁻¹, por exemplo). Os coliformes fecais constituem um subgrupo dos coliformes totais, diferenciando-se por serem tolerantes a temperaturas mais elevadas, isto é, se desenvolvem também a temperaturas mais altas, sendo praticamente de origem exclusivamente fecal. São conhecidos pela expressão termotolerantes. As espécies mais abundantes dos coliformes fecais são *Escherichia coli* e *Klebsiella* sp. O esgoto bruto contém cerca de 10⁺⁸ a 10⁺¹¹ org hab dia⁻¹ (JORDÃO & PESSOA, 2005).

Os processos de tratamento do esgoto concentram a maior carga de microorganismos inicialmente no afluente. Na fase de separação, os microorganismos se aderem a partículas sólidas do sedimento. Assim a mesma população inicial pode ser encontrada, porém os microorganismos estarão mais concentrados (SILVA et al., 2001). Nos sistemas anaeróbios, a maior parte do material orgânico biodegradável no despejo é convertida em metano (cerca de 50 a 70%), que é removido da fase líquida e sai do reator na forma gasosa. Apenas pequena parcela do material orgânico é convertida em biomassa microbiana (cerca de 5 a 15%), constituindo-se no lodo excedente do sistema. O material não convertido em biogás ou em biomassa sai do reator como material não degradado (10 a 30%) (CHERNICHARO, 2007).

Na digestão do lodo de esgoto, dos fatores que afetam o crescimento microbiano, a temperatura é um dos mais importantes na seleção de espécies. Os microorganismos não possuem meios de controlar sua temperatura interna e, desta forma, a temperatura no interior da célula é determinada pela temperatura ambiente externa. Três faixas de temperaturas podem ser associadas ao crescimento microbiano na maioria dos processos biológicos: faixa psicrófila-entre 4 e aproximadamente 15°C; faixa mesófila – entre 20 e aproximadamente 40°C e faixa termófila – entre 45 e 70°C, e acima. (BATSTONE, 2002; JORDÃO & PESSOA, 2005; CHERNICHARO, 2007). Quresh et al. (2003) observaram diferentes níveis de atividade microbiana após incubação de lodos de esgoto em diferentes temperaturas.

Várias fontes de energia são usadas pela biomassa microbiana para sobrevivência no solo na ausência de substrato fresco, incluindo: i) microorganismos mortos, (ii) reserva de energia endocelular, estabelecidas quando substratos externos estavam disponíveis, e (iii) matéria orgânica do solo.

Propriedades termodinâmicas ditadas pelo potencial hídrico interno são as mesmas que a da solução do solo onde os microorganismos habitam. O equilíbrio do potencial hídrico interno pode ocorrer de forma passiva pela plasmólise celular e pelo decréscimo no potencial hídrico interno. Entretanto, esta resposta passiva esta limitada a manutenção da atividade fisiológica e de sobrevivência do microorganismo devido ao estresse. Em solo muito seco, o equilíbrio passivo pode levar a morte da célula, contribuindo para o 'turn-over' da matéria orgânica no solo (KIEFT et al., 1987).

Os poucos estudos que consideram a mudança no potencial hídrico referem-se ao decréscimo do potencial hídrico através da rápida adição de solutos num determinado sistema (KOCH, 1984). Em solos, uma rápida mudança no potencial hídrico ocorre quando um solo seco é umidificado. O processo de dessecação geralmente se processa de forma mais lenta permitindo que os microorganismos acumulem solutos intracelularmente. O re-umedecimento

de um solo seco por precipitação ou irrigação, ocorre rapidamente como uma frente de re-umedecimento penetrando em micro-sítios previamente secos (KIEFT, 1987).

O aumento no potencial pode ocorrer da seguinte forma: (i) um influxo de água através da membrana celular, resultando em turgor ou plasmólise (lise da célula causada pela excessiva pressão de turgor); (ii) Catabolismo rápido dos compostos orgânicos dispostos intracelularmente com a formação de CO_2 ; e, (iii) e transporte intracelular de solutos para fora da célula (passivo ou ativamente). Em casos extremos, o resultado imediato é a liberação de todos os solutos da célula, incluindo compostos orgânicos osmoprotetores tais como aminoácidos, compostos de amônio quaternário, glicerol, entre outros (KIEFT et al., 1987).

Uma vez que solos são ambientes limitados em carbono (DOMMERGUES et al., 1978) esses compostos orgânicos facilmente degradáveis serão tomados e utilizados pelos microorganismos remanescentes do solo, contribuindo assim para o pool de respiração, tipicamente observado quando um solo seco é umedecido. Esse pool respiratório tem geralmente sido atribuído a mineralização da matéria orgânica tornada disponível pela plasmólise das células ou pelos compostos que foram passados para fora da célula e também da mineralização dos microorganismos mortos anteriormente quando da secagem do solo. (JENKINSON & POWLSON, 1976. BOTTNER, 1985). Os microorganismos mortos irão servir como substrato para os microorganismos pioneiros. Quanto maior o tempo de incubação maior o crescimento microbiano (GONÇALVES et al., 2002).

Brookes et al. (1990) verificaram, na incubação de solos por 240 dias nas temperaturas de 15 a 35°C, que o carbono remanescente no solo e o que foi liberado na forma de CO_2 estava entre 99 e 103% do originalmente presente, indicando que não houve sérias perdas de C no experimento. Para o N, porém, isto não foi verdadeiro. Ao final dos 240 dias de incubação, todos os tratamentos mostraram redução de N em relação ao inicial. A perda mais séria de N ocorreu no solo incubado a 15°C. Embora o solo tenha apresentado um pH final de 4,6, perdas de nitrogênio na forma de N_2 , N_2O e NO podem ter ocorrido. Solos fumigados incubados a 25°C e solos incubados a 35°C tiveram perda de N, embora não por nitrificação. Alguma amônia pode ter sido liberada, embora os valores de pH finais dos solos (5,8 e 6,7, respectivamente) sejam pouco elevados, são suficientes para que as perdas sejam apreciáveis.

A fumigação leva à lise de membranas celulares, interrompe funções básicas de células tais como respiração e reduz fortemente os processos anabólicos (BROOKES et al., 1984). Entretanto, enzimas que mediam processos catabólicos tais como a hidrólise de fosfatos orgânicos (BROOKES et al., 1985) não são interrompidos por CHCl_3 , e podem ser bem maior em células avariadas do que nas intactas. Isto é, sem dúvida a razão porque mais N-NH_4 foi extraído de solos fumigados do que de solos não fumigados em temperaturas abaixo de 35°C. A reversão da produção de N-NH_4 , em temperaturas mais altas deve-se a atividade metabólica de células que aumenta em solos não fumigados (BROOKES et al., 1985).

Acredita-se que os microorganismos tenham papel na solubilização, mobilização e lixiviação de elementos traços no solo, processos que não são bem entendidos (QURESHI et al. 2003). Leita et al. (1999) observaram que as concentrações de Cd e Ni extraídos por DTPA estavam correlacionadas com a biomassa microbiana. Blais et al. (1993) investigando a mobilidade de elementos traços em experimentos com lodo de esgoto com a adição de íon ferro e enxofre elementar em determinadas faixas de temperatura, concluíram que o crescimento bacteriano era uma etapa limitadora para a solubilização de metais em lodos.

Os principais nutrientes para o crescimento bacteriano são o N, S e P. O Fe, Co, Ni, Mo e o Se são os principais micronutrientes, mais a riboflavina e a vitamina B12. O ferro, devido às suas propriedades de oxi-redução e sua participação no metabolismo energético, é considerado o principal micronutriente da digestão anaeróbia (LUDUVICE, 2001).

O objetivo deste estudo foi avaliar a influencia da atividade microbiana e dos teores de carbono orgânico solúvel e ferro na disponibilidade de metais traços em função da temperatura e do tempo de secagem na estufa e do tempo de incubação.

8. MATERIAL E MÉTODOS

8.1 Amostragem

O lodo de esgoto em estudo, proveniente de digestão anaeróbia de esgoto doméstico da Estação de Tratamento de Esgoto Alegria (ETE-ALEGRIA) do Caju, Rio de Janeiro, RJ foi coletado diretamente da pilha de lodo recém-saído da centrífuga, a 30, 100 e 140 cm acima da base do piso e acondicionada em sacos de polietileno. Em laboratório foi homogeneizado e acondicionado sob refrigeração ($4\pm 2^\circ\text{C}$). O lodo foi caracterizado física e quimicamente 16 meses após sua coleta (Tabela 15) segundo Andrade & Abreu, 2006.

Tabela 15. Características físicas e químicas do lodo de esgoto úmido utilizado no experimento

pH	ST	SV	C-org	N-total	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻
	----- %	-----	-----	g kg ⁻¹ -----	-----	mg kg ⁻¹ -----
6,5	32,0	48,3	292,6	29,0	1796,2	14,5
	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb
	----- mg kg ⁻¹ -----					
	28701,2	240,1	1650,4	102,8	448,7	451,0

ST: sólidos totais; SV- sólidos voláteis. Teores de metais extraídos utilizando o método 3050b. As unidades se referem a g ou mg do analito kg⁻¹ de lodo em base seca.

8.2 Procedimento Experimental

O esquema do experimento é apresentado na Figura 8. Foram utilizadas subamostras com 200,0 g de lodo em base úmida. O experimento, em sua fase inicial, consistiu em secar, simultaneamente, um terço das sub-amostras ao ar, outro terço a 40°C e o último terço a 65°C , em estufa, sob circulação forçada de ar. Durante o experimento a temperatura mínima observada no laboratório foi de 14°C e a máxima de 23°C .

Diariamente as sub-amostras foram pesadas para avaliar as diferenças de massas. A cada pesagem as sub-amostras eram retornadas a estufa de origem, sem, no entanto terem guardadas suas posições iniciais (de forma aleatória). Quando as sub-amostras de determinada estufa atingiam peso constante, um terço destas, eram retiradas, assim como também um terço das sub-amostras das outras estufas (ainda que não tivessem atingido umidade a peso constante), resfriadas em dessecador, pesadas, acondicionadas em potes de polietileno e armazenadas sob condições refrigeradas. Estas amostras retiradas foram denominadas de R1-primeira retirada; R2-segunda retirada e R3-terceira retirada. Em cada estufa observou-se então três retiradas, formando nove combinações de sub-amostras (três retiradas X três temperaturas de secagem).

Na etapa seguinte foi feito o re-umedecimento de todas as subamostras a umidade inicial do lodo úmido. De cada combinação (ordem de retirada da estufa X temperatura de secagem) um terço foi incubado por zero dia, outro terço por um dia e o último terço incubado por três dias. O material incubado por um e três dias foi mantido a $28\pm 1^\circ\text{C}$, em estufa. Para manutenção da umidade das sub-amostras foi colocado um pote plástico com água destilada dentro da estufa. O material com zero dia de incubação foi re-umidificado e analisado em seguida.

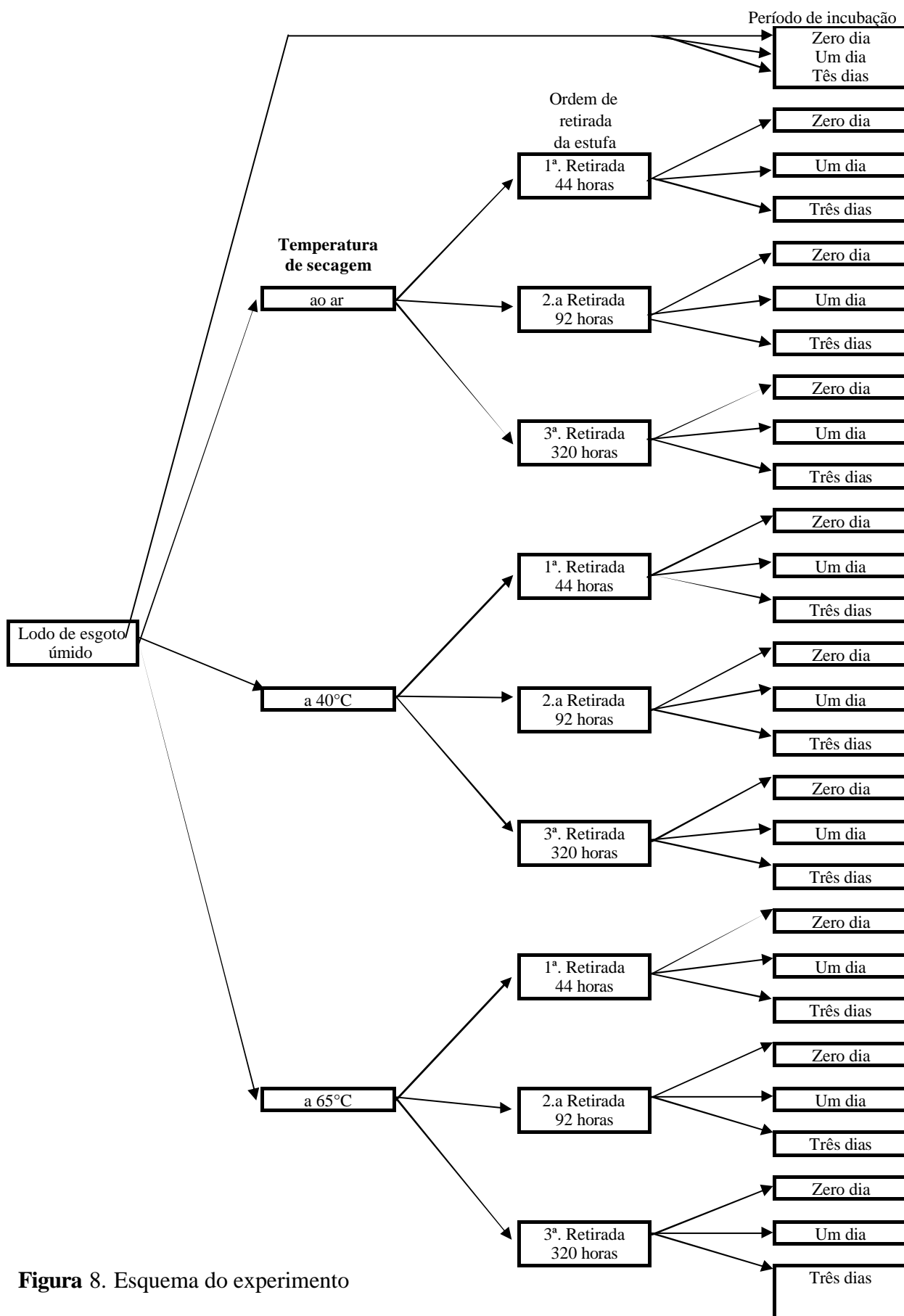


Figura 8. Esquema do experimento

Amostras de lodo úmido mantidas sob refrigeração e que não foram submetidas ao processo da secagem foram incubadas por zero, um e três dias. A amostra de lodo úmida incubada por zero dia foi utilizada como controle na comparação com lodos secos, re-umidificados e incubados. Para cada sub-amostra foram três repetições.

8.3 Análises Químicas do Lodo

As análises realizadas nas amostras de lodos secos, re-umidificadas e incubadas foram: pH em água, Nitrogênio amoniacal, Nitrato+Nitrito conforme Andrade e Abreu (2006). Para determinação de Carbono Orgânico Solúvel (COS) e Carbono na Biomassa Microbiana do Lodo (C-BML), foi feita uma adaptação do método de fumigação-extração de Vance et al. (1987), descrito em De Polli e Guerra (1997), para a extração de carbono da biomassa microbiana de solos.

Para extração de metais foi utilizado o extrator MEHLICH 3 (MEHLICH, 1984) com o objetivo de solubilizar compostos pouco solúveis e de complexar os cátions metálicos. A solução extratora preparada apresenta na sua composição: CH_3COOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4NO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, NH_4F $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $0,013 \text{ mol L}^{-1}$, EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, tendo pH final igual a 2,5.

As medidas de concentração de metais Zn, Ni, Pb, Cu, Fe e Mn nos extratos foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica (EAA) com chama (VARIAN).

8.4 Delineamento Experimental e Tratamento Estatístico

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados, com três fatores (i) temperatura de secagem do lodo (secagem ao ar, a 40°C e a 65°C) e (ii) tempo de permanência do lodo na estufa antes de sua retirada e (iii) tempo de incubação do lodo re-umedecido. Foram introduzidos ainda três tratamentos adicionais relativo ao lodo mantido úmido em condições refrigeradas (controle), incubados por zero, um e três dias. O arranjo fatorial formado foi de $3 \times 3 \times 3 + 3$.

Para execução das análises estatísticas dos dados foi utilizado o pacote estatístico SAEG (SAEG, 2007). Após avaliação dos pressupostos quanto à normalidade dos erros e homogeneidade da variância foi aplicado o teste F para análise de variância (geral e entre fatores) e em seguida o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para comparação das médias. Também foram feitas análises de correlação de Pearson entre os diferentes parâmetros químicos analisados.

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 9 é apresentada a evolução nos teores de sólidos totais das sub-amostras colocadas em três temperaturas de secagem, conforme o tempo de manutenção destas nas estufas. As sub-amostras iniciaram o processo de secagem com 32,0 % de sólidos totais, no lodo úmido.

As sub-amostras colocadas na estufa a 65°C atingiram umidade a peso constante após 44 horas com teor de sólidos totais igual a 91,0%. Com 44 horas de secagem as sub-amostras colocadas na estufa a 40°C atingiram um teor de sólidos totais igual a 71,2%, e após 92 horas atingiram umidade a peso constante tendo um teor de sólidos totais igual a 88,6%.

Para as sub-amostras colocadas para secar ao ar, atingiram umidade a peso constante após 320 horas de secagem, com um teor de sólidos totais igual a 82,6%. Com 44 e 92 horas as sub-amostras retiradas da estufa de secagem ao ar apresentavam teores de sólidos totais iguais a 39,0 % e 51,2 %, respectivamente.

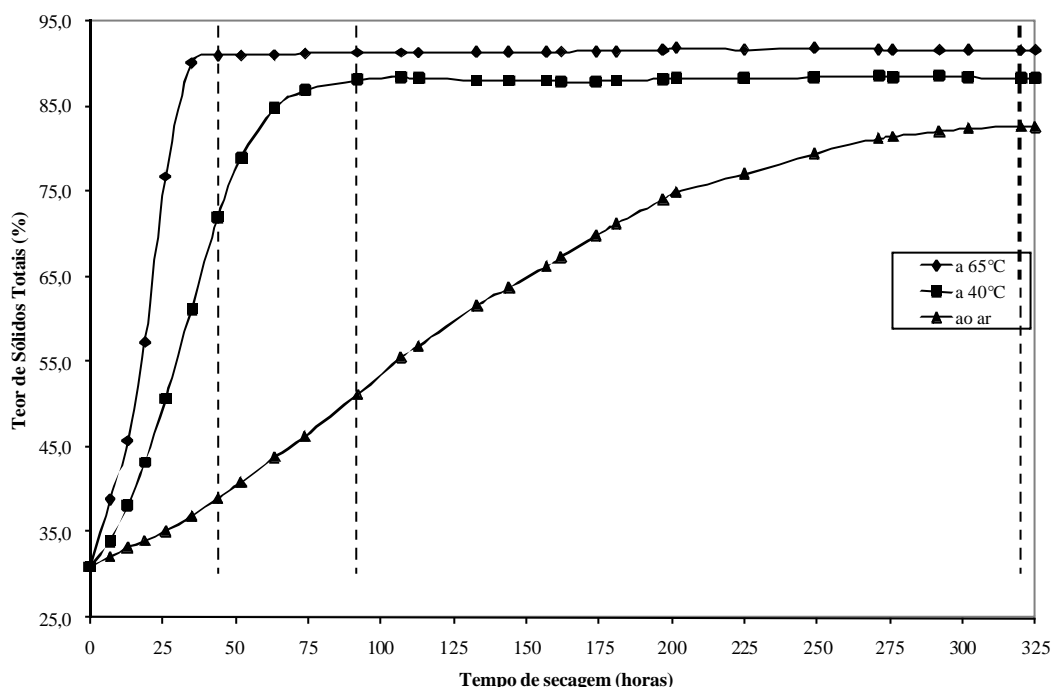


Figura 9. Variação nos teores de sólidos totais de lodo de esgoto submetido a diferentes temperaturas de secagem.

Na Tabela 16 são apresentadas as correlações de Pearson aplicadas aos diferentes parâmetros químicos analisados.

Para os diferentes parâmetros avaliados, foi considerada a evolução das modificações apresentadas a partir do lodo úmido (controle) em direção a um maior tempo de permanência na estufa.

Tabela 16. Correlação de Pearson (r) entre os diferentes parâmetros químicos analisados.

	pH	COS	C-BML	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁺ NO ₂ ⁻	Mn	Fe	Ni	Cu	Pb	Zn
pH	1,00										
COS	-0,39*	1,00									
C-BML	-0,39*	-0,11	1,00								
N-NH ₄ ⁺	0,31*	0,53**	0,47**	1,00							
NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	0,05	0,12	-0,11	0,05	1,00						
Mn	-0,27	0,37*	0,17	0,19	0,16	1,00					
Fe	0,09	0,59***	-0,36*	0,48**	0,10	0,10	1,00				
Ni	0,10	-0,42**	0,09	-0,25	-0,11	0,46**	-0,15	1,00			
Cu	0,39*	-0,67***	0,28	-0,42*	-0,28	-0,26	-0,50**	0,35*	1,00		
Pb	0,01	0,09	-0,33*	0,16	0,05	-0,23	0,09	-0,20	-0,01	1,00	
Zn	-0,57***	0,48**	0,18	-0,12	0,37*	0,56***	0,21	0,01	-0,40*	0,18	1,00

Asteriscos correspondem ao nível de significância de: (*) 5%, (**) 1% e (***) 0,1%

9.1 Avaliação de Parâmetros Químicos do Lodo

9.1.1 pH no lodo

Na Figura 10 é apresentada a variação de pH nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. No lodo posto para secar ao ar e incubado por zero dia, o pH foi significativamente maior que o do lodo incubado por um dia, retirado da estufa após 44 horas de secagem e, pH maior que o material incubado por um e três dias, após 92 horas de secagem. Quando o lodo atingiu umidade a peso constante (320 h), o material incubado por zero dia passou a ter um pH significativamente mais ácido que o incubado por um e três dias, demonstrando a influência do tempo de incubação no pH final.

Raveh & Avnimelech (1978) e Wang et al. (2001) consideram que com a secagem há a hidrólise ou a oxidação de compostos orgânicos e a exposição de grupamentos ácidos. A remoção de água está associada à destruição de pontes de hidrogênio que estabilizam a estrutura das micelas orgânicas. Quando estas estruturas se rompem, novos grupos ácidos são expostos, e assim o pH é reduzido.

No lodo seco ao ar quando atingiu umidade a peso constante, não apresentou redução no pH a re-umidificação e incubação por um e três dias. Provavelmente, por conta da recolonização microbiana em cima do substrato gerado com a secagem.

O lodo seco a 40°C, incubado por zero dia, quando atingiu umidade a peso constante, teve um pH significativamente menor que o lodo incubado por três dias e este que o de um dia, sendo semelhante ao observado no lodo seco ao ar quando atingiu umidade a peso constante.

O lodo seco a 65°C, incubado por zero, um e três dias, quando atingiu umidade a peso constante, apresentou o mesmo valor de pH, sendo significativamente menor em relação ao controle. A manutenção do lodo por mais tempo na estufa, após ter atingido umidade a peso constante provocou aumento na acidez do material independente do período de incubação.

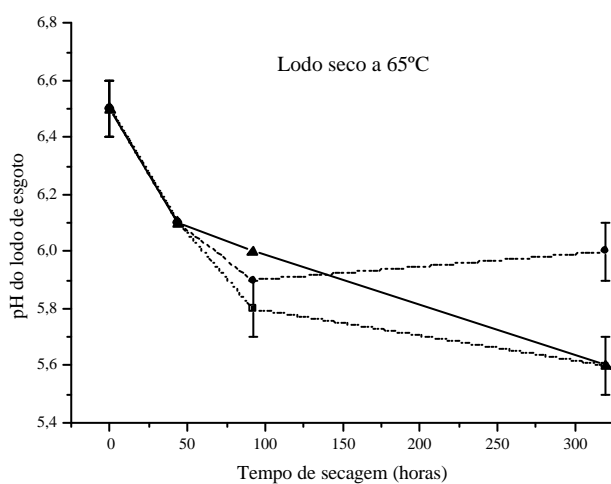
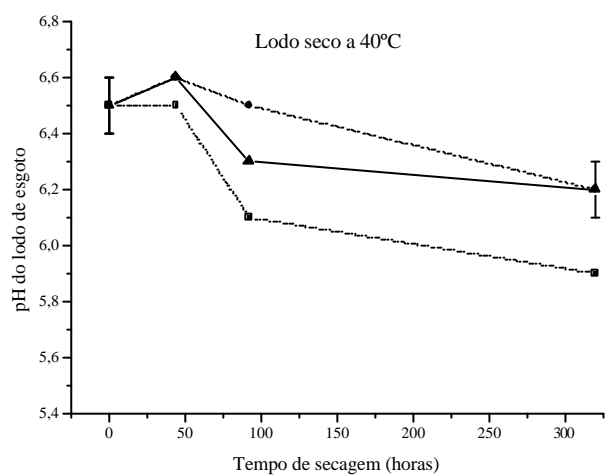
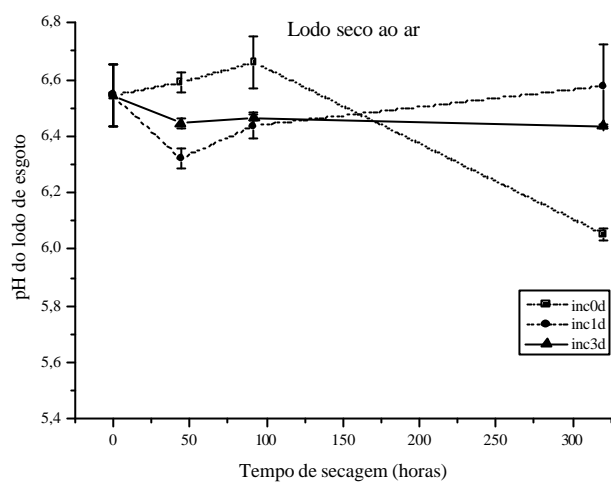


Figura 10. Variação de pH nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

Considerando a Tabela 16, observou-se correlação forte do pH com o Zn (-0,59***), e fracas com COS (-0,39*), CBML (-0,39*), Ni (0,39*).

9.1.2 Extração de carbono orgânico solúvel (COS)

Na Figura 11 é apresentada a variação nos teores de COS nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. No material posto para secar ao ar, retirado da estufa após 44 e 92 horas, com teores de sólidos totais de 39,0% e 51,2%, respectivamente, não foi observada diferença significativa nos teores de COS no lodo não incubado ou incubado por um ou três dias. Este material apresentava ainda umidade que permitia ainda a sobrevivência dos microorganismos presentes.

Após 320 horas na estufa o lodo atingiu umidade a peso constante e, ao ser re-umidificado e incubado por três dias apresentou um teor de COS significativamente maior que no lodo não incubado ou incubado por um dia. Após 320 horas de secagem, tendo atingido um teor de sólidos totais de 82,6%, o menor teor de umidade provocou a morte de parte dos microorganismos presentes. Com o re-umedecimento e incubação por três dias houve tempo suficiente para um novo ciclo de atividade dos microorganismos presentes e aumento da respiração microbiana remanescente, promovendo assim um aumento nos valores de COS em relação à incubação por zero e um dia.

Segundo Raveh & Avnimelech (1978) e Wang et al. (2001), a secagem favorece a quebra de ligações químicas e aumento nos teores de COS. O que se observou no lodo seco, incubado por zero e um dia, é que não houve diferença significativa no teor de COS em relação ao lodo úmido. E isto, mesmo o lodo seco ao ar ter sido moído, aumentando a possibilidade de quebra de ligações pelo aumento da superfície específica no material.

O material seco ao ar retirado após 320 horas foi moído antes da incubação, já o material retirado com 92 horas não foi moído devido ainda estar bastante úmido (51,2 % de sólidos totais). Comparando o teor de carbono extraído com 92 horas em relação ao de 320 horas no lodo não incubado, os valores de COS variaram de 490,2 mg kg⁻¹ para 583,1 mg kg⁻¹ não sendo a diferença significativa, porém, pode ter influenciado na extração de COS no material incubado por um tempo maior.

Foi observado nos lodos secos ao ar e a 40°C, incubados por um dia e principalmente no material incubado por três dias, o surgimento de odor similar ao apresentado por esgoto fresco, sendo este odor proveniente da liberação de gases, decorrente da ação de microorganismos. Já no lodo seco a 65°C foi observado odor similar ao de “material vegetal seco em estufa”, e isto somente quando o material foi re-umidificado e incubado por um ou três dias, sendo mais intenso no material incubado por três dias. Este é devido à presença de microorganismos que atuam na transformação da matéria orgânica, produzindo compostos orgânicos voláteis.

O lodo posto para secar a 40°C, atingiu umidade a peso constante após 92 horas, com um teor de sólidos totais de 88,6%. Foi observada certa tendência de aumento na extração de COS quanto maior o tempo de secagem. No material incubado por três dias, os teores de COS foram significativamente maiores em relação à amostra controle e também em relação ao material incubado por zero e um dia, qualquer que tenha sido o período de permanência na estufa. A maior extração de COS no maior período de incubação reforça o papel do tempo necessário ao crescimento microbiano após a etapa de secagem.

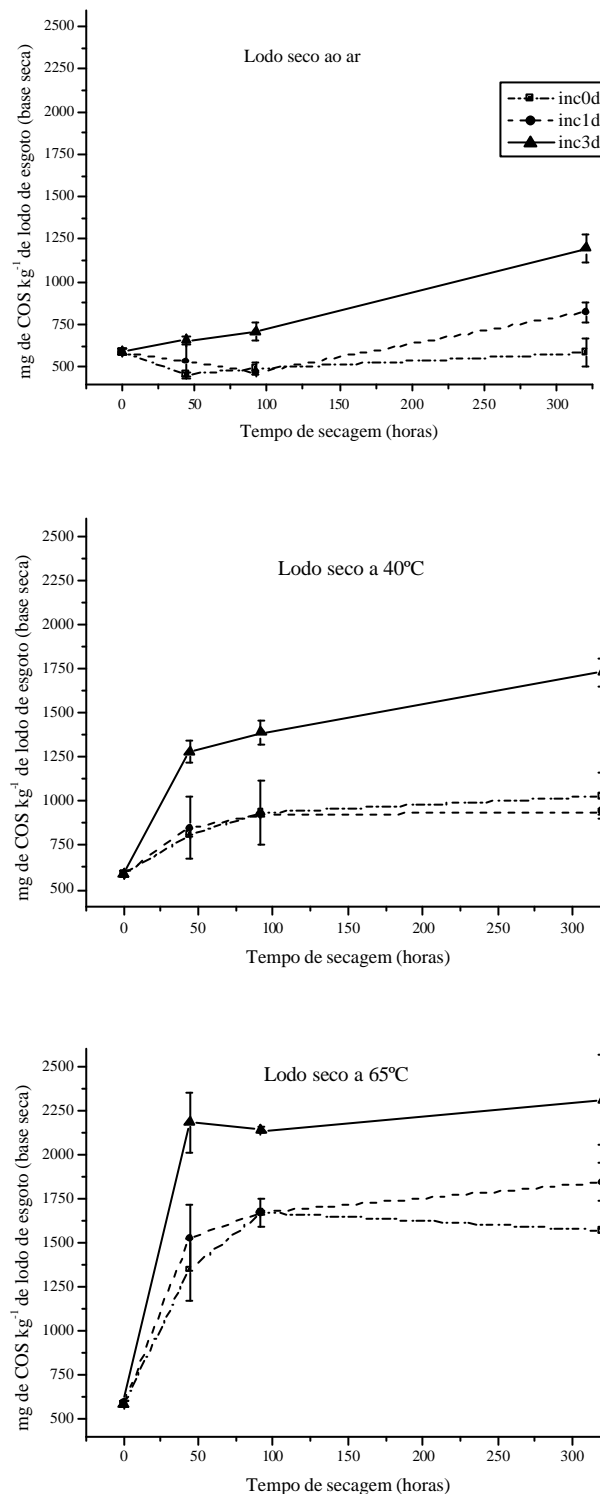


Figura 11. Variação nos teores de carbono orgânico solúvel nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento

Nos lodos secos ao ar e a 40°C, até o momento de atingirem umidade a peso constante, há não somente quebra de ligações químicas que aumentam a disponibilidade de COS, como

observado por Raveh & Avnimelech (1978) e Wang et al. (2001), mas também aumento na atividade microbiana até o momento em que a umidade seja impeditiva para isto. Durante a etapa de secagem em que há diminuição da umidade, ocorre constantemente a liberação de odores característicos de lodo de esgoto provocado por microorganismos.

Para o lodo seco a 65°C, todos os teores de COS extraídos, seja nos três períodos de secagem ou nos três períodos de incubação, foram significativamente superiores ao teor de COS da amostra controle. O teor de COS no material incubado por três dias foi significativamente superior ao do material não incubado ou incubado por um dia, qualquer que tenha sido o tempo de secagem (44 ou 92 ou 320 horas), favorecido pelo desenvolvimento microbiano pelo maior tempo de incubação

O maior teor de COS encontrado na secagem a 65°C, comparado aos teores verificados nas outras temperaturas de secagem (secagem ao ar e a 40°C), pode ser tanto pela quebra de ligações químicas devida a maior temperatura, quanto ao desenvolvimento de microorganismos termotolerantes resistentes a temperaturas de 65°C, que conseguiram crescer durante as horas iniciais de secagem, antes que o lodo atingisse umidade a peso constante. O teor de sólidos totais passou de 32,% no lodo úmido mantido a 4°C para 91% que foi quando o lodo posto para secar a 65°C atingiu umidade a peso constante.

Considerando a Figura 11, pode-se observar que tanto a temperatura de secagem quanto o período de incubação influenciam diretamente nos teores de COS liberado, e que este será maior quanto maior a temperatura de secagem e/ou o tempo de incubação.

9.1.3 Extração de carbono da biomassa microbiana do lodo (C-BML)

Na Figura 12 são apresentados os teores de C-BML nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação. No lodo posto para secar ao ar e incubado por zero dia, o pH foi significativamente maior que nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. No lodo posto para secar ao ar e incubado por zero dia, o pH foi significativamente maior que lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes períodos de secagem em estufa (44, 92 e 320 horas) e, re-umidificados e incubados por zero, um e três dias. Foi observado para o lodo incubado por um dia, principalmente, que os teores de C-BML se alternavam em maiores e menores em relação ao controle a medida em que aumentava o tempo de permanência na estufa, sem haver no entanto um comportamento padrão. No lodo incubado por três dias, foi observado um comportamento padrão na extração de C-BML nas três temperaturas de secagens utilizadas. A partir do controle, foi observada redução nas primeiras 44 ou 92 horas seguida de ligeiro aumento com 320 horas.

Gonçalves et al. (2002), observaram diferentes padrões de extração do carbono da biomassa microbiana do solo (C-BMS) na fração terra fina seca ao ar (TFSA), de dez classes de solos, re-umidificados a 60% da capacidade de campo e incubados por 0, 1, 3 e 7 dias. Para cada solo foi observado um padrão diferente de extração onde os teores de C-BMS se alternavam em maiores e menores em relação ao controle, na medida em que aumentava o tempo de incubação.

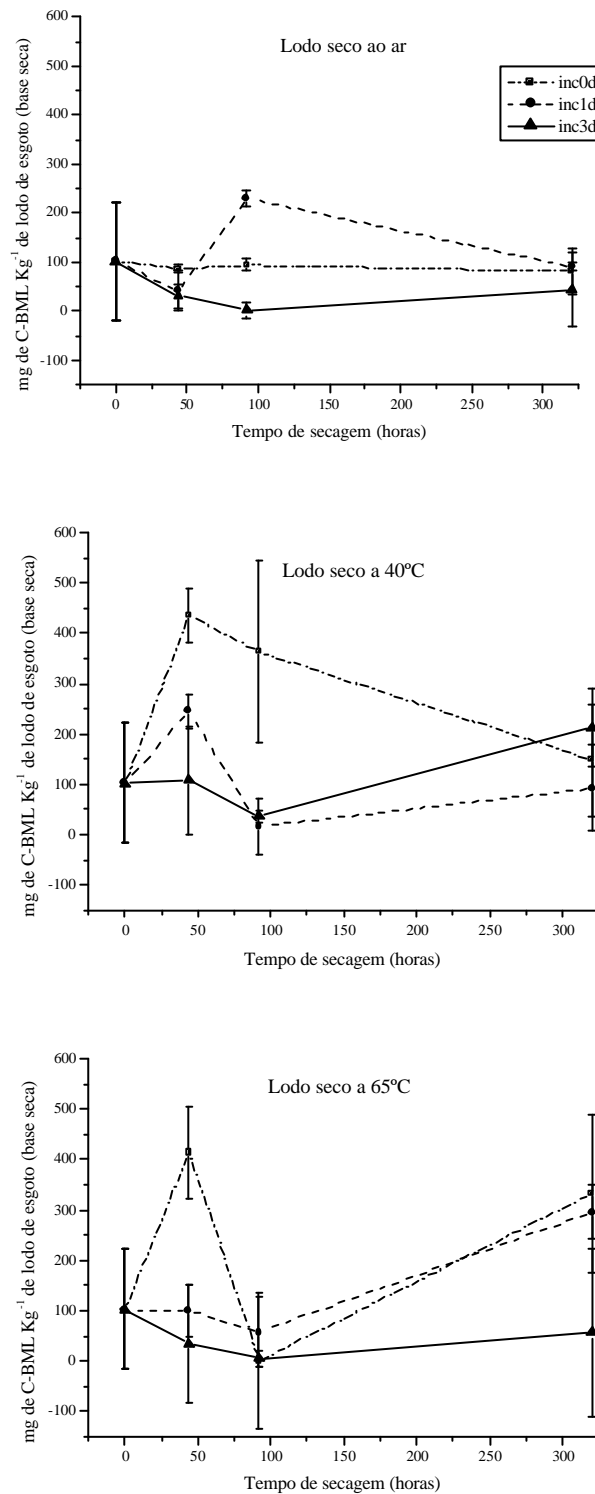


Figura 12. Variação nos teores de carbono da biomassa microbiana do lodo (CBML) nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento

Segundo Joergenson (1990), os microorganismos presentes na amostra de solo se multiplicariam até quase a exaustão, alcançando um número máximo, e, logo depois

diminuiriam. Os microorganismos mortos serviriam para uma nova etapa de crescimento e colonização microbiana, o que explicaria valores maiores e menores em relação à amostra controle, conforme o aumento no tempo de incubação.

As diferentes fases de crescimento microbiano não foram observadas neste experimento. Certamente caso esta situação possa ser avaliada, fatores como temperatura de secagem, umidade da amostra quando retirada da estufa, período de incubação e qualificação microbiana de acordo com a mudança de temperatura envolvida, deverão ser levados em consideração.

A presença de microorganismos no lodo pode ser comprovada pela liberação de compostos orgânicos voláteis, associados ao odor de esgoto fresco nos lodos secos ao ar ou a 40°, incubados por um ou três dias, e também no lodo seco a 65°C onde foi constatado odor de “material vegetal seco em estufa”, somente no lodo que foi incubado por um e três dias. Nas duas situações o odor mais forte ocorreu no lodo incubado por três dias,

No lodo posto para secar a 40°C, houve diferença significativa nos teores de C-BML entre os períodos de incubação de zero, um e três dias, porém quando este lodo atingiu a umidade a peso constante houve uma tendência de redução em relação à amostra controle, sendo significativo apenas para o lodo incubado por um dia. Não houve, entretanto, diferença significativa entre períodos de incubação quando o lodo atingiu a umidade a peso constante. No lodo posto para secar a 65°C houve diferença significativa nos teores extraídos de C-BML para o material não incubado em relação ao incubado por um e três dias e também em relação à amostra controle.

Comparando os teores de C-BML nos lodos submetidos a um mesmo período de incubação porém postos para secar em diferentes temperaturas, foi observado no lodo incubado por três dias, certa tendência de extração do carbono. Houve decréscimo nos teores de C-BML do lodo úmido (controle) em direção ao lodo retirado da estufa após 44 horas de secagem e deste para o de 92 horas, seguido de um aumento após 320 horas de permanência na estufa. O lodo seco a 40°C, retirado após 44 horas de permanência na estufa apresentou, no entanto, valor semelhante ao extraído no controle, porém nas extrações subsequentes apresentou o mesmo comportamento observado anteriormente.

A etapa de incubação das amostras de lodo ocorreu somente após o término do processo de secagem (320 horas após o início da secagem). As amostras retiradas após 44 e 92 horas de secagem foram colocadas sob refrigeração a 4°C, aguardando completar a etapa de secagem. As amostras postas para secar ao ar, a 40°C e a 65°C saíram de uma temperatura média de 19°C, 40°C e 65°C para uma temperatura baixa de 4°C e isto talvez seja o motivo do decréscimo do C-BML nas amostras incubadas por três dias. Numa temperatura maior o desenvolvimento dos microorganismos adaptados é maior, porém, com a redução da temperatura para 4°C ocorre morte de parte destes, que servem então de substrato para o desenvolvimento de novos microorganismos com a incubação por três dias.

No lodo incubado por zero dia foi observado no lodo seco ao ar que praticamente não houve alteração nos teores extraídos de C-BML em relação ao controle, apesar do lodo atingir umidade a peso constante somente após 320 horas na estufa. A temperatura média mantida durante a secagem ao ar foi de 19°C, o que está no limite superior para o crescimento dos microorganismos psicrófilos (BATSTONE, 2002).

Nos lodos incubados por zero dia postos para secar a 40°C e a 65°C, dias se observou um aumento significativo na extração de C-BML em relação a amostra controle, e também em relação ao lodo seco ao ar, após o lodo permanecer 44 horas na estufa. Nesse caso, os microorganismos mesófilos e termófilos presentes normalmente no lodo de esgoto puderam se desenvolver nestas temperaturas favoráveis ao seu crescimento (BATSTONE, 2002).

Observou-se correlação significativa (Tabela 16) dos teores de C-BML com os teores de ferro e de $N-NH_4^+$, sendo $r=-0,36$ e $r=0,47$, respectivamente.

9.1.4 Extração de nitrogênio amoniacal

Na Figura 13 são apresentados os teores de N-amoniacal nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação. No lodo posto para secar ao ar e incubado por zero dia, o pH foi significativamente maior que no lodo seco ao ar e incubado por zero dia, o teor de N-amoniacal extraído decresceu em função do aumento no período de secagem. Quando o lodo atingiu umidade a peso constante o teor de N amoniacal foi significativamente menor que a amostra controle e também que o material retirado com 44 e 92 horas. Durante o período necessário para atingir umidade a peso constante que foi de 320 horas, o pH inicial que era 6,5, passou para 6,1 ao final da secagem (Figura 10). Este valor de pH, relativamente neutro, pode ter contribuído para que parte do N fosse perdido por volatilização. Outra hipótese para a redução dos valores de N é a incorporação deste pela biomassa microbiana durante a secagem, até atingir umidade a peso constante.

Para o material incubado por zero dia, como a extração de N-NH₄ ocorreu imediatamente após a secagem (re-umedecimento e imediata extração), não houve tempo para a mineralização do nitrogênio associado aos microorganismos. Já no material incubado por três dias, os microorganismos podem ter atuado na decomposição da matéria orgânica, liberando o N-amoniacal, sendo os valores observados próximos ao do N-NH₄ do controle.

No material seco a 40°C, incubado por zero ou um dia, observou-se decréscimo nos teores de N-amoniacal quando o lodo atingiu umidade a peso constante (92 horas) em relação ao da amostra controle, sendo este decréscimo significativo somente quando o material permaneceu até 320 horas em estufa. No material incubado por três dias o teor de N amoniacal em qualquer das retiradas foi superior ao da amostra controle, demonstrando que este se tornou mais disponível devido ao crescimento microbiano. Pelos resultados observados com zero e três dias de incubação conclui-se que durante a secagem o N-amoniacal foi absorvido pelos microorganismos do que propriamente volatilizado.

O acúmulo de N-amoniacal está relacionado ao COS no lodo incubado por três dias comprovando a maior liberação de N e COS pela morte dos microorganismos. Os microorganismos que se desenvolveram a 40°C parecem ser mais eficientes na assimilação de N-amoniacal.

No lodo seco a 65°C quando o mesmo atingiu umidade a peso constante (44 horas) o material incubado por três dias apresentou teores de N-amoniacal significativamente superiores ao material incubado por zero ou um dia. O material permanecendo na estufa até as 320 horas favoreceu a volatilização de N tanto pela temperatura de secagem, quanto pelo pH de 6,1 (Figura 10). Sendo exposto a um maior tempo na estufa já com a umidade a peso constante, pode ter ocorrido a morte de microorganismos pelo menor teor de umidade disponível para o crescimento microbiano e maior tempo de permanência na estufa após umidade a peso constante. Se o N tivesse sido incorporado nos microorganismos mortos, com a incubação por 3 dias este deveria ter sido mineralizado, o que não ocorreu. Não houve diferença significativa entre os teores de N amoniacal no lodo incubado por zero, 1 e 3 dias, no material retirado da estufa após 320 horas, porém estes teores foram significativamente inferiores ao da amostra controle.

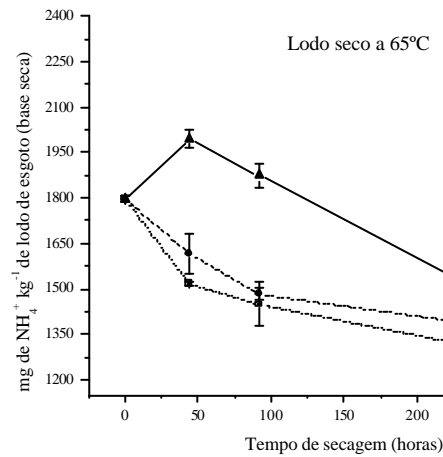
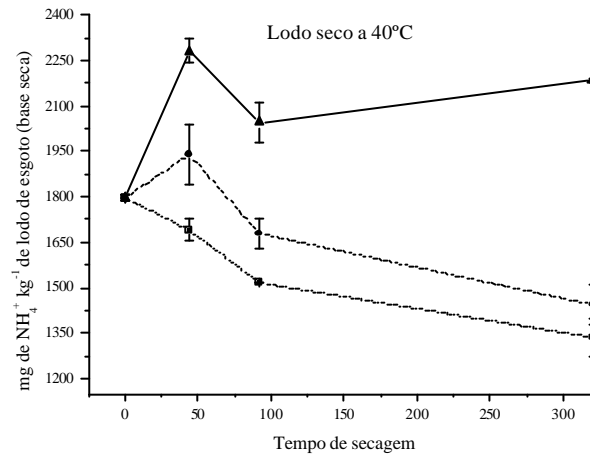
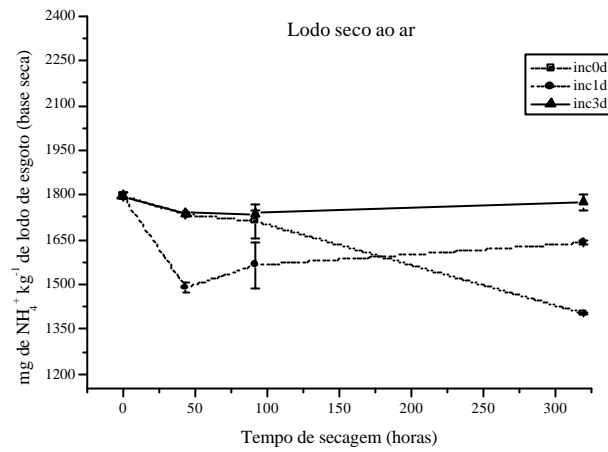


Figura 13. Variação nos teores de $N-NH_4^+$ nos lodos postos para secar ao ar, a $40^\circ C$ e a $65^\circ C$, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

Na determinação dos teores de N-amoniaco de um lodo de esgoto para fins de uso na agricultura, além da temperatura de secagem deve-se levar em consideração também o tempo de incubação.

9.1.5 Extração de $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$

Na Figura 14 são apresentados os teores de $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação. No lodo posto para secar ao ar e incubado por zero dia, o pH foi significativamente maior que Devido a grande variabilidade nos resultados, não foi observada diferença significativa entre períodos de secagem e nem entre períodos de incubação.

9.2 Extração de Metais

9.2.1 Extração de ferro

Na Figura 15 são apresentados os teores de ferro nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. No lodo posto para secar ao ar e incubado por zero dia, o pH foi significativamente maior que Nos lodos postos para secar a 40°C e a 65°C , incubados por um e três dias, observou-se significativa extração de ferro comparado a amostra controle, aos lodos incubados por zero dia, e, também ao metal extraído no lodo seco ao ar. No lodo seco ao ar, incubado por um dia, quando atingiu umidade a peso constante é que o ferro extraído atingiu valores semelhantes aos do seco a 40°C e a 65°C , incubados por um e três dias.

Uma explicação para a maior extração de ferro nos lodos secos a 40°C e a 65°C no material incubado por um e três dias é que durante a etapa de secagem, microorganismos mesófilos e termófilos eficientes no crescimento em temperaturas maiores incorporariam o metal. Estes serviriam então de substrato para outros microorganismos, liberando o ferro.

Apesar do teor em torno de 3% (em base seca), pouco ferro está disponível aos microorganismos devido aos valores de pH observados (maiores que ou igual a 5,6), o que leva a insolubilização do metal presente com a formação de óxidos pouco solúveis. Outra parte do ferro pode estar ligada a matéria orgânica presente, estando, em princípio indisponível aos microorganismos.

Como muitos destes microrganismos presentes no lodo são produtores de sideróforos (BENITE et al. 2002) eles estariam se utilizando deste mecanismo para a incorporação do metal. Com o reumedescimento e incubação por um e três dias este ferro seria disponibilizado pelo crescimento de microorganismos remanescentes em cima da matéria orgânica tornada disponível.

A retirada de ferro nos lodos secos em diferentes temperaturas e/ou incubados ou não, foi favorecida pelo extrator de Mehlich que usa o reagente EDTA na extração. Apesar do pH ácido durante a extração (2,5) ainda assim o EDTA é eficiente em se ligar ao ferro, deslocando o equilíbrio para formas mais solúveis.

Como observado na Figura 11, houve forte liberação de COS, relacionado tanto ao aumento na temperatura de secagem quanto ao período de incubação. Foi observada uma associação na extração de COS e de ferro, sendo encontrado valor de correlação de Pearson igual a 0,59, ao nível 1% de significância. Por este valor de correlação parte do ferro extraído pode ser explicada pela decomposição da matéria orgânica presente e formação de COS.

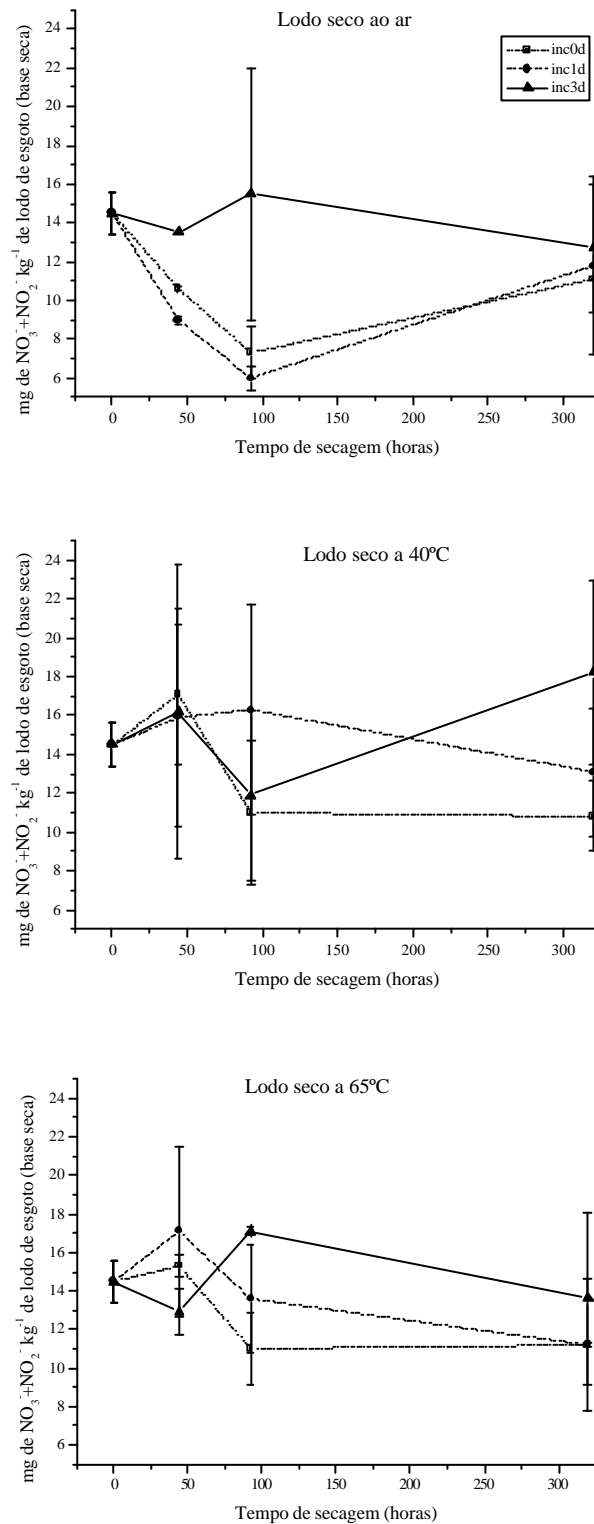


Figura 14. Variação nos teores de $N\text{-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C , em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

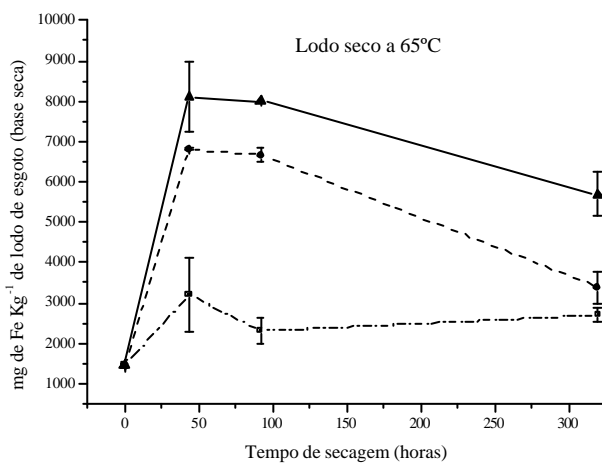
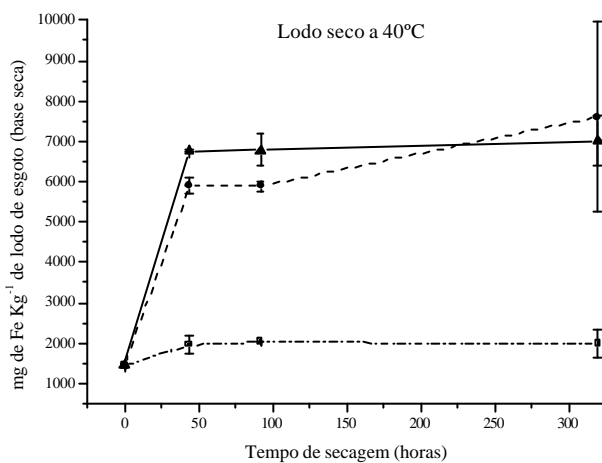
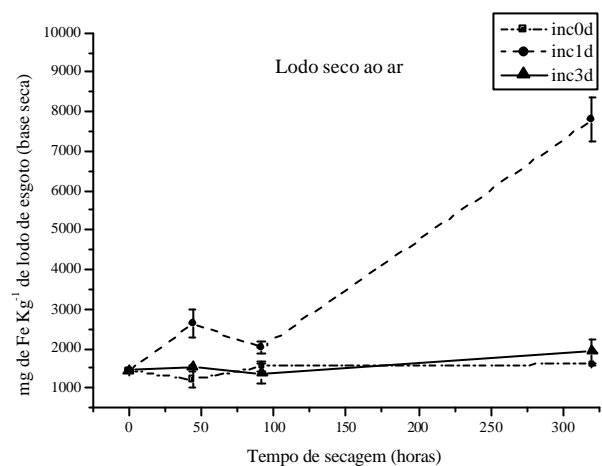


Figura 15. Variação nos teores de ferro nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

9.2.2 Extração de cobre

Na Figura 16 são apresentados os teores de cobre nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação. No lodo seco a 65°C, foi observada tendência na extração de cobre. Houve redução na extração do metal em relação à amostra controle após 44 e 92 horas de secagem, sendo maior quanto maior o tempo de incubação. Na figura 10, do lodo seco a 65°C, tem-se redução no valor do pH das amostras retiradas da estufa após 44 e 92 horas. O decréscimo do pH deveria levar a uma maior liberação de cobre pelo aumento na solubilidade do metal, o que não ocorreu. Provavelmente durante a etapa de incubação o metal foi incorporado pelos microorganismos, não sendo atacado pelo extrator de Mehlich 3.

No lodo seco a 40°C houve leve redução na extração de cobre no lodo incubado por um e três dias, comparado ao incubado por zero dia. No lodo seco ao ar, quando atingiu umidade a peso constante (320 horas), não houve diferença significativa na extração de cobre, entre períodos de incubação e nem em relação à amostra controle. No entanto, na retirada do lodo com 92 horas, o cobre extraído do material incubado por zero e um dia foi significativamente diferente entre si e também em relação à amostra controle.

Considerando a secagem ao ar, a 40°C e a 65°C, para o material incubado por um dia foi observado um mesmo comportamento na extração de cobre conforme o aumento no tempo de permanência do lodo na estufa. A extração de cobre decresceu da amostra controle para o lodo retirado da estufa após 44 ou 92 horas, e em seguida houve um aumento em direção a retirada com 320 horas. Com 44, 92 e 320 horas os lodos postos para secar em diferentes temperaturas apresentavam diferentes teores de sólidos totais, mas, apesar disto tiveram o mesmo comportamento na extração do metal.

Foi observada significativa correlação (Tabela 16.) na extração entre: cobre e COS ($r=-0,67^{***}$), cobre e $N-NH_4^+$ ($r=-0,42^*$), cobre e ferro ($r=-0,50^{**}$) e de cobre e pH ($r=0,39^*$). Os valores de correlação são médios entre cobre e COS e cobre e ferro e, portanto a extração de cobre é medianamente explicada pela extração de COS e de ferro. É provável que boa parte do cobre esteja associada à matéria orgânica que não o COS e também a compostos de ferro pouco solúveis (em relação ao extrator Mehlich) que estariam retendo o metal.

9.2.3 Extração de chumbo

Na Figura 17 são apresentados os teores de chumbo nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação. No lodo seco ao ar, houve certa tendência de maior extração de chumbo com o início da secagem ao ar, sendo significativo em relação à amostra controle, apenas para o lodo incubado por três dias com 44 horas de secagem na estufa, para o lodo incubado por zero e um dia por até 92 horas na estufa. Quando o material atingiu umidade a peso constante houve redução na extração, sendo semelhante ao controle.

Na secagem a 40°C ou a 65°C, não foi observada tendência de extração do metal. Não houve diferença significativa na extração de chumbo entre períodos de incubação quando os lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C atingiram umidade a peso constante. Também não foram observadas diferenças significativas na extração de chumbo quando o lodo submetido a diferentes temperaturas de secagem, e incubados por zero, um e três dias, atingiram umidade a peso constante.

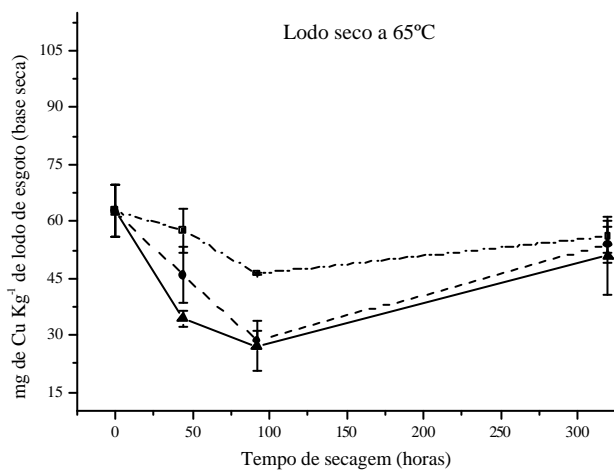
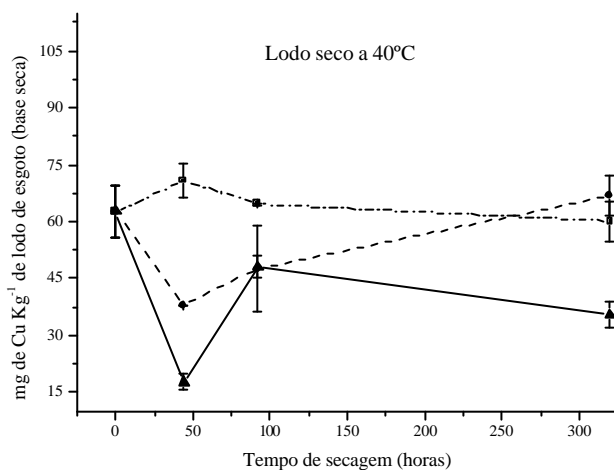
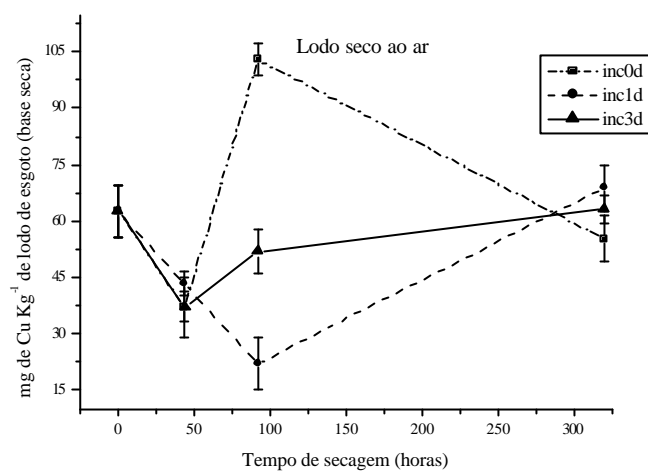


Figura 16. Variação nos teores de cobre nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

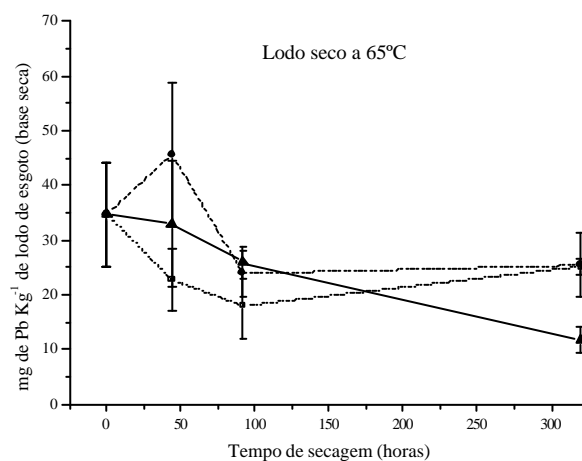
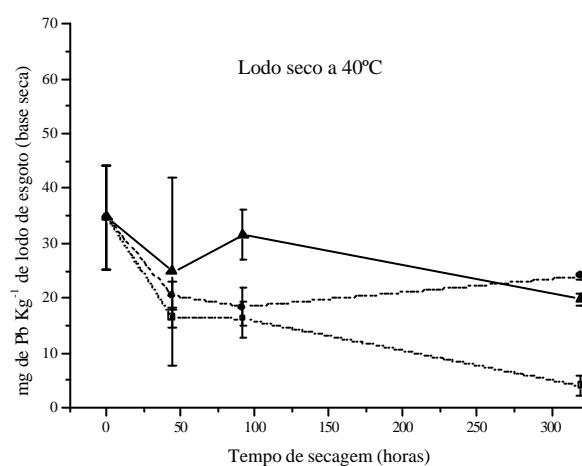
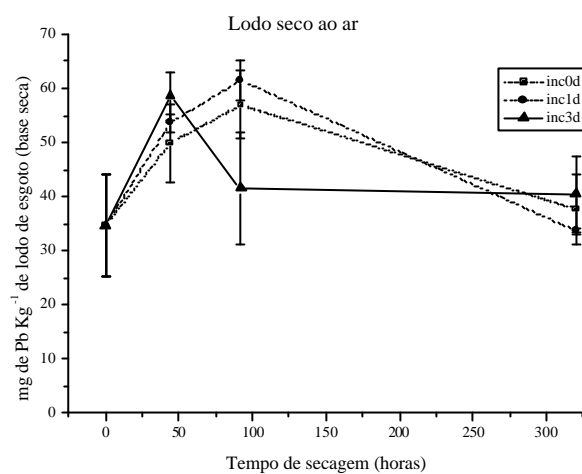


Figura 17. Variação nos teores de chumbo nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento

Os teores de chumbo correlacionaram significativamente (Tabela 16) com os teores de C-BML ($r=-0,33^*$). Para o chumbo a correlação além de negativa é baixa, ou seja, pouco da extração do C-BML explica a extração de chumbo. Além disto, como observado anteriormente os teores de C-BML variam de forma errática com o aumento na temperatura de secagem e com o tempo de incubação. Não foi observada correlação significativa entre o chumbo e COS ou ferro.

9.2.4 Extração de zinco

Na Figura 18 são apresentados os teores de zinco nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. Lodos secos ao ar, a 40°C e a 65°C, incubados por zero, um e três dias. No lodo posto para secar ao ar, com 44 horas na estufa, não houve diferença significativa na extração de zinco tanto entre períodos de incubação quanto em relação à amostra controle. Porém, com 92 horas de secagem e não tendo ainda atingido umidade a peso constante, foi observada diferença significativa na extração de zinco no lodo incubado por zero dia em relação ao incubado por um e três dias, e também em relação à amostra controle. Quando o lodo atingiu umidade a peso constante, a liberação de zinco no lodo seco ao ar incubado por zero, um ou três dias não diferiu significativamente entre si.

No lodo posto para secar a 40°C houve aumento na extração de zinco nos lodos incubados por zero e um dia, após 44 horas de secagem, porém quando passou para 92 horas, tendo atingido umidade a peso constante, os teores de zinco foram reduzidos não sendo significativamente diferentes a extração de zinco entre períodos de incubação e nem em relação ao controle.

No lodo seco a 65°C houve aumento na extração de zinco quando o lodo atingiu umidade a peso constante (44 horas), no material incubado por zero, um e três dias. No material incubado por um dia, a extração do metal foi significativamente maior que com zero e três dias.

Em relação aos outros metais traços analisados, foi observado que o zinco apresenta os maiores teores. Ele se liga de maneira menos forte aos componentes do lodo que cobre e chumbo, por exemplo (PULS & BOHN, 1988). Foi encontrada, contudo, de forma qualitativa, certa tendência de aumento na extração de zinco com o aumento na temperatura de secagem.

Os teores de zinco correlacionaram significativamente (Tabela 16) com os teores de COS ($r=0,48^{**}$), de Mn ($r=0,56^{***}$), de Cu ($r=-0,40^*$) e de pH ($r=-0,57^{***}$). A correlação entre o zinco e o COS foi significativa, porém fraca, ou seja, muito pouco do COS extraído explica a extração do zinco.

9.2.5 Extração de manganês

Na Figura 19 são apresentados os teores de manganês nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. No lodo posto para secar ao ar houve decréscimo na extração de manganês após 44 e 92 horas de secagem na estufa, sendo significativo em relação ao controle após 92 horas, e isto para os lodos incubados por um e três dias. No entanto, quando o material atingiu umidade a peso constante (320 h) houve aumento na extração do metal não havendo diferença significativa na extração do metal entre períodos de incubação e em relação ao controle.

No lodo seco a 40°C e a 65°C praticamente não houve variação na extração do metal, considerando tanto o período de incubação quanto o período de permanência do material na estufa.

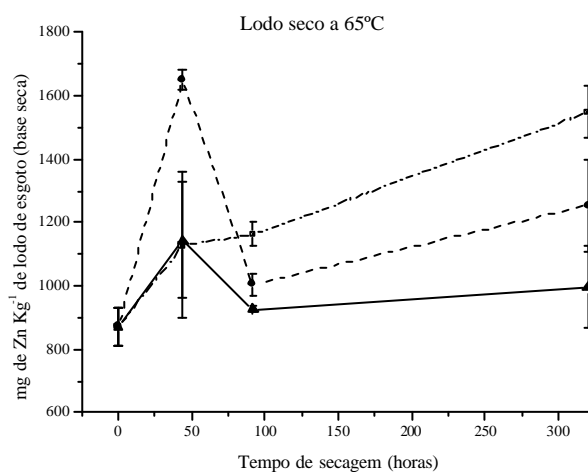
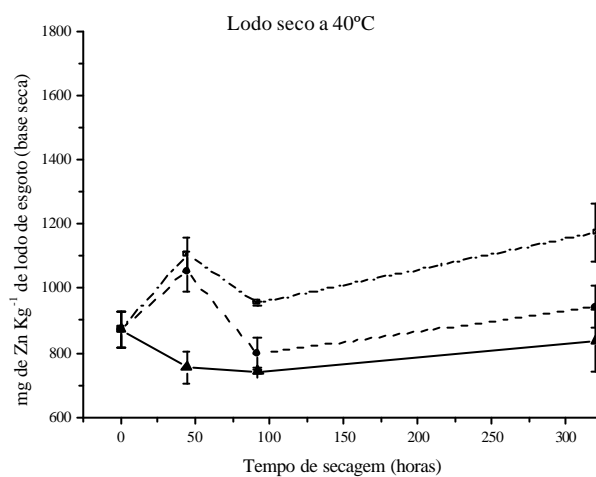
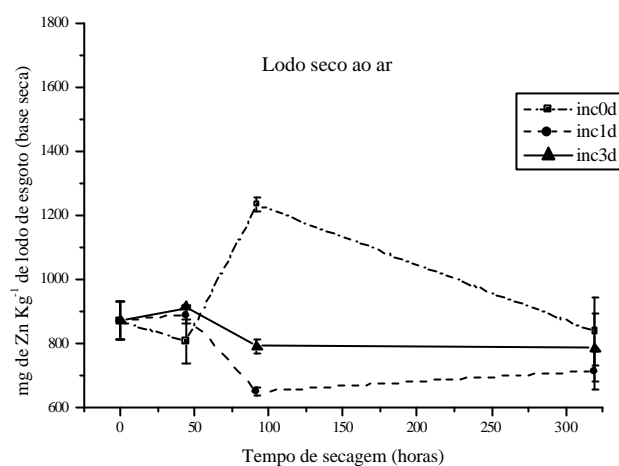


Figura 18. Variação nos teores de zinco nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

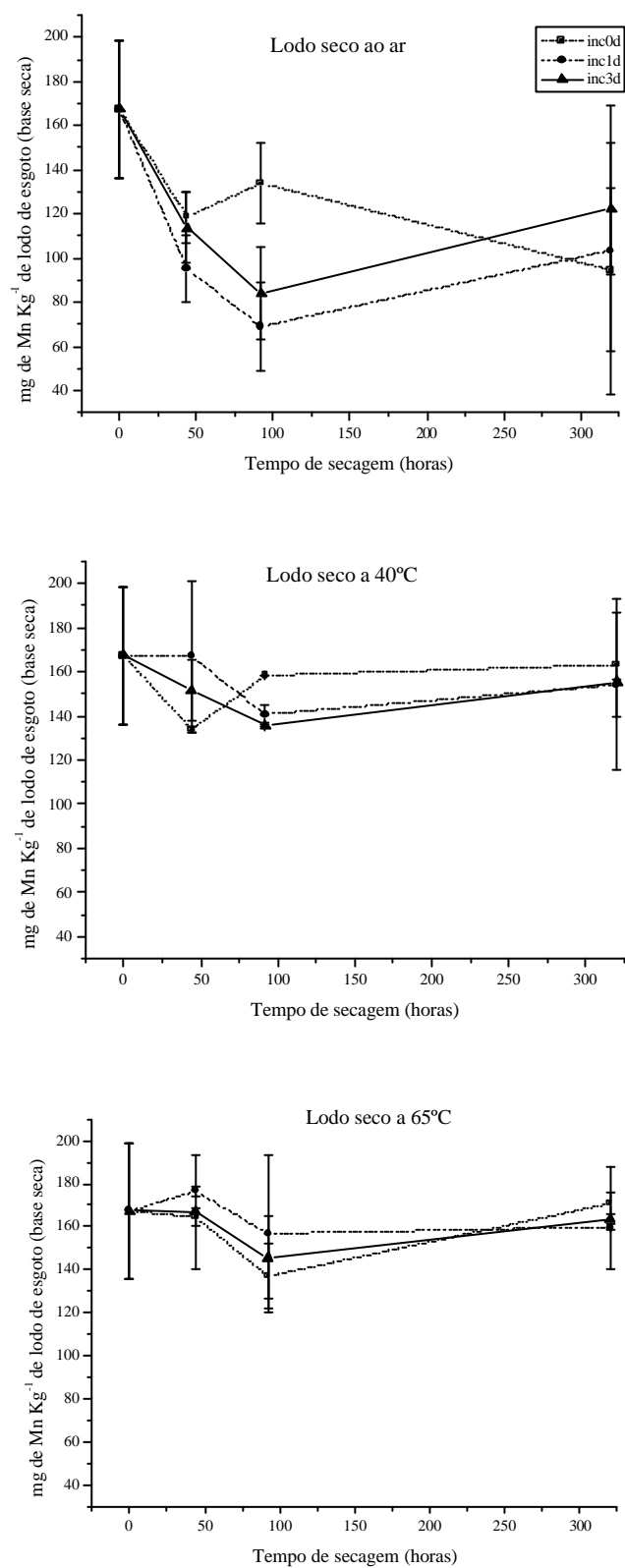


Figura 19. Variação nos teores de manganês nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento.

Os teores de manganês correlacionaram significativamente com os teores de COS ($r=0,37^*$), de níquel ($r=0,46^{**}$) e de Zn ($r=0,56^{***}$). A correlação entre o manganês e COS foi significativa, porém fraca, ou seja, muito pouco do COS extraído explica a extração do manganês.

9.2.6 Extração de níquel

Na Figura 20 são apresentados os teores de níquel nas amostras de lodo de esgoto de acordo com a temperatura de secagem, tempo de secagem na estufa e período de incubação utilizados. No lodo seco ao ar houve redução na extração de níquel no material incubado por um e três dias, após 92 horas de secagem, em relação ao material incubado por zero dia e também em relação ao controle. Quando o material atingiu umidade a peso constante (320 horas) não houve diferença significativa entre períodos de incubação. Este mesmo comportamento na extração do metal foi observado para o cobre (Figura 16), para o zinco (Figura 18) e para o manganês (Figura 19).

Nos lodos secos a 40°C e a 65°C, não houve diferença significativa na extração do metal entre períodos de incubação, quando os materiais atingiram umidade a peso constante.

Os teores de níquel correlacionaram significativamente com os teores de COS ($r=-0,42^{**}$) e de Mn ($r=0,46^{**}$). A correlação entre o níquel e COS foi significativa, porém fraca, ou seja, muito pouco do COS extraído explica a extração do níquel.

9.2.7 Avaliação de Parâmetros Químicos e Biológicos Obtidos a partir de Lodos Secos, no Momento em que Atingiram Umidade a Peso Constante.

Na Tabela 17 é apresentada uma comparação entre os lodos secos em diferentes temperaturas, e submetidos a diferentes tempos de incubação.

Na estatística univariada aplicada ao experimento, considerando o arranjo fatorial utilizado, foi observada interação significativa entre os três fatores: temperatura de secagem, tempo de permanência na estufa e período de incubação do lodo. Por conta da interação tripla obtida, a discussão e apresentação dos resultados seriam repetitivas. Devido a isto foi utilizada para a discussão a ANOVA geral relacionada aos 30 tratamentos o que gerou outro problema pois o Teste de Tukey torna-se mais robusto quanto maior o número de tratamentos utilizados. Devido a isto foram apenas observadas tendências de comportamento nas comparações obtidas a partir da Tabela 17, quais sejam:

- aumento nos teores extraídos de COS em função do aumento na temperatura de secagem e do tempo de incubação;
- aumento nos teores extraídos de C-BML, no lodo incubado por zero dia na medida em que aumentava a temperatura de secagem;
- decréscimo nos teores de C-BML, no lodo seco a 65°C, conforme o aumento no período de incubação;
- aumento nos teores de N-amoniaco em função do aumento no período de incubação, independente da temperatura de secagem;
- aumento na extração de ferro conforme o aumento na temperatura de secagem, nos períodos de incubação de zero e três dias;
- aumento nos teores de ferro nos lodos secos a 40°C e a 65°, conforme o aumento no período de incubação;
- aumento na extração do manganês em função do aumento na temperatura de secagem;
- aumento na extração de zinco com o aumento na temperatura de secagem, sendo observado no material não incubado ou incubado por um dia.

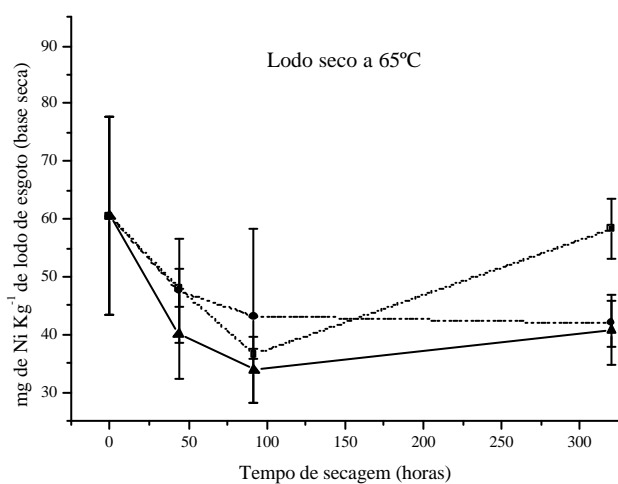
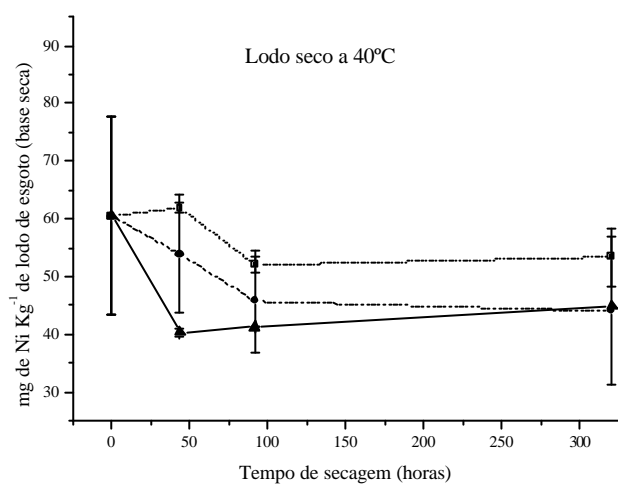
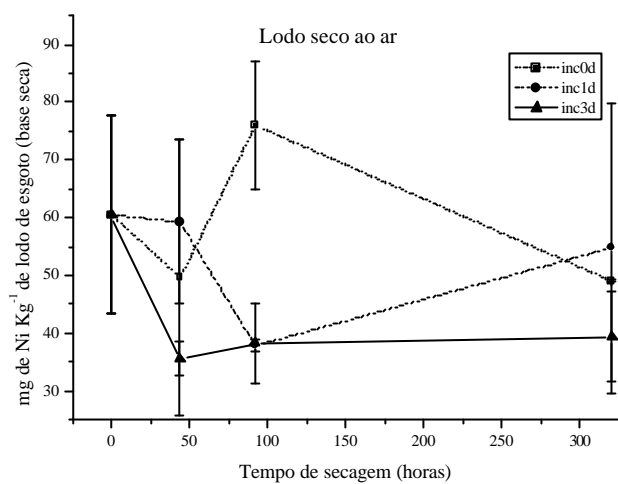


Figura 20. Variação nos teores de níquel nos lodos postos para secar ao ar, a 40°C e a 65°C, em diferentes tempos de permanência na estufa e, submetidos a três períodos de incubação.

Na legenda, inc0d, inc1d e inc3d correspondem ao período de incubação de 0, 1 e 3 dias, após re-umedecimento

Tabela 17. Comparação dos teores de COS, C-BML, N-NH₄⁺, N-NO₃+NO₂, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb e Ni, extraídos de lodo de esgoto quando atingiram umidade a peso constante em cada temperatura de secagem, submetidos a diferentes períodos de incubação.

	Secagem do Lodo	Tempo de Incubação								
		zero dia			um dia			Três dias		
		mg kg ⁻¹								
COS	Ao ar	583,1	b	B	823,3	B	B	1196,7	b	A
	a 40°C	936,4	b	B	923,0	b	B	1388,1	b	A
	a 65°C	1346,6	a	B	1526,0	a	B	2186,6	a	A
C-BML	ao ar	80,9	b	A	90,4	ab	A	44,3	a	A
	a 40°C	362,8	a	A	16,4	b	B	35,1	a	B
	a 65°C	414,5	a	A	100,7	a	B	34,6	a	B
N-NH ₄ ⁺	Ao ar	1403,5	a	B	1640,4	a	A	1775,6	b	A
	a 40°C	1516,2	a	B	1678,3	a	B	2045,0	a	A
	a 65°C	1515,6	a	B	1617,1	a	B	1995,3	a	A
N-NO ₃ +NO ₂	ao ar	11,1	a	A	11,8	a	A	12,7	a	A
	a 40°C	11,0	a	A	16,3	a	A	11,9	a	A
	a 65°C	15,3	a	A	17,2	a	A	12,9	a	A
Fe	ao ar	1602,9	a	B	7799,4	a	A	1934,7	b	B
	a 40°C	2024,5	a	B	5881,7	b	A	6781,7	a	A
	a 65°C	3197,8	a	B	6809,6	ab	A	8112,9	a	A
Mn	ao ar	94,5	b	A	103,5	b	A	122,2	a	A
	a 40°C	158,3	ab	A	140,7	ab	A	135,5	a	A
	a 65°C	164,3	a	A	176,4	a	A	166,9	a	A
Cu	ao ar	55,2	a	A	68,7	a	A	63,1	a	A
	a 40°C	64,6	a	A	47,5	a	A	48,1	ab	A
	a 65°C	57,6	a	A	45,7	a	A	34,3	b	A
Zn	ao ar	837,7	b	A	715,2	b	A	785,8	b	A
	a 40°C	954,5	ab	A	796,0	b	A	741,7	b	A
	a 65°C	1128,0	a	B	1650,1	a	A	1143,2	a	B
Pb	ao ar	37,7	a	A	33,7	a	A	40,5	a	A
	a 40°C	16,2	a	A	18,4	a	A	31,5	a	A
	a 65°C	22,7	a	A	45,7	a	A	33,0	a	A
Ni	ao ar	49,0	a	A	54,8	a	A	39,3	a	A
	a 40°C	52,0	a	A	45,7	a	A	41,3	a	A
	a 65°C	48,0	a	A	47,5	a	A	40,1	a	A

COS – carbono orgânico solúvel; C-BML – carbono da biomassa microbiana do lodo de esgoto, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb e Ni extraídos por MEHLICH 3; Comparação de médias pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância; Letras minúsculas – comparação entre períodos de incubação dentro de uma mesma temperatura de secagem; Letras maiúsculas – comparação entre temperaturas de secagem dentro de um mesmo período de incubação.

10. CONCLUSÕES

- O aumento na temperatura de secagem e no tempo de incubação favoreceu a produção de carbono orgânico solúvel. Os teores de carbono orgânico solúvel extraídos são aumentados quanto maiores à temperatura de secagem e o tempo de incubação.
- Nos lodos secos a 40°C e a 65°C ocorreu maior extração de ferro nos lodos incubados por um e três dias em relação ao lodo incubado por zero dia, demonstrando a importância do período de incubação.
- A presença de microorganismos no lodo pode ser comprovada pela liberação de compostos orgânicos associados ao odor de esgoto fresco nos lodos secos ao ar ou a 40°C, e odor de “material vegetal seco em estufa” no lodo seco a 65°C, incubados por um e três dias a 28°C. Porém, não houve correspondência na extração de carbono da biomassa microbiana do lodo com o aumento da atividade microbiana.
- No lodo seco a 40°C e a 65°C, incubados por um e três dias o teor de ferro extraído foi cerca de três a cinco vezes superiores ao do lodo incubado por zero dia e/ou seco ao ar, devendo isto ser influência de microorganismos termotolerantes presentes.
- No lodo seco ao ar, houve redução nos teores de N-amoniaco com a volatilização de N e/ou incorporação na biomassa microbiana. Na temperatura maior de secagem a redução observada de N-amoniaco foi devida à volatilização de N.

11. CONCLUSÕES GERAIS

- A temperatura de secagem, o tempo de estocagem e o tempo de incubação afetam diretamente alguns parâmetros químicos normalmente utilizados para a caracterização do lodo de esgoto para fins de agricultura. A temperatura de secagem de lodos de esgoto afeta diretamente a qualidade da biomassa microbiana do lodo, influenciando nos resultados dos parâmetros químicos do lodo.
- Apesar do aumento nos teores de carbono orgânico solúvel e disperso liberados com o aumento na temperatura de secagem, não houve um aumento correspondente na extração de metais traços presentes no lodo. A secagem do lodo numa temperatura maior favorece a ligação destes metais com a matéria orgânica e/ou óxidos de ferro remanescentes tornando os metais mais indisponíveis.
- O lodo utilizado na agricultura pode ser aplicado seco, mas durante o manejo é re-umedecido causando alterações químicas e biológicas, e isto poderá alterar os processos de liberação de carbono orgânico solúvel, amônio e metais em função da temperatura aplicada anteriormente na secagem do lodo.
- Pesquisas envolvendo secagem, re-umedecimento e incubação de lodos são necessárias para que tal conhecimento possa ser incorporado as várias práticas de determinação dos vários parâmetros, minimizando os efeitos deletérios da aplicação do lodo no campo como contaminação por metais e principalmente por nitrogênio.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química do solo para metais traços, Tópicos em Ciência do Solo, Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 645-692, 2002.
- ABREU, C.A.; RAIJ, B. Van; TANAKA, R.T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise de solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 20, n. 1, p. 91-97, 1996.
- ADAMS, F.; BURMESTER, C.; HUE, N.V.; LONG, F.L. A comparison of column displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. Soil Science Society of American Journal, v. 44, p. 733-735, 1980.
- ADAMS, J.F.; ADAMS, F.; ODOM, J.W. Interaction of phosphorus rates and soil pH on soybean yield and soil solution composition of two phosphorus sufficient Ultisols. Soil Science Society of American Journal, v. 46, p. 323-328, 1982.
- ALLOWAY, B. J., JACKSON, A. P. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soils. The Science of the Total Environment, London, p. 151 – 176, 1991.
- ALMENDROS, G.; GONZALEZ-VILA, F.J.; MARTIN, F. Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest: an experimental approach to the effects of fire on humic substances. Soil Science, v. 149, n. 3, p. 158-168, 1990.
- ANDRADE, J.C.; ABREU, M.F. Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais. Campinas, Instituto Agrônomo, 2006, 178 p.
- ANDREOLI, C.V.; FERNANDES, F.; DOMASZAK, S.C. Reciclagem agrícola do lodo de esgoto. Curitiba: SANEPAR, 1997. 81p.
- ANDREOLI, C.V.; PEGORINI, E.S. Gestão pública do uso agrícola do lodo de esgoto. In: BETTIOL, W. & CAMARGO, O.A. (Eds). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, EMBRAPA Meio Ambiente, 2000, p. 281-312.
- ANJOS, A.R.M. Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho. Piracicaba, 1999. Tese (Doutorado)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 191p.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M. E. Metais traços em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólidos. Scientia Agrícola, v. 57, p. 769-776, 2000.
- ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivado com milho. Scientia Agrícola, v. 58, n. 2, p. 337-344, 2001.
- ANTONIADIS, V.; ALLOWAY B.J. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge amended soils. Environmental Pollution, v. 117, p. 515–521, 2002.
- BARTLETT, R.; JAMES, B. Studying dried, stored soil samples – some pitfalls. Soil Science Society of American Journal, v. 44, p. 721 – 724, 1980.
- BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUHNYYI, S.V.; PAVLOTATHIS, S.G.; ROZZI, A.; SANDERS, W.T.M.; SIEGRST, H.; VAVILIN, V.A. Anaerobical digestion model No. 1 (ADM. IWA Scientific and Technical Report No.13, IWA Publishing, London, 2002, 77 p.

- BAZIRAMAKENGA R.; SIMARD R.R.; Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manures. *Journal of Environmental Quality*, v. 27, p 557–561. 1998.
- BELL, P.F.; JAMES B.R.; CHANEY R.L.; Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, v. 20, p. 481–486, 1991.
- BENITE, A.C.M.; MACHADO, S.P.; MACHADO, B.C. Sideróforos. Uma resposta dos microorganismos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1155-1164, 2002.
- BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).
- BERGKVIST P.; JARVIS N.J. Modeling organic carbon dynamics and cadmium fate in long-term sludge amended soil. *Journal Environmental Quality*, v. 33, p. 181–191. 2004.
- BERTONCINI, E.I. Mobilidade de metais traços em solos tratados com lodo de esgoto. 1997. Tese (Doutorado em Agronomia)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 90p.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds) Lodo de esgoto: impacto ambiental do uso agrícola. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006, p. 25-36.
- BETTIOL, W., FERNANDES, S.A.P. Efeito do lodo de esgoto na comunidade microbiana e atributos químicos do solo. Jaguariúna, SP: Embrapa, 2004. 6 p. (Comunicado Técnico, 24).
- BIRCH, H.F. Mineralization of plant N following alternate wet and dry conditions. *Plant and Soil*, v. 20, p 43-49, 1964.
- BLAIS, J.F.; TYAGI, R.D., AUCLAIR, J.C. Bioleaching of metals sewage sludge: microorganisms and growth kinetics. *Water Research*, Great Britain, v. 27, n. 1, p. 101-110, 1993.
- BLOOM, P.R.; LEENHEER, J.A. Vibrational, eletronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. (Eds.) *Humic substances II: In search of structure*. New York: John Wiley, 1989. p. 410-446.
- BLOOMFIELD, C.; PRUDENT, G. The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in digested sewage sludge. *Environmental Pollution*, v. 8, p. 217-232, 1975.
- BOEIRA, R.C.; LIGO, M.A.V; DYNIA, J.F. Mineralização de nitrogênio em solo tropical tratado com lodos de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, n. 11, p. 1639-1647, 2002.
- BOEIRA, R.C.; MAXIMILIANO, V.C.B. Análise de nitrogênio em amostras de lodos e esgoto. Jaguariúna, SP: Embrapa, 2006, 5p. (Comunicado Técnico, 40).
- BOLTON, K.A.; EVANS, L.J. Elemental composition and speciation of some landfill leachates with particular reference to cadmium. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 60, p. 43-53, 1991.
- BOTTNER, P. Response of microbial biomass to alternate moist and dry conditions in a soil incubated with ¹⁴C- and ¹⁵N- labelled plant material. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 17, p. 329-337, 1985.

BRASIL. CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e sus produtos derivados, e dá outras providências. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. DOU nº 167, de 30/08/2006, pág. 141-146. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506>>. Acesso em: 06 jul. 2010.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Programa de Modernização do Setor Saneamento. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. diagnóstico dos serviços de água e esgotos: 2004. Brasília, 2005. 275p. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br>>. Acesso em: 11 jun. 2006.

BROOKES, P.C.; KRAGT, J.F.; POWLSON, D.S.; JENKINSON, D.S. Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: The effects of fumigation time and temperature. *Soil Biology and Biochemistry*, v.17, n. 6, p. 831-835, 1985.

BROOKES, P.C., OCIO, J.A.; WU, J. The soil microbial biomass, its measurements properties and role in soil nitrogen and carbon dynamics following substrate incorporations. *Soil microorganisms*, v. 35, p. 39-51, 1990.

BROOKES, P.C.; POULSON, D.S.; JENKISON, D.S. Phosphorous in the soil microbial biomass. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 16, p. 169-175, 1984.

CAMARGO, F.A.; ZONTA, E.; SANTOS, G.A.; ROSSIELO, R.O.P. Aspectos fisiológicos e caracterização de toxidez a ácidos orgânicos voláteis em plantas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 31, n. 3, p. 523-529, 2001.

CAMARGO, O.A.; BERTON, R.S. A disposição de rejeitos em solos agricultáveis. In: ANDRADE, J.C.; ABREU, M.F. (Eds). *Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais*. Campinas: Instituto Agrônômico, 2006, 178p.

CAMOBRECO, V.J., RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; McBRIDE, M.B. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*, v. 161, p. 740-750, 1996.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

CANELLAS, L.P.; VELLOSO, A.C.X.; MARCIANO, C.R.; RAMALHO, J.F.G.P.; RUMJANEK, V.M.; RESENDE, C. E.; SANTOS, G.A. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhiço e adição de vinhaça por longo tempo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p. 935-944, 2003.

CANELLAS, L.P.; ESPINDOLA, J.A.A.; REZENDE, C.E.; DE CAMARGO, P.B.; ZANDONADI, D.B.; RUMJANEK, V.M.; GUERRA, J.G.M.; TEIXEIRA, M.G. & BRAZ-FILHO, R. Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. *Sci. Agric*. v. 6, p. 53-61, 2004

CARNEIRO, C.; SOTTOMAIOR, A.P.; ANDREOLI, C.V. R. Dinâmica de nitrogênio em lodo de esgoto sob condições de estocagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 29, p. 987-994, 2005.

CASTILHO, P. Del; DALENBERGER, J.W. BRUNT, K.; BRUINS, A. P. Dissolved organic matter, cadmium, copper and zinc in pig slurry and soil solution-size exclusion chromatography fractions. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, v. 50, p. 91-107, 1993

- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação (Norma P 4.320), CETESB, São Paulo, 1999, 32p.
- CHAE, Y.M.; TABATABAI, M.A. Mineralization of nitrogen in soils amended with organic wastes. *Journal Environmental Quality*, v. 15, n. 2, p. 193-198, 1986.
- CHANEY, R.L.; RYAN, J.A. Toxic metals and toxic compounds in MSW-composts: research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc. In: HOITINK, H.A.; KEENER, H.M. (Eds), in *Science Engineering of Composting: Design Environmental, Microbiological and Utilization Aspects*. Worthington: Renascence Publ., 1993, p. 451–506.
- CHANG, A.C.; WARNEKE, J.E.; PAGE, A.L.; LUND, L.J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge treated soils. *Journal of Environmental Quality*, v.13, p. 879, 1984.
- CHERNICHARO, C.A.L. *Reatores Anaeróbios*. 2ª. Ed. Belo Horizonte, MG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2007, 379p.
- CLINE G.R.; O’CONNOR G.A.; Cadmium sorption and mobility in sludge amended soil. *Soil Science*, v. 138, p. 248–254. 1984.
- COPPOLA, S.; DUMONTET S.; PONTONIO M.; BASILE G.; MARINO P.; Effect of cadmium bearing sewage sludge on crop plants and microorganisms in two different soils. *Agricultural and Ecosystem Environment*, v. 20, p. 181-194. 1998.
- COREY, R.B.; KING, L.D.; LUE-HING, C.; FANNING, D.S.; STREET, J.J.; WALKER, J.M. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A.L.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. (Eds.) *Land application of sludge – food chain implications*. Chelsea: Lewis Publishers, 1987, p. 25-51.
- CORREA, R.S.; WHITE, R.E. WEATHERLEY, A.J. Biosolids effectiveness to yield rygrass based on their nitrogen content. *Scientia Agrícola*, v. 62, n. 3, p. 274-280, 2005.
- COX, D.A. Pelletized sewage sludge as fertilizer for contained plants: plant growth and nitrogen leaching losses. *Journal of Plant Nutrition*, v. 18, n. 12, p. 2783-2795, 1995
- DAHLGREN, R.A. Comparison of soil solution extraction procedures: effect on solute chemistry. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, v. 24, n. 15&16, p. 1783-1794, 1993.
- DANG, Y.P.; CHHABRA, R.; VERMA, K.S. Effect of Cd, Ni, Pb and Zn on growth and chemical composition of onion and fenugreek. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.21, p.717-735, 1990.
- DAVIS, R.D.; CARLTON-SMITH, C.H. The preparation of sewage sludges of controlled metal content for experimental purposes. *Environmental Pollution (Ser. B)*, v. 2, p. 167–177, 1981.
- DE POLLI, H; GUERRA, J.G.M. Determinação do carbono da biomassa microbiana no solo: método da fumigação-extração. *Seropédica: Embrapa-CNPAB*, 1997. 10p. (Embrapa-CNPAB. Documento 37).
- DICK, D.P.; SANTOS, J.H.Z. & FERRANTI, E.M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two Southern Brazilian soils. *R.Bras. Ci. Solo*, v. 27, p. 29-39, 2003.
- DOMMARGUES, Y.R., BELSER, L.W., SCHIMIDT, E.L. Limiting factors for microbial growth and activity in soil. *Advances in Microbial Ecology*, v. 2, p. 49-104, 1978.

- DYNIA, J.F.; BOEIRA, R.C.; SOUZA, M.D. Nitrate no perfil de um latossolo vermelho distroférrico cultivado com milho sob aplicações sequenciais de lodo de esgoto. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds) Lodo de esgoto: impacto ambiental do uso agrícola. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006, p. 79-90.
- EDMEADES, D.C.; WHEELER, D.M. CLINTON, O.E. The chemical composition and ionic strength of soil solutions from New Zealand topsoils. *Australian Journal Soil Research*, v. 23, p. 151-165, 1985.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2a. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de pesquisa de Solos, 1997, 212 p.
- EPA. Test methods for evaluating solid waste, Physical/Chemical Methods. 3th ed. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1995; SW-846. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>.
- FAUSTINO, A. S. Estudos físico-químicos do efluente produzido por fossa séptica biodigestora e o impacto do seu uso no solo. 2007. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2007.
- FLYHAMMAR, P. Use of sequential extraction on anaerobically degraded municipal solid waste. *The Science of Total Environment*, v. 212, p. 203-215, 1998.
- FOX, T.R.; COMERFIELD, N.B. Low molecular weight organic acid in selected forest soils of the south-eastern USA. *Soil Science Society of American Journal*, v. 54, p. 1763-1767, 1990.
- FRENKEL, H.; VULKAN, R.; MINGELGRIN, U.; BEN-ASHER, J. Transport of sludge-borne copper and zinc under saturated conditions. In: I.K. ISKANDER et al. (Eds), extended abstract, 4th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Berkeley, CA, p. 23-26, June, 1997.
- GIBSON, M.J.; FARMER, J.G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution*, ser. B, v. 11, p.117-135, 1986, 1986.
- GILLMAN, G.P.; BELL, L.C. Soil solution studies on weathered soils from tropical north Queensland. *Australian Journal Soil Research*, v. 16, p. 67-77, 1978.
- GONÇALVES, A.S.; MONTEIRO, M.T.; GUERRA, J.G.M.; DE-POLLI, H. Biomassa microbiana em amostras de solos secadas ao ar e re-umedecidas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 37, n. 5, p.651-658, maio, 2002.
- GRAY, C.W.; McLAREN, R.G. Effects of air drying of sample storage on soil solution properties of biosolids amended soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 34, n. 15 & 15, p. 2327-2338, 2003.
- GRUBE, M.; LIN, J.G.; LEE, P.H.; KOKOREVICH, S. "Evaluation of sewage sludge based compost by FTIR spectroscopy". *Geoderma*, v. 130, p. 324-333, 2006.
- GUERRINI, I.A.; TRIGUEIRO, R.M. Atributos físicos e químicos de substratos compostos por biossólidos e casca de arroz carbonizada. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, n. 6, p. 1069-1076, 2004.
- GUISQUIANI P.L.; CONCEZZI L.; BUSINELLI M.; MACCHIONI A.; Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implication. *Journal of Environmental Quality*, v. 27, p. 364-371, 1998.
- HAMON R.E.; HOLM P.E.; LORENZ S.E.; McGRATH S.P.; CHRISTENSEN T.H.; Metal uptake by plants from sludge amended soils: Caution is required in the plateau interpretation. *Plant and Soil*, v. 216. p. 53-64, 1999.

- HAMON R.E.; LORENZ S.E.; HOLM P.E.; CHRISTENSEN T.H.; McGRATH S.P., Changes in trace metal species and other components of the rizosphere during growth of radish. *Plant and Environment*, v. 18, p 749–756, 1995.
- HARTER, R.D., NAIDU, R. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*, v. 55, p. 219-263, 1995.
- HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solutions parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Science Society of American Journal*, v.65, n.3, p. 597-612, 2001.
- HE, Z.L.; ALVA, A.K.; YAN, P.; LI, Y.C.; CALVERT, V.V.; STOFFELLA, P.J.; BANKS, D.J. Nitrogen mineralization and transformation from composts and biosolids during field incubation in a sand soil. *Soil Science*, v. 65, p. 161–169, 2000.
- HETTIACHCHI G.M.; RYAN J.A.; CHANEY R.L.; La FLEUR C.M. Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids amended soils. *Journal Environmental Quality*, v. 32, p. 1684–1693, 2003.
- HOODA P.S.; ALLOWAY B.J.; Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: Effects of sludge application and ageing of sludge soil. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 74, p. 235–250, 1994.
- ILLERA, V.;WALTER, I.; SOUZA; P.; CALA, V. Short-terms effects of biosolids and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environmental. *The Science of the Total Environment*, v. 255, p. 29-44, 2000.
- INMAN, J.C.; McINTOSH, M.S.; FOSS, J.E.; WOLF, D.C. Nitrogen and phosphorus movement in compost-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, v.11, p.529-532, 1982.
- JENKINSON, D.S.; POWLSON, D.S. The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. V. A method for measuring soil biomass. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 8, n. 3, p.209 – 213, 1976.
- JENKIS, S.H.; COOPER, J.S. The solubility of heavy metals hidroxides in water, sewage, and sewage sludge. III The solubility of heavy metals present in digest sewage sludge. *International Journal Air and Water Pollution*, v. 8, p. 695-703, 1964.
- JOERGENSEN, R.G., BROOKES, P.C. JENKINSON, D.S. Survival of the soil microbial biomass at elevated temperatures. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 22, n. 8, p. 1129-1136, 1990.
- JONES, R.L.; HINESLY, T.D. Nitrate from sewage-sludge amended lysimeters. *Environmental Pollution*, v. 51, p. 19-30, 1988.
- JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. 4^a. edição, Rio de Janeiro, 2005, 932 p.
- KAIZER, K.; ZECH, W. Competitive sorption of dissolved organic matter fractions to soils and related mineral phases. *Soil Science Society of America Journal*, v. 61, p 64-69, 1997.
- KARATHANASIS, A.D., Colloid induced transport of herbicides and heavy metals in subsuperfície environments. *Agronomy Abstracts*, 319p, 1996.
- KEENEY, D.R.; NELSON, D.W.; Nitrogen Inorganic forms in methods of soils analysis, PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (Eds.), American Society Agronomy, Inc. And Soil Science Society of America, Inc.: Madison, W1, 1982, p. 643-669.
- KELLING, K.A.; WALSH, L.M.; KEENEY, D.R.; RYAN, J.A.; PETERSON, A.E. A field study of the agricultural use of sewage sludge: II. Effect on soil N and P. *Journal of Environmental Quality*, v. 6, p. 345-352, 1977.

- KIEFT, T.L.; SOROKER, E.; FIRESTONE, M.K. Microbial biomass response to a rapid increase in water potential when dry soil is wetted. *Soil Biology and Biochemistry*, Great Britain, v. 19, n. 2, p. 119-126, 1987.
- KIEHL, E.J. Fertilizantes orgânicos. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1985. 492p.
- KING, L.D.; HAJJAR, L.M. The residual effect of sewage sludge on heavy metal content of tobacco and peanut. *Journal of Environmental Quality*, v.19, p.738-748, 1990.
- KOCH, A.L. Shrinkage of growing *Escherichia coli* cells by osmotic challenge. *Journal of Bacteriology*, v. 159, p.919-924, 1984.
- KRISHNAMURTI G.S.R.; CIESLINSKI G.; HUANG P.M.; Van REES K.C.J.; Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: implication in cadmium availability. *Journal of Environmental Quality*, v. 26, p. 271–277, 1997.
- LÃ, O.R.; AMARAL SOBRINHO, N.M.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X.; BARRA, C.M. Avaliação da extração seqüencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizen e latossolo. *Química Nova*, v. 26, p. 323–330, 2003.
- LAMY, I.; BOURGEOIS, S.; BERMOND, A.; Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. *Journal of Environmental Quality*, v. 22, p. 731-737, 1993.
- LEGRET, M. Speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. v. 51 (1), p. 161-165, 1993.
- LEITA, L.; NOBILI, M.; MONDINI, C.; MUHLHACHOVA, G.; MARCHIOL, L.; BRAGATO, G.; CONTIN, M. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability, *Biology Fertilization Soils*, v. 28, p. 371–376, 1999.
- LE RICHE, H.H.; WEIR, A.H. A method of studying trace elements in soil fractions. *Journal of Soil Science*, v. 14, p. 225–235, 1963.
- LIBARDI, P.L.; REICHARDT, K. Destino de uréia aplicada a um solo tropical. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 2, p. 40-44, 1978.
- LI, Z.; RYAN, J.A.; CHEN, J.N.; AL-ALBED, S.R. Adsorption of cadmium on biosolids amended soils. *Journal Environmental Quality*, v. 30, p. 903–911, 2001.
- LOGAN, T.J.; LYNDSEY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. *Journal of Environmental Quality*, v.26, n.2, p.534-550, 1997.
- LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos, In: ANDREOLI, S.; FERNANDES, F. (Eds). *Lodo de esgotos: tratamento e disposição final*. Belo Horizonte, MG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, p. 123–157, 2001.
- MACHADO, M.F.S.; FIGUEIREDO, R.F.; CORAUCCI-FILHO, B. Produção brasileira de lodos de esgotos. *Sanare*, v. 22, p. 66-74, 2004.
- MAGESAN, G.N.; WHITE, R.E.; SCOTTER, D.R.; BOLAN, N.S. Effect of prolonged storage of soil lysimeters on nitrate leaching. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 88, p. 73–77, 2002.
- MATTIAZZO, M.E.; ANDRADE, C.A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: IV. Lixiviação de N inorgânico e toxicidade de metais traços. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds), *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000, p. 203-213.
- MAZUR, N. Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam composto de resíduos sólidos urbanos. 1997. 129 p. Tese de Doutorado (Ciência do Solo), UFV, Viçosa, MG.

- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sewage sludge: Are USEPA regulations protective? *Journal of Environmental Quality*, v. 24, p. 5-18, 1995.
- McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVE, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrient in soil fifteen years sludge application. *Soil Science*, v. 162, p. 487-500, 1997.
- McBRIDE, M.B., RICHARDS, B.K., STEENHUIS, T.; SPIERS, G. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Science*, v. 164, p. 613-623, 1999.
- McGRATH, S.P.; CEGARRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *Soil Science*, v. 43, p. 313-321, 1992.
- McLAREN, R.G.; CLUCAS L.M. Fractionation of copper, nickel, and zinc in metal-spiked sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, v. 30, p. 1968-1975, 2001.
- McLAREN, R.G.; RITCHIE, G.S.P. The long term fate of copper fertilizer applied to a lateritic sandy soil in Western Australia. *Australian Journal Soil Research*, v. 93, p. 39-50, 1993.
- McLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils, Environmental Protection Agency, EPA, 1992, 25 p.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant. A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 15, p. 1409-1416, 1984.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W. ; CAMARGO, O.A. (Eds) *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312p.
- MELO, W.J., MARQUES, M.O., MELO, V.P. 2002. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. In TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. *Biossólidos na agricultura*. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 2002, p. 289-363.
- MENZIES, N.W.; BELL, L.C. Evaluation of the influence of sample preparation and extraction technique on soil solution composition, *Australian Journal of Soil Research*, v. 26, p. 451-464, 1988.
- MESQUITA, A.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; OLIVEIRA, C.; MAZUR, N.; SANTOS, F.S. Remediação de solos tratados com lodo rico em zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, V. 10, n. 3, p. 738-744, 2004.
- MESSIAS, A.S.; SILVA, H.A.; LIMA, V.N.; SOUZA, J.E.G. Avaliação da mobilidade de micronutrientes em solo tratado com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional*, v. 3, n. 3, p. 193-211, 2007.
- MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômeno de sorção em solos. In: MEURER, J. E. (Ed.). *Fundamentos de química do solo*. 2a. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, 281p.
- MORAL, R.; PEDREÑO, N.; GÓMEZ, I.; MATAIX, J. Quantitative analysis of organic wastes: effects of sample preparation in the determination of metals. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, v. 27, n. 3 & 4, p. 753-761, 1996.
- MUNN, K.J.; EVENS, J. & CHALK, P.M. Mineralization of soil and legume nitrogen in soils treated with metal-contaminated sewage sludge. *Soil Biol. Biochem.*, v. 32, p.:2031-2043, 2000.

- NAIDU, R., HARTER, R.D., Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 62, p. 644–650, 1998.
- NEIL, R.H.; SPOSITO, G.; Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendment on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations. *Soil Science*, v. 142, p. 164–172, 1986.
- NELSON, L.E. Changes in water soluble Mn due to soil sample preparation and storage. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, v. 8, p 479-487, 1977.
- OAKE, R.J.; BOOKER, C.S.; DAVIS, R.D. Fractionation of heavy metals in sewage sludge. *Water Science Technology*, v. 17, p. 587-598, 1984.
- OBRADOR, A.; RICO, M.I.; ALVAREZ, J.M.; NOVILLO, J. Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behavior of trace metals in a contaminated sewage sludge. *Bioresource Technology*, v. 76, p. 259-264, 2001.
- OBRADOR, A.; RICO, M.I.; MINGOT, J.I.; ALVAREZ, J.M. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time. *The Science of the Total Environment*, v. 206, p. 117-126, 1997.
- O'CONNOR G.A.; ESSINGTON M.E.; ELRASHIDI M.; BOWMAN R.S. Nickel and zinc sorption in sludge amended soils, *Soil Science*, v. 135, p. 228–235, 1983.
- OLIVEIRA, C. Avaliação do potencial de contaminação de dois solos agrícolas com lodo enriquecido cádmio, chumbo e zinco. 1998. 186 p. Tese (Doutorado em Agronomia) Seropédica: UFRRJ.
- OLIVEIRA, F.C. Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho Amarelo cultivado com cana de açúcar. 2000. 247 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, F.C.; MARQUES, M.O.; BELLINGIERI, P.A.; PERECIN, D. Lodo de esgoto como fonte de macronutrientes para a cultura do sorgo granífero. *Scientia Agrícola*, v. 52, n. 2, p. 360-367, 1995.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais traços em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana de açúcar. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 1-10, 2001.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ABREU JÚNIOR, C.H. Fitodisponibilidade e teores de metais traços em um Latossolo Amarelo Distrófico e em plantas de cana de açúcar adubadas com composto de lixo urbano. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, n.3, p737-746, 2002.
- OUYANG, Y.; SHINDE, D.; MANSELL, R.S.; HARRIS, W. Colloid enhanced transport of chemicals in subsurface environments: A review. *Critical Review Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 189-204, 1996.
- PAGLIA, E.C.; SERRAT, B.M.; FREIRE, C.A.L.; VEIGA, A.M.; BORSATTO, R.S. Doses de potássio na lixiviação do solo com lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 94-100, 2007.
- PARKER, C. F; SOMMERS, L. E. Mineralization of nitrogen in sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, v. 12, nº 1, p. 150-156, 1983.
- PÉREZ-CID, B.; FERNÁNDEZ ALBORÉS, A.; FERNÁNDEZ GÓMEZ, E.; FALQUÉ LÓPEZ, E. Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 431, p. 209-218, 2001.

- PÉREZ-CID, B.; LAVILLA, I.; BENEDICHO, C. Analytical assessment of to sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludge. *Analyst*, v. 121, p. 1479-1484, 1996.
- PICCOLO, A.; STEVENSON, F.J. "Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ca^{2+} complexes of soil humic substances, *Geoderma*, v. 27, p. 195-208, 1982.
- PRATT, P.F. Nitrogen use e nitrate leaching in irrigated agriculture. In: HAUCK, R.D., ed. *Nitrogen in crop production*. Madison, American Society of Agronomy, 1984. 804p.
- PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J. SIMON, W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Editorial Alhambra, 1980, 397 p.
- PULS, R.W.; BOHN, H.L. Sorption of cadmium, nickel and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 52, p. 1289- 1292, 1988.
- QIAN, P.; WOLT, J.D. Effects of drying and time of incubation on the composition of displaced soil solution. *Soil Science*, v. 149, p. 367-374, 1990.
- QUEVAUVILER, Ph; URE, A.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Improvement of analytical measurements within the BCR-Programme: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. v. 51 (1), p. 129-134, 1993.
- QURESHI, S.; RICHARDS, B.K.; HAY, A.G.; ISAI, C.C.; McBRIDE, M.B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T.S. Effect of Microbial Activity on Trace Element Release from Sewage Sludge. *Environmental Science Technology*, v. 37, n. 15, p. 3361-3366, 2003.
- RAURET, G.; LÓPEZ-SANCHEZ, J.F.; SAHUQUILO, A.; RUBIO, R.; DAVDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, PH. Improvement of the BCR three step sequential procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring*, v. 1, p. 57–61, 1999.
- RAVEH, A.; AVNIMELECH, Y. The effect of drying on the colloidal properties and stability of humic compounds. *Plant and Soil*, v. 50, p. 545-552, 1978.
- REICHARDT, K.; LIBARDI, P.L.; VICTÓRIA, R.L.; VIEGAS, G.P. Dinâmica do nitrogênio num solo cultivado com milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.3, p.17-20, 1979.
- RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; McBRIDE, M.B. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environmental Pollution*, v. 99, p. 365-377, 1998.
- ROSS, D.J.; SPEIR, T.W.; TATE, K.R. & ORCHARD, V.A. Effects of sieving on estimations of microbial biomass, and carbon, and nitrogen mineralization, in soil under pasture. *Aust. J. Soil Res*, v. 23, p. 319-324, 1985.
- ROSS, D.S.; BARTLETT, R.J. Effects of extraction methods and sample storage on properties of solutions obtained from forested spodosols. *Journal Environmental Quality*, v. 19, p. 108–113, 1990.
- RUDD, T.; LAKE, D.L.; MEHROTRA, I.; STERRITT, R.M.; KIRK, P.W.W.; CAMPBELL, J.A.; LESTER, J.N. Characterization of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *The Science of the Total Environment*, v. 74, p. 149–175, 1988.
- RUSSEL, E.W. *Soil conditions and plant growth*, 10a.ed. London: Longman, 1973, 849p.
- SAEG Sistema para Análises Estatísticas, versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes – UFV – Viçosa, 2007.

- SANCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; MARTÍNEZ-PARDO, C.; CEGARRA, J.; PAREDES, C. A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationship between total carbon and oxidable carbon. *Bioresource Technology*, v. 57: p. 291-295, 1996.
- SHAN, X. Q.; CHEN, B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Analytical Chemistry*, v. 65, p. 802–807, 1993.
- SIDLE, R.C.; KARDOS, L.T. Nitrate leaching in sludge-treated forest soil. *Soil Science Society of America Journal*, v.43, p.278-282, 1979.
- SILVA, C.A.; RANGEL, J.P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C.V.; BOEIRA, R.C.; DYNIA, J.F. Dinâmica de metais pesados em latossolo adubado com lodo de esgoto e em plantas de milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A.(Editores Técnicos). Lodo de esgoto: impacto ambiental do uso agrícola. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006, p. 45-78.
- SILVA, S.M.C.P.; FERNANDES, F.; SOCCOL, V.T.; MORITA, D.M. Principais contaminantes do lodo. ANDREOLI, S. e FERNANDES, F. (Eds). In: Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Belo Horizonte, MG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. p. 69-121.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3ª. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1979. 299 p.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6ª. ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460p.
- SILVIERA, D.J.; SOMMERS, L.E. Extractability of Cu, Zn, Cd and Pb in soils incubated with sewage sludge. *Journal Environmental Quality*, v. 6, p. 47–52, 1977.
- SIMONETE, M.A.; KIEHL, J.C.; ANDRADE, C.A.; TEIXEIRA, C.F.A. Efeito do lodo de esgoto em um argissolo e no crescimento e nutrição de milho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 38, n. 10, p. 1187-1195, 2003.
- SINGH, A.K., PANDEYA, S.B. Sorption and release of cadmium-fulvic acid complexes in sludge treated soils. *Bioresource Technology*, v. 66, p. 119–127, 1998.
- SINGH, B.R.; NARWAL, R.P. Plant availability of heavy metals in a sludge treated soil: II. Metal extractability compared with plant metal uptake. *Journal Environmental Quality*, v.13, p.344-349, 1984.
- SMITH, S.R. Agricultural recycling of sewage sludge and the environment. CAB international, Wallingford, UK, p. 119-151, 1996
- SOON, Y. K. Changes in forms of soil zinc after 23 years of cropping following leaching of a boreal forest. *Canadian Journal Soil Science*, v. 74, p. 179–183, 1994.
- SORENSEN, L.H. Rate of decomposition of organic matter in soil as influenced by repeated drying rewetting and repeated additions of organic material. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 6, p. 287-292, 1974.
- SPARK K.M.; WELLS J.D.; JOHNSON B.B.; Sorption of heavy metals by mineral-humic acid substrates. *Australian Journal of Soil Research*, v. 35, p 113–122, 1997.
- SPOSITO, G., LEVESQUE, C.S.; LECLAIRE, J.P.; CHANG, A.C. Trace elements chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge. III. Effect of the time on the extraction of trace metals. *Soil Science Society American Journal*, v. 47, p. 898–902, 1983.

STEVENSON, F.J. Humics chemistry: genesis, composition, reactions. New York: John Wiley, 1994, 443 p.

STEVENSON, I.L. Some observations on the microbial activity in remoistened air-dried soils. *Plant Soil*, v. 8, p. 170-182, 1956.

STOVER, R.C.; SOMMERS, L.E.; SILVIEIRA, D.J. Evaluation of metals in wastewater sludge. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 48, p. 2166-2175, 1976.

TERRY, R.E.; NELSON D.W.; SOMMERS L.E. Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils. *Soil Science Society of American Journal*, v. 43, p. 494-499. 1979.

TERRY, R. E.; NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Nitrogen transformations in sewage sludge amended soil as affected by soil environmental factors. *Soil Science Society of American Journal*, v. 45, p. 506-513, 1981.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M.. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v. 51., p. 844-851, 1979.

TSUTIYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Eds.). *Biossólidos na agricultura*. 1a. ed. São Paulo: Sabesp, 2001, p.133-180.

TUREK, M.; KOROLEWICZ, T.; CIBA, J. Removal of heavy metals from sewage sludge used as soil fertilizer. *Soil & Sediment Contamination*, v. 14, p. 143-154, 2005.

URE, A.M.; QUEUVALLIER, PH. MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Intern. Journal of Environmental Chemistry*, v. 51, p. 135 – 151, 1993.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40 CFR Parts 257, 403 and 503. Final rules: Standards for the use of sewage sludge. *Fed. Reg.* v. 58, n. 32, 9248 – 9415, 1993.

VAN SCHREVEN, D.A. The effect of intermittent drying and wetting of a calcareous soil on C and N mineralization. *Plant Soil*, v. 26, p. 14-32, 1967.

VANCE, E.D.; BROOKES, P.C.; JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology and Biochemistry*, Oxford, v. 19, p. 703-707, 1987.

VERCOUTERE, K.; FORTUNATI, U.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B.; MAIER, E.A. The certified reference materials CRM 142R Light Sand Soil, CRM 143R Sewage Sludge Amended Soil and CRM 145R Sewage Sludge for quality control in monitoring environmental and soil pollution. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v. 352, p. 197-202, 1995.

VIEIRA, R.F.; CARDOSO, A.A. Variações nos teores de nitrogênio mineral em solo suplementado com lodo de esgoto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 38, p. 867-874, 2003.

VON SPERLING, M.; ANDREOLI, C.V. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. In: VON SPERLING, M.; ANDREOLI, C.V. FERNANDES, F.(Eds). Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA-UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. 2001. v. 6. 484 p.

- VULKAN, R., MINGELGRIN, U.; BEN-ASHER, J.; FRENKEL, H. Copper and zinc speciation in the solution of a soil-sludge mixture. *Journal Environmental Quality*, v. 31, p. 193–203, 2000.
- WALLACE, A.; WALLACE, G.A. A possible flaw in EPA'S 1993 new sludge rule due to heavy metal interaction. *Communications in Sol Science and Plant Analysis*, v. 25, n. 1-2, p. 129-135, 1994.
- WALWORTH, J.L. Soil drying and rewetting, or freezing and thawing, affects soil solution composition. *Soil Science Society of American Journal*, v. 56, p. 433-437, 1992.
- WANG, Z.; SHAN, X.; ZHANG, S. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil. *Analytica Chimica Acta*, v. 441, p. 147-156, 2001.
- WANG, Z.; SHAN, X.; ZHANG, S. Comparison between fractionation and bioavailability of trace elements in rizosphere and bulk soils. *Chemosphere*, v. 46, p. 1163-1171, 2002.
- WILLIAMS, J.R.; KISSEL, D.E. Water percolation: an indicator of nitrogen-leaching potential. In: FOLLET, R.F.; KEENEY, D.R. & CRUSE, R.M., eds. *Managing nitrogen for groundwater quality and farm profitability*. Madinson, Soil Science Society of America, 1991. 357p.
- WOLT, J.; GRAVEEL, J.G. A rapid routine method for obtaining soil solutions using vacuum displacement. *Soil Science Society of American Journal*, v. 50, p. 602-605, 1986.
- WU, L.; MA, L.Q. Effects of sample storage on biosolids compost stability and maturity evaluation. *Journal Environmental Quality*, v. 30, p. 222–228, 2001.
- ZEBARTH, B.J.; McDOUGALL, R.; NEILSEN, G. & NEILSEN, D. Availability of nitrogen from municipal biosolids for dryland forage grass. *Can. J. Plant Sci.*, v. 80, p. 575-582, 2000.
- ZHANG, S.Z.; SHAN, X.Q. Speciation of rare earth elements in soils and accumulation by wheat with rare earth fertilizer applications. *Environmental Pollution*, v. 112, p. 395 – 405, 2001.