

Composição química da matéria orgânica de lodos de esgoto

Cristina Silva Carvalho¹, Victor Sanches Ribeirinho¹, Cristiano Alberto de Andrade²,
Priscila Grutzmacher¹, Adriana Marlene Moreno Pires²

¹ Instituto Agronômico de Campinas, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Av. Barão de Itapura, 1481, Vila Itapura, CEP 13012-970, Campinas-SP, Brasil. E-mail: criscarvalho25@yahoo.com.br; victor.ribeirinho@gmail.com; priscila.grutzmacher@gmail.com

² Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP 340, km 127,5, Tanquinho Velho, CEP 13820-000, Jaguariúna-SP, Brasil. Caixa Postal 69. E-mail: cristiano.andrade@embrapa.br; adriana.pires@embrapa.br

RESUMO

Lodos de esgoto podem ser reciclados no solo agrícola como fonte de nutrientes para as plantas e visando o aumento no teor de matéria orgânica. O objetivo do presente trabalho foi caracterizar a fração orgânica de lodos de esgoto (teores totais, orgânicos e inorgânicos de carbono, nitrogênio e fósforo; concentrações de carbono solúvel em água, açúcares solúveis, proteína bruta, lipídeos, hemicelulose, celulose, lignina, fenóis e taninos totais), de modo a auxiliar no planejamento de seu uso na agricultura. Foram utilizados cinco tipos de lodos de esgoto com diferenças quanto às etapas posteriores de condicionamento químico e/ou tratamento complementar para desidratação, sendo três provenientes de processo anaeróbico: cal e cloreto férrico, desidratado mecanicamente (LAC); polímero sintético e desidratado mecanicamente (LAP); polímero sintético e desidratado termicamente (LAS), e dois de processo aeróbico de digestão: condicionamento com polímero sintético e secagem em leitos (LLP); LLP após processo de compostagem em pilhas aeradas em mistura com bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda urbana, composto de lodo (CL). O condicionamento com polímero e secagem térmica conservou mais a matéria orgânica do resíduo, o que foi evidenciado pela presença de maiores teores de compostos orgânicos facilmente degradáveis, bem como de carbono (337,24 g kg⁻¹), nitrogênio (39,02 g kg⁻¹) e fósforo (2,93 g kg⁻¹) no compartimento orgânico. Em todos os lodos houve expressiva participação do conteúdo protéico na matéria orgânica, que foi de aproximadamente 43, 42, 28 e 25 % para os lodos de esgoto LAC, LAP, LAS, LLP e CL, respectivamente.

Palavras-chave: biossólidos, compostos orgânicos, fertilizante orgânico

Chemical composition of sewage sludge organic matter

ABSTRACT

Sewage sludge can be recycled in agricultural soil as a source of plant nutrients and in order to increase the organic matter content. The objective of this study was to characterize the organic fraction of sewage sludge (contents of carbon, nitrogen and total organic and inorganic phosphorus; concentrations of protein, fat, fiber, phenol and tannin) in order to assist in planning their use in agriculture. Five types of sewage sludge with differences were used for the later stages of chemical conditioning and / or complementary treatment for dehydration, three from anaerobic process: lime and ferric chloride, mechanically dehydrated (LAC); synthetic polymer and dehydrated mechanically (LAP); synthetic polymer and thermally dehydrated (LAS), and two aerobic digestion process: etching synthetic polymers with drying beds (LLP); LLP after the composting process in aerated piles mixed with bagasse from sugar and urban pruning debris, sludge compost (CL). The conditioning polymer and heat drying the organic matter retained in the residue, which was evidenced by the presence of higher concentrations of readily degradable organic compounds and carbon (337.24 g kg⁻¹), nitrogen (39.02 g kg⁻¹) and phosphorus (2.93 g kg⁻¹) in the organic compartment. In all sludge was significant participation of the protein content in organic matter, which was approximately 43, 42, 28 and 25% for sewage sludge LAC, LAP, LAS, LLP and CL, respectively.

Key words: biosolids, organic compounds, organic fertilizer

Introdução

Lodo de esgoto pode ser definido como um resíduo semi-sólido, predominantemente orgânico, com teores variáveis de componentes inorgânicos, originado a partir do tratamento de esgotos domiciliares e/ou industriais. As características gerais de um lodo de esgoto variam principalmente com o tipo de esgoto tratado, se domiciliar, industrial ou misto; época do ano; processo de tratamento na estação; estabilização e condicionamento final (García-Delgado et al., 2007).

O uso do lodo como condicionador de solo e/ou fertilizante tem sido recomendado em função de seu conteúdo orgânico e processo de mineralização, principalmente de compostos nitrogenados, podendo aumentar o teor de matéria orgânica (MO) ou carbono (C) em solos tratados (Bernal et al., 1998; Wang et al., 2004; García-Delgado et al., 2007; Schroder et al., 2008; Wang et al., 2008). De modo geral, tanto o remanescente orgânico no solo, como a liberação de nutrientes, dependem do processo de mineralização do lodo após aplicação no campo e, nesse sentido, a qualidade do material orgânico originalmente presente no lodo desempenha papel importante. A abundância relativa dos compostos presentes no lodo determina parcialmente sua taxa de degradação (Huang et al., 2010) e, por conseguinte, a quantidade de C remanescente no sistema (Hattori & Mukai, 1986; Gigliotti et al., 2002).

Alguns dados da literatura evidenciam que diferenças entre solos não têm efeito pronunciado na taxa de degradação do lodo, estando esses valores mais relacionados com as características do próprio resíduo e condições de temperatura e umidade (Sommers et al., 1976; Terry et al., 1979). A identificação e quantificação de compostos orgânicos presentes no lodo de esgoto é, dessa forma, etapa fundamental na compreensão da dinâmica do C e dos nutrientes N e P após aplicação no campo, de forma a auxiliar no planejamento de seu uso na agricultura como fonte de nutrientes para as plantas e de matéria orgânica para o solo (Andrade et al., 2006).

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar quimicamente a MO de lodos de esgoto, relacionando com as etapas de condicionamento químico para desidratação e/ou tratamento complementar para uso agrícola.

Material e Métodos

Foram utilizados cinco tipos de lodos de esgoto, provenientes de duas estações de tratamento, gerados a partir

de dois processos de tratamento e submetidos a três tipos de pós tratamento.

Três dos tipos avaliados são provenientes de sistema de lodos ativados com reator anaeróbio, condicionado com: (i) cal e cloreto férrico e desidratado mecanicamente (LAC); (ii) polímero sintético e desidratado mecanicamente (LAP) ou (iii) polímero sintético e desidratado termicamente (LAS). Esses lodos foram obtidos junto a Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Barueri/SABESP, Barueri-SP, que trata dos esgotos domiciliares e industriais da maior parte da cidade de São Paulo e dos municípios de Jandira, Itapevi, Barueri, Carapicuíba, Osasco, Taboão da Serra e partes de Cotia e Embu.

Outro lodo é proveniente da ETE de Jundiaí, que trata os esgotos domiciliares do município de Jundiaí-SP. O sistema de tratamento do esgoto na ETE de Jundiaí é por meio de lagoas aeradas de mistura completa, seguidas de lagoas de decantação, condicionamento com polímero sintético e secagem em leitos (LLP). O último lodo avaliado é o próprio LLP após ser submetido ao processo de compostagem em pilhas aeradas em mistura com bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda urbana (proporção volumétrica de 1:1:0,33), denominado composto de lodo (CL).

Na Tabela 1, são apresentadas as principais características dos lodos de esgoto utilizados na pesquisa, com destaque para o sistema de tratamento dos esgotos nas ETES, condicionamento químico para desidratação e etapas complementares visando melhor adequação ao uso agrícola.

As amostras de lodos foram coletadas conforme recomendado pela Norma NBR 10007 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004).

A caracterização química da MO dos lodos de esgoto foi realizada por meio de determinações dos teores totais, orgânicos e inorgânicos de C, N e P; teor total de matéria orgânica (MO-total), concentrações de C solúvel em água (C-solúvel), açúcares solúveis, proteína bruta, lipídeos, hemicelulose, celulose, lignina, fenóis totais e taninos totais.

A MO-total foi determinada por método gravimétrico adaptado de Nelson & Sommers (1996), baseado na perda de massa da amostra após queima a 550° C, durante duas horas; as concentrações totais de carbono (C-total) e nitrogênio (N-total) foram determinadas por combustão a seco em analisador LECO CN-2000, usando amostras dos lodos moídas e peneiradas a 60 meshes (Nelson & Sommers, 1996). O carbono inorgânico (C-inorg) foi determinado por método gravimétrico baseado na perda de massa em função da liberação de CO₂ após tratamento da amostra com solução ácida diluída (Loeppert & Suarez,

Tabela 1. Principais características dos processos geradores dos lodos de esgoto nas estações, com destaque para o sistema de tratamento dos esgotos, uso ou não de condicionador químico para desidratação e etapa complementar visando melhor adequação ao uso agrícola

Lodos ¹	Tratamento dos esgotos	Condicionamento químico	Etapa complementar
LAC	Lodos ativados - reator anaeróbio	Cal hidratada e cloreto férrico	Desidratação mecânica (filtro prensa)
LAP	Lodos ativados - reator anaeróbio	Polímero sintético	Desidratação mecânica (filtro prensa)
LAS	Lodos ativados - reator anaeróbio	Polímero sintético	Secagem térmica (70 min)
LLP	Lagoas aeradas, seguidas de lagoas de decantação (idade média: 1 ano)	Polímero sintético	Secagem em leitos com revolvimento periódico (120 dias)
CL	Lagoas aeradas, seguidas de lagoas de decantação (idade média: 1 ano)	Polímero sintético	Compostagem do LLP com bagaço de cana e restos de poda urbana, na proporção volumétrica de 1:1:0,33 (90 dias)

1996) e o carbono orgânico (C-org) foi calculado pela diferença entre o C-inorg e o C-total. O C-solúvel foi determinado em extrato obtido após mistura de subamostras de cada lodo e água deionizada, na razão de 1:5, agitação durante duas horas e posterior filtragem, com determinação do carbono no extrato aquoso por meio de oxidação com $K_2Cr_2O_7$ (Eaton et al., 1995).

A determinação do N-inorg foi por titulação do extrato de análise com solução ácida padronizada, após procedimento de extração com solução de KCl 2 mol L⁻¹ e destilação a vapor em meio alcalino (Mulvaney, 1996). O N-org foi calculado pela diferença entre o N-inorg e o N-total.

O fósforo inorgânico (P-inorg) foi determinado por leitura da absorbância do extrato obtido a partir de extração da amostra íntegra (apenas peneirada e moída) com H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ (Walker & Adams, 1958). A determinação do fósforo total (P-total) foi também realizada por meio da leitura da absorbância do extrato, seguindo o mesmo procedimento de extração do P-inorg, porém a amostra utilizada foi previamente queimada a 550° C durante 1 hora (Walker & Adams, 1958). O fósforo orgânico (P-org) foi calculado pela diferença entre o P-inorg e o P-total.

Os compostos orgânicos foram determinados por meio de sequências complexas de digestões e extrações: os teores de lipídeos (extrato etéreo) e proteína bruta (PB) foram determinados conforme recomendação da AOAC (1995); os açúcares solúveis, a celulose, a hemicelulose, a lignina, os taninos e os fenóis foram quantificados conforme descrito em Van Soest & Wine (1967).

A análise estatística foi realizada por meio de análise de variância e posterior utilização de contrastes ortogonais, em que foram exploradas diferenças na composição química da MO dos resíduos em função do condicionamento para desidratação e etapas complementares, considerando cada origem dos lodos (Tabela 2).

Resultados e Discussão

Carbono, nitrogênio e fósforo

Os teores totais de C, N e P nos lodos de esgoto variaram entre 186 e 346 g kg⁻¹; 17 e 43 g kg⁻¹; e 4 e 18 g kg⁻¹,

Tabela 2. Contrastes ortogonais (CON) e coeficientes utilizados para comparar os lodos de esgoto

Contraste	Descrição	Coeficiente				
		LAC ¹	LAP	LAS	LLP	CL
CON1	Compostagem	0	0	0	-1	1
CON2	Condicionamento químico	-2	1	1	0	0
CON3	Secagem térmica	0	-1	1	0	0

¹ LAC = lodo anaeróbio condicionado com cal hidratada e cloreto férrico; LAP = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético; LAS = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético e seco termicamente; LLP = lodo proveniente de lagoas de estabilização e condicionado com polímero sintético; CL = composto obtido por meio de compostagem do LLP em mistura com bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda urbana (1:1:0,33; v:v).

respectivamente. Tanto o condicionamento químico, como a etapa complementar de desidratação ou compostagem influenciaram nas variações, conforme demonstrado na análise de contrastes (Tabela 3).

A distribuição do C e do N totais em compostos orgânicos e inorgânicos revelou que a fração predominante do C (> 70%) e do N (> 80%) encontra-se no compartimento orgânico. O teor de C-inorgânico no LAC (50 g kg⁻¹) é cerca de cinco vezes superior ao determinado nos lodos LAP e LAS, conforme demonstrado no contraste 3 (Tabela 3), e essa diferença é função do condicionamento químico utilizando cal hidratada, que propicia a formação de carbonatos, provavelmente precipitados como carbonato de cálcio ao valor de pH do resíduo, igual a 11,8 (Andrade et al., 2006).

Os valores de P-total dos lodos utilizados estão dentro dos valores relatados em outros estudos, que vão de 0,57 a 15,4 g kg⁻¹ (Krogmann & Chiang, 2002, García-Delgado et al., 2007, Wang et al., 2008). Cerca de 58 a 74% do total de P dos lodos esteve presente sob formas inorgânicas, o que é consistente com os resultados obtidos por Sommers et al. (1976), em que 64 a 82% do total de P dos lodos de esgoto de sistemas de lodos ativados predominou no compartimento inorgânico e por Sophonsiri & Morgenroth (2004), em que o compartimento inorgânico apresentou 90% do P-total.

Dentre os lodos de esgoto de reator anaeróbio, o LAC apresentou o maior teor total de P, o que poderia ser função da manutenção do elemento no lodo pela formação de fosfatos de cálcio ou complexos insolúveis com os íons ferro (Gigliotti et

Tabela 3. Teores totais de C, N e P nos lodos de esgoto (C-total, N-total e P-total) e teores desses elementos em compostos orgânicos (C-org, N-org e P-org) e inorgânicos (C-inorg, N-inorg e P-inorg). Valores médios (\pm desvio padrão) de quatro repetições, expressos em relação ao total de massa seca

Lodo ¹	C-total	C-org	C-inorg	N total	N-org	N-inorg	P-total	P-org	P-inorg	C/N
LAC	185,93 ($\pm 2,15$)	135,86 ($\pm 7,34$)	50,06 ($\pm 6,73$)	18,10 ($\pm 0,52$)	17,56 ($\pm 0,54$)	0,54 ($\pm 0,11$)	9,24 ($\pm 0,21$)	3,71 ($\pm 0,24$)	5,53 ($\pm 0,13$)	7,50 ($\pm 0,20$)
LAP	311,55 ($\pm 9,22$)	301,47 ($\pm 8,17$)	10,08 ($\pm 1,22$)	42,08 ($\pm 1,13$)	37,66 ($\pm 1,16$)	4,41 ($\pm 0,19$)	9,72 ($\pm 0,26$)	2,51 ($\pm 0,42$)	7,21 ($\pm 0,33$)	7,34 ($\pm 0,38$)
LAS	345,70 ($\pm 4,57$)	337,24 ($\pm 6,28$)	8,46 ($\pm 1,45$)	42,63 ($\pm 0,71$)	39,02 ($\pm 0,59$)	3,61 ($\pm 0,16$)	7,05 ($\pm 0,16$)	2,93 ($\pm 0,77$)	4,12 ($\pm 0,62$)	7,91 ($\pm 0,17$)
LLP	314,80 ($\pm 10,04$)	308,52 ($\pm 9,54$)	6,28 ($\pm 0,97$)	27,18 ($\pm 0,54$)	25,10 ($\pm 0,50$)	2,08 ($\pm 0,16$)	5,93 ($\pm 0,29$)	1,99 ($\pm 0,31$)	3,94 ($\pm 0,06$)	11,10 ($\pm 0,46$)
CL	217,45 ($\pm 9,04$)	208,53 ($\pm 9,10$)	8,92 ($\pm 0,96$)	17,40 ($\pm 0,59$)	14,72 ($\pm 0,55$)	2,68 ($\pm 0,29$)	3,99 ($\pm 0,22$)	1,34 ($\pm 0,24$)	2,66 ($\pm 0,13$)	11,99 ($\pm 0,44$)
Contrastes										
CON1	-97,35**	-100,00**	2,64 ^{ns}	-3,78 ^{ns}	-10,38**	0,60**	-1,93**	-0,65*	-1,29**	0,92**
CON2	285,40**	366,98**	-81,58**	48,50**	41,57**	6,93**	-1,72**	-1,99**	0,27 ^{ns}	-5,04**
CON3	34,15**	35,76**	-1,62 ^{ns}	0,55 ^{ns}	1,35*	-0,80**	-2,67**	0,42 ^{ns}	-3,08**	0,71**

* Significativo ao nível de 5% ($p \leq 0,05$) pelo teste t; ** Significativo ao nível de 1% ($p \leq 0,01$) pelo teste t; ^{ns} Não significativo.

¹ LAC = lodo anaeróbio condicionado com cal hidratada e cloreto férrico; LAP = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético; LAS = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético e seco termicamente; LLP = lodo proveniente de lagoas de estabilização e condicionado com polímero sintético; CL = composto obtido por meio de compostagem do LLP em mistura com bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda urbana (1:1:0,33; v:v).

al., 2002). No entanto, isso não foi confirmado pelo resultado do contraste 3 para P-inorg (Tabela 3), demonstrando que as diferenças em P considerando-se os lodos de reator anaeróbio ocorreram no compartimento orgânico.

O composto obtido a partir do LLP, bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda apresentou menores teores de C-total, P-total, C-org, N-org, P-org, N-inorg e P-inorg em relação ao LLP, o que é explicado pela combinação de três fatores: (i) diluição das quantidades de N e P pela mistura de materiais vegetais de elevada relação C/N e pobres em P (Rowell et al., 2001), quando comparado ao LLP; (ii) degradação parcial do carbono durante o processo de compostagem (Corrêa et al., 2006); e (iii) volatilização de parte do N amoniacal ($N-NH_3$) devido às altas temperaturas na fase termofílica da compostagem (Khalil et al., 2011). Corrêa et al. (2006) obtiveram até o final da compostagem perdas de até 51% do C-orgânico total adicionado devido à mineralização do material orgânico e de 32% do N-Kjeldhal, que foi volatilizado durante os primeiros dias de compostagem.

Embora todos os contrastes tenham sido significativos para a relação C/N (Tabela 3), os valores médios dos lodos de esgoto, variando de 7 a 12, são concordantes com outros apresentados na literatura (Canellas et al., 2000; Réveillé et al., 2003; García-Delgado et al., 2007).

Especificamente para o CL, a relação C/N igual a 12 encontra-se no limite do valor aceitável ($C/N = 12$), citado por Bernal et al. (1998), para compostos orgânicos maturados preparados a partir da mistura de uma ampla gama de resíduos orgânicos, incluindo lodo de esgoto.

A compostagem do lodo implicou em consumo do C solúvel, o que pode ser visto no contraste 1 (Tabela 4), demonstrando que o processo de estabilização da MO nas pilhas de compostagem avança na medida em que os compostos mais facilmente degradáveis são consumidos, concordando com Himanen & Hänninen (2011).

Para os lodos anaeróbios que não receberam cal, LAP e LAS, o C solúvel apresentou-se superior ao valor verificado no LAC, porém quando expresso em relação ao C-org total não houve diferença significativa entre os lodos. Desse modo, apesar do tratamento com cal reduzir o teor total de C do lodo

Tabela 4. Teor de carbono solúvel em água (C-solúvel) expresso em relação a massa seca e como porcentagem do total de carbono orgânico. Valores médios (\pm desvio padrão) de quatro repetições

Lodo ¹	C-solúvel	
	g kg ⁻¹ de massa seca	% do C orgânico
LAC	1,26 ($\pm 0,11$)	0,84 ($\pm 0,20$)
LAP	2,57 ($\pm 0,60$)	0,84 ($\pm 0,20$)
LAS	4,16 ($\pm 0,17$)	1,23 ($\pm 0,05$)
LLP	1,42 ($\pm 0,07$)	0,46 ($\pm 0,02$)
CL	0,49 ($\pm 0,02$)	0,24 ($\pm 0,02$)
Contrastes		
C _{ON1}	-0,92**	-0,22**
C _{ON2}	4,15**	0,21 ^{ns}
C _{ON3}	1,65**	0,40**

* Significativo ao nível de 5% ($p \leq 0,05$) pelo teste t; ** Significativo ao nível de 1% ($p \leq 0,01$) pelo teste t; ^{ns} Não significativo.

¹ LAC = lodo anaeróbio condicionado com cal hidratada e cloreto férrico; LAP = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético; LAS = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético e seco termicamente; LLP = lodo proveniente de lagoas de estabilização e condicionado com polímero sintético; CL = composto obtido por meio de compostagem do LLP em mistura com bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda urbana (1:1:0,33; v:v).

(Tabela 3), ele não altera a qualidade da MO no que se refere ao percentual de C-solúvel em relação ao total de C-org, o que é importante ao se considerar o processo de degradação dos lodos após aplicação no solo (Andrade et al., 2006).

Na Tabela 4 é possível observar que o LAS possui teor de C-solúvel 1,5 a 8,4 vezes maior do que os demais lodos, se considerado o valor na massa seca, ou 1,5 a 5,1 vezes maior quando considerado o percentual do C-total. O contraste 3 (Tabelas 3 e 4) confirma para o lodo de reator anaeróbio, que a secagem térmica conserva os compostos orgânicos. A rápida e elevada evaporação da água na secagem térmica bloqueia imediatamente a atividade biológica, diferenciando-se do filtro prensa (desidratação mecânica), em que a presença de umidade e oxigênio possibilita o consumo deste C ao longo do período de estocagem, com maiores reflexos no C-solúvel, que tende a ser o compartimento de C mais prontamente disponível (Banegas et al., 2007).

Compostos orgânicos

A adição de cal (25% do volume) determinou o baixo teor de MO no LAC, uma vez que há formação de material inorgânico, principalmente carbonatos, diluindo a MO na massa total obtida após condicionamento e desidratação mecânica. Já para o CL, é provável que processo de mineralização na compostagem tenha sido responsável pela redução do teor de MO, em comparação ao LLP. Resultados semelhantes foram obtidos por Corrêa et al. (2005) a partir de lodo de esgoto obtido em ETE da Austrália que recebeu diferentes tratamentos de estabilização. Os autores verificaram redução em cerca de 25% dos teores de C após a compostagem do lodo de esgoto ou adição de cal (30% em massa), quando comparado ao lodo seco ao ar ou termicamente à 250 °C. Outros trabalhos também verificaram diminuição da MO devido à mineralização de lodos de esgoto em processo de compostagem (Banegas et al., 2007; Himanen & Hänninen, 2011; Khalil et al., 2011).

Observando-se resultados para os compostos não húmicos (Tabela 5), percebe-se que proteína esteve sempre dentre os três principais compostos orgânicos presentes na MO dos lodos de esgoto. Resultados da literatura têm confirmado a presença predominante de proteínas dentre os compostos orgânicos em amostras de lodos de esgoto (Hattori & Mukai, 1986; Deiana et al., 1990; Rowell et al., 2001; Sophonsiri & Morgenroth, 2004; Xu et al., 2011). Quando o teor de proteína bruta é calculado usando-se o valor de N-Kjeldhal, conforme o método usado neste trabalho, em que multiplica-se o teor de N por 6,25 (fator que corresponde ao teor médio de 16% de N nas proteínas), é plausível a suposição de mascaramento dos reais valores de proteína na amostra, devido a contribuição do N presente em compostos inorgânicos. No entanto, observando-se os resultados da Tabela 3 vê-se que para todos os lodos de esgoto estudados, a maior parte do N esteve presente em compostos orgânicos e este foi proporcional ao teor total do elemento. Estudos usando a técnica de ressonância magnética nuclear com monitoramento dos núcleos de ¹³C (RMN-¹³C) evidenciam a existência de relação positiva entre o teor de N-orgânico e os índices protéicos de NMR-¹³C, sugerindo que a maior parte do N-orgânico dos lodos de esgoto ocorre no reservatório protéico (Deiana et al., 1990).

Tabela 5. Composição química da matéria orgânica (MO) dos lodos de esgoto. Valores médios (\pm desvio padrão) de quatro repetições, expressos como porcentagem do total de MO dos resíduos

Lodo ¹	MO g kg ⁻¹	Açúcares	PB ²	Lipídeos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Fenóis	Taninos
		%							
LAC	263,6 ($\pm 30,4$)	0,05 ($\pm 0,01$)	42,6 ($\pm 6,7$)	7,5 ($\pm 0,8$)	30,6 ($\pm 5,2$)	6,6 ($\pm 0,9$)	4,1 ($\pm 1,4$)	0,03 ($\pm 0,01$)	0,01 ($\pm 0,00$)
LAP	553,6 ($\pm 1,6$)	0,02 ($\pm 0,00$)	41,6 ($\pm 1,9$)	8,0 ($\pm 0,2$)	17,5 ($\pm 3,7$)	4,8 ($\pm 1,3$)	30,2 ($\pm 2,5$)	0,03 ($\pm 0,00$)	0,02 ($\pm 0,00$)
LAS	575,1 ($\pm 0,9$)	0,05 ($\pm 0,00$)	42,2 ($\pm 2,0$)	13,2 ($\pm 0,6$)	12,6 ($\pm 2,1$)	9,3 ($\pm 3,0$)	21,3 ($\pm 3,6$)	0,04 ($\pm 0,00$)	0,02 ($\pm 0,00$)
LLP	536,8 ($\pm 67,8$)	0,04 ($\pm 0,00$)	27,7 ($\pm 5,9$)	4,2 ($\pm 0,4$)	4,6 ($\pm 2,5$)	28,6 ($\pm 5,7$)	30,6 ($\pm 5,4$)	0,07 ($\pm 0,01$)	0,04 ($\pm 0,01$)
CL	398,9 ($\pm 6,1$)	0,03 ($\pm 0,00$)	25,4 ($\pm 0,7$)	2,6 ($\pm 0,2$)	3,3 ($\pm 1,2$)	39,7 ($\pm 1,4$)	22,0 ($\pm 1,4$)	0,07 ($\pm 0,01$)	0,04 ($\pm 0,01$)
Contrastes									
CON1	-137,9**	-0,01 ^{ns}	-2,3 ^{ns}	-1,5**	-1,3 ^{ns}	11,1**	-8,7**	0,00 ^{ns}	0,00 ^{ns}
CON2	601,4**	-0,03**	-1,8 ^{ns}	6,1**	-31,0**	0,7 ^{ns}	43,5**	-0,00 ^{ns}	0,01 ^{ns}
CON3	21,5 ^{ns}	0,02**	1,1 ^{ns}	5,2**	-4,9**	4,4*	-8,9**	0,01 ^{ns}	-0,00 ^{ns}

* Significativo ao nível de 5% ($p \leq 0,05$) pelo teste t; ** Significativo ao nível de 1% ($p \leq 0,01$) pelo teste t; ^{ns} Não significativo.

¹ LAC = lodo anaeróbio condicionado com cal hidratada e cloreto férrico; LAP = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético; LAS = lodo anaeróbio condicionado com polímero sintético e seco termicamente; LLP = lodo proveniente de lagoas de estabilização e condicionado com polímero sintético; CL = composto obtido por meio de compostagem do LLP em mistura com bagaço de cana-de-açúcar e restos de poda urbana (1:1:0,33; v:v).

Rowell et al. (2001) relacionaram o teor de proteína no lodo de esgoto com o tipo de tratamento na estação: (i) lodos de esgoto provenientes de sistemas aeróbios exibem menores teores de proteínas e aumento da relação C/N em comparação com lodos de sistemas anaeróbios; (ii) o aumento do tempo de detenção nos tanques anaeróbios reduz o teor de proteína e (iii) a temperatura em que o processo de digestão anaeróbia é mantido se correlaciona inversamente com o teor protéico do resíduo. Essas considerações podem ser estendidas aos lodos de esgoto aqui estudados.

Hattori & Mukai (1986), estudando seis lodos de esgoto; três condicionados com cal hidratada e cloreto férrico, três condicionados com polímero e um sem condicionamento, encontraram proteína ($32,61 \pm 13,33$ %), lignina ($22,25 \pm 7,33$ %) e lipídeos ($15,07 \pm 4,57$ %), figurando como os principais componentes orgânicos nos resíduos, independentemente do condicionamento químico adotado. Tais resultados são consistentes com os aqui apresentados, exceto pelos percentuais de lipídeos (Tabela 5) que foram substancialmente inferiores aos encontrados por Hattori & Mukai (1986). Outros resultados da literatura também incluem os lipídeos entre os compostos orgânicos predominantes em lodos de esgoto (Terry et al., 1979; Rowell et al., 2001; Sophonsiri & Morgenroth, 2004). Essas diferenças devem estar relacionadas com métodos empregados nos estudos.

Com o processo de compostagem para obtenção do CL a partir do LLP houve redução dos teores de lipídeos, hemicelulose e lignina e aumento do teor de celulose (Tabela 5). O elevado percentual de celulose no CL ocorreu provavelmente em função da mistura de materiais de origem vegetal para a compostagem do lodo de esgoto. A celulose compreende cerca de 50 a 70 % do total de massa seca das plantas, ocorrendo predominantemente na parede celular (Mason, 1980). Rowell et al. (2001) encontraram teores elevados de celulose e hemicelulose em amostras sólidas de lodo de esgoto analisadas por meio de RMN-¹³C, correlacionados com os resultados desses compostos determinados por meio de procedimentos químicos baseados em seqüências de solubilizações e extrações (análises aproximadas), semelhante ao que foi utilizado no presente estudo.

A análise de contrastes aplicada aos resultados para compostos orgânicos avaliados na MO dos lodos de esgoto revelaram que o condicionamento com cal hidratada aumenta os teores de açúcares e hemicelulose, em contraposição a reduções da participação de lipídeos e lignina. Em processos de purificação da celulose em indústria de papel e celulose, é utilizada cal hidratada e outras bases fortes para alcalinização excessiva do meio visando à destruição dos anéis aromáticos das moléculas de lignina. No presente estudo, o poder alcalinizante do LAC devido à adição de cal deve ter causado destruição de parte da lignina.

Quando comparados aos percentuais de açúcares solúveis comumente encontrados em materiais vegetais, em média 5 % do total de MO (Brady & Weil, 2002), e do solo, de 0,2 a 0,3 % do total da MO (Greenland & Oades, 1975), os valores determinados nos lodos de esgoto (Tabela 5) podem ser considerados baixos. A pequena participação dos açúcares solúveis no total de MO dos resíduos era esperada, considerando a biodegradabilidade desses compostos (Sophonsiri & Morgenroth, 2004) e os processos de degradação parcial do conteúdo orgânico nas estações, bem como a solubilidade em água, que pode ter determinado a permanência preferencial desses compostos no efluente de esgoto tratado (Piotrowski et al., 1984). É importante destacar que o contraste 3 evidencia que a desidratação térmica promoveu efeito bacteriostático no LAS, preservando os açúcares de modo mais eficiente.

Os fenóis e taninos estiveram presentes em percentuais semelhantes aos açúcares solúveis (Tabelas 5). O LLP e o CL apresentaram os maiores percentuais de taninos e fenóis na MO, com média de 0,07% para fenóis e 0,04% para taninos. Para os lodos de reator anaeróbio os valores de fenóis estiveram entre 0,03 e 0,04%, e de taninos entre 0,01 e 0,02%. Segundo Dignac et al. (2000), os fenóis podem ter duas origens: (i) degradação de proteínas; e (ii) degradação de compostos polifenólicos. Neste caso, a menor participação de compostos protéicos nos lodos de lagoa pode ter originado os fenóis encontrados em LLP e CL.

Como visto, o lodo de esgoto apresenta composição variável em função do seu processo de obtenção. O conteúdo de compostos orgânicos (lipídios, açúcares, lignina, celulose,

etc.) que compõem a MO, determina parcialmente sua decomposição após aplicação no solo (Bernal et al., 1998), definindo o resíduo como condicionador de solo ou fertilizante orgânico.

O processo de compostagem do lodo de esgoto pode ter proporcionado a formação de compostos aromáticos, característicos de materiais mais humificados (Piotrowski et al., 1984), reduzindo a decomposição desse resíduo após aplicação no solo quando comparado ao lodo gerado por secagem térmica.

Desse modo, o processo de compostagem possibilitou a maior estabilização da MO do lodo, a redução das frações solúveis de carbono e de proteína, e aumentou o conteúdo de celulose. Assim, o lodo compostado pode ser utilizado como condicionador do solo, uma vez que incorpora ao solo, matéria orgânica em estágio mais avançado de humificação, ou seja, mais estabilizada. O lodo tratado via secagem térmica preservou melhor os nutrientes e as frações biodegradáveis de carbono, o que sugere seu uso como fertilizante orgânico do solo.

Conclusões

Carbono e nitrogênio encontram-se presentes nos lodos de esgoto, predominantemente, em compostos orgânicos, enquanto que o fósforo predomina na forma inorgânica.

O processo de compostagem proporciona maior estabilização da matéria orgânica do lodo, redução de frações solúveis de carbono e de proteína, bem como enriquecimento em celulose, sendo indicado para produção de material para uso como condicionador de solo, enquanto a secagem térmica, por preservar melhor os nutrientes e manter frações biodegradáveis de carbono, é indicada para produção de material para uso como fertilizante orgânico.

Literatura Citada

- Andrade, C. A.; Oliveira, C.; Cerri, C. C. Cinética de degradação da matéria orgânica de biossólidos após aplicação no solo e relação com a composição química inicial. *Bragantia*, v.65, n.4, p.659-668, 2006. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0006-87052006000400017>>.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007. Amostragem de Resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 21p.
- Association Of Official Analytical Chemists - AOAC. Official methods of analysis. 16.ed. Arlington: AOAC International, 1995. 1025p.
- Banegas, V.; Moreno, J. L.; Moreno, J. I.; García, C.; León, G.; Hernández, T. Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust. *Waste Management*, v.27, n.10, p.1317-1327, 2007. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2006.09.008>>.
- Bernal, M. P.; Sánchez-Monedero, M. A.; Paredes, C.; Roig, A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.69, n.3, p.175-189, 1998. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809\(98\)00106-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809(98)00106-6)>.
- Brady, N.; Weil, R. R. The nature and properties of soils. 13.ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002. 960p.
- Canellas, L. P.; Santos, G. A.; Moraes, A. A.; Rumjanek, V. M.; Olivares, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: I. Métodos espectroscópicos (UV-Vis, IV, RMN¹³C-CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.24, n.4, p.741-750, 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832000000400006>
- Corrêa, R. S.; White, R. E.; Weatherley, A. J. Biosolids effectiveness to yield ryegrass based on their nitrogen content. *Scientia Agricola*, v.62, n.3, p.274-280, 2005. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162005000300011>>.
- Corrêa, R. S.; White, R. E.; Weatherley, A. J. Effect of compost treatment of sewage sludge on nitrogen behavior in two soils. *Waste Management*, v.26, n.6, p.614-619, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2005.09.008>
- Deiana, S.; Gessa, C.; Manunza, B.; Rausa, R.; Seeber, R. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure and worm compost. *Soil Science*, v.150, n.1, p.419-424, 1990. <<http://dx.doi.org/10.1097/00010694-199007000-00003>>.
- Dignac, M. F.; Ginestet, P.; Rybacki, D.; Bruchet, A.; Urbain, V.; Scribe, P. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter. *Water Research*, v.34, n.17, p.4185-4194, 2000. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00195-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00195-0)>.
- Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19.ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 1995. 533p.
- García-Delgado, M.; Rodríguez-Cruz, M. S.; Lorenzo, L. F.; Arienzo, M.; Sánchez-Martín, M.J. Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v.382, n.1, p.82-92, 2007. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.009>>.
- Gigliotti, G.; Kaiser, K.; Guggenberger, G.; Humaier, L. Differences in the chemical composition of dissolved organic matter from waste material of different sources. *Biology and Fertility of Soils*, v.36, n.5, p.321-329, 2002. <<http://dx.doi.org/10.1007/s00374-002-0551-8>>.
- Greenland, D. J.; Oades, J. M. Saccharides. In: Gieseking, J. E. (Eds.) Soil components: organic components. New York: Springer-Verlag, 1975. p.213-304. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-65915-7_2>.
- Hattori, H.; Mukai, S. Decomposition of sewage sludges in soil as affected by their organic matter composition. *Soil Science and Plant Nutrition*, v.32, n.3, p.421-432, 1986. <<http://dx.doi.org/10.1080/00380768.1986.10557522>>.
- Himanen, M.; Hänninen, K. Composting of bio-waste, aerobic and anaerobic sludges - Effect of feedstock on the process and quality of compost. *Bioresource Technology*, v.102, n.3, p.2842-2852, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.059>>.

- Huang, M.; Li, Y.; Gu, G. Chemical composition of organic matters in domestic wastewater. *Desalination*, v.262, n.1-3, p.36-42, 2010. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.037>>.
- Khalil, A. I.; Hassouna, M. S.; El-Ashqar, H. M. A.; Fawzi, M. Changes in physical, chemical and microbial parameters during the composting of municipal sewage sludge. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v.27, n.10, p.2359-2369, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1007/s11274-011-0704-8>>.
- Krogmann, U.; Chiang, H. N. C. Selected nutrients and heavy metals in sewage sludge from New Jersey POTWs. *Journal of the American Water Resources Association*, v.38, n.3, p.681-691, 2002. <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1752-1688.2002.tb00989.x>>.
- Loeppert, R. H.; Suarez, D. L. Carbonate and gypsum. In: Sparks, D. L.; Page, A. L.; Helmke, P. A.; Loeppert, R. H.; Soltanpour, P. N.; Tabatabai, M. A.; Johnston, C. T.; Sumner, M. E. *Methods of soil analysis, Part 3: Chemical methods*. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. p.437-476.
- Mason, C. F. (1980). *Decomposição*. São Paulo: EPU; EDUSP. 63p.
- Mulvaney, R. L. Nitrogen - inorganic forms. In: Sparks, D. L.; Page, A. L.; Helmke, P. A.; Loeppert, R. H.; Soltanpour, R. H.; Tabatabai, M. A.; Johnston, C. T.; Sumner, M. E. (eds.) *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical methods*. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. p.1123-1184.
- Nelson, D. W.; Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Page, A. L. *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties* Madison: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, 1996. p.961-1010.
- Piotrowski, E. G.; Valentine, K. M.; Pfeiffer, P. E. Solid-state, ^{13}C , cross-polarization, "magic-angle" spinning, NMR spectroscopy studies of sewage sludge. *Soil Science*, v.37, n.3, p.194-203, 1984. <<http://dx.doi.org/10.1097/00010694-198403000-00010>>.
- Réveillé, V.; Mansuy, L.; Jardé, E.; Garnier-Sillam, E. Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry*, v.34, n.4, p.615-627, 2003. <[http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00216-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00216-4)>.
- Rowell, D. M.; Prescott, C. E.; Preston, C. M. Decomposition en nitrogen mineralization from biosolids and other organic materials: relationship with initial chemistry. *Journal of Environmental Quality*, v.30, n.4, p.1401-1410, 2001. <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq2001.3041401x>>.
- Schroder, J. L.; Zhang, H.; Zhou, P.; Basta, H.; Raun, W. R.; Payton, M. E.; Zazulak, A. The effect of long-term annual application of biosolids on soil properties, phosphorus, and metals. *Soil Science Society of America Journal*, v.72, n.1, p.73-82, 2008. <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2007.0025>>.
- Sommers, L. E.; Nelson, D. W.; Yost, K. J. Variable nature of the chemical composition of sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, v.5, n.3, p.303-306, 1976. <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq1976.00472425000500030017x>>.
- Sophonsiri, C.; Morgenroth, E. Chemical composition associated with different particle size fractions in municipal, industrial, and agricultural wastewaters. *Chemosphere*, v.55, n.5, p.691-703, 2004. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.032>>.
- Terry, R. E.; Nelson, D. W.; Sommers, L. E. Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.43, n.3, p.494-499, 1979. <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1979.03615995004300030013x>>.
- van Soest, P. J.; Wine, R. H. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *Journal of Association of Official Analytical Chemistry*, v.50, n.1, p.50-55, 1967.
- Walker, T. W.; Adams, A. F. R. Studies on soil organic matter: 1. Influence of phosphorus content of parent materials on accumulations of carbon, nitrogen, sulfur, and organic phosphorus in grassland soils. *Soil Science*, v.85, n.6, p.307-318, 1958. <<http://dx.doi.org/10.1097/00010694-195806000-00004>>.
- Wang, H.; Brown, S. L.; Magesan, G. N.; Slade, A. H.; Quintrn, M.; Clinton, P. W.; Payn, T. W. Technological options for the management of biosolids. *Environmental Science Pollution Research*, v.15, n.4, p.308-317, 2008. <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-008-0012-5>>.
- Wang, H.; Magesan, G. N.; Kimberly, M. O.; Payn, T. W.; Wilks, P. J.; Fischer, C. R. Environmental and nutritional responses of a *Pinus radiata* plantation to biosolids application. *Plant and Soil*, v.267, n.1-2, p.255-262, 2004. <<http://dx.doi.org/10.1007/s11104-005-0107-4>>.
- Xu, H. C.; He, P. J.; Wang, G. Z.; Shao, L. M.; Lee, D. Anaerobic storage as a pretreatment for enhanced biodegradability of dewatered sewage sludge. *Bioresource Technology*, v.102, n.2, p.667-671, 2011. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.036>>.