

# VARIAÇÃO NA MINERALIZAÇÃO DO NITROGÊNIO ORGÂNICO EM SOLOS QUE RECEBERAM LODOS DE CURTUME

MARCO AURÉLIO KONDRACKI DE ALCÂNTARA<sup>1</sup>, VICENTE DE AQUINO NETO<sup>2</sup>,  
OTÁVIO ANTONIO DE CAMARGO<sup>3</sup>, HEITOR CANTARELLA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenheiro Agrônomo, Prof. Doutor, Depto de Bioquímica, FAENQUIL, Lorena – SP, (0XX12) 3159.5165, e-mail: [maka@debiq.faenquil.br](mailto:maka@debiq.faenquil.br).

<sup>2</sup> Eng<sup>o</sup> Agrônomo, CETESB, São Paulo – SP.

<sup>3</sup> Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Pesquisador Científico, IAC/CPDSRA, Campinas – SP.

<sup>4</sup> Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Pesquisador Científico, IAC/CPDSRA, Campinas – SP

**Escrito para apresentação no  
XXXV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola  
31 de julho a 04 de agosto de 2006 – João Pessoa – PB**

**RESUMO:** Objetivou-se avaliar em laboratório a mineralização líquida do N orgânico em solos com diferentes teores de manganês facilmente redutível que receberam lodos de curtume. Um Latossolo Vermelho acriférrico e um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico receberam três níveis de cada lodo (595, 1190 e 1785 kg N ha<sup>-1</sup>): do efluente de caleiro, com concentração baixíssima de crômio (LCL) e do decantador primário, contendo 17 g Cr kg<sup>-1</sup> (LCR). As misturas solos+lodos foram lixiviadas após incubação por períodos crescentes (até 132 dias) em colunas de percolação. As aplicações de LCR em comparação as de LCL diminuem as porcentagens acumuladas do nitrogênio mineralizado proveniente do lodo (médias de 4% e 35,5%), indicando inibição da mineralização do N, possivelmente decorrente das elevadas concentrações de crômio daquele lodo.

**PALAVRAS-CHAVE:** NITROGÊNIO, CURTUME, MINERALIZAÇÃO.

## VARIATION IN ORGANIC NITROGEN MINERALIZATION IN SOILS THAT RECEIVED TANNERY SLUDGE

**SUMMARY:** This experiment was carried out in laboratory in order to evaluate organic nitrogen mineralization in soils with different easily reducible manganese that received such wastes. A Rhodic Acrustox and a Typic Haplustox, received three levels of each sludge (595, 1190 and 1785 kg N ha<sup>-1</sup>): a liming sludge, with very low chromium contents (LCL) and a primary sludge, with 17 g Cr kg<sup>-1</sup> (LCR). The soil-sludge mixtures were leachate after incubation during increasing periods (until 132 days) in percolation tubes. The LCR applications compared to the LCL ones diminishes the percentages of the accumulated mineralized nitrogen from sludges (averages of 4% and 35.5%), indicating N mineralization inhibition, possible due to high chromium content of that sludge.

**KEY-WORDS:** NITROGEN, TANNERY, MINERALIZATION.

**INTRODUÇÃO:** A reciclagem de resíduos gerados no tratamento de efluentes domésticos ou industriais (lodos) em áreas agrícolas é considerada uma alternativa promissora e cada vez mais adotada. O lodo gerado pela indústria do couro possui um elevado valor como fertilizante e corretivo do solo. Por outro lado, tal resíduo pode apresentar elevadas concentrações de crômio trivalente – Cr(III), o que inviabiliza sua aplicação em razão dos riscos de contaminação ambiental e ao fato de o crômio interferir na disponibilidade de nutrientes, como o nitrogênio. Em virtude do

elevado teor de nitrogênio normalmente observado nesses materiais, este elemento é frequentemente o fator que determina a quantidade que pode ser aplicada ao solo. Neste sentido, deve ser observado que o N orgânico contido nesses resíduos não é prontamente disponível para as plantas (Department of Health and Environment Control, 1996). A utilização agrícola de lodos com teores elevados de metais pesados pode aumentar substancialmente a concentração desses metais no solo. Este acúmulo pode interferir na atividade microbiana e conseqüentemente na mineralização do N. Existem poucas informações sobre a mineralização do N presente em lodos de curtume disponíveis no Brasil, que possam oferecer subsídios para o uso desses resíduos em solos agrícolas. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a mineralização líquida do N orgânico em solos com diferentes teores de manganês facilmente redutíveis que receberam lodos de curtume.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As características químicas e físicas dos solos utilizados no estudo são apresentadas na Tabela 1. Foram utilizadas amostras dos horizontes A de dois latossolos do Estado de São Paulo, classificados de acordo com EMBRAPA (1999) como: Latossolo Vermelho acriférico, textura argilosa (LV), e Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, textura média (LVA). Um dos fatores importantes na escolha desses solos refere-se aos teores de manganês facilmente redutível, os quais estariam envolvidas na oxidação do Cr(III) a Cr(VI). As amostras de solo foram caracterizadas química e fisicamente, conforme métodos descritos por Camargo et al. (1986), Campinas (2001) e USEPA (1986).

Tabela 1: Principais características químicas e físicas das amostras dos solos e lodos utilizados.

Caracterização dos solos	LVA	LV	Caracterização dos lodos <sup>1</sup>	LCR	LCL
			Umidade <sup>1</sup> (g kg <sup>-1</sup> )	817	689
Carbono Orgânico Total (g.kg <sup>-1</sup> )	11,6	14,0	Carbono Orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	239	240
Cr total (mg.kg <sup>-1</sup> )	n.d.	34,0	Crômio total (g kg <sup>-1</sup> )	17,3	0,06
Mn facilm. redutível (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,00	191,7	Nitrogênio total (g kg <sup>-1</sup> )	31,2	59,4
Mn total (mg.kg <sup>-1</sup> )	41,00	717,0	Manganês total (g kg <sup>-1</sup> )	6,35	0,97
CTC efetiva (mmol.c.dm <sup>-3</sup> )	5,2	8,8	Fósforo total (g kg <sup>-1</sup> )	1,06	0,89
P-resina (mg.dm <sup>-3</sup> )	3,0	24,0	Potássio total (g kg <sup>-1</sup> )	1,66	1,92
Argila (g.kg <sup>-1</sup> )	120	560	Sódio total (g kg <sup>-1</sup> )	52,5	66,0
Silte (g.kg <sup>-1</sup> )	50	300	Cálcio total (g kg <sup>-1</sup> )	87,2	67,0
Areia (g.kg <sup>-1</sup> )	830	140	Magnésio total (g kg <sup>-1</sup> )	7,54	0,47
pH-H <sub>2</sub> O (1:1)	4,0	5,0	pH	8,0	8,0

<sup>1</sup>: base matéria seca; ; n.d. : abaixo do limite de detecção (< 0,30 mg kg<sup>-1</sup>).

Foram coletadas amostras de dois tipos de lodo produzidos pelo Curtume Podboi, localizado em Leme, SP, resultantes de etapas diferentes do processo de curtição do couro, aqui denominados de LCR e LCL. O LCR foi produzido no decantador primário, resultante da reunião dos efluentes gerados no processo, inclusive o da etapa de curtimento ao crômio. Já o LCL foi produzido pela precipitação do efluente gerado na etapa de caleiro. Nesta etapa, a precipitação é realizada pelo abaixamento do pH do efluente até 5,5. Após a precipitação e separação do lodo, o pH da mistura é elevado até 8,0 (pH normal do efluente). Os lodos foram caracterizados utilizando-se metodologias descritas por Bremner (1996), USEPA (1986), Camargo et al. (1986) e Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). Em ambos os solos, foram aplicados três níveis de cada lodo, correspondendo a 595, 1190 e 1785 kg N ha<sup>-1</sup>. Os diferentes níveis aqui denominados de LCR-1; LCR-2; LCR-3 para o LCR e LCL-1; LCL-2; LCL-3 para o LCL, correspondendo a uma adição de 256; 512 e 768 mg de N por kg de solo no LV e de 226; 452 e 678 mg de N por kg de solo no LVA. O pH de cada mistura de solo + lodo foi elevado a 6,5, utilizando-se como corretivo uma mistura de CaCO<sub>3</sub> + MgO, na proporção 3:1. O experimento para estimar a mineralização do N no solo utilizou metodologia adaptada de Smith et al. (1980). Aplicaram-se periodicamente 200 mL

de solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de KCl, em alíquotas de 20 mL, para remover o N inorgânico pré-existente, até 132 dias de incubação. O líquido percolado obtido após cada lixiviação foi analisado para N por destilação (Bremner & Keeney, 1966). A quantidade de Nm acumulada no solo durante os 132 dias de incubação foi denominada de Nm acumul. Foi também calculada a Nm%, como sendo a porcentagem que o Nm acumul representa em relação ao N aplicado via lodo de curtume, descontando-se o Nm acumulado na TESTEM, de acordo com a expressão (1):

$$Nm\% = \frac{Nm \text{ acumul LODO} + SOLO - Nm \text{ acumul TESTEM}}{N \text{ aplicado via lodo}} \cdot 100 \quad (1)$$

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na maioria das amostras analisadas de ambos os solos, a adição de doses crescentes dos lodos favoreceu a mineralização do nitrogênio no solo em relação à testemunha, conforme pode ser verificado pelos valores crescentes de Nm% (Tabela 2).

Tabela 2: Nitrogênio aplicado, nitrogênio acumulado no período de incubação (Nm acumul) e porcentagem do Nm acumul em relação ao N aplicado via lodo (Nm%) nas colunas de solo.

Tratamento	LVA			LV		
	N Aplicado <sup>1</sup> ..... mg kg <sup>-1</sup>	Nm acumul <sup>2</sup> .....	Nm% %	N Aplicado ..... mg kg <sup>-1</sup>	Nm acumul .....	Nm% %
TESTEM	0	42 ± 0,6	0	0	45 ± 0,9	0
LCL-1	226	120 ± 7,3	35	256	133 ± 4,2	34
LCL-2	452	204 ± 28,5	36	512	237 ± 24,3	38
LCL-3	678	278 ± 7,1	35	768	310 ± 7,0	35
LCR-1	226	31 ± 2,2	-5	256	55 ± 0,4	4
LCR-2	452	67 ± 8,3	6	512	71 ± 13,1	5
LCR-3	678	77 ± 9,0	5	768	113 ± 3,2	9

<sup>1</sup>: N aplicado - nitrogênio aplicado ao solo via lodos; <sup>2</sup> Nm acumul - nitrogênio mineralizado nos solos acumulados no período de incubação considerado; Intervalo de confiança a 95%.

Quando foi aplicado LCL, os valores de Nm% variaram de 34 a 38%, considerando-se ambos os solos. Com a aplicação de LCR, essa variação foi de -5 a 9%. Ou seja, com a aplicação de LCR, a mineralização do N foi significativamente menor do que com a aplicação de LCL. Uma hipótese para explicar tais resultados é a de que o crômio existente em concentrações elevadas no LCR estaria inibindo a mineralização do nitrogênio. Esta hipótese encontra apoio em trabalhos de Chang & Broadbent (1982) e de James & Bartlett (1984), nos quais foi relatada uma inibição do processo de mineralização com a aplicação de crômio trivalente ou hexavalente ao solo. Em algumas situações, o decréscimo observado na mineralização pode ter sido causado por uma ação direta do metal sobre a população microbiana, ao ser aplicado na forma de sal inorgânico. Coleman et al. (1988), citam trabalhos nos quais foi observado que a atividade de células microbianas pode ser inibida quando em contato com crômio na forma de sal inorgânico, sendo este processo normalmente associado a efeitos tóxicos. Os mesmos autores concluem, por outro lado, que, embora a atividade seja inibida, a população de bactérias no solo muda muito pouco na presença de elevadas concentrações do metal. Além da inibição da atividade microbiana, é possível que, nos solos com aplicação de lodo com elevada concentração de crômio (LCR), tenha ocorrido formação de complexos de difícil degradação, entre o metal e o material orgânico, predominantemente formado de proteínas animais. Ross et al. (1981), ao observarem diminuição na produção de CO<sub>2</sub> por microrganismos em solos que receberam 100 mg kg<sup>-1</sup> de crômio trivalente, especularam que uma das possíveis causas seria o efeito “curtente” deste elemento, que une os compostos orgânicos formando complexos de baixa disponibilidade como fonte de energia e por isso sofrem uma decomposição muito lenta no solo. Wiseman & Zibilske (1988) também observaram diferenças entre a taxa de mineralização do N em solos que receberam um lodo de esgoto de origem doméstica

e outro com grande contribuição de curtumes (24,5 e 20,0 %), atribuindo essa inibição na mineralização do nitrogênio à formação de compostos recalcitrantes. No presente experimento, Nm corresponde a mineralização líquida, ou seja, a um balanço entre o nitrogênio mineralizado e o imobilizado. Assim sendo, não é possível afirmar com segurança se os efeitos na mineralização (aqui discutidos na forma de Nm%) seriam devidos realmente à inibição na mineralização ou ao aumento intenso na imobilização do nitrogênio, processo não avaliado neste estudo.

**CONCLUSÕES:** As diferenças verificadas na mineralização entre os dois lodos de curtume estudados, lodo do caleiro (LCL) e lodo do decantador primário (LCR), permitem concluir que a presença de elevados teores de crômio no LCR, diminuem a mineralização do N-orgânico de maneira acentuada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREMNER, J.M. & KEENEY, D.R. Determination and isotope ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. III Exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by steam - Distillation methods. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.30, p.577-582, 1966.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim técnico, 106).
- CAMPINAS, INSTITUTO AGRONÔMICO. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais, editado por Raij, B. van, Andrade, J.C. de, Cantarella, H. e Quaggio, J.A. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. 285p.
- CHANG, F.H. & BROADBENT, F.E. Influence of trace metals on some soil nitrogen transformation. **Journal of Environmental Quality**, v.11, p.1-4, 1982.
- COLEMAN, D.A.; CROSSLEY Jr, D.A.; BEARE, M.H.; HENDRIX, P.F. Interactions of organisms at root/soil and litter/soil interfaces in terrestrial ecosystems. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.24, n.1-3, p.117-134, 1988.
- DEPARTMENT OF HEALTH AND ENVIRONMENTAL CONTROL. **Beneficial use of wastewater biosolids – South Carolina guide on land application of wastewater sludge**. South Carolina: DHEC, 1996. 50p.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA Produção de informação. Rio de Janeiro: EMBRAPA, Solos, 1999. 412p.
- JAMES, B.R. & BARTLETT, R.J. Plant-soil interactions of chromium. **Journal of Environmental Quality**, v.13, p.67-70, 1984.
- ROSS, D.S.; SJOGREN, R.E. & BARTLETT, R.J. Behavior of chromium in soils: IV. Toxicity to Microorganisms. **Journal of Environmental Quality**, v.10, p.145-148, 1981.
- SMITH, J.L.; SCHNOBEL, B.L; McNEAL, B.L.; CAMPBELL, G.S. Potential errors in the first-order model for estimating soil nitrogen mineralization potentials. **Soil Science Society of American Journal**, v.44, p.996-1000, 1980.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Inorganic nonmetallic constituents phosphorus-automated ascorbic acid reduction method. Washington, DC: American Public Health Association, 1995. cap.4, p.106-115.
- USEPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Metallic analytes - method 3050 acid digestion of sediments, sludges and soils. **In: Test methods for evaluating solid wastes**. Washington, 1986. Capítulo 3. 6p.
- WISEMAN, J.T. & ZIBILSKA, L.M. Effects of sludge application sequence on carbon and nitrogen mineralization in soil. **Journal of Environmental Quality**, v.17, p.334-339, 1988.