

Destino do metal pesado chumbo de rejeitos urbanos de Maringá, Estado do Paraná

Ervim Lenzi*, Dirseu Galli, Sandra Adriana Ricardo de Melo e Érika Vilhena da Silva

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

*Author for correspondence. e-mail: elenzi@maringa.com.br

RESUMO. Os resíduos da ação antrópica são um permanente desafio ambiental. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar o metal pesado Pb no esgoto (afluente e efluente) e lodo das ETEs de Maringá, Estado do Paraná. As amostras de esgoto foram digeridas em meio ácido nítrico com redução de volume e as de biossólido foram digeridas com água régia. As leituras das concentrações de chumbo foram feitas pelo método de espectrometria de absorção atômica. O pH foi determinado e o N e o C foram analisados pelos respectivos métodos clássicos. Os resultados em valor médio global foram os seguintes, respectivamente: a) Pb, em $\mu\text{g.mL}^{-1}$, para o esgoto afluente 0,089 e para o esgoto efluente 0,070. b) para o biossólido: Pb = $388,8 \mu\text{g.g}^{-1}$; pH = 3,38; N = 3,24%; C = 24,5% e MO = 42,1%. Pelos resultados conclui-se que o esgoto efluente está em conformidade com a legislação, e o lodo das ETEs: apresenta valores médios de pH; N, C e MO, que, em nível de 5% e 1%, não têm diferença significativa entre si, tanto nas ETEs (local) quanto ao período das coletas, respectivamente. Os resultados analíticos para o Pb dos biossólidos apresentaram diferença significativa. O teor de matéria orgânica e as relações C:N dos lodos das ETEs recomendam seu uso agrícola.

Palavras-chave: esgoto, biossólido, metais pesados, nutrientes, poluição ambiental, matéria orgânica.

ABSTRACT. Lead as a heavy metal from urban wastes of Maringá PR. Human wastes are a permanent environmental challenge. Present research analyzed the amount of lead in the sewerage and sludge of the Sewerage Treatment Stations (STs) of Maringá PR. Samples collection were undertaken at STs. Sewerage samples were digested with nitric acid and reduction volume. Biosolid samples previously dried at constant weight were ground and digested by *aqua regia*. Metal concentrations were determined by atomic absorption spectrometry. The pH, nitrogen, carbon and organic matter (OM) were determined by the respective classical methods. Total average values were: a) Pb in affluent sewerage 0.089 and effluent sewerage 0.070 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. b) biosolid: Pb = $388.8 \mu\text{g.g}^{-1}$; pH = 3.38; N = 3.24 %; C = 24.5 % e OM = 42.1 %. Based on variance analysis of experimental values taking into account the variation sources of the stations (STs) and collecting time, it has been reported that, at level of 1 % confidence, there were no significantly difference between the values of lead concentration, N (%), C (%) and organic matter (%) respectively in the two variation sources. Amounts of organic matter and C:N (carbon:nitrogen) ratio of sewage sludge are appropriated for soil application.

Key words: sewerage, biosolid, heavy metals, nutrients, environmental pollution, organic matter.

O ser humano, em sociedade, no dia-a-dia de suas mais variadas atividades gera rejeitos denominados resíduos urbanos, ou lixos (Lima, 1985 e IPT, 1995). Um resíduo próprio dos centros urbanos é o esgoto doméstico, que quase sempre é descartado no meio ambiente, sem nenhum tratamento, comprometendo os recursos hídricos, a saúde, o ambiente e a qualidade de vida (Pryzybysz e Guidi, 1997).

A relação entre situações sanitárias precárias e problemas de saúde pública é conhecida há séculos. Comunidades da Europa, a partir de 1840, foram levadas a adotar tecnologias de tratamento de lixo e esgoto pelo medo de epidemias, iniciando pela disposição do esgoto no solo, o que resultou em uma drástica redução da mortalidade causada por doenças epidêmicas (Andreoli *et al.*, 1997).

O tratamento de esgotos urbanos gera um subproduto denominado lodo de esgoto, de

disposição final problemática no processo operacional das estações de tratamento. O lodo de esgoto, sem uma prévia análise de sua composição física, química e biológica, disposto inadequadamente, sem qualquer tratamento, também pode poluir o solo e os recursos hídricos, alterando suas características físicas, químicas e biológicas, constituindo-se em um problema de ordem estética e, pior ainda, em uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde pública (EPA, 1999, De Deus, 1992).

Há um interesse no estudo do chumbo por ser um metal pesado (Malavolta, 1994; Kemp, 1998; Baird, 1999) e ser um dos metais mais espalhados na biosfera pela ação antrópica. Segundo Craig (1980), hoje é um elemento dispersado no ambiente. Entre as diversas atividades que espalharam o Pb na região foi a sua utilização como aditivo da gasolina durante muitos anos na forma de chumbo tetraetila (Manahan, 1994), sua utilização como metal e respectivos derivados, principalmente em indústrias de baterias (produção e recuperação). É um dos metais que acompanha a civilização (Boekx, 1986). Em 1981, era o quinto elemento na escala mundial da produção de metais, perdendo apenas para o Fe, Cu, Al e Zn (Kirk-Othmer, 1981a).

O chumbo pode ser encontrado na natureza em forma de minerais como, por exemplo, a galena (Betejtin, 1977). Encontra-se também naturalmente na crosta terrestre num valor médio de $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Taylor, 1965) e 16 mg.kg^{-1} (Craig, 1980; Lee, 1980). A ação antrópica o espalhou no meio ambiente (Davies, 1990; Purves, 1985; Daines et al., 1970; Schuck e Locke, 1970; Smith et al., 1970). Nos grandes rios americanos encontra-se no intervalo de concentração de $0-55 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, com média $4,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Durum e Haffty, 1963). Em águas não contaminadas é encontrado próximo ao valor de $3,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Moore e Ramamoorthy, 1984; Ajmal et al., 1987, 1988). Nos solos varia de 10 a 100 mg.kg^{-1} (Davies, 1980; Adriano, 1986). Nas plantas em folhas maduras, em peso seco, a concentração de Pb varia de 5,0 a 10 mg.kg^{-1} . Em animais encontra-se no intervalo de 0,0 a $0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$. Na água do mar está na ordem de $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mg.L}^{-1}$ (McGraw-Hill Encyclopedia, 1980). Em sedimentos pelágicos encontra-se na ordem de 109 mg.kg^{-1} (Chow e Patterson, 1962; Horne, 1969). Além do mais, é considerado um dos principais metais pesados, poluentes da atmosfera (Rodricks, 1995).

O chumbo é um metal pesado e tem efeito tóxico na biota (Moore e Ramamoorthy, 1984). O American Council of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), coloca seus compostos em

grau máximo de toxidez (Sax, 1979; Lewis, 1996). Nas pessoas causa a doença denominada saturnismo. A vida média do chumbo no sangue está entre 1 a 2 meses, nos ossos de 20 a 30 anos (Klaassen, 1991). Nos Estados Unidos (USA) entre 1972 e 1979, 2,7 milhões de crianças foram examinadas e 189.000 (ou 7%) apresentaram níveis críticos de chumbo (Boekx, 1986). Em níveis tóxicos para as plantas, encontra-se no intervalo de 30 a 300 mg.kg^{-1} (Kabata-Pendias e Pendias, 1992).

Em corpos de água usados para a irrigação, sedentação animal e aqüicultura é recomendado o limite de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, Resolução N°20/1986 Conama - (Conselho Nacional do Meio Ambiente), conforme Coletânea de Legislação Ambiental (1996).

É evidente que se é um elemento ubíquo aparecerá também nos lodos de esgoto. Para o biossólido já foram preconizados diversos destinos (Manahan, 1994). Contudo, nenhum deles é completamente satisfatório. Dentre eles, está a sua aplicação no solo. O biossólido é, em geral, rico em matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e micronutrientes, o que possibilita seu uso na agricultura como fertilizante (McBride, 1995; Favaretto et al., 1997; Andreoli et al., 1999; Bettiol e Camargo, 2000). No entanto, existem riscos associados, especialmente os relacionados ao conteúdo de metais pesados e agentes patogênicos (Bertoncini, 1997; Andreoli e Fernandes, 1997).

Estudos já foram realizados visando à aplicação do lodo de esgoto para fins agrícolas, enfatizando os diversos ângulos do problema, entre eles: a mineralização e a disponibilização de nutrientes (Cavallaro et al., 1993; Smith, 1994; Hooda e Alloway, 1996; Ladonin e Margolina, 1997), a absorção dos íons disponibilizados pelas plantas (Epstein, 1975; Farina et al., 1980), o rendimento da produção de espécies vegetais (Sarkis, 1987; Ros et al., 1990; Hernandez et al., 1992).

Frente aos possíveis impactos ambientais decorrentes da aplicação de lodo em solos, já foram feitos estudos no âmbito internacional (McBride, 1995), no âmbito nacional com o intuito de estabelecer critérios de utilização (Matiazzo-Prezotto, 1994; Bettiol e Camargo, 2000) e no âmbito de Estado do Paraná (Andreoli et al., 1997, 1999).

A reciclagem do lodo de esgoto para fins agrícolas é uma tendência natural e aparece em nível mundial, como se observou nos assuntos e trabalhos apresentados no I Seminário Sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul, conforme Anais (1998). Para dar suporte a esta finalidade do lodo, este estudo preocupou-se com o metal pesado chumbo,

que foi espalhado na região pela ação antrópica. Com certeza, com o passar dos anos, acumulou-se no meio ambiente. Apesar de sua concentração estar diluída ao longo dos sistemas naturais, pode agora, via alimentos e via sistema hídrico, aportar no esgoto urbano e finalmente, no lodo de esgoto, concentrar-se e apresentar teores que podem preocupar.

Portanto, neste trabalho pretende-se avaliar o destino do metal pesado chumbo no esgoto e no lodo de esgoto das Estações de Tratamento de Esgotos do município de Maringá, Estado do Paraná (ETE-1, ETE-2 e ETE-3).

Material e métodos

Biossólido: coleta e preparo inicial das amostras

O sistema de tratamento de esgotos de Maringá é de reatores anaeróbicos, tipo RALF (Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado). As amostras compostas dos lodos (Keith, 1996a) foram coletadas por técnicos da Companhia de Saneamento do Paraná - Sanepar, Regional de Maringá, junto às Estações de Tratamento de Esgoto, ETE-1, ETE-2 e ETE-3.

As amostras de lodo, ao chegarem no laboratório, foram secadas à temperatura ambiente, moídas, peneiradas e levadas à estufa a 60 °C até peso constante, e em seguida armazenadas em sacos de polietileno para posterior análise.

Biossólido: análise do metal pesado

Pesou-se exatamente uma massa de lodo seco próxima a 2,0000 g e transferida para um erlenmeyer de 125-mL de boca esmerilada. Adicionaram-se 2 a 3 mL de água destilada e deionizada para formar uma pasta. Acrescentaram-se, por grama de lodo, 7,5 mL de ácido clorídrico concentrado e 2,5 mL de ácido nítrico concentrado. Os frascos foram cobertos e deixados em repouso durante um período de 12 h durante a noite, à temperatura ambiente. Posteriormente, os frascos foram levados ao aquecimento em sistema com condensador de refluxo de 40 cm de altura durante 2 h. A solução do material digerido foi filtrada e recolhida num balão volumétrico de 100-mL, tendo-se o cuidado de lavar o condensador, copo erlenmeyer e o papel filtro com o resíduo, com porções de ácido nítrico 2 mol.L⁻¹ (Griepink *et al.*, 1984). O branco e os padrões da curva analítica foram submetidos ao mesmo processo. As leituras das concentrações de chumbo foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica marca Varian, modelo Spectr AA 10 PLUS, modalidade chama, obedecendo às normas descritas pelo Manual do Aparelho e por Welz e Sperling

(1999). O método, na leitura das concentrações, apresentou o limite de detecção (c_L) = 0,18 µg.mL⁻¹, com um nível de confiança de 95 % (Analytical Committee Methods, 1987).

Biossólido: análise de matéria orgânica

Transferiram-se 30,0 mg de lodo seco para um copo erlenmeyer de 250-mL. Em seguida foram adicionados, respectivamente, 10 mL de dicromato de potássio 0,1667 mol.L⁻¹ e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitou-se bem, deixou-se em repouso por 20 a 30 min, e em seguida diluiu-se para 100 mL com água destilada e deionizada. Adicionaram-se 3 a 4 gotas de indicador orto-fenantrolina e titulou-se a solução com sulfato ferroso hexahidratado 1,0 mol.L⁻¹. Calculada a % de C, determinou-se a % de MO (matéria orgânica) (Tedesco *et al.*, 1985; Silva, 1999).

Biossólido: análise de nitrogênio total

Colocaram-se 0,1000 g de amostra em cada tubo de vidro de 25x250 mm, próprios para a digestão. Acrescentaram-se 1 mL de H₂O₂ a 30%, e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixou-se esfriar durante 15-20 min. Posteriormente, adicionaram-se 0,7 g da mistura digestora (Horwitz, 1980), e os frascos foram levados ao bloco digestor SARGE, aumentado-se a temperatura de 15 em 15 min até 330°C, assim permanecendo por 2 horas. Após o resfriamento, as amostras foram colocadas em frascos apropriados de destilação do NH₃ juntamente com 30 mL de água deionizada e 30 mL de NaOH 40 %. Efetuou-se a destilação recolhendo os vapores condensados de NH₃ em 10 mL de ácido bórico com indicador. Após recolher de 30 a 35 mL de destilado, titulou-se o mesmo com ácido sulfúrico 0,0500 mol.L⁻¹.

Biossólido: leitura do pH

A leitura de pH foi realizada a partir de 15 mL da amostra seca medida em uma proveta e colocada em um copo erlenmeyer de 125-mL. Adicionaram-se 25 mL de água deionizada (Lima, 1985). Agitou-se o sistema durante 5 min. Após a decantação, no sobrenadante, foi feita a medida do pH com um potenciômetro.

Esgoto: coleta e preparo inicial das amostras (Silva, 1977)

As amostras de esgoto também foram coletadas pelos técnicos da Companhia de Saneamento do Paraná - Sanepar, Regional de Maringá, junto às Estações de Tratamento de Esgoto, ETE-1, ETE-2 e ETE-3. Em frascos de plástico limpos (Moody e

O Pb “solúvel” que sai das ETEs deve estar sob formas associadas solúveis, pois, se estivesse na forma $Pb^{2+}_{(aq)}$, estaria abaixo do Limite de Detecção.

Analisando o Artigo 21 do Conama, verifica-se que o efluente a ser descartado pode conter no máximo $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb. Verifica-se que o efluente descartado pelas ETEs, que contém Pb, considerando o valor máximo do intervalo global ($0,13 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$), ainda está dentro das condições legais de descarte.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de variância dos dados experimentais, tendo como fontes de variação, o local de coleta (as ETEs) e o tempo da coleta (o período), para o esgoto afluente às ETEs.

Tabela 2. Quadro da análise de variância dos dados relativos aos valores médios das concentrações de chumbo, no esgoto afluente às ETEs de Maringá, Estado do Paraná, em $\mu\text{g.mL}^{-1}$

Causas da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Prob > F
Local	2	0,9581	0,4790	0,8655	0,5573
Tempo	8	9,1286	1,1411	2,0616	0,1037
Resíduo	16	8,8558	0,5535		
Total	26	18,9425			

Média geral = $0,89 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$

Coefficiente de variação = 83 %

G.L. - Graus de Liberdade; S.Q. - Soma dos Quadrados; Q.M. - Quadrado Médio; $F_{local} = \sigma^2_{(Local)} / \sigma^2_{(Resíduo)}$ e $F_{Tempo} = \sigma^2_{(Tempo)} / \sigma^2_{(Resíduo)}$.

Pelo quadro da análise de variância dos dados experimentais relativos aos valores médios das concentrações de chumbo, em $\mu\text{g.mL}^{-1}$, no esgoto afluente às ETEs de Maringá, verifica-se que, em nível de 5 % e ou 1 % de confiança, as médias das concentrações de chumbo não apresentam diferença significativa. Portanto, em princípio, não há descarte de efluente clandestino na rede, contaminado com chumbo. Isto é possível afirmar apenas para as amostras recebidas e analisadas.

Biossólidos

A Tabela 3 apresenta os resultados da concentração Pb nos lodos de esgoto das ETEs, denominados de biossólidos.

Os valores relativamente baixos de pH do biossólido (Tabela 3), com intervalo global de 2,71-4,40, confirmam a reação química dada em [05] que libera prótons para o meio, os quais protonizam os radicais carboxílicos presentes nos restos de cadeias protéicas dos biossólidos, ácidos fracos, que em água se ionizam parcialmente.

Uma análise de variância dos dados experimentais da concentração de Pb nos biossólidos (Tabela 4), mostra que há diferença significativa nos valores médios tanto no fator de variação local (ETE), quanto do fator tempo (ou períodos da coleta), em nível de 5 e 1%.

Tabela 3. Concentração do metal chumbo em lodos das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) de Maringá, Estado do Paraná

(Número da Amostra) Mês / Ano	ETE-1		ETE-2		ETE-3	
	pH	Pb $\mu\text{g.g}^{-1}$	pH	Pb $\mu\text{g.g}^{-1}$	pH	Pb $\mu\text{g.g}^{-1}$
(1) 08/97	3,29	302,3	4,40	148,0	3,25	112,0
(2) 11/97	4,01	521,5	3,30	432,7	3,90	64,3
(3) 03/98	3,43	561,2	3,45	683,9	3,15	437,5
(4) 05/98	3,73	419,0	4,15	410,5	3,67	493,8
(5) 06/98	3,56	814,5	3,06	544,7	2,89	347,2
(6) 08/98	3,32	518,0	3,41	293,4	2,82	386,8
(7) 10/99	3,45	467,3	3,06	296,9	2,92	232,3
(8) 01/00	3,56	416,4	3,26	201,1	2,72	136,4
(9) 03/00	3,67	621,0	3,10	344,4	2,80	290,8

Valores por ETE:

Média \pm s	3,56 \pm 0,24	515,6 \pm 146	3,47 \pm 0,48	372,8 \pm 167	3,12 \pm 0,41	277,9 \pm 152
Intervalo	3,29-4,01	302,6-814,5	3,06-4,40	149,0-683,9	2,72-3,90	64,3-493,8

Valores Globais

	Chumbo ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Valores de pH
Média \pm s:	388,8 \pm 176	3,38 \pm 0,41
Intervalo:	64,3-814,5	2,71-4,40
Mediana:	410,5	3,30

ETE-1 - Estação de Tratamento de Esgoto do bairro Mandacaru, Jardim Universitário e Zona 7; ETE-2 - Estação de Tratamento de Esgoto da região Sul (região central, zonas 2, 3, 4, 5 e bairros mais novos da cidade); ETE-3 - Estação de Tratamento de Esgoto do bairro Jardim Alvorada e Ribeirão Moranguieira, s - Desvio padrão

A Tabela 5 mostra a aplicação do teste de Tukey e a diferenciação encontrada entre as concentrações das diferentes ETEs, em nível de 5 e 1 %. A ETE-1 apresenta maior concentração de Pb e se diferencia da ETE-2 e ETE-3. Como o tempo de retenção do lodo estabilizado nas ETEs é variável, as diferenças significativas entre os valores médios encontrados para o Pb não podem ser utilizadas para interpretar descargas clandestinas contaminadas.

Tabela 4. Quadro da análise de variância dos dados relativos aos valores médios das concentrações de chumbo, no lodo de esgoto das Estações de Tratamento de Esgoto ETEs de Maringá, Estado do Paraná, em $\mu\text{g.g}^{-1}$

Causas da variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	Valor de F	Prob > F
Local (ETE)	2	257890,8	128945,4	11,1254	0,00122
Tempo (período)	8	392532,3	49066,5	4,2335	0,00705
Resíduo	16	185442,6	11590,2		
Total	26	835865,7030886			

Média geral = $388,8 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$

Coefficiente de variação = 27,70 %

G.L. - Graus de Liberdade; S.Q. - Soma dos Quadrados; Q.M. - Quadrado Médio; $F = \sigma^2_{(Local)} / \sigma^2_{(Resíduo)}$ e $F = \sigma^2_{(Tempo)} / \sigma^2_{(Resíduo)}$

Tabela 5. Teste de Tukey para médias de concentrações de chumbo, no lodo de esgoto das ETEs de Maringá, Estado do Paraná, em $\mu\text{g.g}^{-1}$, em função do local da coleta

Num. Ordem	Num. Trat.	Nome	Nº Repet.	Médias	Médias originais	5 %	1 %
1	1	ETE-1	9	515,7	515,7	a	A
2	2	ETE-2	9	372,8	372,8	b	AB
3	3	ETE-2	9	277,9	277,9	b	B

Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado; Diferença Mínima Significativa (5%) = D.M.S. (5%) = 131,0; D.M.S. (1%) = 171,9

A Tabela 6 mostra a aplicação do teste de Tukey e a diferenciação encontrada entre os valores dos diferentes meses em que foram feitas as coletas em nível de 5 %. Em nível de 1 % não há diferença significativa. A amostragem feita no mês de junho de 1998 (06/98) apresentou maior concentração de Pb de todas as amostragens e diferenciou-se significativamente em nível de 5 % das realizadas em janeiro e março de 2000, que apresentam as menores concentrações de todo o período em avaliação.

Tabela 6. Teste de Tukey para médias de concentrações de chumbo, no lodo de esgoto das ETEs de Maringá, Estado do Paraná, em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, considerando como fator de variação o tempo da coleta (temporalidade do fenômeno)

Num. Ordem*	Num. Trat.	Nome	N ^o Repet.	Médias	Médias originais	5 %	1 %
1 (08/97)	5	06/98	3	568,8	568,8	a	A
2 (11/97)	3	03/98	3	560,9	560,9	ab	A
3 (03/98)	4	05/98	3	441,1	441,1	abc	A
4 (05/98)	9	03/00	3	418,7	418,7	abc	A
5 (06/98)	6	08/98	3	399,4	399,4	abc	A
6 (08/98)	2	11/97	3	339,5	339,5	abc	A
7 (10/99)	7	10/99	3	332,1	332,1	abc	A
8 (01/00)	8	01/00	3	251,3	251,3	bc	A
9 (03/00)	1	03/00	3	187,4	187,4	c	A

* - Número (mês/Ano); Médias seguidas por letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado D.M.S. 5% = 312,6; D.M.S. 1% = 386,6

Pela Tabela 7, pela literatura mundial referente à concentração de Pb em biossólidos, encontram-se o valor médio global de 1.832 e o intervalo de valores de 136-7.627 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. O valor médio global encontrado para Maringá, é 388,8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 3). É um valor bem abaixo do valor médio mundial. Pela Tabela 7, a concentração de Pb no "solo natural" apresenta um valor médio de 20, relativamente elevado, com o intervalo de 2,0-200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Visando a uma possível aplicação dos biossólidos de Maringá na agricultura, no tocante ao metal chumbo, verifica-se que o valor máximo de concentração encontrado, 814,5 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 3), é menor que o valor máximo preconizado pela USPEA, 840 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Straus, 2000). A Normatização pertinente, no Estado do Paraná, preconiza 750 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Fernandes *et al.*, 1999). Analisando a Tabela 3, verifica-se que, no período de agosto de 1997 a março de 2000, em que foram realizadas as coletas de amostras, este valor só foi ultrapassado uma vez.

No mesmo sentido, visando a uma aplicação dos biossólidos na agricultura, analisaram-se a relação C:N e o teor de matéria orgânica, que é dada pelo produto da (% de C)x1,72, conforme Costa (1973) (Tabela 8).

Tabela 7. Concentrações médias e intervalo de concentrações de metais em solos e lodos de esgoto a nível mundial, e concentrações máximas aceitáveis (CMA)* no solo agricultável, referenciados na literatura

Metal	Tipo de material	média ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ^a	Intervalo de valores ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ^a	Intervalo de valores ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) ^b	CMA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
					Intervalo	Mediana
Pb	Lodo	1.832	136 - 7.627	...e	...e	
	Solo	20	2,0 - 200	10 - 84	20 - 500	100

* - Kabata-Pendias, Pendias (1992). a - In: Adriano (1986); b - In: McBride (1994); c - Concentrações Máximas Aceitáveis, terminologia usada por Kabata-Pendias, Pendias (1992); d - In: Kabata-Pendias, Pendias (1992); e - valores não tabelados pelo autor citado

Tabela 8. Relação C:N e Matéria Orgânica (MO) nos lodos de Esgoto das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) de Maringá, Estado do Paraná

(Amostra) Mês/Ano	ETE-1			ETE-2			ETE-3		
	N (%)	C* (%)	C:N	N (%)	C* (%)	C:N	N (%)	C* (%)	C:N
(1) 08/97	2,44	19,1	8:1	3,26	32,3	10:1	3,35	24,8	7:1
(2) 11/97	3,64	27,7	8:1	2,40	22,6	10:1	3,08	22,7	7:1
(3) 03/98	3,11	25,0	8:1	2,91	21,0	8:1	3,50	23,5	7:1
(4) 05/98	3,40	26,2	8:1	3,11	21,2	7:1	3,39	29,6	9:1
(5) 06/98	3,73	26,8	7:1	3,79	26,6	7:1	5,09	24,5	5:1
(6) 08/98	3,38	26,4	8:1	3,75	16,3	5:1	3,09	21,4	7:1
(7) 10/99	3,10	24,8	8:1	2,70	26,4	10:1	2,90	22,9	8:1
(8) 01/00	3,39	25,7	8:1	2,39	21,9	9:1	3,10	24,0	8:1
(9) 03/00	3,50	26,0	7:1	3,10	25,0	8:1	2,80	27,0	10:1
Média:	3,30	25,3		3,05	23,7		3,37	24,5	
DP \pm s(*):	$\pm 0,38$	$\pm 2,49$		$\pm 0,51$	$\pm 4,5$		$\pm 0,69$	$\pm 2,5$	
Valores globais									
	% de N			% de C			% MO = 1,72x%C		
Média:	3,24			24,5			42,1%;		
Intervalo:	2,39 - 5,09			16,3 - 32,3			28,0% - 55,6%		

* Multiplicando a % de C pelo fator 1,72 obtém-se a % de Matéria Orgânica (MO); (*) DP \pm s - Desvio padrão; As análises foram feitas com três repetições

Os valores das concentrações de matéria orgânica das 3 ETEs, encontram-se no intervalo de 28,0 % a 55,6 %, com valor médio global de 42,1 %, respectivamente (Tabela 8). Pela análise de variância, em nível de 5%, não há diferença significativa entre os valores encontrados para as ETEs e para os períodos de coleta do lodo. A relação C:N, que apresenta um intervalo de relações 5:1 a 10:1, (Tabela 8), mostra que é um material bom para o uso agrícola (Fassbender e Bornemisza, 1994, Malavolta, 1981) além das demais propriedades benéficas da matéria orgânica para o solo. Portanto, os biossólidos das ETEs de Maringá podem ser utilizados para fins agrícolas, desde que sejam respeitadas as demais condições de aplicação de tais resíduos, como por exemplo, entre outros fatores: restrição do local; aptidão do solo; cultura recomendada; taxa máxima de aplicação, que depende de elemento para elemento (Fernandes *et al.*, 1999).

Agradecimentos

A Equipe de trabalho agradece ao Departamento de Química (DQI), ao Grupo de Estudos Multidisciplinares do Ambiente (Gema), ambos da Universidade Estadual de Maringá (UEM); à Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) - Regional de Maringá, e nela, em especial, ao Químico Lorenzo Cassaro, à Engenheira Tereza Rey Takesato de Assis, ao Engenheiro Paulo Fregadolli e demais Técnicos e ao CNPq (Brasília) pelo apoio prestado.

Referências

- ADRIANO, D.C. *Trace elements in the terrestrial environment*. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- AJMAL, M. et al. Heavy metals in water, sediments, fish and plants of River Hindon, U. P., India. *Hydrobiologia*, Dordrecht, v. 148, p. 151-157, 1987.
- AJMAL, M. et al. Heavy metals in water, sediments, plants and fish of Kali Nadi, U. P., India. *Environ. Int.*, Kidlington, v. 14, p. 515-523, 1988.
- ANAIS DO I SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL. Seminário realizado no período de 01 a 04 de dezembro de 1998, em Curitiba, Paraná, Brasil. Realização: SANEPAR e ABES-PR, 326 p.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendations for definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst*, v. 112, p. 199-204, 1987.
- ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F. Principais fatores limitantes (metais pesados e patógenos) para o uso agrícola do lodo de esgotos no Paraná. *Sanare*, v. 7, n. 7, p. 68-72, 1997.
- ANDREOLI, C.V. et al. *Reciclagem agrícola do lodo de esgoto*. Curitiba: SANEPAR, 1997.
- ANDREOLI, C.V. et al. *Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções*. Curitiba: SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná, 1999.
- BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. 2.ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1999.
- BERTONCINI, E.I. *Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto*. 1997. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Agronomia "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.
- BETEJTIN, A. *Curso de Mineralogia*, terceira edição, tradução de L. Vládov. Moscú: Editorial MIR, 1977, p. 739.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. [Editores] *Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto*. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000. 312 p.
- BOEKX, R.L. Lead Poisoning in Children. *Anal. Chem.*, Washington, v. 58, n. 2, p. 274A-287A, 1986.
- CAVALLARO, N. et al. Sewage sludge effects on chemical properties of soils. *Soil Sci.*, Baltimore, v.156, n.2, p.62-70, 1993.
- CHOW, T.J.; PATTERSON, C.C. The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Kidlington, v. 26, p. 263-308, 1962.
- COLETÂNEA DE LEGISLAÇÃO AMBIENTAL. Edição organizada e compilada por Técnicos da Secretaria do Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos - SEMA e da Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit/GTZ (GmbH). Curitiba: Instituto Ambiental do Paraná (IAP), 1996.
- COSTA, J.B. *Caracterização e constituição do solo*. 3. ed. Lisboa: Fundação Caluste Gulbenkian, 1973.
- CRAIG, P.J. Metal cycles and Biological Methylation. In: HUTZINGER, D. (Ed.). *The handbook of environmental and biogeochemical cycles*. Berlin: Springer-Verlag, 1980. p. 170-227.
- DAINES, R.H. et al. Atmospheric lead: its relationship to traffic volume and proximity to highways. *Environ. Sci. Technol.*, New York, v. 4, n. 4, p. 318-322, 1970.
- DAVIES, B.E. Lead. In: ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils*. London: Blackie and John Wiley & Sons, Inc; 1990. p.177-194.
- DE DEUS, A.B.S. *Avaliação sanitária e ambiental de lodos de ETEs*. 1992. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992..
- DURUM, W.H.; HAFFTY, J. Implications of the minor element content of some major streams of the world. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Kidlington, v. 27, p. 1-11, 1963.
- EPA *Biosolids generation, use and disposal in the United States* (EPA530-R-99-009). Washington, D.C.: Office of solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, 1999.
- EPSTEIN, E. *Nutrição mineral das plantas: princípios e perspectivas*. São Paulo: EDUSP, 1975.
- FARINA, M.P.W. et al. Effect of pH on soil magnesium and its absorption by corn. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v.11, n.10, p.981-992, 1980.
- FASSBENDER, H.W.; BORNEMISZA, E. *Química de solos con énfasis en suelos de América Latina*. 2. ed. San José: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), 1994.
- FAVARETTO, N. et al. Efeito do lodo de esgoto na fertilidade do solo e no crescimento e produtividade de milho (*Zea mays* L.). *Braz. Arch. Biol. Tecnol.*, Curitiba, v. 40, n. 4, p. 837-848, 1997.
- FERNANDES, F. et al. Normatização para reciclagem agrícola do lodo de esgoto. In: ANDREOLI, C.V. et al. (Ed.). *Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções*. Curitiba: SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná, 1999.
- GRIEPINK, B. et al. Certification of the contents of some heavy metals (Cd, Co, Cu, Mn, Hg, Ni, Pb and Zn) in three types of sewage sludge. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, Berlin, v.318, p.490-494, 1984.
- HERNANDEZ, T. et al. Utilización de residuos urbanos como fertilizantes orgánicos. *Suelo y Planta*, Madrid, v.2, n.3, p.373-83, 1992.

- HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge applied soils. *J. Agric. Sci., Cambridge*, v.127, p.289-294, 1996.
- HORNE, R.A. *Marine Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1969. p.361-435.
- HORWITZ, W. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 13. ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists - AOAC, 1980. 1018 p.
- IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. *Lixo municipal - manual de gerenciamento integrado*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, 1995.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 2. ed. London: CRC Press, Inc., 1992.
- KARIN, R.W. *et al.* Removal of trace elemental impurities from polyethylene by nitric acid. *Anal. Chem.* Washington, v. 47, n. 13, p. 2296-2299, 1975.
- KEITH, L.H. *Compilation of EPA's Sampling and analysis methods*. 2. ed. New York: Lewis Publishers, 1996b.
- KEITH, L.H. *Principles of environmental sampling*. 2. ed. Washington: American Chemical Society, 1996a.
- KEMP, D. *The environment dictionary*. London: Routledge, 1998.
- KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 3. ed. New York: John Wiley Sons, 1981. a) v. 14, p. 98 - 200, b) v. 6, p. 819-869.
- KLAASSEN, C.D. Metais pesados e seus antagonistas. In: GILMAN, A.G. *et al.* (Ed.). *As bases farmacológicas da terapêutica*, 8. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1991. p.1061-1065.
- LADONIN, D.V.; MARGOLINA, S.E. Interaction between humic acids and heavy metals. *Euras. Soil Sci.*, Moscow, v.30, p. 710-1715, 1997.
- LEE, J.D. *Química Inorgânica*. Tradução da 3ª edição inglesa feita por MAAR, J. H., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1980.
- LENZI, E. *et al.* Avaliação da eficiência das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) de Maringá na retenção dos macronutrientes fósforo e potássio. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 10, 2000, Londrina. *Resumos...* Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2000, p.251-252.
- LEWIS, R.J. *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 9. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1996. a) v. III, p. 2032, b) v. II, p. 913-921.
- LIMA, L. M. Q. *Tratamento do lixo*. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1985. p.09-15.
- MALAVOLTA, E. *Manual de Química Agrícola: adubos e adubações*. 3. ed. São Paulo: Editora Agronômica CERES Ltda., 1981.
- MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu Impacto Ambiental - Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos*. São Paulo (SP): Produquímica Indústria e Comércio Ltda., 1994. 153 p.
- MANAHAN, S E. *Environmental Chemistry*. 6. ed. Boca Raton (Florida - USA): Lewis Publishers, 1994. 612 p.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. *Comportamento do cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. 1994. (Livre Docência) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.
- MCBRIDE, M. B. *Environmental Issues. J. Qual.*, 24:5-18, 1995.
- MCBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of soils*. London, Oxford: Oxford University Press, 1994.
- MCGRAW-HILL. *Encyclopedia of Environmental Science*. 2. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1980. p.349-357.
- MOODY, J.R.; LINDSTROM, R.M. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. *Anal. Chem.*, Washington, D.C., v. 49, n. 14, p. 2264-2267, 1977.
- MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. *Heavy metals in natural waters*. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- PATTERSON, C.C.; SETTLE, D.M. The reduction of orders of magnitude errors in lead, analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting and analysis. In: *NBS SPECIAL PUBLICATION 422 - Accuracy in trace analysis. Sampling, sample handling, and analysis*. Washington D.C.: US Government Printing Office, 1976. p.321-351.
- PRZYBYSZ, L.C.B.; GUIDI, E.F. Uso adequado dos sistemas de coleta e tratamento de esgotos domésticos - enfoque ambiental. *Sanare*, v. 7, n. 7, p. 20-23, 1997.
- PURVES, D. *Trace - Element contamination of the environment*. Rev. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1985.
- RODRICKS, J.V. *Calculated Risks*. Cambridge-Great Britain: Athenacum Press Ltd., 1995.
- ROS, C.A.C. *et al.* Utilização do lodo de esgoto como fertilizante: efeito imediato no milho e residual na associação de aveia + ervilha em 1990. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIZANTES DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 1990, Santa Maria. *Resumos...* Santa Maria: UFSM, 1980. p. 20.
- SANEPAR. COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ, REGIONAL DE MARINGÁ. *Plano anual de operação e manutenção de esgotamento sanitário*. Maringá: SANEPAR-Maringá, 1997.
- SARKIS, K. Evaluating land application effects - Results on Philadelphia sludge application program on corn and soybean fields provide useful data on heavy metal and PCB accumulation. *Biocycle*, Emmaus, v.28, n.1, p. 7-28, 1987.
- SAX, N.I. *Dangerous properties of industrial materials*. 5. ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- SCHUCK, E.A.; LOCKE, J.K. Relationship of automotive lead particulates to certain consumer crops. *Environ. Sci. Technol.*, New York, v. 4, n. 4, p. 325-330, 1970.
- SILVA, F.C. da. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: Embrapa Comunicação para a Transferência de Tecnologia, 1999.

- SMITH, R.G. *et al.* Study of lead levels in experimental animals. *Environ. Sci. Technol.*, New York, v. 4, n. 4, p. 333-338, 1970.
- SMITH, S.R. Effects of soil pH on availability to crops of metals in sewage treated soils: Nickel, Copper and Zinc uptake and toxicity to ryegrass. *Environ. Pollut.*, Baltimore, v.85, p.321-327, 1994.
- STRAUS, E.L. Normas da utilização de lodos de esgoto na agricultura. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry - chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. ed. New York (USA): John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- TAYLOR, S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Kidlington, v. 28, p. 1273-1285.,1965.
- TEDESCO, M.J. *et al.* *Análise de solo, plantas e outros materiais*, Boletim Técnico N° 5. Porto Alegre (RS): Departamento de Solos, Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1985.
- WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3. rev. ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1999.

Received on September 17, 2001.

Accepted on November 12, 2001.