

DANILO VITORINO DOS SANTOS

**Caracterização Química e Estudo Térmico de Lodos
Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de
Ribeirão Preto, SP, Brasil**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, área de Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi

Araraquara, 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Danilo Vitorino dos
S237c Caracterização química e estudo térmico de lodos
provenientes da estação de tratamento de esgotos de Ribeirão
Preto, SP, Brasil / Danilo Vitorino dos Santos. –
Araraquara : [s.n], 2014
162 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi

1. Química analítica. 2. Meio ambiente. 3. Lodo.
4. Esgotos. 5. Análise térmica. I. Título.

DANILO VITORINO DOS SANTOS

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 22 de dezembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA


Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Drª Sonia de Almeida
Academia da Força Aérea Brasileira, Pirassununga


Prof. Dr. Valdir Schalch
Escola de Engenharia de São Carlos – EESC-USP, São Carlos

Curriculum Vitae
dezembro, 2014

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Danilo Vitorino dos Santos

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 22/07/1982 - Jaú, SP

Estado Civil: Casado

Endereço profissional: Universidade de São Paulo, Prefeitura do *Campus* USP de Ribeirão Preto, Laboratório de Resíduos Químicos
Avenida Bandeirantes, 3900
Monte Alegre - Ribeirão Preto
CEP: 14.040.900, SP - Brasil
Telefone: +55 (16) 33154596

Endereço eletrônico e-mail para contato: danilo@usp.br
e-mail alternativo: vitorino.unesp@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2009 - 2014 Doutorado em Química Analítica
Instituto de Química de Araraquara, IQ/UNESP, Brasil
Título: Caracterização Química e Estudo Térmico de Resíduos Sólidos Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos do Município de Ribeirão Preto - SP
Orientadora: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi
- 2002 - 2006 Graduação em Química
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", UNESP, SP, Brasil

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2013 - 2013 Extensão universitária em Elaboração Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde (PGRSS)
Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo (FSP/USP), São Paulo, Brasil
- 2012 - 2012 Curso de curta duração em Inglês A1
Universia Brasil, UNIVERSIA, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2010 Curso de curta duração em Treinamento de Brigada de Incêndio
Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, Brasil
- 2010 - 2010 Curso de extensão universitária em Gestão de Resíduos.
Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (FEARP/USP), Ribeirão Preto, Brasil

2009 - 2009	Curso de curta duração em Segurança Química em Laboratórios Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, Brasil
2009 - 2009	Caracterização Térmica de Materiais: Aplicações em Matrizes Ambientais Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (IQ/UNESP), Araraquara, Brasil
2008 - 2008	Curso de curta duração em Communicative English Program III e IV - Pre-Intermediate Instituto de Idiomas Yázigi Internexus, YÁZIGI, Ribeirão Preto, Brasil
2007 - 2007	Curso de curta duração em Transporte de Resíduos Químicos no <i>Campus</i> USP de Ribeirão Preto Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, Brasil
2007 - 2007	Curso de curta duração em Communicative English Program I e II - Basic Instituto de Idiomas Yázigi Internexus, YÁZIGI, Ribeirão Preto, Brasil
2007 - 2007	Extensão universitária em Radioproteção Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, Brasil
2006 - 2006	Curso de curta duração em Prevenção de Acidentes no Trabalho para Membros CIPA Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, Brasil
2004 - 2004	Curso de curta duração em Química e Meio Ambiente: Construção de Relações a partir de Mapas Conceituais Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (IQ/UNESP), Araraquara, Brasil
2000 - 2000	Curso de curta duração em Técnico em Administração - Módulo 1 Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza (CEETEPS), São Carlos, Brasil
2000 - 2000	Curso de curta duração em Orientação para Crédito. Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo (SEBRAE/SP), São Carlos, Brasil

4. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Universidade de São Paulo - Vínculo Institucional

2006 – Atual Vínculo: Servidor público estadual, Enquadramento funcional: Técnico de laboratório, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva. Unidade/Setor: Prefeitura do *Campus* USP de Ribeirão Preto, Laboratório de Resíduos Químicos (PUSP-RP/LRQ)

2001 – 2006 Vínculo: Estagiário, Enquadramento: Técnico de laboratório, Carga horária: 18, Regime: Parcial. Unidade/Setor: Prefeitura do *Campus* Administrativo de São Carlos, Laboratório de Resíduos Químicos (PCASC/LRQ)

2001 – 2006 Vínculo: Servidor público estadual, Enquadramento funcional: Auxiliar de Materiais, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva. Unidade/Setor: Prefeitura do Campus Administrativo de São Carlos, Seção de Almoxarifado e Patrimônio (PCASC/SCALPAT)

Escola Estadual "Professora Léa de Freitas Monteiro" - Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Professor de Química , Carga horária: 10, Regime: Parcial

2006 - 2006 Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Professor de Física , Carga horária: 10, Regime: Parcial

2006 - 2006 Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Professor de Matemática , Carga horária: 10, Regime: Parcial

Universidade de São Paulo - Vínculo institucional

2000 - 2001 Vínculo: Estagiário , Enquadramento funcional: Técnico acadêmico , Carga horária: 30, Regime: Dedicação exclusiva. Unidade/Setor: Escola de Engenharia de São Carlos, Serviço de Pós-Graduação (EESC/SPG)

5. PROJETOS DE EXTENSÃO EM ANDAMENTO

2014 - Atual Diagnóstico Ambiental para Caracterização dos Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa do Campus USP de Ribeirão Preto

Alunos envolvidos: Graduação (4);

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Adriano César Pimenta; Adriana Maira de Oliveira, Bárbara Cristine Pereira Mello, Cláudia Regina Quinteros da Costa, Danielle Kimie Kikushi, Ana Maria Razaboni (Responsável)

2014 - Atual Caracterização dos processos do LRQ/PUSP-RP por meio da verificação dos contínuos de variação processo/volume

Alunos envolvidos: Graduação (1);

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Adriano César Pimenta; Renato Santos da Silva, Alexandre Bevilacqua Leoneti (Responsável)

6. PROJETOS DE EXTENSÃO CONCLUÍDOS

2012 - 2013 Recuperação e Reutilização de Solventes Orgânicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto

Alunos envolvidos: Graduação (1);

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Regina Célia Leal; Adriano César Pimenta; Ana Maria Razaboni (Responsável)

2012 - 2013 Degradação e Descarte de Resíduos Químicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto

Alunos envolvidos: Graduação (1);

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Regina Célia Leal; Adriano César Pimenta; Ana Maria Razaboni (Responsável)

2008 - 2009 Tratamento e Recuperação de Solventes Orgânicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto

Alunos envolvidos: Graduação (1);

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Herenilton Paulino Oliveira (Responsável); Regina Célia Leal; Adriano César Pimenta

2008 - 2009 Tratamento, Destruição e Descarte de Resíduos Químicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto

Alunos envolvidos: Graduação (1);

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Herenilton Paulino Oliveira (Responsável); Regina Célia Leal; Adriano César Pimenta

2006 - 2008 Tratamento, descarte e recuperação de resíduos químicos gerados na Universidade

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Regina Célia Leal; Adriano César Pimenta; Marisa de Castro Pereira (Responsável)

7. PROJETOS DE OUTRA NATUREZA

2012 - 2012 Recuperação de Prata a partir de Resíduos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa de Instituições de Ensino Superior

Integrantes: **Danilo Vitorino dos Santos**; Adriano César Pimenta; José Fernando de Andrade (Responsável)

8. PRODUÇÃO

8.1 Artigos Aceitos para Publicação

ALMEIDA, S., **SANTOS, D. V.**, CRESPI, M. S., BERNABE, G. A.

Characterization and thermal study of organic extracts of urban solid waste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, DOI 10.1007/s10973-014-4187-3. Publicado on line em: 19 out 2014

8.2 Artigos Submetidos para Publicação

SANTOS, D. V., ALMEIDA, S., CAPELA, J. M. V., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S.

Thermal Characterization and Kinetic Study of Sludge from the Sewage Treatment Plant in Ribeirão Preto, Brasil. Artigo submetido ao **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, ISSN: 1388-6150

8.3 Trabalhos Publicados em Anais de Eventos

SANTOS, D.V., VITORINO, L. S., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S.

Chemical Characterization of Sewage Sludge by TGA/DTA, SEM/EDS and DLS: A Contribution to Its Reuse, em: The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management, 2013, Philadelphia, EUA

SANTOS, D.V., PIMENTA, A. C., LEAL, R. C., CAIXETA, F. J., CRESPI, M. S.

Management of Hazardous Chemical Waste in Higher Education Institutions: The Case of University of São Paulo - Campus of Ribeirão Preto, em: The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management, 2013, Philadelphia, EUA

CRESPI, M. S., **SANTOS, D. V.**, TORQUATO, L. D. M., DARÉ, D., ALMEIDA, S., RIBEIRO, C. A.

Contribution of metal analysis in the study of solid residues (sewage sludge) potentially hazardous to environment, em: PITTCO, 2013, Philadelphia, EUA

CRESPI, M.S., TORQUATO, L. D. M., DARÉ, D., **SANTOS, D.V.**, RIBEIRO, C. A., ALMEIDA, S., CRNKOVIC, P. C. G. M.

Solid waste characterization generated by different technologies of sewage treatment by XRD, FTIR and Thermogravimetry, em: IV International Symposium on Energy from Biomass and Waste, 2012, San Servolo - Veneza, Itália

SANTOS, D. V., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S.

Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Lodos Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de Ribeirão Preto - SP, em: 2012, São Carlos, Brasil

SANTOS, D. V., ALMEIDA, S., TORQUATO, L. D. M., DARE, D., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S.

Estudo Térmico de Resíduos Sólidos Provenientes do Sistema de Tratamento de Lodos da ETE Ribeirão Preto, em: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2011, São Carlos, Brasil

PIMENTA, A.C., **SANTOS, D. V.**, LEAL, R. C., SANTIS, S., BATISTAO, O.

Implantação de Reator de Destruição de Acetonitrila, em: I Congresso dos Profissionais das Universidades Estaduais de São Paulo - CONPUESP, 2011, São Paulo, Brasil

SANTOS, D. V., PIMENTA, A.C., LEAL, R. C.

Gerenciamento de Resíduos Químicos em Instituições de Ensino Superior: a Experiência da Universidade de São Paulo - Campus de Ribeirão Preto, em: I Congresso dos Profissionais das Universidades Estaduais de São Paulo - CONPUESP, 2011, São Paulo, Brasil

ALBERGUINI, L. B. A., **SANTOS, D. V.**, PIMENTA, A.C., LEAL, R. C.

Levantamento de Dados dos Laboratórios de Ensino e Pesquisa Geradores de Resíduos Químicos no Campus de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, em Congresso Interdisciplinar - Saúde, Educação e Meio Ambiente: 2008, Ribeirão Preto, Brasil

8.4 Trabalhos Apresentados na forma Oral

SANTOS, D.V., RIBEIRO, C.A., CRESPI, M.S.

Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Lodos Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de Ribeirão Preto – SP, em: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, Brasil

8.5 Trabalhos Apresentados na forma de Pôster

SANTOS, D.V., RIBEIRO, C.A., ALMEIDA, S., CAPELA, J.M.V., CRESPI, M.S.

Thermal Characterization and Kinetic Study of Sludge from the Sewage Treatment Plant in Ribeirão Preto, Brasil, em: The 11th European Symposium of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, Espoo, Finlândia

MOREIRA, P. G.; DI VITTA, P. B; PIMENTA, A. C.; MELLUCI, A.; MEIRA, A. M.; SILVA, A. R.; CAVALHEIRO, M. C. H. T.; ZORIGIAN, C. M.; SUDAN, D. C.; **SANTOS, D. V.**; LIMA, E. T.; MORO, E. G.; ROSSI, F.; TAVARES, G. A.; COOPER, M.; LEME, P. C. S.; SIMONELLI, S. B. J.; GOMES, T.; ALBUQUERQUE, V. G. C.; DELITTI, W. B. C.; ROMERO, M. A.

Análise do Processo de capacitação para implantação da Política de Gestão de Resíduos da Universidade de São Paulo (USP), em: VI Conferência Internacional de Educação Ambiental e Sustentabilidade “O Melhor de Ambos os Mundos”, 2014, Bertioga, Brasil

SANTOS, D. V., VITORINO, L. S., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S.

Chemical Characterization of Sewage Sludge by TGA/DTA, SEM/EDS and DLS: a Contribution to Its Reuse, em: The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management, 2013, Philadelphia, EUA

SANTOS, D. V., VITORINO, L. S., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S.

Management of Hazardous Chemical Waste in Higher Education Institution: the Case of University of São Paulo - Campus of Ribeirão Preto, Brazil, em: The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management, 2013, Philadelphia, EUA

SANTOS, D. V., BARUD, H. S., CRESPI, M. S.

Caracterização de Lodo Proveniente do Tratamento de Resíduos Químicos Gerados em Instituições de Ensino Superior por Análise Térmica e Espectroscopia Infravermelho, em: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, Brasil

SANTOS, D. V., RIBEIRO, C. A., ALMEIDA, S., CRESPI, M. S.

Estudo Cinético da Decomposição Térmica de Lodos Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de Ribeirão Preto - SP, em: VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão, Brasil

SANTOS, D.V., ALMEIDA, S., RIBEIRO, C.A., MARCHI, M.R.R., CRESPI, M.S.

Estudo Térmico e Determinação da Matéria Orgânica por Análise Térmica e Demanda Química de Oxigênio em Resíduos Sólidos (Iodos) Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de Ribeirão Preto – SP, em: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry, 2011, Salvador, Brasil

PIMENTA, A.C., SANTOS, D. V., LEAL, R. C., OLIVEIRA, S. V. W. B.

Avaliação da Experiência em Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa da Universidade de São Paulo: o caso do *Campus* de Ribeirão Preto, em: I Workshop em Gestão de Resíduos na UNESP, 2010, Araraquara, Brasil 2010, Brasil

SANTOS, D. V., ALMEIDA, S., MARCHI, M. R. R., CRESPI, M. S.

Caracterização Térmica e Determinação da Matéria Orgânica por Análise Térmica e DQO em Resíduos Sólidos (Iodos) Provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de Ribeirão Preto - SP em: I Workshop em Gestão de Resíduos na UNESP, 2010, Araraquara, Brasil

CAPANA, A. S., SANTOS, D. V., CRESPI, M. S., RIBEIRO, C. A.

Caracterização e Estudo do Efeito de Compensação Cinética (KCE) de Resíduos (LODOS), em: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro, Brasil

SANTOS, D.V., PIMENTA, A.C., LEAL, R.C.

Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Químicos na USP - *Campus* de Ribeirão Preto, em: I Conferência Municipal de Saúde Ambiental de Ribeirão Preto - SP, 2009, Ribeirão Preto, Brasil

ALBERGUINI, L. B. A., SANTOS, D. V., PIMENTA, A.C., LEAL, R. C.

Levantamento de Dados dos Laboratórios de Ensino e Pesquisa Geradores de Resíduos Químicos no Campus de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, em: Congresso Interdisciplinar: Saúde, Educação e Ambiente, 2008, Ribeirão Preto, Brasil

9. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS (Congressos, Simpósios, Seminários, Encontros, Cursos)

Curso "Saúde e Segurança do Trabalho - Capacitação segundo a NR-32", 2014. Conferencista. Palestras: Descarte Correto de Resíduos Químicos / Manuseio, Armazenamento e Transporte Adequado de Produtos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

Curso para Implantação do Plano de Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, 2014. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos em Universidades. Ribeirão Preto, Brasil

Semana Lixo Zero na Universidade Federal de Santa Catarina, 2014. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos na Universidade de São Paulo. Florianópolis, Brasil

I Encontro Interno de Gerenciamento de Resíduos Químicos da Universidade Federal de Santa Catarina, 2014. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* USP de Ribeirão Preto: a Experiência do Laboratório de Resíduos Químicos. Florianópolis, Brasil

I Encontro para Divulgação, Discussão e Padronização do Manejo de Animais de Experimentação e Segurança no Ambiente de Trabalho, 2014. Conferencista. Palestra: Manuseio e Descarte Adequado de Resíduos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Segurança em Laboratórios de Química" - Bacharelado em Química - FFCLRP/USP, 2014. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Segurança em Laboratórios de Química" - Licenciatura em Química - FFCLRP/USP, 2014. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes T1 - SESMT / USP Campus Ribeirão Preto, 2014. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes T2 - SESMT / USP Campus Ribeirão Preto, 2014. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes T2 - SESMT / USP Campus Ribeirão Preto, 2014. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

1º Encontro para Reunião Geral dos Grupos de Trabalho (GTs) da Superintendência de Gestão Ambiental da USP, 2014. São Paulo, Brasil

"Workshop Iniciativas para Construção da Política de Gestão de Resíduos da USP", 2013. São Paulo, Brasil

The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management, 2013. Philadelphia, EUA

PIITCON Conference & Expo, 2013. Philadelphia, EUA

Curso "Saúde e Segurança do Trabalho - Capacitação segundo a NR-32", 2013. Conferencista. Palestras: Descarte Correto de Resíduos Químicos / Manuseio, Armazenamento e Transporte Adequado de Produtos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

Semana de Meio Ambiente - FFCLRP/USP, 2013. Conferencista. Palestra: Resíduos Químicos e Seus Impactos Ambientais. Ribeirão Preto, Brasil

Dia do Químico - FFCLRP/USP, 2013. Conferencista. Palestra: Resíduos Químicos e Seus Impactos Ambientais. Ribeirão Preto, Brasil

Tecnologia e Inovação - Waters Technologies do Brasil Ltda, 2013. São Paulo, Brasil

36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013. Águas de Lindóia, Brasil

Seminários Gerais - Programa de Pós-Graduação em Química - IQ/UNESP, 2012. Conferencista. Seminário: Análise Térmica - Aplicação em Estudos Ambientais. Araraquara, Brasil

VI Encontro de Biossegurança e Controle de Infecção no Campus de Ribeirão Preto / USP, 2012. Conferencista. Palestra: Biossegurança - o Descarte Correto dos Resíduos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012. Campos do Jordão, Brasil

Disciplina "Segurança em Laboratórios de Química" - Bacharelado em Química - FFCLRP/USP, 2012. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos de Laboratórios. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Segurança em Laboratórios de Química" - Licenciatura em Química - FFCLRP/USP, 2012. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos de Laboratórios. Ribeirão Preto, Brasil

Simpósio "Resíduos Químicos: Como Gerenciar?", 2012. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos Gerados em Instituições de Ensino Superior e Serviços de Saúde. Ribeirão Preto, Brasil

Curso "Saúde e Segurança do Trabalho - Capacitação segundo a NR-32", 2012. Conferencista. Palestra: Manuseio, Armazenamento e Transporte de Produtos Químicos / Descarte Correto de Resíduos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes T1 - SESMT/USP Campus Ribeirão Preto, 2012. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes T2 - SESMT/USP Campus Ribeirão Preto, 2012. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes T3 - SESMT/USP Campus Ribeirão Preto, 2012. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas em Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

9º Encontro de Secretários do *Campus* USP de Ribeirão Preto, 2012. Ribeirão Preto, Brasil

II Encontro Internacional em Resíduos Sólidos e seus Impactos Socioambientais: Experiências Europeias na Gestão de Resíduos, 2012. Ribeirão Preto, Brasil

Encontro Técnico sobre Gestão e Gerenciamento de Resíduos Químicos, 2012.

Web of Knowledge - Thomson Reuters, 2012. Ribeirão Preto, Brasil

Gestão Ambiental em Universidades, 2012. Campinas, Brasil

I Encontro de Educação Ambiental do CBH-Pardo: 100 dias de mobilização pelas águas do Pardo", 2012. Ribeirão Preto, Brasil

V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2011. São Carlos, Brasil

IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry, 2011. Salvador, Brasil

I Congresso dos Profissionais das Universidades Estaduais de São Paulo - CONPUESP, 2011. São Paulo, Brasil

Curso "Saúde e Segurança do Trabalho - Capacitação segundo a NR-32", 2012. Conferencista. Palestras: Manuseio, Armazenamento e Transporte de Produtos Químicos / Descarte Correto de Resíduos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Extensão Universitária: Jornada dos Cursos de Química, Engenharia Química e Tecnológicos em Gestão Ambiental e Produção Sucroalcooleira, 2011. Conferencista. Palestra: Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Químicos e Segurança Química. Franca, Brasil

Disciplina "Segurança em Laboratórios de Química" - Bacharelado em Química - FFCLRP/USP, 2011. Conferencista. Palestra: Resíduos Químicos - Gerenciamento e Tratamento na USP de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Segurança em Laboratórios de Química" - Licenciatura em Química - FFCLRP/USP, 2011. Conferencista. Palestra: Resíduos Químicos - Gerenciamento e Tratamento na USP de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Prevenção de Acidentes - SESMT/USP *Campus* Ribeirão Preto, 2011. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Boas Práticas de Laboratório. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Atividades de Inverno III - FMRP/USP", 2011. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Riscos e Cuidados. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Extensão Universitária "Redação Científica - uma abordagem lógica", 2011. Araraquara, Brasil

I Workshop - Desenvolvimento de Pesquisa Aplicada em Tecnologia Ambiental, 2011. Ribeirão Preto, Brasil

Gestão de Resíduos de Medicamentos, 2011. Ribeirão Preto, Brasil

I Encontro do CEEFLORUSP, 2011. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário Internacional "Avaliação de Risco Ambiental: análise de suas aplicações em áreas degradadas", 2011. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário Internacional "Pesquisas em Toxicologia Ambiental do Centro de Tecnologia Ambiental, Alimentar e Toxicológica da Universidade Rovira í Virgili, Espanha", 2011. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário Estadual para a Implantação Efetiva da NR 32, articulada com as demais Normas Regulamentadoras, 2011. Ribeirão Preto, Brasil

VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - CBRATEC, 2010. São Pedro, Brasil

I Workshop em Gestão de Resíduos na UNESP, 2010. Araraquara, Brasil

Reunião Técnica do Departamento de Genética da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - FMRP, 2010. Conferencista. Palestra: Gerenciamento/Tratamento de Resíduos Químicos Perigosos. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Noções de Segurança em Laboratórios de Química" - Bacharelado em Química - FFCLRP/USP, 2010. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Noções de Segurança em Laboratórios de Química" - Licenciatura em Química - FFCLRP/USP, 2010. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Curso Prevenção de Acidentes - SESMT / USP Campus Ribeirão Preto, 2010. Conferencista. Palestra: Recomendação para Manuseio de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Semana Interna de Tecnologia - Instituto Moura Lacerda, 2010. Conferencista. Palestra: Resíduos Químicos Perigosos Gerados em Universidades: Impactos Ambientais. Ribeirão Preto, Brasil

VII Encontro dos Profissionais de Análises Clínicas, 2010. Conferencista. Palestra: Segurança Química em Laboratórios. Ribeirão Preto, Brasil

9º ENIC - Encontro de Iniciação Científica, 2010. Conferencista. Palestra: Segurança Química em Laboratórios. Batatais, Brasil

XIX Semana Interna de Prevenção de Acidentes de Trabalho (SIPAT) da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - FCFRP/USP, 2010. Conferencista. Palestra: Segurança Química - Riscos de Acidentes no Manuseio de Produtos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

I Reunião Ordinária do Conselho Gestor Unificado das APAs Botucatu - Piracicaba, 2010. Dois Córregos, Brasil

Seminário "Catalisadores de Poros Nanométricos: Selecionando Moléculas por seus Tamanhos", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "Análise Térmica: as Técnicas mais Difundidas e Utilizadas. Princípios e algumas Aplicações", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "Nanotecnologia: as Aplicações e o Empreendedorismo", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "Intercaladores Metalo-orgânicos", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "A Química das Drogas Psicotrópicas", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "Interferentes Endócrinos em Sistemas Aquáticos: Origem, Implicações Ambientais e Alternativas de Tratamento", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "Vidros e o Armazenamento Óptico de Dados", 2010. Araraquara, Brasil

Seminário "Transição Sol-gel em Sistemas Termorreversíveis", 2010. Araraquara, Brasil

Treinamento e Orientações sobre Uso de Equipamentos de Proteção Individual - EPIs, 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Adesivos Transdérmicos", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Grafeno, um novo nanocarbono", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Aplicações da Análise Térmica", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Estratégias semissintéticas para obtenção de fármacos", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Alterações no metabolismo mitocondrial hepático em resposta à dislipidemia", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Desenvolvimento de plataformas analíticas para estudos proteômicos do Câncer", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "Materiais Orgânicos para Dispositivos", 2010. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Noções de Segurança em Laboratórios de Química" - Bacharelado em Química - FFCLRP/USP, 2009. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* da USP de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Noções de Segurança em Laboratórios de Química" - Licenciatura em Química - FFCLRP/USP, 2009. Conferencista. Palestra: Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* da USP de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

I Conferência Municipal de Saúde Ambiental de Ribeirão Preto - SP, 2009. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Segurança Química - Mesa Redonda, 2009. Debatedor. Ribeirão Preto, Brasil

Reunião Técnica do Grupo de Biologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - FFCLRP/USP, 2009. Conferencista. Palestra: Manuseio e Descarte de Resíduos Químicos. Ribeirão Preto, Brasil

Semana do Meio Ambiente - Grupo PET, 2009. Conferencista. Palestra: O Papel do Laboratório de Resíduos Químicos na Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, Brasil

Reunião Técnica do Centro de Pesquisa em Virologia da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - FMRP/USP, 2009. Conferencista. Palestra: Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Curso para Membros da CIPA - *Campus* de Ribeirão Preto, 2009. Conferencista. Palestra: Recomendações para Manuseio de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Curso de Segurança Química em Laboratórios, 2009. Ribeirão Preto, Brasil

I Simpósio sobre Chumbo e a Saúde Humana, 2009. Ribeirão Preto, Brasil

IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009. São Carlos, Brasil
Fórum Regional de Saneamento Básico, 2009. Ribeirão Preto, Brasil

Reunião Técnica do Grupo de Trabalho em Biotecnologia - GTBiotec - SUPERA, 2008. Conferencista. Palestra: A Atuação do LRQ na USP e o Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Treinamento Técnico do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos - T1, 2008. Conferencista. Palestra: Disposição e Rotulagem de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Treinamento Técnico do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos - T2, 2008. Conferencista. Palestra: Disposição e Rotulagem de Resíduos Químicos no *Campus* de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, Brasil

Congresso Interdisciplinar: Saúde, Educação e Ambiente, 2008. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Noções de Segurança em Laboratórios de Química" - Bacharelado em Química - FFCLRP/USP, 2008. Conferencista. Palestra: O Laboratório de Resíduos Químicos na Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, Brasil

Disciplina "Noções de Segurança em Laboratórios de Química" - Licenciatura em Química - FFCLRP/USP, 2008. Conferencista. Palestra: O Laboratório de Resíduos Químicos na Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário "O Direito e a Questão Agroambiental", 2008. Ribeirão Preto, Brasil.

III Semana da Qualidade do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2008. Ribeirão Preto, Brasil

II Encontro do Programa Gestão à Vista do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2008. Ribeirão Preto, Brasil

Conferência Macro Regional do Meio Ambiente - Bacia Hidrográfica do Rio Pardo e Bacia Hidrográfica do Sapucaí-Mirim/Grande "Vamos Cuidar do Brasil - Mudanças Climáticas", 2008. Ribeirão Preto, Brasil

V Semana da Engenharia Ambiental: Em Busca da Sustentabilidade Ambiental, 2008. São Carlos, Brasil

Ciclo de Palestras do Laboratório de Resíduos Químicos - *Campus* USP de São Carlos, 2007. Conferencista. Palestra: Experiência do Laboratório de Resíduos Químicos - *Campus* de Ribeirão Preto. São Carlos, Brasil

I Seminário sobre Assédio Moral no Trabalho, 2007. Ribeirão Preto, Brasil

II Simpósio USP Recicla "Gestão de resíduos da Universidade de São Paulo: da ação cotidiana à política institucional por um *Campus* sustentável", 2007. São Paulo, Brasil

Seminário: "PPRA - Programa de Prevenção de Riscos Ambientais", 2007. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário: "Gerenciamento de Resíduos de Serviço de Saúde", 2007. Ribeirão Preto, Brasil

Encontro Café Ciência: "Inteligência Humana: implicações sociais, educacionais e tecnológicas", 2007. Ribeirão Preto, Brasil

Encontro Café Ciência - Palestra: "Estudo químicos e biológicos da Arnica Brasileira", 2007. Ribeirão Preto, Brasil

Encontro Café Ciência - Palestra: "O que é Filosofia?", 2007. Ribeirão Preto, Brasil

Seminário sobre Cromatografia de Íons, 2007. Araraquara, Brasil

II Seminário de Resíduos do *Campus* "Luiz de Queiroz", 2006. Piracicaba, Brasil

VI Simpósio de Biossegurança e Descartes de Produtos Químicos Perigosos em Instituições de Ensino e Pesquisa, 2006. São Paulo, Brasil

5º Encontro de Gestão Financeira e de Materiais da USP "Agente de Mudanças: atitude & compromisso", 2005. Pirassununga, Brasil

II Evento de Educação em Química "Pesquisa em Ensino de Química", 2004. Araraquara, Brasil

II Seminário Rumos da Educação em São Paulo: Qualidade de Ensino no Município, 2004. Araraquara, Brasil

Seminário "A Atuação do Químico na Indústria", 2003. São Carlos, Brasil

I Fórum das Universidades Públicas Paulistas de Ciência e Tecnologia em Resíduos, 2003. São Pedro, Brasil

4º Encontro de Gestão Financeira e de Materiais da USP "Retrospectiva e Tendências", 2003. Pirassununga, Brasil

10. CURSOS MINISTRADOS

SANTOS, D. V., PIMENTA, A.C.

Segurança Química em Laboratórios, 2014. Curso de Aperfeiçoamento. Carga horária: 30 h

SANTOS, D. V.

Segurança Química em Laboratórios, 2014. Curso de Aperfeiçoamento. Carga horária: 12 h

SANTOS, D. V.

Segurança Química em Laboratórios, 2009. Curso de Aperfeiçoamento. Carga horária: 30 h

11. ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES DE OUTRA NATUREZA

11.1 Em andamento

Carolina de Freitas Sampaio. Avaliação de Contaminantes em Água, Sedimento e Espécies de Peixe no Rio Pardo e Estimativas de Risco para a Saúde Humana. Projeto de Doutorado. Universidade de São Paulo. EERP/PUSP-RP/LRQ

Renato Santos da Silva. Caracterização dos processos do LRQ/PUSP-RP por meio da verificação dos contínuos de variação processo/volume Universidade de São Paulo. FEARP/PUSP-RP/LRQ

Douglas Romano Belletti. Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos. Projeto de Estágio Obrigatório. Universidade de São Paulo. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Adriana Maira de Oliveira. Diagnóstico Ambiental para Caracterização dos Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa do Campus USP de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2014. Universidade de São Paulo - Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Bárbara Cristine Pereira Mello. Diagnóstico Ambiental para Caracterização dos Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa do Campus USP de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2014. Universidade de São Paulo - Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Cláudia Regina Quinteros da Costa. Diagnóstico Ambiental para Caracterização dos Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa do Campus USP de Ribeirão Preto. 2014. Universidade de São Paulo - Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Danielle Kimie Kikushi. Diagnóstico Ambiental para Caracterização dos Resíduos Químicos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa do Campus USP de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2014. Universidade de São Paulo - Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

11.2 CONCLUÍDAS

Fábio José Caixeta. Degradação e Descarte de Resíduos Químicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2013. Universidade de São Paulo - Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Juliana de Oliveira Higino. Recuperação e Reutilização de Solventes Orgânicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2013. Universidade de São Paulo - Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Guilherme Pauperio Lanfredi. Recuperação de Prata a partir de Resíduos Gerados em Laboratórios de Ensino e Pesquisa de Instituições de Ensino Superior. Projeto de Estágio Obrigatório. 2012. Universidade de São Paulo. Prefeitura do *Campus* USP de Ribeirão Preto. FFCLRP/PUSP-RP/LRQ

Eduardo Adilson Orlando. Tratamento, Destruição e Descarte de Resíduos Químicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2009. FFCLRP/PCARP/LRQ

Juliana Kelly Praconi. Tratamento e Recuperação de Solventes Orgânicos Gerados no Campus de Ribeirão Preto. Projeto de Extensão. 2009. FFCLRP/PCARP/LRQ

Nielton Perdigão Silva. Tratamento, Descarte e Recuperação de Resíduos Químicos na Universidade. Projeto de Estágio Supervisionado. 2008. FFCLRP/PCARP/LRQ

Luiz Carlos Ferreira. Tratamento, Descarte e Recuperação de Resíduos Químicos na Universidade. Projeto de Estágio Obrigatório. 2008. FFCLRP/PCARP/LRQ

João Francisco Ventricci. Tratamento, Descarte e Recuperação de Resíduos Químicos Gerados na Universidade. Projeto de Estágio Supervisionado. 2007. FFCLRP/PCARP/LRQ

Marina Mendonça Dias. Tratamento e Disposição Final de Resíduos Químicos Perigosos. Projeto de Estágio Supervisionado. 2007. FFCLRP/PCARP/LRQ

Franklin Delano José da Silva. Tratamento, Descarte e Recuperação de Resíduos Químicos Gerados na Universidade. Projeto de Estágio Supervisionado. 2006. FFCLRP/PCARP/LRQ

12. ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

RAZABONI, A. M., WATANABE, E., PARDINI, L. C., LEANDRO, J. D., **SANTOS, D. V.**, CASTRO, S. M., MOTTA, M. A. V. O.

VI Encontro de Biossegurança e Controle de Infecção no *Campus* de Ribeirão Preto/USP, 2012. Ribeirão Preto, Brasil

TAKAYANAGUI, A. M. M., MUNOZ, S. S., **SANTOS, D. V.**, ATZINGEN, R.H.V.

I Seminário da Secretaria Municipal da Saúde: PGRSS, 2011. Ribeirão Preto, Brasil

TAKAYANAGUI, A. M. M., MUNOZ, S. S., **SANTOS, D. V.**

VI Seminário de Saúde Ambiental: Gestão de Resíduos de Serviços de Saúde, 2011. Ribeirão Preto, Brasil

RAZABONI, A. M., KOMESU, M. C., PARDINI, L. C., OLIVEIRA, M., **SANTOS, D. V.**, CASTRO, S. M., MOTTA, M. A. V. O.

V Encontro de Biossegurança e Controle de Infecção no Campus de Ribeirão Preto - USP, 2010. Ribeirão Preto, Brasil

BAUMGARTNER, J. B., TAKAYANAGUI, A. M. M., ALBERGUINI, L. B. A., SZENTE, R., GUNTHER, W. R., JOHN, V., NOUR, E. A., TEIXEIRA, E. N., BRESAOLA JR., R., LEAO, A. L., OLIVEIRA, E. L., HAMADA, J., SILVA, M. R. R. M. S. , TEIXEIRA, B. A. N., CORDEIRO, J. S., **SANTOS, D. V.**, PHILIPPI JR., A., FRANCO, A. R., GALBIATTI, J. A., PELICIONI, M. C. F., ROBAZZI, M. L. C. C., ZANIN, M., CALDERONI, S.

I Fórum das Universidades Públicas Paulistas de Ciência e Tecnologia em Resíduos - ICTR, 2003. São Pedro, Brasil

13. OUTROS (Participação em Grupos de Pesquisa, Grupos de Trabalho, Comissões etc.)

Colaborador técnico no Grupo de Trabalho para Destinação de Resíduos de Pilhas e Baterias da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto (desde 2014).

Colaborador técnico no Grupo de Trabalho para Estudos da Problemática de Resíduos contendo Formaldeído do *Campus* USP de Ribeirão Preto (desde 2013). Membro da equipe executora dos projetos de implantação de estações de tratamento de resíduos de formaldeído nas Faculdades de Odontologia e Medicina de Ribeirão Preto.

Colaborador técnico no Grupo de Trabalho em Resíduos da Superintendência de Gestão Ambiental da Universidade de São Paulo (desde 2013).

Representante da Prefeitura do *Campus* USP de Ribeirão Preto, junto à Comissão de Gerenciamento de Resíduos Químicos (desde 2011). Membro titular.

Colaborador no Grupo de Pesquisa “Núcleo de Pesquisa em Biossegurança em Saúde (NUPBios)” da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (desde 2010). Pesquisador.

Colaborador no Grupo de Pesquisa “Grupo de Análise Térmica Aplicada à Materiais Tecnológicos e Matrizes Ambientais” do Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (desde 2009). Pesquisador.

Colaborador no Grupo de Pesquisa “Grupo de Estudos em Saúde Ambiental e Contaminantes Orgânicos (GRESO)” do Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (desde 2009). Pesquisador.

Colaborador no Grupo de Pesquisa “Grupo Interinstitucional de Estudos da Problemática de Resíduos de Serviços de Saúde (GIERSS)” da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (desde 2008). Pesquisador.

Representante da Universidade de São Paulo, *Campus* de Ribeirão Preto, junto à Câmara Técnica de Outorgas e Licenças/Institucional e Legal do Comitê Executivo da Bacia Hidrográfica do Pardo (2010 - 2012). Membro titular.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

à **JEOVÁ** Deus, Soberano do Universo,
pela vida e sustentação nos tempos difíceis (Salmo 55:22).
Por ter criado todas as coisas, e porque elas existiram
e foram criadas por tua vontade (Revelação 4:11).
E por sua promessa de restaurar os recursos naturais da Terra e
transformá-la num Paraíso, de forma que possamos
viver para sempre, em perfeição (Salmo 65:9-13).

à **Leila**, minha esposa, pela ajuda e apoio,
por me amar e cuidar de mim.

aos meus Pais, **Djalma** e **Eunice**, pela vida e amor.
Também pelo apoio e incentivo aos estudos
desde o início de minha vida.

à Professora **Marisa S. Crespi**, minha orientadora e Amiga,
pela orientação e confiança na realização deste trabalho,
por me conduzir à concretização deste projeto, um desejo pessoal,
pelos conselhos e carinho prestados em tempo oportuno.
Pelo exemplo profissional e de vida, por me ensinar valores
mais importantes do que qualquer conhecimento científico.

AGRADECIMENTOS

A(o)

Professora Marisa Spirandeli Crespi,
por orientar e conduzir cuidadosamente a realização deste trabalho e
me acolher carinhosamente em seu grupo de pesquisa,
por respeitar minhas opiniões e meus sentimentos, meu jeito de ser e
me corrigir no momento certo, da melhor maneira

minha amada esposa, Leila, por sua valiosa ajuda e colaboração
em momentos importantes

Professor Herenilton Paulino Oliveira,
pelo incentivo e apoio em iniciar a pós-graduação

Professora Sonia de Almeida,
pela ajuda em todas as etapas deste trabalho e conselhos importantes
pela preocupação e cuidados dispensados a todos estudantes do Grupo de Análise Térmica

Professor Clóvis A. Ribeiro, pela colaboração durante
todo o trabalho e também pela grande amizade

Marisa de Castro Pereira, chefe da DVAPTRA/PUSP-RP, pela compreensão e apoio na
finalização deste trabalho e por viabilizar a realização do mesmo

Professora Mercedes de Moraes, pelo carinho, incentivo,
elogios e apoio em todos os momentos

Professora Sandra Maintinguer, pela ajuda e colaboração
na realização de parte da pesquisa e outros momentos importantes

Professora Adélia E. Almeida, pela ajuda e companheirismo em diversos momentos

Professor Jorge M. Vieira Capela, pela colaboração em etapa
importante do trabalho

Professora Marisa V. Capela, pelo incentivo e apoio para superar
etapas difíceis

Professora Paula Crnkovic, pela rica contribuição na discussão de resultados
e colaboração na realização de análises

Professora Eny Maria Vieira, pela ajuda e conselhos apropriados

Professor Valdir Schalch, pela prestimosa colaboração e
por compartilhar sua experiência

Professora Susanne Rath, pela parceria e disponibilização de equipamentos
e infraestrutura para realização de parte da pesquisa

Professor José Eduardo de Oliveira, pela disponibilização de equipamentos e Infraestrutura para desenvolvimento de parte da pesquisa

Renan Pachiega pela ajuda prática nas análises cromatográficas

amigos Douglas, Daniel, Denise Daré, Mariana, Carlos Eduardo, Guilherme e Weverton pela ajuda prática no tempo devido

amiga Lilian Torquato pela valiosa ajuda prática e colaboração na discussão dos resultados, pelo incentivo e apoio em momentos importantes

Denise De Salvi e Robson Araújo por toda a ajuda no tempo oportuno

amigos Adriano C. Pimenta e Roberta Coteiro pela ajuda e apoio nos momentos difíceis

Regina C. Leal (*in memoriam*) pelo carinho, apoio e incentivo prestados

Karina R. Canegari e Thaís A. O. B. Souza, funcionárias da ETE Ribeirão Preto, pela valiosa ajuda na coleta de amostras e discussão de resultados

Rafael S. Coelho e Cristiano L. Souza, funcionários da ETE Ribeirão Preto, pela colaboração e ajuda em momentos importantes

Felix A. Moura, coordenador da ETE Ribeirão Preto, por viabilizar a realização desta pesquisa

Júlio Trofino, Ernani Barud e Rodrigo F. Silva pela ajuda técnica e colaboração científica

Wennia, Sandra e Célia, do serviço de pós-graduação, pelas orientações e atenção especial dispensada por todos esses anos

Valéria e Isabel, e demais funcionárias do serviço de biblioteca, pela prestimosa ajuda e colaboração

Ambient Serviços Ambientais de Ribeirão Preto S.A.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista

Prefeitura do *Campus* USP de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

Laboratório de Resíduos Químicos, *Campus* de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

e a TODOS que colaboraram, direta ou indiretamente, para realização e consolidação desta Pesquisa

Agradeço

RESUMO

Atualmente, a degradação ambiental ocupa lugar de destaque e faz surgir grande preocupação acerca dos impactos que a contaminação urbana pode causar ao meio ambiente e à saúde humana. Visando a descontaminação de águas residuárias, as ETEs ocupam importante papel na preservação ambiental e promovem aumento na qualidade de vida da população, porém, como produto intrínseco do processo de tratamento de efluentes, os resíduos sólidos (lodos) são gerados em grande quantidade e podem representar elevado impacto ambiental. Este trabalho apresenta uma caracterização química detalhada desses lodos, incluindo um estudo térmico e cinético desta matriz. Os lodos analisados são provenientes de cada etapa da linha de lodo (adensador, flotador, biodigestor e silo de estocagem) da ETE Ribeirão Preto. O estudo foi realizado empregando-se a análise térmica (TG, DTA e DSC) e técnicas complementares: DQO, DRX, SEM/EDS, DLS, FTIR, AAS, análise elementar (CNHS-O) e CG-FID/TCD. Os parâmetros cinéticos (E e A) e o KCE foram determinados empregando o método isoconversional integral análogo ao de Wanjun e Donghua. Os resultados de DQO mostram que os lodos possuem grande quantidade de MO. Os dados DRX também confirmam tal resultado, caracterizando o estado amorfo da matéria. Os resultados de SEM/EDS mostram a ocorrência de superfícies heterogêneas, irregulares e porosas; grande variedade de partículas com estruturas esféricas e filamentosas contendo, principalmente, C, O, Ca, Si, P, Al e Fe. Os dados obtidos por DLS revelam que as partículas constituintes dos lodos apresentam tamanhos que variam de 78 - 6440 nm. A análise por FTIR revelou a presença dos seguintes grupos funcionais: OH (água, fenóis, álcoois); CH (compostos alifáticos); C=O (cetona, ésteres, quinonas, carboxilatos e ácidos carboxílicos coordenados com metais); C≡N e C=C (compostos aromáticos); C=O, NO e SO (carboxilatos, nitratos e sulfatos); C=O, SO, O-C=O e SiO (carboidratos e ácidos húmicos coordenados com metais). AAS confirmou a presença de Ca, Fe, Al, Zn, Ag, Cr, Co, Ni, Pb, Mn e Cd. A análise elementar mostrou a abundância dos elementos C (29,9 - 36,4 %), N (3,4 - 6,4 %), H (6,4 - 7,1 %), S (0,6 - 0,8 %) e O (13,2 - 23,5 %). O PCS_e do lodo do silo de estocagem foi de 13 MJ mol⁻¹. O lodo do biodigestor apresenta um bom percentual de geração de gás hidrogênio (H₂), com rendimento médio de 79 %. Os resultados da análise térmica mostram que os lodos possuem elevada quantidade e diversidade de MO, apresentam dois eventos térmicos principais (desidratação e degradação da MO), são termicamente estáveis até 130 °C e liberam grande energia durante o processo de decomposição térmica, que se encerra a 600 °C. A E média do processo de decomposição térmica varia de 82,1 - 196,4 kJ mol⁻¹ e ln A sofre variação de 19,8 - 29,5 min⁻¹. Todas as amostras apresentaram KCE. A cinética global ocorre por reações múltiplas e competitivas, de alta complexidade. Os resultados demonstram, inegavelmente, que as técnicas empregadas neste estudo são ferramentas úteis na caracterização de lodos de esgotos, que constituem matrizes complexas. A utilização de técnicas acopladas e complementares em estudos ambientais fornece resultados mais precisos, possibilitando sua melhor compreensão e interpretação. Os lodos da ETE Ribeirão Preto possuem características tóxicas e perigosas que inviabilizam seu descarte sem tratamento específico, porém, têm elevado potencial para reutilização e reciclagem, incluindo o reaproveitamento energético. Os dados deste trabalho também fornecem rica contribuição à literatura científica e podem subsidiar a adoção de práticas alternativas de gerenciamento desses resíduos sólidos.

Palavras-chave: química analítica, meio ambiente, lodo, esgotos, análise térmica.

ABSTRACT

Nowadays, the environmental degradation is a major concern and brings up great concern about the impact that urban pollution can cause to the environment and human health. In search of the decontamination of urban wastewater, the Sewage Treatment Plants (STP) play a major role in environmental preservation and promote increase in population's quality of life, however, as an intrinsic product of the wastewater treatment process, solid waste (sludge) are generated in large quantities and can represent high environmental impact. This work presents a detailed characterization of this kind of residues, including a thermal and kinetic study of this matrix. The analyzed samples of sludge come from each step of "sludge line" (thickener, flotator, biodigester and storage shed) of Ribeirão Preto STP. The study was conducted employing analysis (TGA, DTA and DSC) and complementary techniques such as: COD, XRD, SEM/EDS, DLS, FTIR, AAS, elemental analysis (CNHS-O) and GC-FID/TCD. The kinetic parameters (E and A) and KCE was determined using the method analogous to the Wanjun and Donghua isoconversional integral method. The results of COD showed that the sludge samples have large amounts of organic matter (OM). The XRD data also confirm this result, characterizing the amorphous state of matter. SEM/EDS results showed the occurrence of heterogeneous, irregular and porous surfaces; wide variety of particles with spherical and filamentous structures consisting of mainly C, O, Ca, Si, P, Al and Fe. The data obtained from DLS revealed that the sludge particles have sizes ranging from 78 - 6440 nm. FTIR analysis revealed the presence of the following functional groups: OH (water, phenols, alcohols); CH (aliphatic); C=O (ketones, quinones, carboxylic acids and carboxylates coordinated with metals); C≡N and C=C (aromatics); C=O, NO and SO (carboxylates, nitrates and sulfates); C=O, SO, OC=O and SiO (carbohydrates and humic acid coordinated to metals). AAS confirmed the presence of Ca, Al, Zn, Ag, Cr, Co, Ni, Pb, Mn and Cd. Elemental analysis showed the abundance of the elements: C (from 29.9 to 36.4 %), N (from 3.4 to 6.4 %), H (from 6.4 to 7.1 %), S (from 0.6 to 0.8 %) and O (from 13.2 to 23.5 %). The High Heating Value (HHV) of sludge from storage shed was 13 MJ mol⁻¹. The sludge from digester has a good percentage of hydrogen gas generation (H₂), with an average yield of 79 %. The results of thermal analysis showed that the sludge samples having high quantity and diversity of OM, have two major thermal events (dehydration and degradation of the OM) are thermally stable up to 130 °C and release lot of energy during the process of thermal decomposition, which ends in 600 °C. The average value of "E" of thermal decomposition process varies from 82.1 to 196.4 kJ mol⁻¹ and "ln A" undergoes changes from 19.8 to 29.5 min⁻¹. All samples showed Kinetic Compensation Effect (KCE). The global kinetics occurs by multiple, competitive reactions, high complexity. The results showed undoubtedly that the techniques employed are useful tools in characterization of sewage sludge which are complex matrices. The use of coupled and complementary techniques in environmental studies provides more accurate results, enabling a better understanding and interpretation. The samples of sludge from Ribeirão Preto STP have toxic and hazardous characteristics that prevent its disposal without specific treatment, however, have high potential for reuse and recycling, including energy reuse. The data obtained from this study also provide a great contribution to scientific literature and can support the adoption of alternative practices for management of these residues.

Keywords: analytical chemistry, environment, sludge, sewage, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais métodos de destinação e disposição final de lodos de esgotos aplicados na EU-15 entre 1992 e 2005	44
Figura 2: Principais métodos de destinação e disposição final de lodos de esgotos aplicados na EU-27 em 2005	45
Figura 3: Representação espacial do índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgotos dos municípios cujos prestadores são participantes do SNIS em 2012, distribuído por faixas percentuais, segundo estado	50
Figura 4: Representação espacial do índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgotos dos municípios cujos prestadores são participantes do SNIS em 2012, distribuído por faixas percentuais, segundo município	51
Figura 5: Índices de atendimento urbano para rede coletora de esgotos (IN 024), tratamento dos efluentes gerados (IN 046) e coletados (IN 016), 2012, segundo capitais brasileiras	52
Figura 6: Investimentos realizados em esgotamento sanitário, ano 2012, de acordo com as informações dos prestadores de serviços participantes do SNIS, segundo região geográfica	54
Figura 7: Formas de afastamento de esgotos sanitários no Brasil	55
Figura 8: Metas para saneamento básico referentes ao indicador E2, segundo regiões geográficas e Brasil	56
Figura 9: Metas para saneamento básico referentes ao indicador E4, segundo regiões geográficas e Brasil	57
Figura 10: Evolução do tratamento de esgotos realizado no município de Ribeirão Preto, no período de 2001-2012	61
Figura 11: Acompanhamento da eficiência do sistema de tratamento de esgotos do município de Ribeirão Preto por DBO	61
Figura 12: Localização da ETE Ribeirão Preto, Subsetor Norte 10, Ribeirão Preto, SP, Brasil	63
Figura 13: Visão geral das instalações da ETE Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, Brasil	64
Figura 14: Esquema do Sistema de Tratamento de Esgotos da ETE Ribeirão Preto	67
Figura 15: Linha de Água, etapa de Pré-Tratamento, ETE Ribeirão Preto	68
Figura 16: Linha de Água, etapa de Tratamento Primário (vista parcial dos decantadores primários), ETE Ribeirão Preto	69
Figura 17: Linha de Água, etapa de Tratamento Secundário (vista parcial dos reatores biológicos), ETE Ribeirão Preto	70
Figura 18: Linha de Água, etapa de Tratamento Secundário (vista parcial dos decantadores secundários), ETE Ribeirão Preto	71
Figura 19: Saída do efluente tratado após decantadores secundários da ETE Ribeirão Preto	72
Figura 20: Descarte no rio Ribeirão Preto do efluente tratado na ETE Ribeirão Preto	72
Figura 21: Linha de Lodo, adensadores, ETE Ribeirão Preto	73
Figura 22: Linha de Lodo, flotadores, ETE Ribeirão Preto	74
Figura 23: Linha de Lodo, biodigestores, ETE Ribeirão Preto	75
Figura 24: Linha de Lodo, centrífugas, ETE Ribeirão Preto	76
Figura 25: Linha de Lodo, silo de estocagem, ETE Ribeirão Preto	77
Figura 26: Linha de Gás, gasômetro, ETE Ribeirão Preto	78
Figura 27: Linha de Gás, trocadores de calor, ETE Ribeirão Preto	78

Figura 28: Linha de Gás, gerador de energia elétrica, ETE Ribeirão Preto	79
Figura 29: Difratoograma de Raios X para lodo proveniente do Adensador, ETE Ribeirão Preto	92
Figura 30: Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Adensador, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 1000 X	93
Figura 31: Espectros EDS para região A, ponto 1 (a) e região B, ponto 2 (b) para lodo proveniente do Adensador, ETE Ribeirão Preto	94
Figura 32: Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Flotador, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 1000 X	95
Figura 33: Espectros EDS para região A, ponto 1 (a) e região B, ponto 2 (b) para lodo proveniente do flotador, ETE Ribeirão Preto	96
Figura 34: Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Biodigestor, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 1000 X	97
Figura 35: Espectros EDS para os pontos 1 (a) e 2 (b), região A, para lodo proveniente do biodigestor, ETE Ribeirão Preto	98
Figura 36: Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Silo de Estocagem, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 2000 X (a), 500 X (b)	98
Figura 37: Espectros EDS para os pontos 1 (a) e 2 (b), regiões A e B, para lodo proveniente do Silo de Estocagem, ETE Ribeirão Preto	99
Figura 38: Distribuição granulométrica das partículas constituintes dos lodos da ETE Ribeirão Preto	102
Figura 39: FTIR para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d), ETE Ribeirão Preto. Sobreposição dos espectros	106
Figura 40: Espectros FTIR para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d), ETE Ribeirão Preto	107
Figura 41: Variação na concentração de metais em lodos provenientes do Adensador (AD), Flotador (F), Biodigestor (B) e Silo de Estocagem (SE), ETE Ribeirão Preto. Destaque para os elementos K, Zn, Al, Fe e Ca	112
Figura 42: Variação na concentração de metais em lodos provenientes do Adensador (AD), Flotador (F), Biodigestor (B) e Silo de Estocagem (SE), ETE Ribeirão Preto. Destaque para os elementos Pb, Cd, Ni, Mn, Cu, Cr, Ag e Co	112
Figura 43: Geração microbiológica de H_2 e CH_4 , a partir dos lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b) e Biodigestor (c) da ETE Ribeirão Preto	121
Figura 44: Geração microbiológica de H_2 e CH_4 , em pH 5,5 e após choque térmico, para lodo proveniente do Biodigestor, ETE Ribeirão Preto	123
Figura 45: Curvas TG para lodos provenientes da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de N_2 , R.A. de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina	124
Figura 46: Curvas TG/DTG e DTA para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d) da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de N_2 , R.A. de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina	125
Figura 47: Curvas TG/DTG e DTA para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d) da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de ar sintético, R.A. de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina	128
Figura 48: Curvas DSC para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d) da ETE Ribeirão Preto. Atmosferas de nitrogênio e ar sintético, R.A. de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 50 mL min^{-1} , cadinho de alumina	132
Figura 49: Curvas TG para lodos da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de nitrogênio, R.A. de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina	134

Figura 50: Curvas de conversão (α) <i>versus</i> temperatura (T) para lodo proveniente do Adensador da ETE Ribeirão Preto	135
Figura 51: Energia de ativação (E) <i>versus</i> grau de conversão (α) para lodos da ETE Ribeirão Preto, referente à 1ª etapa de decomposição da MO	136
Figura 52: $\ln A$ <i>versus</i> E para lodos da ETE Ribeirão Preto	138
Figura 53: $\ln A$ <i>versus</i> E para lodo proveniente do Flotador da ETE Ribeirão Preto	138
Figura 54: $\ln A$ <i>versus</i> E para lodo proveniente do Silo de Estocagem da ETE Ribeirão Preto	139
Figura 55: $\ln A$ <i>versus</i> E, considerando os parâmetros cinéticos médios e seus respectivos desvios padrão, para lodos da ETE Ribeirão Preto. KCE	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais parasitas que podem ter seus ovos encontrados em lodos de esgotos, hospedeiros normais e acidentais, incluindo algumas doenças causadas os hospedeiros	38
Tabela 2: Principais bactérias patogênicas presentes em lodos de esgotos primários	39
Tabela 3: Principais vírus entéricos prejudiciais à saúde humana que podem estar presentes em lodos de esgotos primários	39
Tabela 4: Principais fontes de contaminação e efeitos sobre a saúde humana de alguns metais potencialmente tóxicos presentes no meio ambiente e, possivelmente, em lodos de ETE	40
Tabela 5: Principais grupos de poluentes orgânicos e seus efeitos tóxicos que podem ser encontrados em lodos de esgotos	42
Tabela 6: Geração de lodos de esgotos em alguns países por diversos sistemas de tratamento	43
Tabela 7: Volume de lodo gerado nos principais sistemas de tratamento de esgotos	43
Tabela 8: Níveis de atendimento com esgotos dos municípios cujos prestadores de serviços são participantes do SNIS em 2012, segundo região geográfica e Brasil	49
Tabela 9: Investimentos necessários em esgotamento sanitário, em áreas rurais e urbanas, no período de 2014 a 2033, segundo regiões geográficas	58
Tabela 10: Dados técnicos da ETE Caiçara, Ribeirão Preto, SP, Brasil	62
Tabela 11: Dados técnicos da ETE Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, Brasil	64
Tabela 12: Reagentes químicos, procedência e grau	82
Tabela 13: DQO para amostras de lodo da ETE Ribeirão Preto	90
Tabela 14: Teor elementar para lodos da ETE Ribeirão Preto	100
Tabela 15: Dados espectroscópicos por FTIR encontrados na literatura para diversas matrizes ambientais	104
Tabela 16: Principais grupos funcionais encontrados nos lodos da ETE Ribeirão Preto	109
Tabela 17: Concentração de metais determinados por AAS nos lodos da ETE Ribeirão Preto e Referências	111
Tabela 18: Concentração dos elementos CNHS-O, PCS _t e razão molar H/C para lodos provenientes da ETE Ribeirão Preto	116
Tabela 19: Produção microbiológica de H ₂ e CH ₄ para lodos provenientes do Adensador (AD), Flotador (F) e Biodigestor (B), ETE Ribeirão Preto	122
Tabela 20: Eventos térmicos obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA para os lodos provenientes do Adensador (AD), Flotador (F), Biodigestor (B) e Silo de Estocagem (SE) da ETE Ribeirão Preto. Atmosferas de N ₂ e ar sintético, R.A. de 20 °C min ⁻¹ , fluxo do gás de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina	130
Tabela 21: Parâmetros cinéticos (E e A) para lodos da ETE Ribeirão Preto	137
Tabela 22: Parâmetros cinéticos médios (E e A) para lodos da ETE Ribeirão Preto	139

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Estado do Acre
AM	Estado do Amazonas
AP	Estado do Amapá
ASTM	Sociedade Americana de Normas Técnicas
BA	Estado da Bahia
CAESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNHS-O	Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio, Enxofre e Oxigênio
CG	Cromatografia em Fase Gasosa
CG-FID/TCD	Cromatografia em Fase Gasosa acoplada com Detectores por Ionização de Chama e Condutividade Térmica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRF	Código de Regulação Federal
DAERP	Departamento de Águas e Esgotos de Ribeirão Preto
DF	Distrito Federal
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX	Difratometria de Raios X
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
EC	Comissão da Comunidade Europeia
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPC	Equipamento de Proteção Coletiva
EPI	Equipamento de Proteção Individual
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
EU	União Europeia
FID	Detector por Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GO	Estado de Goiás
hab.	habitante (s)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDH	Índice de Desenvolvimento Humano
IN 016	Índice de atendimento urbano para tratamento de esgotos coletados
IN 024	Índice de atendimento urbano para rede coletora de esgotos
IN 046	Índice de atendimento urbano para tratamento de esgotos gerados
IQ	Instituto de Química
KCE	Efeito de Compensação Cinética
LRQ	Laboratório de Resíduos Químicos

MA	Estado do Maranhão
MCidades	Ministério das Cidades
MG	Estado de Minas Gerais
MO	Matéria Orgânica
MT	Estado do Mato Grosso
NBR	Norma Brasileira Registrada
OHL	Obrascón Huart Lain
PA	Estado do Pará
PCB	Bifenila Poli Clorada
PCS_e	Poder Calorífico Superior experimental
PCS_t	Poder Calorífico Superior teórico
PI	Estado do Piauí
PIB	Produto Interno Bruto
PLANSAB	Plano Nacional de Saneamento Básico
PMRP	Prefeitura Municipal de Ribeirão Preto
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
PR	Estado do Paraná
PUSP-RP	Prefeitura do <i>Campus</i> USP de Ribeirão Preto
PYG ...	Meio de Cultura composto por Glicose, Peptona, Extrato de Levedura e Carne Extrato
R.A.	Razão de Aquecimento
RN	Estado do Rio Grande do Norte
RO	Estado de Rondônia
RS	Estado do Rio Grande do Sul
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SNSA	Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental
SP	Estado de São Paulo
SS	Sólidos Suspensos
TCD	Detector por Condutividade Térmica
TG	Termogravimetria
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS E FÓRMULAS

% – por cento	h – hora (s)
< – menor (es)	H/C – razão molar hidrogênio/carbono
> – maior (es)	H ⁺ – íon (s) hidrônio
µg – micrograma (s)	H ₂ – gás hidrogênio
1 ^a – primeira	H ₂ O – água
A – fator Pré-exponencial de Arrhenius	H ₂ O ₂ – peróxido de hidrogênio
AD – adensador (es)	H ₂ S – ácido sulfídrico
Ag – prata	H ₂ SO ₄ – ácido sulfúrico
Ag ⁺ – cátion prata	ha – hectare (s)
Al – alumínio	HCl – ácido clorídrico
Ar – argônio	He – hélio
As – arsênio	Hg – mercúrio
B – biodigestor (es)	HgSO ₄ – sulfato de mercúrio
Ba – bário	HNO ₃ – ácido nítrico
Br ⁻ – ânion Brometo	HO.SO ₂ .NH ₂ – ácido sulfamílico
C – carbono	I ⁻ – ânion iodeto
C ≡ N – grupo (s) nitrila	IV – radiação infravermelho
C=C – hidrocarboneto (s) insaturado (s)	k – constante de velocidade
C=O – grupo (s) carbonila	K – potássio
Ca – cálcio	K ₂ Cr ₂ O ₇ – dicromato de potássio
Cd – cádmio	KBr – brometo de potássio
CH ₂ – grupo (s) metileno	kg – quilograma (s)
CH ₃ – grupo (s) metil	kJ – quilo joule
CH ₄ – metano	km – quilômetro (s)
Cl ⁻ – ânion Cloreto	km ² – quilômetro (s) quadrado (s)
cm – centímetro (s)	kV – quilovolt
Co – cobalto	kW – quilowatt
CO ₂ – gás carbônico	kWh – quilowatt hora
Cps – ciclo (s) por segundo	L – litro (s)
Cr – cromo	ln – logaritmo natural
Cr ₂ O ₇ ²⁻ – ânion dicromato	m ³ – metro (s) cúbico (s)
Cu – cobre	mg – miligrama (s)
dQ – diferencial de calor	Mg ²⁺ – cátion magnésio
dT – diferencial de temperatura	min – minuto (s)
dt – diferencial de tempo	MJ – mega joule
dα – diferencial do grau de conversão	mL – mililitro (s)
E – energia (s) de ativação	mmol – milimol
F – flotador (es)	Mn – manganês
f(α) – modelo cinético	Mo – molibdênio
Fe – ferro	mol – quantidade de espécies químicas
Fe ²⁺ – cátion Ferro II	N – nitrogênio
FeO(OH) – goetita	N ₂ – gás nitrogênio
g – grama (s)	-NC=O – grupo (s) amida
g (α) – integral do modelo cinético	-NH – grupo (s) amina
H – hidrogênio	Ni – níquel

nm – nanômetro (s)
NO – grupo nitrato
N^o – número (s)
NO₂⁻ – ânion nitrito
O – oxigênio
°C – grau (s) Celsius
O-C=O – grupo carboxilato
OH – grupo hidroxila
P – fósforo
Pb – chumbo
pH – potencial hidrogeniônico
R – constante dos gases
R\$ - real (is), moeda brasileira
S – enxofre
s – segundo (s)
S²⁻ – ânion sulfeto
SE – silo de estocagem
Si – silício
Si₂Al₂O₅(OH)₄ – caulinita
SiO₂ – óxido de silício
SO – grupo sulfato
SO₂ – dióxido de enxofre
T – temperatura (s)
t – tonelada (s)
v – volume
v/v – volume/volume
vs – versus
W – watt
Zn – zinco
α – grau (s) de conversão
β – razão de aquecimento
Δ – variação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	36
1.1 Lodos de Esgotos	36
1.2 Esgotamento Sanitário no Brasil	47
1.3 Sistema de Esgotamento Sanitário em Ribeirão Preto	59
1.3.1 ETE Ribeirão Preto	62
1.3.1.1 Linha de Água	65
1.3.1.1.1 Pré-Tratamento	65
1.3.1.1.2 Tratamento Primário	68
1.3.1.1.3 Tratamento Secundário	69
1.3.1.2 Linha de Lodo	73
1.3.1.2.1 Adensamento	73
1.3.1.2.2 Flotação	73
1.3.1.2.3 Biodigestão	74
1.3.1.2.4 Armazenamento Temporário	76
1.3.1.3 Linha de Gás	77
1.3.1.3.1 Gasômetro	77
1.3.1.3.2 Queimador de Gases	79
2 OBJETIVO GERAL	80
2.1 Objetivos Específicos	80
3 MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1 Equipamentos de Proteção Individual e Coletiva	81
3.2 Técnicas Analíticas	81
3.3 Reagentes Químicos	81
3.4 Coleta das Amostras	82
3.5 Preparo das Amostras	82
3.5.1 Preparo das Amostras para Análise de DQO	82
3.5.2 Preparo das Amostras para Análise por SEM/EDS	83
3.5.3 Preparo das Amostras para Análise por AAS	83
3.5.4 Preparo das Amostras para Determinação de Gás Hidrogênio (H ₂)	83
3.6 Equipamentos e Condições de Análise	84
3.6.1 DQO	84
3.6.2 DRX	84
3.6.3 SEM/EDS	84
3.6.4 DLS	85
3.6.5 FTIR	85
3.6.6 AAS	85
3.6.7 Análise Elementar (CHNS-O)	85
3.6.8 Calorimetria	85
3.6.9 Determinação de Gás Hidrogênio (H ₂)	86
3.6.10 TG/DTA	86
3.6.11 DSC	86
3.6.12 Parâmetros Cinéticos (E e A) e KCE	86

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1 DQO	90
4.2 DRX	91
4.3 SEM/EDS	92
4.4 DLS	101
4.5 FTIR	103
4.6 AAS	110
4.7 Análise Elementar (CHNS-O)	116
4.8 Calorimetria	119
4.9 Determinação de Gás Hidrogênio (H ₂)	120
4.10 TG/DTA	123
4.11 DSC	130
4.12 Parâmetros Cinéticos (E e A) e KCE	133
5 CONCLUSÕES	141
6 PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS	142
7 DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS	143
7.1 Resíduos de Amostras de Lodos	143
7.2 Resíduos Químicos	143
7.2.1 Procedimento para Tratamento de Resíduos Químicos Provenientes de Análises de DQO	143
REFERÊNCIAS	144
ANEXO I.....	156

1 INTRODUÇÃO

1.1 Lodos de Esgotos

No atual cenário mundial, a degradação ambiental ocupa lugar de destaque e faz surgir grande preocupação acerca dos impactos que a contaminação urbana pode causar ao meio ambiente e à saúde humana. Dentre os principais problemas socioambientais associados à atividade antrópica, está o aumento da geração de resíduos em suas diversas formas, como resultado da demanda por bens de consumo e dos crescimentos populacional e urbano desordenados, e a poluição da água, solo e ar (SEGURA-MUÑOZ, 2003; CELERE et al., 2007). Visando a descontaminação de águas residuárias, as Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) ocupam importante papel na preservação ambiental e promovem aumento na qualidade de vida da população. Assim, o tratamento de águas poluídas está inserido na concepção de desenvolvimento sustentável, porém, como produto intrínseco do processo de tratamento de efluentes, os resíduos sólidos são gerados em grande quantidade e podem representar elevado impacto ambiental; esta é uma denominação genérica para os lodos de esgotos. Os resíduos sólidos podem ser considerados a expressão mais visível e concreta dos riscos ambientais, ocupando importante papel na estrutura de saneamento de uma comunidade urbana, especialmente no que se refere aos impactos associados à saúde pública (TASCHNER; BOGUS, 1986). As características de toxicidade de seus constituintes justificam a necessidade de tratamento adequado desses resíduos, cujo tratamento é uma etapa essencial do tratamento dos esgotos. Os resíduos sólidos provenientes de sistemas de tratamento biológico incluem o material gradeado, a areia, a espuma e os lodos primário e secundário, sendo estes dois últimos o objeto de interesse do presente estudo.

Os lodos primários constituem os sólidos removidos por sedimentação nos decantadores primários e podem exalar um forte odor, especialmente se ficarem retidos por longo tempo nos decantadores, sob condições de elevada temperatura. Os lodos secundários, também chamados de lodos biológicos, compreendem a biomassa de microorganismos aeróbios gerada a partir da transformação da matéria orgânica (MO) presente nos lodos. Considerando que esta biomassa está em constante crescimento, em virtude da entrada contínua de MO nos reatores biológicos, a mesma quantidade gerada de sólidos biológicos deve ser removida do sistema, para mantê-lo em equilíbrio. Estes resíduos também podem emanar fortes odores, tornando necessário realizar o processo de

biodigestão, com o objetivo adicional de diminuir a carga de patógenos (SANTOS, 2003a; METCALF; EDDY, 1991).

Os lodos de ETEs podem conter diversos contaminantes que se concentram em proporções variáveis ao longo do tratamento dos efluentes. Assim como alguns componentes orgânicos e minerais conferem características benéficas ao lodo, outros podem ser indesejáveis do ponto de vista sanitário e ambiental (SANTOS, 2003a). Os principais contaminantes dos lodos incluem microorganismos patogênicos, metais potencialmente tóxicos e poluentes orgânicos, entre outros (SANTOS, 2003a; CESÁRIO SILVA et al., 2001; BETTIOL; CAMARGO, 2000). A presença destes contaminantes está relacionada à qualidade do efluente bruto e do sistema de tratamento. Por meio de processos específicos, conforme a destinação prevista, os lodos podem ser estabilizados e obterem significativa redução em seus níveis de patógenos, enquanto que sua descontaminação de poluentes orgânicos e metais potencialmente tóxicos requer métodos considerados economicamente inviáveis, sendo a melhor estratégia evitar tal contaminação nos esgotos brutos (SANTOS, 2003a; CESÁRIO SILVA et al., 2001).

Os principais microorganismos patogênicos que podem estar presentes em lodos de esgotos incluem helmintos, protozoários, fungos, vírus e bactérias. A origem destes patógenos pode ser humana ou animal. O risco associado à saúde humana e animal é decorrente da alta frequência de parasitismo na população, elevado tempo de sobrevivência de helmintos no meio externo e à baixa dose infectante. De acordo com Cesário Silva et al. (2001), a dose infectante é de apenas um ovo de helminto ou um cisto de protozoário para contaminar um hospedeiro e seu tempo de sobrevivência pode variar de meses a 14 anos e de 10 a 30 dias, respectivamente. A infecção por estes protozoários pode ocorrer no manuseio e utilização de lodo de esgotos sem tratamento prévio de estabilização e higienização, por meio do contato direto com o resíduo, incluindo a inalação, ou de forma indireta, pela alimentação, água e animais. Os trabalhadores de ETEs, distribuidores de lodos, agricultores e aqueles que manipulam produtos líquidos, secos ou pastosos derivados do lodo estão expostos ao maior risco. A Tabela 1 mostra os principais parasitas que podem ter seus ovos encontrados em lodos de esgotos, hospedeiros normais e acidentais, bem como algumas doenças causadas nos hospedeiros.

Tabela 1 - Principais parasitas que podem ter seus ovos encontrados em lodos de esgotos, hospedeiros normais e acidentais, incluindo algumas doenças causadas nos hospedeiros

Grupo	Parasita	Hospedeiro	Doenças / Sintomas principais
nematóides	<i>Ascaris lumbricoides</i>	homem	distúrbios digestivos, vômito, dor abdominal.
	<i>Ascaris suum</i>	suíno	distúrbios digestivos e nutricionais, emagrecimento, tosse e febre.
	<i>Ancylostoma duodenale</i>	homem	anemia e emagrecimento.
	<i>Necator americanus</i>	homem	anemia e emagrecimento.
	<i>Trichuris trichiura</i>	homem	diarreia, anemia, perda de peso e dor abdominal.
	<i>Toxocara canis</i>	cães, homem	emagrecimento, diarreia, febre, desconforto abdominal e sintomas neurológicos (larva migrans visceral).
	<i>Trichostrongylus axei</i>	bovinos, equinos, homem	gastrite e úlcera gástrica.
cestóides	<i>Taenia solium</i>	homem, suínos	distúrbios digestivos, insônia, anorexia, dor abdominal, distúrbios nervosos, irritação e emagrecimento.
	<i>Taenia saginata</i>	homem, bovinos	distúrbios digestivos, insônia, anorexia, dor abdominal, distúrbios nervosos, irritação e emagrecimento.
	<i>Hymenolepis nana</i>	homem, artrópodes	diarreia e sinais nervosos.
	<i>Hymenolepis diminuta</i>	roedores, artrópodes	distúrbios digestivos.
	<i>Echinococcus granulosus</i>	cães, ovinos, homem	distúrbios digestivos, hepáticos e pulmonares.
protozoários	<i>Entamoeba histolytica</i>	homem	enterite aguda.
	<i>Giardia lamblia</i>	homem, cães, gatos	diarreia e perda de peso.
	<i>Toxoplasma gondii</i>	gatos, homem, mamíferos, aves	alterações de sistema nervoso e coriorretinite.
	<i>Balantidium coli</i>	homem, suínos	distúrbios digestivos.
	<i>Cryptosporidium</i>	homem, bovinos	gastroenterite.

Fonte: SANTOS, 2003a.

A contaminação de lodos de esgotos por bactérias entéricas patogênicas também é comum e também oferece elevado risco à saúde humana e animal. Animais infectados funcionam como reservatórios de bactérias, sendo que a dose mínima infectante difere entre os agentes patogênicos e situa-se entre 10^2 a 10^6 unidades. O tempo de sobrevivência dessas bactérias no solo pode variar de 5 a 90 dias. Os vírus patogênicos de origem doméstica também podem ser encontrados nos lodos e a dose mínima infectante é da ordem de 10^2 vírus, sendo o tempo de sobrevivência desses microorganismos no solo de 12 a 100 dias (SANTOS, 2003a; CESÁRIO SILVA et al., 2001). As Tabelas 2 e 3 mostram, respectivamente, algumas bactérias e vírus que podem estar presentes em lodos de esgotos, incluindo reservatórios, hospedeiros e principais doenças causadas no homem.

Tabela 2 - Principais bactérias patogênicas presentes em lodos de esgotos primários

Bactéria	Reservatório (animais)	Doença
<i>Salmonella paratyphi A,B,C</i>	mamíferos domésticos e selvagens, pássaros e tartarugas	febre paratifóide.
<i>Salmonella typhi</i>	mamíferos, aves domésticas e selvagens	febre tifóide.
<i>Salmonella spp</i>	bovinos e outros animais	salmonelose.
<i>Shigella sonnei, S. flexneri, S. boydii, S. dysenteriae</i>	-	desenteria.
<i>Vibrio cholerae</i>	-	cólera.
<i>Yersinia enterocolitica</i>	aves domésticas e silvestres e mamíferos	gastroenterite.
<i>Campylobacter jejuni</i>	animais domésticos, cães, gatos e aves	gastroenterite.
<i>Escherichia coli</i>	animais domésticos	gastroenterite.
<i>Leptospira</i>	mamíferos domésticos e selvagens e ratos	leptospirose.

Fonte: SANTOS, 2003a.

Tabela 3 - Principais vírus entéricos prejudiciais à saúde humana que podem estar presentes em lodos de esgotos primários

Vírus	Hospedeiro	Doença
Vírus da Hepatite A e E	homem	hepatite infecciosa.
Rotavírus		gastroenterite.
Enterovírus		meningite, encefalite, doenças respiratórias.
Poliovírus		poliomielite.
Coxsackievirus		meningite e pneumonia.
Echovírus		meningite e paralisia.
Astrovírus		gastroenterite.
Calicivírus		gastroenterite.
Reovírus		gastroenterite, infecções respiratórias.

Fonte: SANTOS, 2003a.

Contaminantes inorgânicos potencialmente tóxicos tais como Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, entre outros, também podem estar presentes nos lodos de esgotos e devem ser decorrentes do despejo indevido na rede pública de coleta de esgotos de efluentes oriundos de indústrias de galvanoplastia e farmacêutica, curtumes, fundição, lavanderias, de petróleo e fabricação de corantes e pigmentos. Por meio de simulações na ETE é possível estabelecer os limites de tolerância da carga desses poluentes no recebimento de efluente bruto que contenha despejos industriais, de forma a não causar prejuízos para o tratamento biológico da estação, porém, o grande problema que se apresenta são os lançamentos clandestinos (SANTOS, 2003a; CESÁRIO SILVA et al., 2001). A Tabela 4 apresenta uma síntese das principais fontes de contaminação e efeitos sobre a saúde humana de alguns metais frequentes no meio ambiente e que podem estar presentes nos lodos de esgotos.

Tabela 4 - Principais fontes de contaminação e efeitos sobre a saúde humana de alguns metais potencialmente tóxicos presentes no meio ambiente e, possivelmente, em lodos de ETE

Metal	Fontes de Contaminação	Efeitos sobre a Saúde Humana
Al	água, queijos fundidos, farinha branca de trigo, panelas de alumínio, embalagens de papel alumínio, cosméticos, antiácidos, pesticidas e antiperspirante, fermento de pão, sal.	constipação intestinal, perda de energia, cólicas abdominais, hiperatividade infantil, perda de memória, dificuldade de aprendizado, osteoporose, raquitismo e convulsões. Doenças relacionadas: Alzheimer e Parkinson.
As	óleos combustíveis, pesticidas e herbicidas, metalúrgicas, plantas marinhas e frutos do mar.	transtornos gastrointestinais, espasmos músculo-viscerais, náuseas, diarreias, inflamações da boca e garganta, dores abdominais.
Ba	água poluída, agrotóxicos, pesticidas e fertilizantes.	hipertensão arterial, doenças cardiovasculares, fadiga e desânimo.
Cd	cigarros, farinhas refinadas, materiais odontológicos, indústria de aço, efluentes gasosos industriais, fertilizantes, pesticidas, fungicidas, café e chá tratados com agrotóxicos, materiais cerâmicos, frutos do mar, farinha de ossos, solda, fundição e refinação de metais como zinco, chumbo e cobre. Pigmentos de pinturas, baterias, processos de galvanoplastia, acumuladores, estabilizadores de PVC, reatores nucleares.	metal cancerígeno, provoca elevação da pressão sanguínea e aumento do coração. Queda da imunidade. Aumento da próstata. Enfraquecimento ósseo. Dores nas articulações. Anemia. Enfisema pulmonar. Osteoporose. Perda de olfato. Perda do desempenho sexual.
Pb	baterias de automóveis, tintas, combustíveis, vegetais tratados com agrotóxicos, fígado bovino, alimentos enlatados, cigarros, pesticidas, tinturas de cabelo, gás contendo chumbo, papel de jornal e anúncios coloridos, fertilizantes, cosméticos, poluição do ar.	irritabilidade e agressividade, indisposição, dores de cabeça, convulsões, fadiga, sangramento gengival, dores abdominais, náuseas, fraqueza muscular, abnubilação mental, perda de memória, insônia, pesadelos, acidente vascular cerebral inespecífico, alterações de inteligência, osteoporose, doenças renais, anemias, problemas de coagulação. Afeta o sangue, rins, sistemas digestório e reprodutor. Agente teratogênico (que acarreta mutação genética).
Cr	curtição de couros, galvanoplastias.	dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal.
Hg	termômetros, pesticidas e agrotóxicos, amálgama dentário, água, garimpos, polidores, ceras, joias, tintas, açúcar, tomate e pescados contaminados, explosivos, lâmpadas fluorescentes de mercúrio, cosméticos, produtos derivados de petróleo, células de eletrólise do sal para produção do cloro.	depressão, fadiga, tremores, síndrome do pânico, parestesias, descontrole motor, andar lateral, dificuldade de fala, perda de memória, perda do desempenho sexual, estomatite, dentes soltos, dor e paralisia de extremidades, dor de cabeça, anorexia em crianças, alucinações, vômitos, dificuldades de mastigação, sudorese e perda do senso da dor.

Continuação da **Tabela 4**

Metal	Fontes de Contaminação	Efeitos sobre a Saúde Humana
Ni	utensílios de cozinha, baterias níquel-cádmio, joias, cosméticos, óleos hidrogenados, trabalhadores de cerâmica, permanentes (cabelo) à frio, soldas.	metal cancerígeno, pode causar: dermatite de contato, gengivites, erupções na pele, estomatite, tonturas, dores articulares, osteoporose e fadiga crônica.
Zn	metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo.	sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito.

Fonte: SANTOS, 2003a.

Diversas substâncias químicas orgânicas podem estar presentes em lodos de esgotos e suas características de corrosividade, inflamabilidade, reatividade, toxicidade, patogenicidade (ABNT, 2004), carcinogenicidade, teratogenicidade, mutagenicidade (BRASIL, 2010), podem conferir a estes resíduos elevado perigo e potencial risco à saúde humana e animal, quando contaminados. A preocupação com este tipo de contaminação em sistemas de abastecimento de água e esgotamento sanitário é recente, e as metodologias de análises ainda estão sendo estabelecidas paulatinamente (SANTOS, 2003a; CESÁRIO SILVA et al., 2001). A padronização de metodologias de identificação e quantificação de compostos orgânicos perigosos nessas matrizes tem subsidiado estudos de suas propriedades, bem como métodos para sua remoção dos efluentes e resíduos sólidos (lodos). No Brasil, devido à falta de recursos humanos e financeiros, nem mesmo as técnicas já padronizadas para análises desses compostos orgânicos foram implementadas adequadamente, o que ocorre apenas para os metais potencialmente tóxicos e microorganismos patogênicos. A maioria das ETEs é projetada somente para remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Suspensos (SS) e microorganismos patogênicos e não contemplam a remoção de poluentes orgânicos perigosos, que são biodegradados muito lentamente e persistem no ambiente por um longo período, além de apresentarem características de bioacumulação (SANTOS, 2003a).

O comportamento dos poluentes orgânicos em ETEs ainda não é totalmente conhecido. Vários desses poluentes são voláteis, podendo ser transferidos para a atmosfera nos tanques da aeração, equalização e decantadores, de forma a representar um importante risco à saúde dos operadores do sistema de tratamento e da população em geral. Devido às características de corrosividade, inflamabilidade, entre outros, tais compostos também podem acarretar danos à estrutura do sistema de coleta e tratamento dos esgotos. Por fim

tais poluentes também podem ficar aderidos aos flocos biológicos e causar inibição da digestão do lodo ou mesmo gerar lodos com características perigosas. As principais fontes de compostos orgânicos perigosos são a indústria química (plásticos, farmacêutica, pesticidas, ferro e aço, petróleo etc.), lavanderias, postos de combustíveis e indústrias da madeira, cujas fontes podem gerar resíduos contendo: cianeto, fenol, cloreto de metileno, tolueno, etilbenzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorofórmio, naftaleno, acroleína, xilenos, cresóis, acetofenona, anilina, acetato de etila, entre outros. Diversos fármacos com propriedades de interferência endócrina como paracetamol, ibuprofeno, sulfametoxazol, naproxeno, eritromicina, diazepam, fluoxetina, triclosan etc. também constituem importante contaminação nos efluentes domésticos, visto que não são removidos pelos sistemas convencionais de tratamento de esgotos (RAHMAN; YANFUL; JASIM, 2009; CASTIGLIONI et al., 2005; CALIMAN; GAVRILESCU, 2009). Incluem-se nos compostos chamados “interferentes endócrinos”, os hormônios naturais (progesterona, estradiol) e sintéticos (etinilestradiol, levonorgestrel). A Tabela 5 apresenta alguns grupos de compostos orgânicos e seus efeitos tóxicos que podem estar presentes em lodos de esgotos.

Tabela 5 - Principais grupos de poluentes orgânicos e seus efeitos tóxicos que podem ser encontrados em lodos de esgotos

Grupo de poluentes	Efeitos tóxicos
Solventes orgânicos	afetam o sistema nervoso central e agem como depressores e anestésicos. Podem causar narcose, fadiga, cefaleia, náusea, depressão, irritação na pele, dermatite e morte por parada respiratória. Podem causar explosão em locais não ventilados.
Bifenilas Policloradas (PCBs)	prejudiciais à reprodução e desenvolvimento. Efeitos tóxicos e carcinogênicos ainda não estabelecidos para seres humanos.
Ftalatos	interferência endócrina.
Fármacos	interferência endócrina. Efeitos tóxicos diversos e morte.
Pesticidas orgânicos	inibição enzimática, convulsões, parada respiratória, coma e morte.

Fonte: GHISELLI; JARDIM, 2007; SANTOS, 2003a.; SANCHES, 2003.

Anteriormente, os pesticidas e compostos organohalogenados eram os mais estudados devido à sua elevada toxicidade, porém, com a aplicação de lodos de esgotos no solo, outras substâncias perigosas passaram a ser investigadas, já que apresentam elevado risco de contaminação do solo, plantas e água. Essas substâncias químicas incluem os ftalatos, tolueno, fenol, naftaleno, benzeno, acrilonitrila, hidroquinona, entre outras. Estudos mostram que a concentração média desses contaminantes em lodos de esgotos é

de 10 mg kg⁻¹, porém, uma contribuição industrial específica pode aumentar drasticamente tal concentração, ocasionando grave dano socioambiental (SANTOS, 2003a).

Diariamente, milhares de toneladas de lodos são geradas nos grandes centros urbanos. A Tabela 6 apresenta alguns exemplos da quantidade de lodos de esgotos gerada por alguns países em diversos sistemas de tratamento de esgotos.

Tabela 6 - Geração de lodos de esgotos em alguns países por diversos sistemas de tratamento

País	Quantidade anual de lodo gerado
Alemanha	50.000.000 m ³
Reino Unido	1.000.000 m ³
Suíça	4.200.000 m ³
Singapura	170.000 m ³
Espanha	1.120.000 t (base seca) - resíduo sólido
Austrália	250.000 t (base seca) - resíduo sólido
Estados Unidos da América	13.000.000 t (base seca) - resíduo sólido
Brasil	220.000 t (base seca) - resíduos sólido

Fonte: PEDROZA et al., 2010. Adaptado pelo autor.

Os dados apresentados na Tabela 6 referem-se ao período de 2000 a 2009. As estimativas apontam para um aumento importante na geração desses resíduos nos próximos anos, resultado do aumento de esgotos tratados. No Brasil, por exemplo, a ampliação dos serviços de coleta e tratamento de esgotos tem um potencial para multiplicar a geração desse resíduo em 3 ou 4 vezes, sendo que, apenas na região metropolitana de São Paulo, 5 ETEs do sistema SABESP deverão gerar, aproximadamente, 287.000 t/ano de lodos (PEDROZA et al., 2010; ANDREOLI, 2002; TSUTIYA, 2000). De acordo com Além Sobrinho (2001), a geração de esgotos domésticos no Brasil situa-se entre 80 a 200 L/hab.dia, capaz de resultar em, aproximadamente, 0,15 kg/hab.dia de lodo centrifugado. A quantidade de lodo gerada também depende do tipo de tratamento empregado. A Tabela 7 mostra a quantidade de lodo gerada nos principais sistemas de tratamento de esgotos.

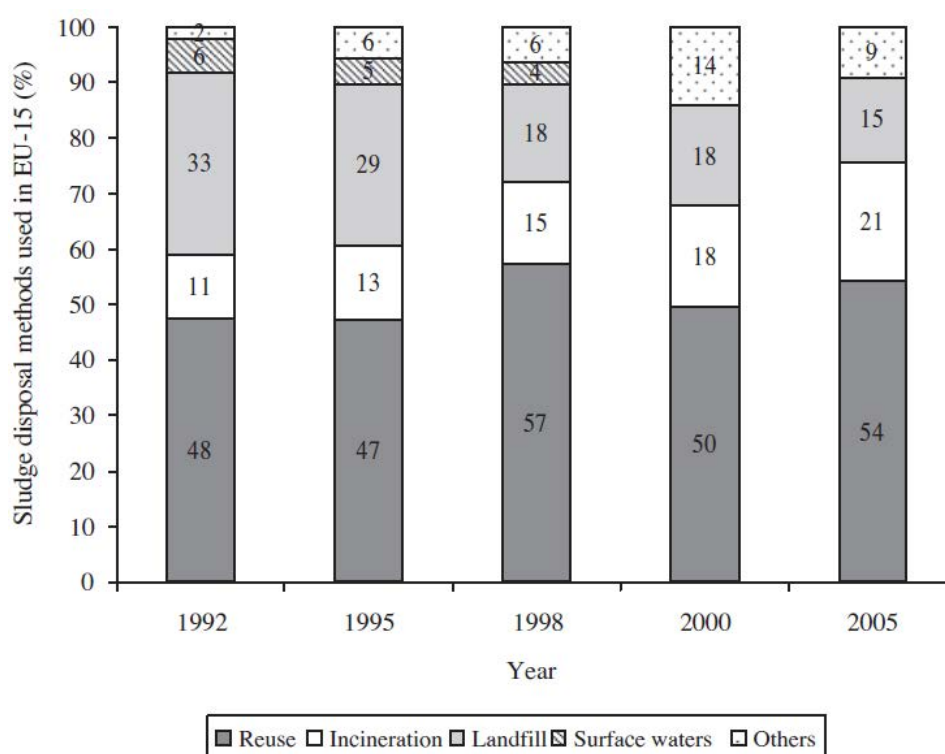
Tabela 7 - Volume de lodo gerado nos principais sistemas de tratamento de esgotos

Tipo de Sistema de Tratamento	Volume lodo gerado (L/hab.dia)
Lagoas facultativas	0,05 - 0,15
Reator UASB	0,2 - 0,6
Lodos ativados convencional	3,1 - 8,2
Aeração prolongada	3,3 - 5,6
Lagoa anaeróbia	0,1 - 0,3
Filtro biológico de alta carga	1,4 - 5,2
Lagoa aerada facultativa	0,08 - 0,22

Fonte: PEDROZA et al., 2010.

O adequado gerenciamento desses lodos nem sempre é realizado (OTERO et al., 2008; SHAO et al., 2008; ISCHIAM et al., 2007), sendo suas principais formas de destinação e disposição final os aterros sanitários, as lagoas de lodo, o despejo não controlado em áreas agrícolas, a incineração e a disposição oceânica (BETTIOL; CAMARGO, 2000). A Figura 1 mostra os principais métodos de destinação e disposição final de lodos de esgotos aplicados em 15 países membros da União Europeia (EU-15) entre os anos de 1992 e 2005 (o ano de 1992 não inclui a Itália e Suécia e o ano de 1998 também não inclui a Itália por falta de dados).

Figura 1 - Principais métodos de destinação e disposição final de lodos de esgotos aplicados na EU-15 entre 1992 e 2005



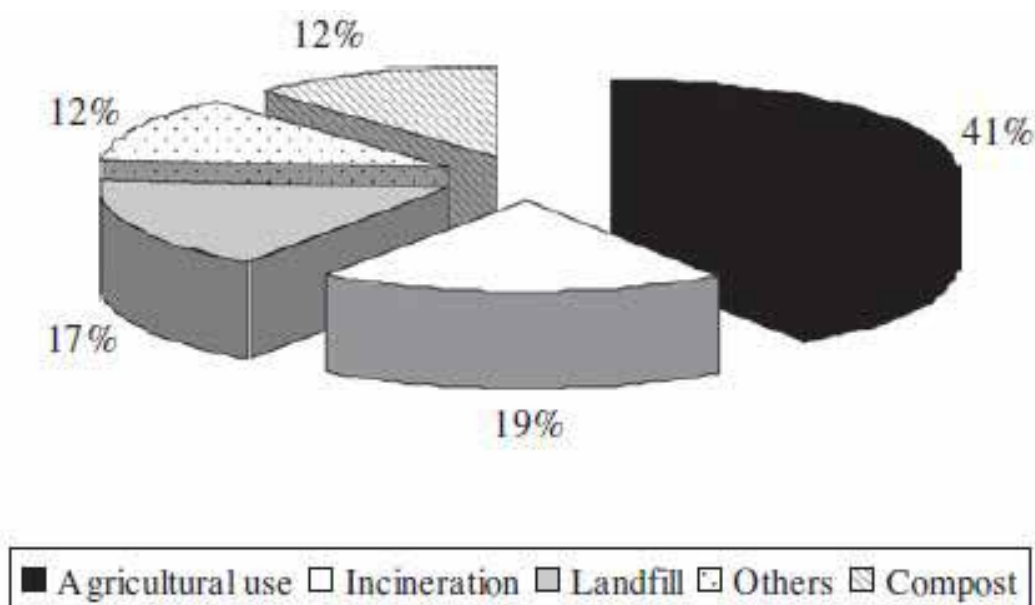
Fonte: KELESSIDIS e STASINAKIS, 2012.

A Figura 1 evidencia a mudança de comportamento em relação à destinação dos lodos na EU-15, após a implementação da Diretiva 91/271. A disposição em águas superficiais ocorre até 1998 e o destino para aterros sanitários tem um importante decréscimo até 2005. Por outro lado, a incineração de lodos aumentou de maneira acentuada, enquanto seu reuso, principalmente agrícola e compostagem, teve um ligeiro aumento. A disposição de lodos relatada em “outros” refere-se a métodos como pirólise,

armazenamento temporário, armazenamento por longo período, reutilização em áreas verdes e florestais, cobertura de aterros sanitários, exportação a outros países para incineração e uma pequena parte ainda pode incluir práticas de disposição oceânica (KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012).

Diversos fatores como características químicas dos lodos, quantidade gerada, tecnologias disponíveis de tratamento e seus custos, interesse do setor produtivo na utilização desses resíduos como matéria prima, políticas governamentais voltadas ao meio ambiente, incluindo legislações pertinentes, e até mesmo a situação econômica e política do país podem influenciar na adoção das práticas correntes de gerenciamento desses resíduos. A Figura 2 mostra as principais formas de descarte de lodos adotadas por 27 países da União Europeia (EU-27) membros da linha “verde”, que estabelece o reuso como a primeira escolha na hierarquia de gestão desses resíduos, de acordo com a Política Ambiental Europeia, e, em segundo, a incineração (Decisão 2001/118/EC, Diretiva 2008/98/EC), seguidas de outras alternativas de destinação tais como disposição em aterros sanitários, compostagem, entre outros.

Figura 2 - Principais métodos de destinação e disposição final de lodos de esgotos aplicados na EU-27 em 2005



Fonte: KELESSIDIS; STASINAKIS, 2012.

Conforme já mencionado, embora os resíduos sólidos provenientes de ETEs possam apresentar características tóxicas relevantes; após tratamento adequado, os mesmos

também podem ser reutilizados. Algumas das principais formas de reuso desse material incluem o reaproveitamento como fonte de matéria orgânica para o solo, matéria-prima na fabricação de cimentos e cerâmicas em geral (OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004), bioissorção de metais pesados, queima para geração de energia entre outros (SILVA et al., 2012). Dependendo de suas características poluidoras, a destinação final adequada desses lodos é complexa, pois envolve aspectos técnicos, econômicos, ambientais e legais, que ultrapassam os limites das ETEs (ANDREOLI; FERNANDES; SPERLING, 2001). Dessa forma, sua reciclagem, incluindo o reaproveitamento energético, parece ser a alternativa ideal e mais promissora em seu gerenciamento (SHAO et al., 2008; ISCHIAM et al., 2007; MALLIOU et al., 2007; ROCHA; SHIROTA, 1999), onde a minimização dos impactos ambientais torna-se inerente nesse processo.

No Brasil, diversas legislações ambientais podem ser aplicadas aos resíduos provenientes de ETEs, impondo obrigação ao gerador pelo descarte ambientalmente adequado desses resíduos, o que inclui a adoção de práticas corretas de gerenciamento dos mesmos. Das legislações ambientais vigentes que têm relação direta ou indireta com os resíduos sólidos (lodos) merecem destaque: Lei Federal N° 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências (conhecida como “Lei de Crimes Ambientais”) (BRASIL, 1998); Lei Estadual N° 12.300, de 16 de março de 2006, que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes (SÃO PAULO, 2006); Resolução CONAMA N° 375, de 29 de agosto de 2006, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgotos gerados em estações de tratamento de esgotos sanitários e seus produtos derivados, e dá outras providências (CONSELHO..., 2006) e a Lei Federal N° 12.305, 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei Federal N° 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e dá outras providências (BRASIL, 2010). Com base na ABNT/NBR 10.004, de 31 de maio de 2004, Resíduos Sólidos - Classificação, os lodos de esgotos são caracterizados como resíduos sólidos, e, em sua maioria, são classificados como sendo do tipo Classe II A (não perigosos, não inertes), portanto, todas as legislações mencionadas anteriormente, entre outras, são aplicáveis aos resíduos de ETEs e devem ser rigorosamente obedecidas.

Na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pelo Decreto N° 7.404/2010, de 23 de dezembro de 2010, define resíduo sólido como material,

substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Com aprovação da PNRS houve o reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda e como um agente de inclusão social. A lei 12.305/2010 proíbe a disposição em aterros sanitários dos resíduos sólidos recicláveis ou reutilizáveis, podendo ser encaminhados para disposição final apenas os rejeitos, após serem submetidos ao tratamento adequado (BRASIL, 2010). A PNRS considera a ABNT/NBR 10.004/2004 para classificação dos resíduos sólidos, cuja norma técnica os classifica como: Classe I (Perigosos) e Classe II (Não Perigosos), sendo este últimos sub-classificados em Classe IIA (Não Inertes) e Classe IIB (Inertes). A periculosidade de um resíduo se deve ao risco à saúde pública, provocando mortalidade e incidências de doenças e risco ao meio ambiente quando o mesmo não é gerenciado de forma adequada. Os resíduos perigosos são os que apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental por apresentar pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade (ABNT, 2004), carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade (BRASIL, 2010).

1.2 Esgotamento Sanitário no Brasil

O Brasil possui uma população estimada de 201.032.714 de habitantes ocupando cerca de 5.570 municípios, de acordo com dados recentes do IBGE (2013) projetados com base no censo 2010. Na mesma medida em que ocorre o crescimento populacional e econômico do país também há um aumento na geração de resíduos, incluindo efluentes sanitários e industriais que, conseqüentemente, resultam em lodos provenientes das ETAs e ETEs. A elevação dos índices de abastecimento de água e coleta de esgotos, entre outros, também reflete no aumento da geração desses resíduos.

Os dados apresentados a seguir baseiam-se no Diagnóstico de Serviços de Água e Esgotos, documento elaborado a partir de dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) do Ministério das Cidades (BRASIL, 2014). As informações dos serviços de

água e esgotos são fornecidas ao SNIS por companhias estaduais, empresas e autarquias municipais, empresas privadas e, em muitos casos, pelas próprias Prefeituras, cuja exatidão dos dados também fica condicionada aos informantes. O diagnóstico mais recente (2012) apurou informações sobre o esgotamento sanitário em 3.648 municípios brasileiros que contempla uma população urbana de 148.952.818 de habitantes, assegurando uma representatividade de 65,5 % em relação ao total de municípios e de 91,0 % em relação à população urbana do Brasil. O SNIS calcula os índices de atendimento com os serviços de esgotos (e água) adotando a população atendida, informada pelos prestadores de serviços, e população residente, estimada pelo IBGE (população total) e estimada pelo SNIS (população urbana). Cabe ressaltar que, no SNIS, o atendimento com os serviços de esgotamento sanitário refere-se ao acesso por meio de rede coletora de esgotos e, portanto, não são incluídos os acessos que utilizam de soluções individuais, nem aqueles que se conectam à rede de drenagem, no caso dos esgotos, podendo resultar algumas inconsistências nos dados.

O Diagnóstico de Serviços de Água e Esgotos, edição 2012, aponta que o atendimento por redes coletoras de esgotos alcança um índice médio no país de 56,1 %, destacando-se a região Sudeste, com média de 80,3 %. Por outro lado, a média do país para o tratamento de esgotos gerados atinge apenas 38,6 % e, em relação aos esgotos coletados, o índice chega a 69,4 %, destacando-se, para ambos os casos, a região Centro-Oeste cujos índices atingem 44,2 % e 90,0 %, respectivamente. Em termos de esgotamento sanitário, em 2012, os municípios considerados no presente relatório possuem 247.988 quilômetros de redes coletoras de esgotos, que se conectam a 25.244.375 de ramais prediais. A caracterização global do sistema de esgotos no Brasil revela que o volume de esgotos coletado e tratado, em 2012, atinge 5.149.349 bilhões de m³ e 3.543.233 bilhões de m³, respectivamente. Em comparação com o ano anterior (2011), os dados do SNIS revelam um acréscimo de 1,5 milhão de ligações (6,3 %) e 16,6 mil quilômetros de redes (7,2 %) e, em relação aos volumes de esgotos coletado e tratado, tem-se o aumento de 423,1 milhões (8,9 %) e 335,3 milhões (10,5 %) de m³, respectivamente. O indicador médio nacional de tratamento dos esgotos gerados em 2012 aponta um crescimento de 1,2 %, quando comparado ao mesmo período do ano anterior.

Obviamente, há diferenças notáveis nos índices de coleta e tratamento de esgotos entre as regiões e estados brasileiros. A Tabela 8 apresenta os valores médios dos índices de

atendimento para todo o conjunto de municípios cujos prestadores de serviços são participantes do SNIS 2012, distribuídos segundo as regiões geográficas e a média do Brasil.

Tabela 8 - Níveis de atendimento com esgotos dos municípios cujos prestadores de serviços são participantes do SNIS em 2012, segundo região geográfica e Brasil

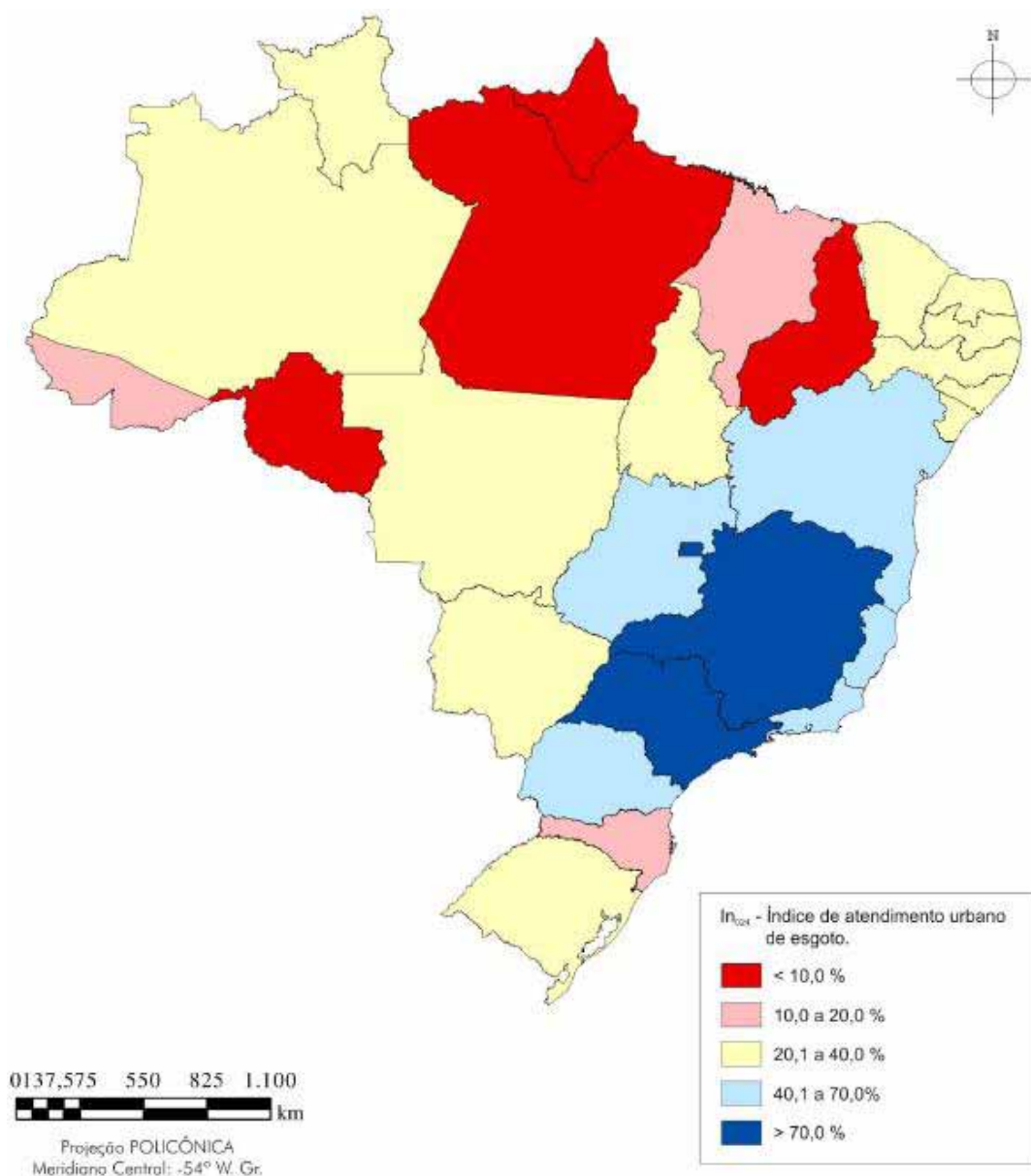
Região	Índice de Atendimento com Rede Coletora de Esgotos (%)		Índice de Tratamento dos Esgotos (%)	
	Total	Urbano	Gerados*	Coletados
Norte	9,2	11,9	14,4	85,1
Nordeste	22,2	29,4	31,0	81,2
Sudeste	75,4	80,3	42,7	63,6
Sul	36,6	42,7	36,2	79,7
Centro-Oeste	42,7	47,1	44,2	90,0
Brasil	48,3	56,1	38,7	69,4
* para o cálculo do índice de tratamento de esgotos gerados estima-se o volume de esgotos gerados como sendo igual ao volume de água consumida.				

Fonte: BRASIL, 2014.

O índice de atendimento total com rede coletora de esgotos de 2012, quando comparado com o ano anterior, apresenta uma elevação expressiva na região Sudeste, igual a 3,2 %. Situação oposta ocorre na região Centro-Oeste, com uma queda de 4,8 %, impactada pelo índice da CAESB/DF, cuja forte queda decorre da mudança de critérios de cálculo da população atendida. Na área urbana, os índices médios têm comportamento similar, com alta de 3,1 % na região Sudeste e queda de 4,9 % na região Centro-Oeste, pelos mesmos motivos descritos para o índice da população total.

As Figuras 3 e 4 apresentam uma representação espacial da distribuição dos níveis de atendimento urbano por rede coletora de esgotos, permitindo uma visualização panorâmica do esgotamento sanitário urbano no Brasil.

Figura 3 - Representação espacial do índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgotos dos municípios cujos prestadores são participantes do SNIS em 2012, distribuído por faixas percentuais, segundo estado

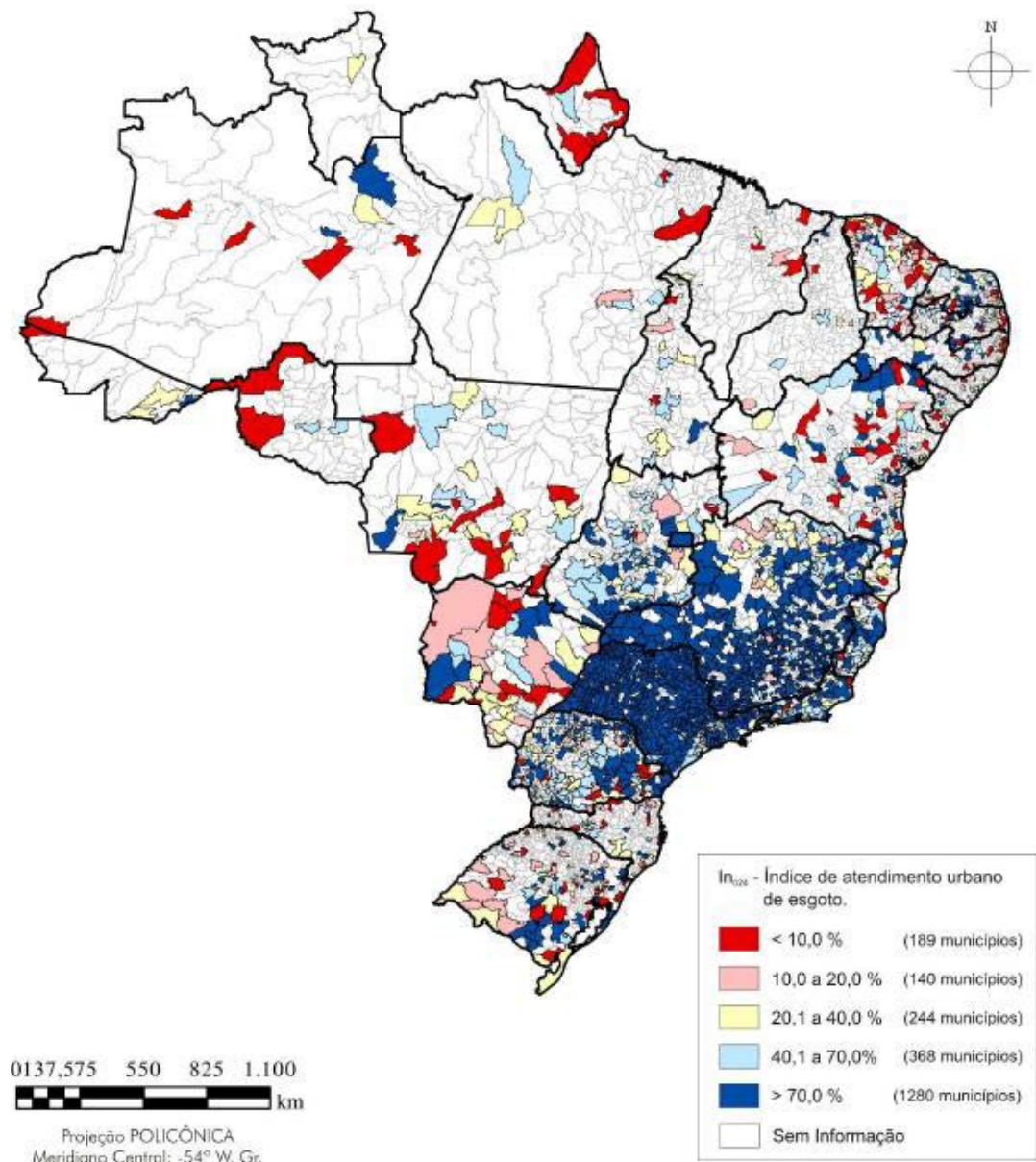


Fonte: BRASIL, 2014.

Em relação aos estados da Federação, o índice médio de atendimento urbano com rede coletora de esgotos aponta valores acima de 70 % apenas para os estados de São Paulo e Minas Gerais, além do Distrito Federal. Na faixa de 40 - 70 %, aparecem os estados do Paraná, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Goiás e Bahia. Em seguida, apresentados índices de 20 - 40 % estão os estados de Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Tocantins, Amazonas, Roraima, Sergipe, Paraíba, Pernambuco, Ceará, Paraíba e Rio Grande do Norte. Os estados de Santa Catarina, Acre e Maranhão apresentam índices entre

10 - 20 %. Os piores índices médios de atendimento urbano com rede coletora de esgotos do país são apresentados pelos estados de Rondônia, Pará, Amapá e Piauí, com índices inferiores a 10 %.

Figura 4 - Representação espacial do índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgotos dos municípios cujos prestadores são participantes do SNIS em 2012, distribuído por faixas percentuais, segundo município



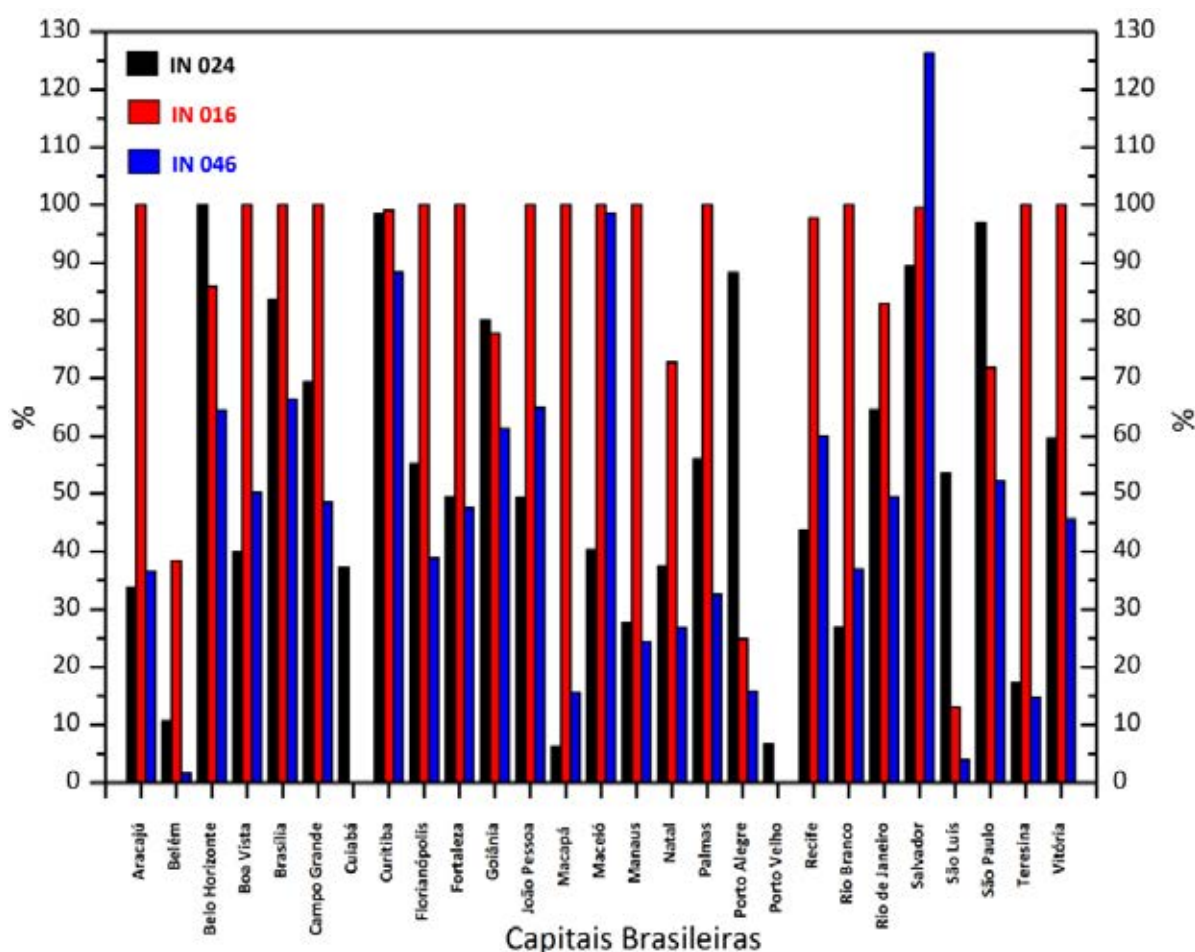
Fonte: BRASIL, 2014.

O mapa da Figura 4 mostra bons resultados para os índices de atendimento por rede coletora de esgotos para grande parte dos municípios brasileiros, cujos índices estão apontados no quadro da mesma Figura. No total, o mapa apresenta o resultado para 2.221

municípios, correspondendo a um acréscimo de 270 unidades em relação ao ano de 2011. Nota-se que o estado de São Paulo possui o maior atendimento urbano de esgotamento sanitário do país, seguido pelo estado de Minas Gerais. A visão panorâmica do índice médio de atendimento de coleta de esgotos apresentada na Figura 4 também aponta o elevado número de municípios não informantes de dados, os quais se concentram, majoritariamente, nas regiões Norte e Nordeste e nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, totalizando 1.922 municípios.

Considerando as capitais dos estados brasileiros, o cenário do esgotamento sanitário também se apresenta bastante diversificado. A Figura 5 mostra os índices de atendimento para rede coletora de esgotos, incluindo o tratamento dos efluentes gerados e coletados para todas as capitais brasileiras, inclusive Brasília, capital federal.

Figura 5 - Índices de atendimento urbano para rede coletora de esgotos (IN 024), tratamento dos efluentes gerados (IN 046) e coletados (IN 016), 2012, segundo capitais brasileiras



Fonte: BRASIL, 2014. Adaptado pelo autor.

Os dados apresentados na Figura 5 mostram que o índice de atendimento urbano por rede coletora de esgotos (IN 024) varia de 6,3 - 100 %. Segundo o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, as capitais que apresentam os piores índices de coleta de esgotos são: Macapá/AP (6,3 %), Porto Velho/RO (6,7 %), Belém/PA (10,7 %), Teresina/PI (17,32 %), Rio Branco/AC (26,9 %) e Manaus/AM (27,63 %) que não atingem nem mesmo 30 % de atendimento. Já os melhores índices de atendimento urbano com rede coletora de esgotos são apresentados pelas capitais: Belo Horizonte/MG (100 %), Curitiba/PR (98,5 %), São Paulo/SP (97 %), Salvador/BA (89,4 %), Porto Alegre/RS (88,2 %), Goiânia/GO (80,1 %), incluindo Brasília/DF (83,6 %).

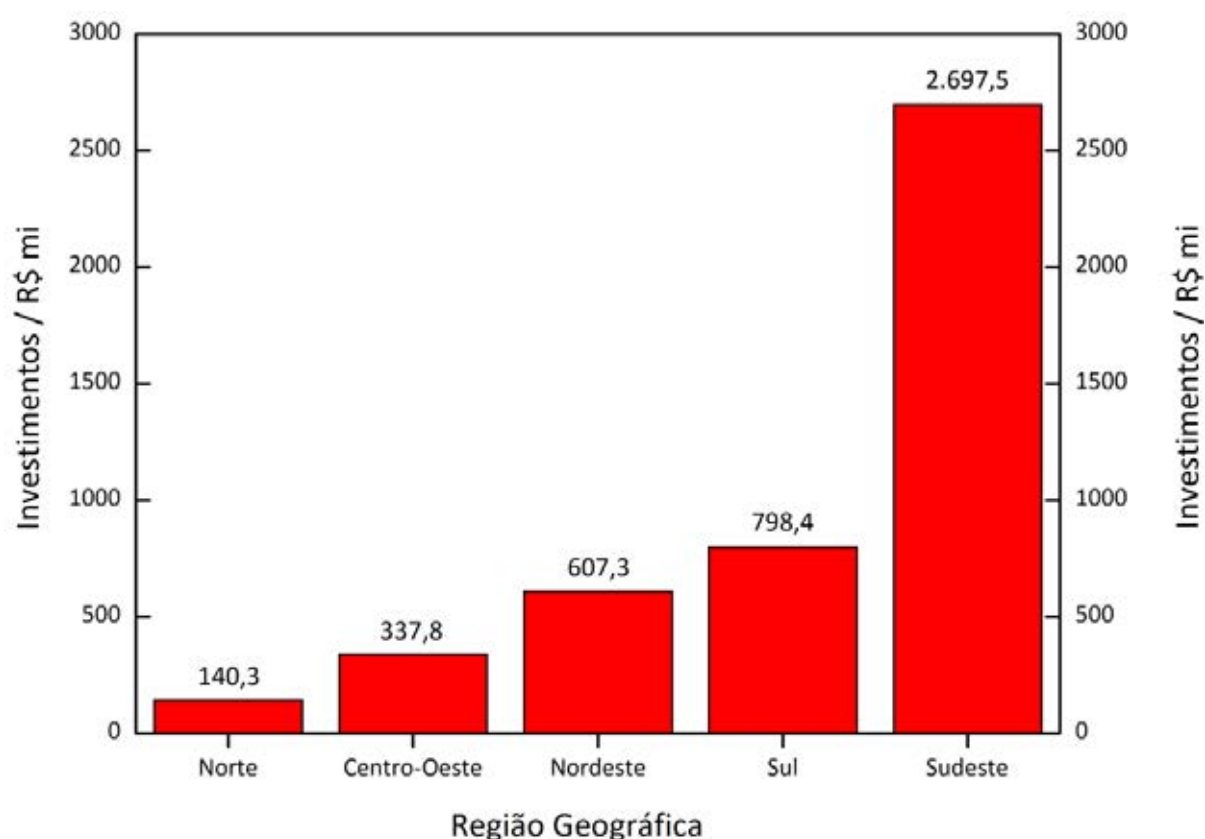
Considerando os índices de tratamento de esgotos gerados, o cenário é semelhante: várias capitais brasileiras possuem IN 046 inferiores a 30 %. Incluem-se nesta situação, Porto Velho/RO (0 %), Cuiabá/MT (0 %), São Luís/MA (4,0 %), Teresina/PI (14,73 %), Macapá/AP (15,6 %), Porto Alegre/RS (15,83 %) e Natal/RN (26,86 %). Inconsistência de dados ocorre no índice IN 046 para a capital Salvador, que apresenta valor superior a 100 %, cujo fato pode ser decorrente de erros nas medidas dos volumes de água consumido e esgoto tratado ou mesmo divergências nos cálculos de população e domicílios ocupados, entre outros (BRASIL, 2014). Enquanto os índices IN 024 e IN 046 se mostram bastante insatisfatórios, o índice de tratamento dos esgotos coletados (IN 016), por sua vez, mostra uma realidade promissora, já que a maioria das capitais brasileiras (22) apresenta IN 016 superiores a 70 %. BRASIL (2014) aponta as capitais que possuem baixo índice de tratamento dos esgotos coletados: Cuiabá/MT (0 %), Porto Velho/RO (0 %), São Luís/MA (13,1 %), Porto Alegre/RS (24,86 %), Belém (38,4 %).

No Brasil, o tratamento desses esgotos é realizado em nível secundário, sendo assim, incapaz de remover contaminantes inorgânicos e orgânicos altamente perigosos (tratamento terciário). Os principais tipos de sistemas de tratamento de águas residuárias domésticas correntes no país incluem: lagoas de estabilização e variantes, lagoas aeradas, sistemas de lodos ativados e variantes, sistemas aeróbios com biofilmes, sistemas anaeróbios com pós-tratamento e tratamento de esgotos no solo.

Embora investimentos apreciáveis tenham sido realizados nos últimos anos, o crescimento nos índices de esgotamento sanitário no país ainda é modesto, ocorrendo em ritmo e qualidade insuficientes para atender a crescente demanda por serviços básicos de saúde e infraestrutura. De acordo com o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, 2012,

os investimentos totalizados naquele ano somaram R\$ 4,6 bilhões, uma participação de 47 % em comparação com outros setores, como despesas capitalizáveis, água e outros. Tal fato já vem ocorrendo a alguns anos na série histórica do SNIS, e justifica-se pela menor cobertura dos serviços de esgotamento sanitário, sobretudo no que diz ao tratamento de esgotos. De acordo com o SNIS, a região Sudeste lidera, historicamente, os maiores investimentos na área de esgotamento sanitário do país, enquanto que a região Norte apresenta os piores índices de investimento. A Figura 6 mostra os investimentos realizados em esgotamento sanitário, no ano de 2012, de acordo com as informações dos prestadores de serviços participantes do SNIS, segundo região geográfica.

Figura 6 - Investimentos realizados em esgotamento sanitário, ano 2012, de acordo com as informações dos prestadores de serviços participantes do SNIS, segundo região geográfica



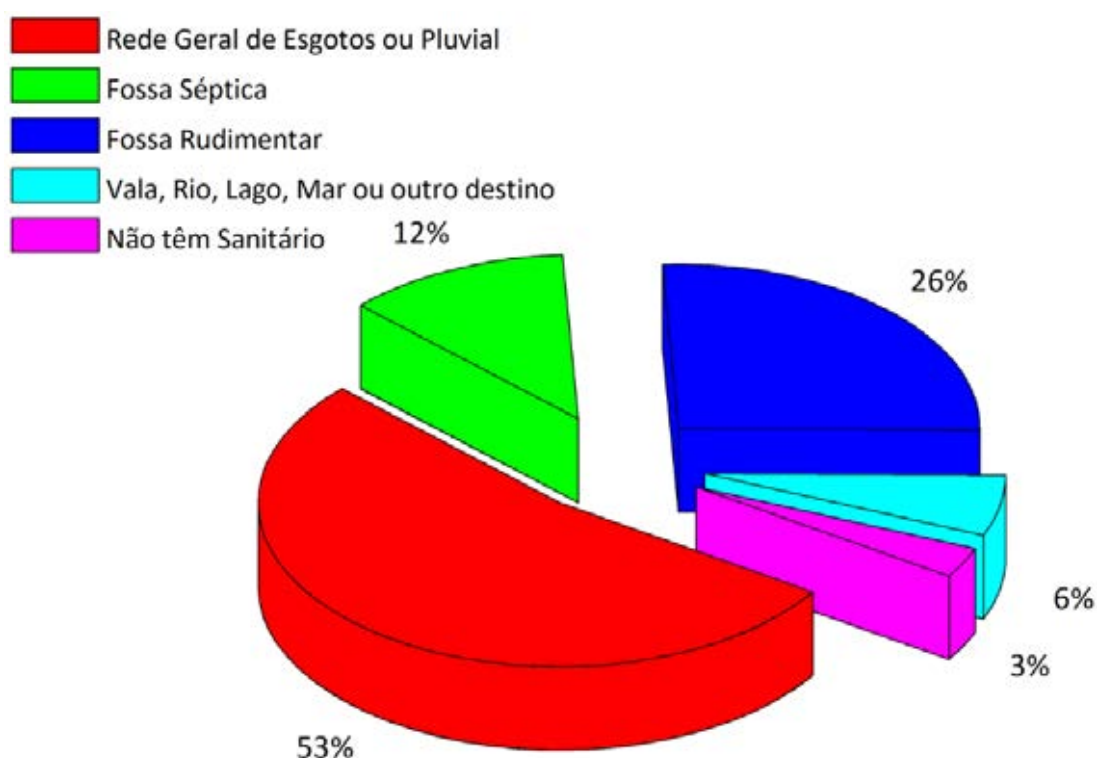
Fonte: BRASIL, 2014. Adaptado pelo autor.

De acordo com o SNIS, os valores de investimentos efetivamente realizados indicam resultado ascendente para os recursos aplicados. O resultado positivo aponta para um crescimento anual médio de 21,7 % no período de 2007 a 2012, situação bastante

promissora do ponto de vista do almejado alcance dos níveis de investimentos apontados pelo Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANSAB).

As metas de melhoria nos índices de coleta e tratamento de esgotos estabelecidas pelo PLANSAB, documento elaborado em cumprimento à Lei Federal N° 11.445, de 5 de maio de 2007, são determinadas com base na análise situacional do *deficit* em esgotamento sanitário do país. Com o cumprimento das metas de curto, médio e longo prazo (BRASIL, 2013), espera-se a alteração do precário cenário apresentado na Figura 7, tal como já apontado anteriormente pelos dados do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, 2012.

Figura 7 - Formas de afastamento de esgotos sanitários no Brasil



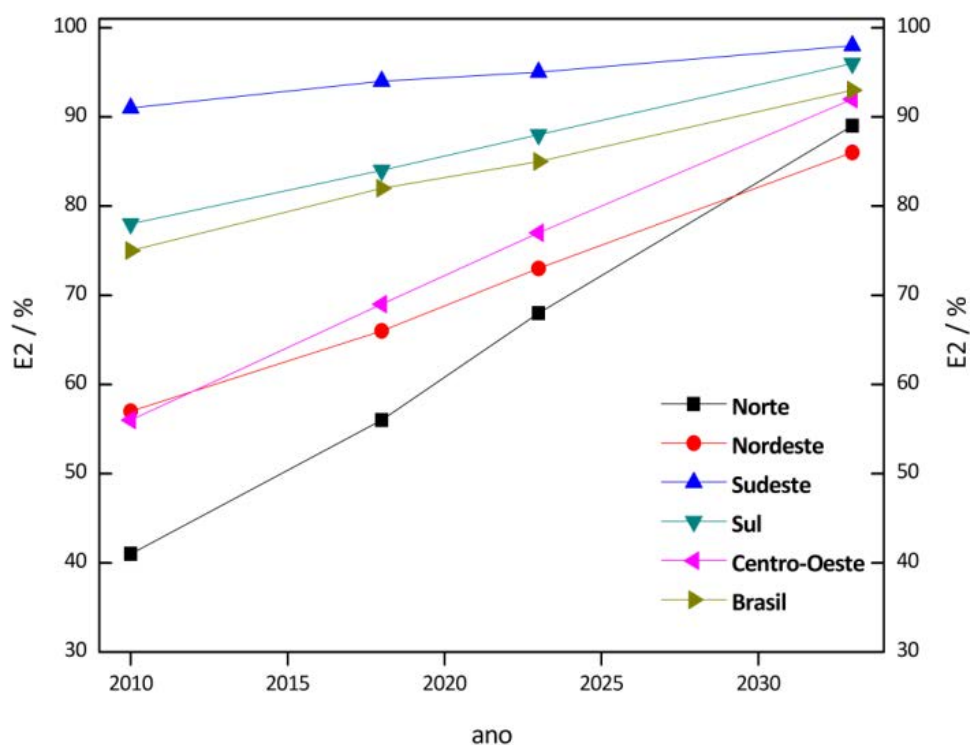
Fonte: BRASIL, 2013.

Mesmo apresentando inconsistências e descontinuidades dos dados de base, os diversos sistemas de informações possibilitaram estabelecer valores de referência relativamente seguros para pautar a execução do PLANSAB e orientar a consolidação dos indicadores ao longo de tempo, gerando análises e ajustes futuros para as metas, além da ampliação de parâmetros a serem monitorados. No processo do PLANSAB, 2013, foram selecionados 23 indicadores, contemplando os 4 componentes do saneamento básico (indicadores de abastecimento de água, indicadores de esgotamento sanitário, indicadores

do manejo dos resíduos sólidos, indicador de drenagem e manejo das águas pluviais urbanas e indicadores da gestão dos serviços de saneamento básico), dos quais 6 referem-se ao esgotamento sanitário: 1- número de municípios urbanos e rurais servidos por rede coletora de esgotos ou fossa séptica para as excretas ou esgotos sanitários / Total de domicílios (E1), 2- número de municípios servidos por rede coletora de esgotos ou fossa séptica para as excretas ou esgotos sanitários / Total de domicílios urbanos (E2), 3- número de domicílios rurais servidos por rede coletora de esgotos ou fossa séptica para as excretas ou esgotos sanitários / Total de domicílios rurais (E3), 4- índice de tratamento de esgotos coletados (volume de esgotos coletados tratados / volume de esgotos coletados) (E4), 5- número de domicílios (urbanos e rurais) com renda até 3 salários mínimos mensais que possuem unidades hidrossanitárias / Total de municípios com renda até 3 salários mínimos mensais (E5) e número de prestadores de serviços que cobram pelos serviços de esgotamento sanitário / Total de prestadores (E6).

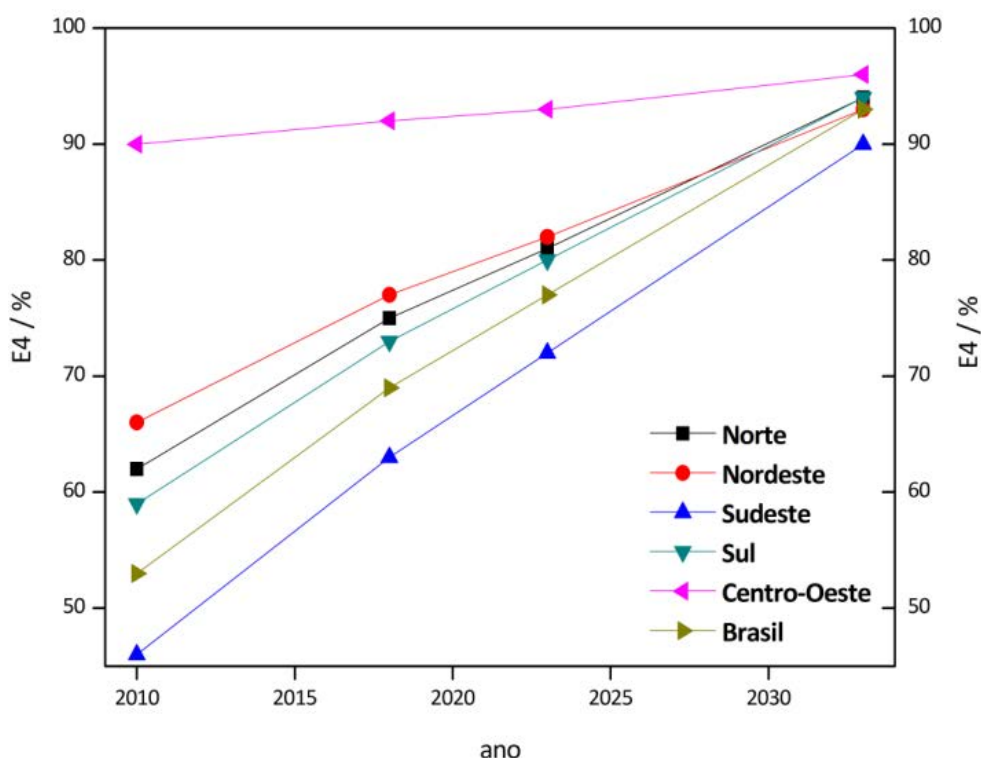
As Figuras 8 e 9 apresentam as metas para saneamento básico, segundo regiões geográficas e Brasil, referentes aos indicadores E2 e E4, respectivamente.

Figura 8 - Metas para saneamento básico referentes ao indicador E2, segundo regiões geográficas e Brasil



Fonte: BRASIL, 2013. Adaptado pelo autor.

Figura 9 - Metas para saneamento básico referentes ao indicador E4, segundo regiões geográficas e Brasil



Fonte: BRASIL, 2013. Adaptado pelo autor.

A elevação significativa nos níveis de atendimento de esgotamento sanitário pressupõe a necessidade de investimentos financeiros numa escala inversamente proporcional à precariedade das condições sanitárias no país. O alcance das metas requer investimentos provenientes das esferas federal, estadual e municipal, bem como investimentos por parte de prestadores de serviços e agentes internacionais. Tais investimentos distribuem-se em ações de medidas estruturais, constituídas por obras e intervenções físicas em infraestrutura de saneamento, e medidas estruturantes, que, além de garantir intervenções para a modernização ou reorganização de sistemas, dão suporte político e gerencial à sustentabilidade da prestação de serviço, suscitando o aperfeiçoamento da gestão. As medidas estruturantes poderão trazer benefícios permanentes às medidas estruturais, assegurando a eficiência e a sustentação dos investimentos realizados (BRASIL, 2014).

A Tabela 9 mostra os investimentos necessários em esgotamento sanitário, em áreas rurais e urbanas, entre o ano base de 2014 e os anos de 2018, 2023 e 2033, segundo regiões geográficas.

Tabela 9 - Investimentos necessários em esgotamento sanitário, em áreas rurais e urbanas, no período de 2014 a 2033, segundo regiões geográficas

Área	Região	Esgotamento sanitário* (em milhões de R\$)		
Rural		2014 - 2018	2014 - 2023	2014 - 2033
	Norte	488	898	1.756
	Nordeste	3.802	5.052	7.818
	Sudeste	1.721	2.205	3.351
	Sul	623	821	1.122
	Centro-Oeste	406	692	1.397
Subtotal		7.040	9.668	15.444
Urbana	Norte	4.597	8.689	16.679
	Nordeste	9.973	18.868	37.466
	Sudeste	17.580	35.039	69.631
	Sul	7.825	13.382	25.804
	Centro-Oeste	5.514	9.091	16.869
Subtotal		45.489	85.069	166.449
Total		52.529	94.737	181.893
* inclui investimentos em instalações hidrossanitárias.				

Fonte: BRASIL, 2013. Adaptado pelo autor.

Os dados da Tabela mostram a preponderância de investimentos na área urbana até 2033. Na área rural, os investimentos concentram-se na região Nordeste e Sudeste, já que apresentam maiores demandas decorrentes de seu estoque de população não atendida. A expansão de coleta e tratamento de esgotos é caracterizada pela instalação de ligações prediais e pela implantação de sistemas de redes coletoras, receptores, emissários, estações elevatórias e unidades de tratamento. Neste último caso, os custos consideraram a conjugação de tecnologias envolvendo reatores anaeróbios de fluxo ascendente, filtros biológicos percoladores, lagoas de estabilização e sistemas de lodos ativados. A reposição para o esgotamento sanitário implica na substituição de partes dos sistemas existentes, na sua recuperação e em melhorias voltadas para sua modernização tecnológica. As estimativas de investimentos em reposição previstas no PLANSAB, 2013, são diretamente proporcionais ao custo de implantação de cada instalação e inversamente proporcionais à vida útil remanescente da infraestrutura existente no ano base (2013) e dos componentes operacionais (equipamentos eletromecânicos e hidráulicos).

O PLANSAB se traduz num planejamento estratégico, devendo ser implementado com acompanhamento e monitoramento, e considerando a necessidade de adaptação aos cenários que se apresentarem. De acordo com o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, 2012, a análise da curva dos índices de atendimento de esgotos para projeção do alcance

real das metas estabelecidas pelo PLANSAB aponta para uma concreta universalização do atendimento por rede coletora e tratamento de esgotos em 2033, com uma boa margem de segurança.

1.3 Sistema de Esgotamento Sanitário em Ribeirão Preto

O município de Ribeirão Preto localiza-se na região nordeste do estado de São Paulo, Brasil, distante 315 km de distância da capital paulista. Ocupa uma área de 650.955 km², sendo 127.309 km² correspondentes ao perímetro urbano e 523.051 km² de zona rural. De acordo com estimativas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Ribeirão Preto atingiu um contingente populacional de 658.059 habitantes, no ano de 2014. Entre as 35 maiores cidades do Brasil, a população ribeirão-pretana apresentou a 6ª maior taxa de aumento populacional (1,3 %). Possui Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de 0,800 (elevado, de acordo com o Programa de Desenvolvimento das Nações Unidas (PNUD)), Produto Interno Bruto (PIB) de R\$ 18,5 bilhões (IBGE, 2011) e PIB *per capita* de R\$ 30,2 mil (IBGE, 2011). Possui economia fortemente voltada à área de saúde, biotecnologia, tecnologia da informação, bioenergia e agronegócio. Também possui importante destaque nas áreas de prestação de serviços e educação, abrigando diversas Universidades e Faculdades. Considerando sua população flutuante, Ribeirão Preto possui mais de 700.000 habitantes, que utilizam de sua infraestrutura e geram enorme quantidade de resíduos sólidos domiciliares, estimada em 500 t diárias. Ribeirão Preto também possui elevado consumo de água, cujo índice de consumo médio *per capita* atinge 291 L/hab.dia, valor bem acima da média nacional, o que também contribui para o elevado volume de efluentes de esgotos gerados no município, que atinge, aproximadamente, 190.000.000 L/dia e, conseqüentemente, de resíduos sólidos (lodos) provenientes de seu tratamento.

De acordo com o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, 2012, o município de Ribeirão Preto possui índices de esgotamento sanitário elevados. Os índices de atendimento urbano por rede coletora de esgotos (IN 024), tratamento de esgotos gerados (IN 046) e tratamento de esgotos coletados (IN 016) atingem valores de 98 %, 76,5 % e 100 %, respectivamente, sendo superiores a muitas capitais brasileiras e equivalentes a países desenvolvidos.

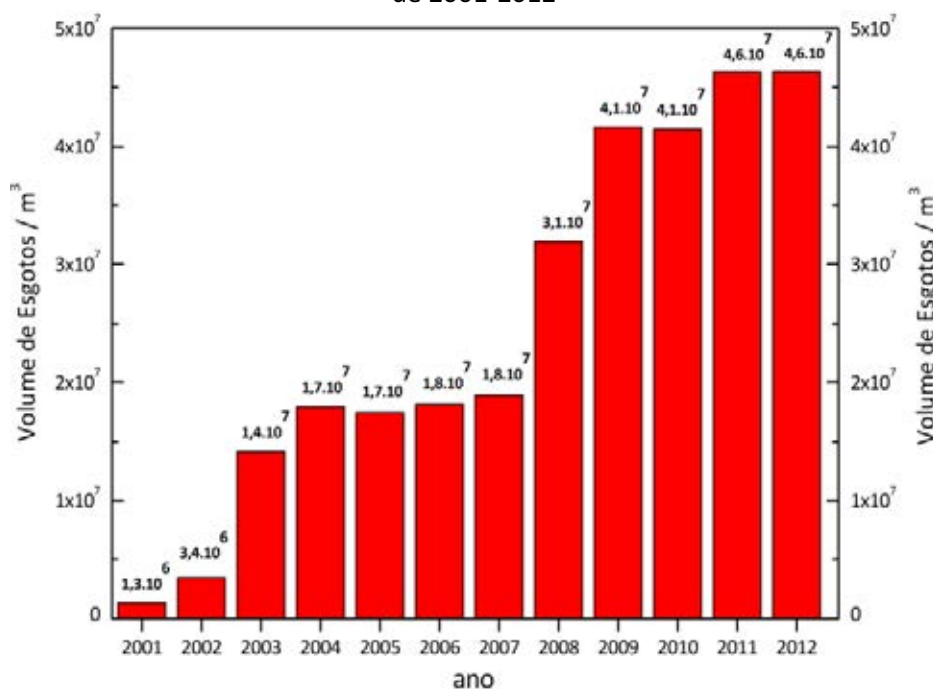
O sistema de tratamento de esgotos do município de Ribeirão Preto é composto por duas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE Caiçara e ETE Ribeirão Preto, ambas em

operação) e uma Estação Elevatória (Palmeiras), totalizando 26 km de rede de interceptores ao longo dos córregos que cortam a cidade. Juntas, as ETEs de Ribeirão Preto têm capacidade para atender uma população de 680.000 habitantes, cuja capacidade pode chegar a 1.000.000 de habitantes com as ampliações previstas durante a concessão à Empresa concessionária. Antigamente gerenciado pelo Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto (DAERP), autarquia da administração indireta, o sistema de esgotamento sanitário do município passa a ser de responsabilidade da iniciativa privada, mediante parceria firmada entre a Prefeitura Municipal de Ribeirão Preto (PMRP) e empresa privada, em 1995. O acordo prevê a entrega das ETEs à administração da PMRP após o fim do prazo de concessão (20 anos), sem ônus.

As ETEs Ribeirão Preto e Caiçara foram implantadas pela Ambient Serviços Ambientais de Ribeirão Preto S.A., uma empresa do grupo espanhol Obrascón Huart Lain S.A. (OHL). O Grupo OHL é um dos maiores grupos construtores e de serviços da Espanha, atuando na área de infraestrutura, saneamento, água e meio ambiente, serviços urbanos, serviços assistenciais e de lazer. Por meio da Inima - Servicios Europeus de Medio Ambiente, atualmente denominada GS Inima Environment S.A., o Grupo OHL projeta, constrói, opera e financia sistemas de tratamento e abastecimentos de água, plantas de tratamento de esgotos domésticos e industriais, plantas dessaladoras e plantas de tratamento de secagem de lodos. A Ambient Serviços Ambientais de Ribeirão Preto S.A. implantou o primeiro projeto do setor realizado no Brasil pelo Grupo OHL, um investimento de R\$ 125 milhões para tratar 100 % dos esgotos domésticos gerados na cidade de Ribeirão Preto.

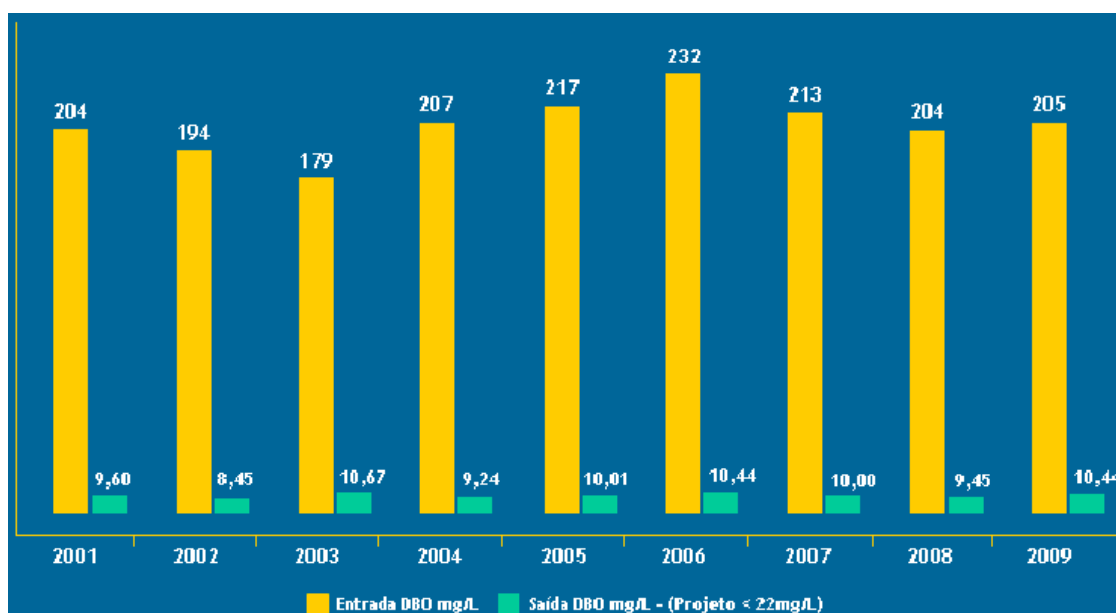
A Figura 10 mostra a evolução no tratamento de esgotos realizado pelas ETEs instaladas no município de Ribeirão Preto, no período de 2001 - 2012. Após o início do funcionamento da ETE Ribeirão Preto, em novembro de 2002, é possível notar o acentuado crescimento no volume de esgotos tratados, especialmente, a partir de 2003, quando a estação entra em pleno funcionamento. Além do elevado volume tratado pelas ETEs, que atinge 100 % dos esgotos coletados, a qualidade do sistema de tratamento também merece destaque, já que os valores de DBO para os efluentes tratados são inferiores àqueles projetados ($< 22 \text{ mg L}^{-1}$), resultando, assim, numa despoluição satisfatória das águas residuárias. A eficiência do sistema de tratamento de esgotos de Ribeirão Preto pode ser observada pelo acompanhamento do parâmetro DBO para os efluentes de entrada e saída das ETEs, no período de 2001 a 2009, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 10 - Evolução do tratamento de esgotos realizado no município de Ribeirão Preto, no período de 2001-2012



Fonte: © GS AMBIENT, 2013. Adaptado pelo autor.

Figura 11 - Acompanhamento da eficiência do sistema de tratamento de esgotos do município de Ribeirão Preto, no período de 2001 - 2009 por DBO



Fonte: © GS AMBIENT, 2013.

Como se observa na Figura 11, os níveis de DBO para os efluentes tratados atingem uma redução média de 96 %, cujos valores não alcançam nem mesmo a metade daqueles estabelecidos como limite, considerando o projeto de construção. A moderna infraestrutura instalada nas ETES de Ribeirão Preto, entre outros, é um dos fatores que contribuem para a

eficiência dos resultados de tratamento de esgotos. A Tabela 10 apresenta as principais características da infraestrutura existente na ETE Caiçara. Dados técnicos da ETE Ribeirão Preto são apresentados na seção 1.3.1.

Tabela 10 - Dados técnicos da ETE Caiçara, Ribeirão Preto, SP, Brasil

Dado Técnico	Valor
População atual atendida com o tratamento	120.000 hab.
Volume de esgotos tratados	15.000 m ³ / dia
Tempo de retenção para tratamento	20 h
DBO do efluente de entrada	251 mg L ⁻¹
DQO do efluente de entrada	502 mg L ⁻¹
Eficiência de remoção da carga orgânica de entrada	96 %
Eficiência na remoção de colimetria	99,5 %
Volume de resíduo sólido gerado	12 t / dia
Número de funcionários	9
Empregos diretos e indiretos gerados pelas obras	420
Rede de interceptores	15.182 m
Potência instalada	535 kW
Consumo de energia elétrica	4.400 kWh / dia
Valor do investimento	R\$ 20.000.000,00
Volume do reator biológico por unidade	8.900 m ³
Volume do decantador secundário por unidade	3.843 m ³

Fonte: © GS AMBIENT, 2013.

1.3.1 ETE Ribeirão Preto

A ETE Ribeirão Preto está localizada na Rodovia Alexandre Balbo, SP 328, km 334,6, anel viário Contorno Norte da cidade de Ribeirão Preto, numa área topográfica propícia para receber, por gravidade, grande parte do efluente doméstico gerado no município, que se encontra na região da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo (UGRHI-4). A Figura 12 mostra a localização da ETE Ribeirão Preto no Subsetor Norte 10 do município de Ribeirão Preto.

Para atender a demanda de tratamento de 100 % dos esgotos gerados na cidade de Ribeirão Preto, incluindo a previsão de aumento para 1 milhão de habitantes nos próximos anos, a construção da ETE Ribeirão Preto exigiu um volume de escavação e terraplenagem de 190.000 m³, um volume de concreto de 25.000 m³ e 2.300.000 kg de aço, tornando possível o atendimento de 560.000 habitantes na 1ª etapa, com uma vazão média diária de 130.000 m³/dia. A Tabela 11 resume os principais dados técnicos referentes à ETE Ribeirão Preto e a Figura 13 apresenta uma visão geral de suas instalações.

Figura 12 - Localização da ETE Ribeirão Preto, Subsetor Norte 10, Ribeirão Preto, SP, Brasil



Fonte: imagem © 2014 Google, © 2014 Inav/Geosistemas SRL, US Dept of State Geographer

Tabela 11 - Dados técnicos da ETE Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, Brasil

Dado Técnico	Valor
População atual atendida com o tratamento	560.000 hab.
Volume de esgotos tratados	130.000 m ³ / dia
Tempo de retenção para tratamento	12 h
DBO do efluente de entrada	261 mg L ⁻¹
DQO do efluente de entrada	580 mg L ⁻¹
Eficiência de remoção da carga orgânica de entrada	96 %
Eficiência na remoção de colimetria	99,5 %
Volume de gás gerado	9.000 Nm ³ / dia
Volume de resíduo sólido gerado	70 t / dia
Número de funcionários	24
Empregos diretos e indiretos gerados pelas obras	2.000
Rede de interceptores	55.948 m
Potência instalada	2.850 kW
Consumo de energia elétrica	27.700 kWh / dia
Valor do investimento	R\$ 105 milhões
Volume do decantador primário por unidade	4.156 m ³
Volume do reator biológico por unidade	4.440 m ³
Volume do decantador secundário por unidade	5.957 m ³
Volume do digestor anaeróbio por unidade	6.551 m ³

Fonte: © GS AMBIENT, 2013.

Figura 13 - Visão geral das instalações da ETE Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, Brasil

Fonte: imagem © 2013 Google, © 2013 Inav/Geosistemas SRL, US Dept of State Geographer

O sistema de tratamento empregado na ETE Ribeirão Preto emprega tecnologia de lodos ativados convencional, aerados por turbocompressores e difusores de membrana e sistema de digestão anaeróbia de lodos de alta carga. O sistema de lodos ativados convencional é formado, geralmente, por um tratamento preliminar (grade e desarenador), tratamento primário e tratamento secundário. O princípio básico desse sistema consiste no aumento da concentração da biomassa (bactérias) em suspensão no tanque de aeração. Considerando a grande quantidade de bactérias ativas no decantador secundário, estas são recirculadas do fundo do decantador, por bombeamento, para o tanque de aeração, de forma a manter constante a relação alimento/microorganismos. Quanto maior a quantidade de bactérias em suspensão, maior a avidéz por alimento e, portanto, maior a assimilação da MO contida no efluente. A eficiência do sistema está relacionada ao maior tempo de permanência da biomassa recirculada em contato com a MO dos esgotos. A Figura 14 (página 65) mostra o esquema do sistema de tratamento da ETE Ribeirão Preto, que emprega esta tecnologia.

O sistema de tratamento de esgotos empregado na ETE Ribeirão Preto divide-se em três segmentos: linha de água, linha de lodo e linha de gás. Uma breve descrição das linhas que compõem o sistema de tratamento da ETE Ribeirão Preto é apresentada a seguir.

1.3.1.1 Linha de Água

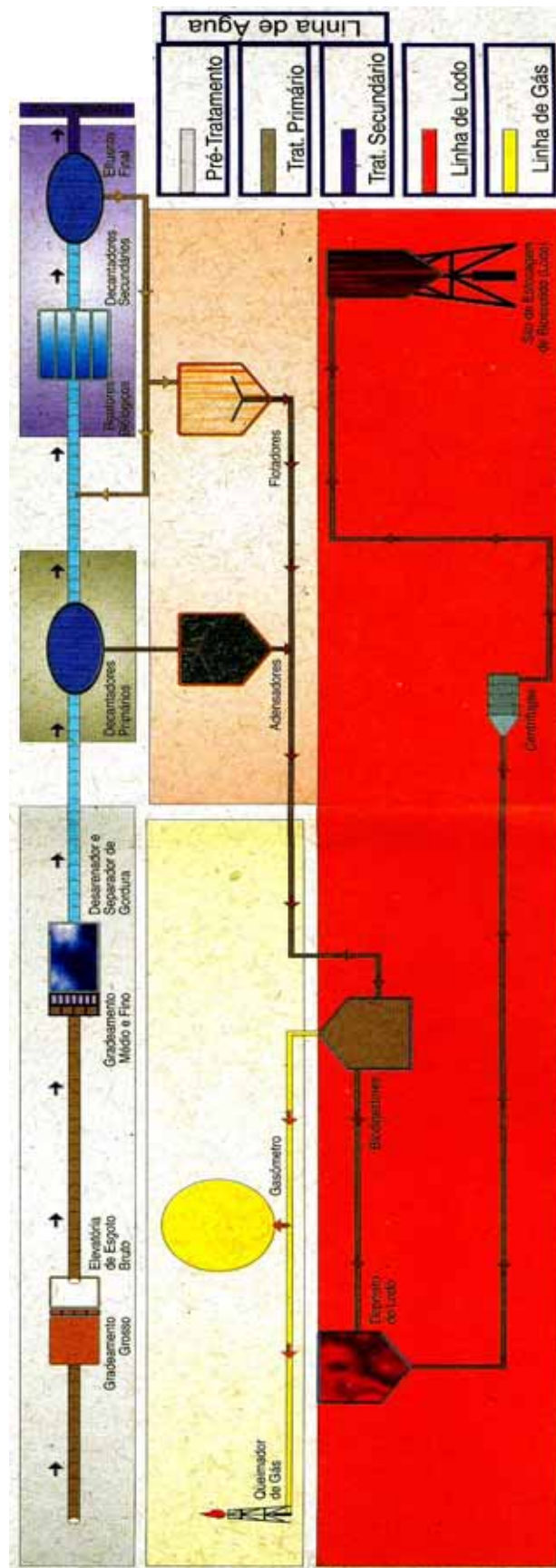
A Linha de Água da ETE Ribeirão Preto compreende as etapas de pré-tratamento, tratamento primário e tratamento secundário dos efluentes. As características de cada etapa estão resumidas na sequência.

1.3.1.1.1 Pré-Tratamento

Os esgotos chegam à ETE Ribeirão Preto por ação da gravidade e, nesta etapa, os sólidos maiores (animais mortos, almofadas, garrafas, copos e outros objetos) são removidos pelo auxílio de grades com aberturas apropriadas. Posteriormente, sólidos menores e finos (cotonetes, papéis, bitucas de cigarro, cabelo etc.) são removidos pelo gradeamento com aberturas menores. Todos os resíduos sólidos removidos são encaminhados ao aterro sanitário. Ainda nesta etapa, o esgoto bruto, sem detritos, é bombeado ao separador de gordura e areia e, após a remoção destes, o mesmo é encaminhado ao tratamento primário. O processo de pré-tratamento é todo mecanizado. A remoção de gorduras e areia do

efluente é imprescindível para proteção das bombas e tubulações, dispositivos que auxiliam o transporte do efluente ao longo da estação. Tal procedimento reduz os custos de manutenção e aumentam a eficiência no tratamento dos esgotos. A Figura 15 apresenta fotografia da etapa de pré-tratamento (gradeamento e desarenador) da linha de água da ETE Ribeirão Preto.

Figura 14 - Esquema do Sistema de Tratamento de Esgotos da ETE Ribeirão Preto



Fonte: © GS AMBIENT, 2013.

Figura 15 - Linha de Água, etapa de Pré-Tratamento, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2010.

1.3.1.1.2 Tratamento Primário

Nesta etapa, os esgotos, isentos de gorduras e areia, seguem para os decantadores primários (circulares), onde fluem de maneira bastante lenta, permitindo a sedimentação dos sólidos suspensos mais densos, que descem ao fundo do decantador e dão origem ao lodo bruto ou primário, reduzindo cerca de 40 % da matéria orgânica do efluente. Tal material sólido é retirado por raspadores mecânicos e bombas, sendo encaminhado, por tubulação, aos adensadores da linha de lodo. A Figura 16 mostra os decantadores primários da ETE Ribeirão Preto.

Figura 16 - Linha de Água, etapa de Tratamento Primário (vista parcial dos decantadores primários), ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2010.

1.3.1.1.3 Tratamento Secundário

Após a remoção dos sólidos suspensos, os esgotos são encaminhados aos reatores biológicos e decantadores secundários antes do descarte final. Nos reatores biológicos ocorre a oxigenação dos esgotos, que auxilia a degradação da MO por meio de microorganismos aeróbios presentes na microfauna, cujos principais representantes incluem: ciliados, predadores de flocos, livres natantes e fixos. Os micrometazoários degradadores da matéria orgânica, tais como os anelídeos, rotíferos, tartígrados e nematoides também estão presentes e alimentam-se da MO contida nos esgotos, retirando-na do efluente.

Ainda na etapa de tratamento secundário, os esgotos, após a ação dos microorganismos, seguem para os decantadores secundários, os quais são responsáveis pela eliminação da turbidez da água. Esta etapa finaliza o tratamento do efluente, sendo o mesmo descartado no rio Ribeirão Preto. Conforme já destacado, parte do lodo gerado nesta etapa, rico em MO e microorganismos (biomassa), é devolvido ao reator biológico para

manter o equilíbrio entre a quantidade das espécies de microorganismos e a quantidade de MO presente nos esgotos, sendo o excedente encaminhado aos flotadores (linha de lodo).

As Figuras 17 e 18 mostram, respectivamente, uma vista parcial dos reatores biológicos e decantadores secundários que compõem a etapa de tratamento secundário da ETE Ribeirão Preto.

Figura 17 - Linha de Água, etapa de Tratamento Secundário (vista parcial dos reatores biológicos), ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2010.

Figura 18 - Linha de Água, etapa de Tratamento Secundário (vista parcial dos decantadores secundários), ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2010.

A linha de água da ETE Ribeirão Preto também inclui uma câmara para cloração da água residuária localizada após os decantadores secundários, utilizada somente em casos de epidemia de doenças transmitidas pela água na cidade, o que ainda não ocorreu.

A água tratada sai limpa e, embora imprópria para o consumo humano, pode ser reutilizada para lavagem de ruas e calçadas, regar jardins públicos ou mesmo para fins industriais etc. As Figuras seguintes apresentam, respectivamente, a saída do efluente tratado nos decantadores secundários da ETE Ribeirão Preto (Figura 19) e seu descarte no rio Ribeirão Preto (Figura 20), que segue para o rio Pardo, que possui enquadramento: Classe 2, conforme Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005).

Figura 19 - Saída do efluente tratado após decantadores secundários da ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2010.

Figura 20 - Descarte no rio Ribeirão Preto do efluente tratado na ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2010.

1.3.1.2 Linha de Lodo

A Linha de Lodo da ETE Ribeirão Preto é responsável pelo tratamento dos lodos gerados no processo de tratamento do efluente. Compreende as etapas de adensamento, flotação, biodigestão, centrifugação e armazenamento temporário. A seguir, estão descritas as informações sobre cada etapa da linha de lodo.

1.3.1.2.1 Adensamento

O adensamento ou espessamento é um processo físico de concentração de sólidos, que ocorre pela remoção de água por meio do fenômeno da gravidade. Assim, o tratamento realizado nos adensadores que compõem a linha de lodo tem por objetivo a redução do volume dos resíduos sólidos provenientes dos decantadores primários. Os lodos adensados seguem para os biodigestores. A Figura 21 mostra os adensadores instalados na ETE Ribeirão Preto.

Figura 21 - Linha de Lodo, adensadores, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

1.3.1.2.2 Flotação

O processo de flotação ocorre por uma pressurização de ar na solução e, em seguida, a despressurização controlada produz bolhas de ar que, em contato com o material sólido

(lodo), carregam-no para a superfície, de onde podem ser removidos. Dessa forma, os lodos provenientes dos reatores biológicos são concentrados e seguem, juntamente com os lodos adensados, para o processo de biodigestão. A Figura 22 mostra os flotadores da ETE Ribeirão Preto.

Figura 22 - Linha de Lodo, flotadores, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

1.3.1.2.3 Biodigestão

A biodigestão dos lodos tem por objetivos principais a diminuição de sólidos voláteis, redução significativa de microorganismos patogênicos e a redução do volume dos lodos, que ocorre por fenômenos de liquefação, gaseificação e adensamento. A degradação da MO pelo processo de biodigestão anaeróbia envolve a atuação de diversos microorganismos, que incluem bactérias hidrolíticas-fermentativas, acidogênicas, geradores de hidrogênio e metanogênicas. A bioconversão da MO requer a cooperação entre as culturas microbianas (ALMEIDA, 2007). Em síntese, o produto majoritário resultante da biodigestão da MO é a produção do gás Metano (CH_4), sendo os gases carbônico (CO_2) e sulfídrico (H_2S), incluindo a água, os produtos secundários. Depois de submetidos à biodigestão, os lodos gerados na ETE Ribeirão Preto passam por processos centrífugos para remoção de umidade e, então,

seguem para o armazenamento temporário. O desaguamento é uma operação fundamental para a redução da massa e volume dos lodos, contribuindo para a minimização de custos de transporte e disposição final do resíduo. As Figuras 23 e 24 mostram, respectivamente, os biodigestores e o sistema de centrífugas da ETE Ribeirão Preto.

Figura 23 - Linha de Lodo, biodigestores, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

Figura 24 - Linha de Lodo, centrífugas, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

1.3.1.2.4 Armazenamento temporário

O armazenamento temporário constitui a última etapa da linha de lodo. Depois de serem submetidos aos processos de biodigestão e centrifugação, os lodos são armazenados em reservatório especial, de maneira segura, até o transporte para o aterro sanitário, sua disposição final. O silo de estocagem da ETE Ribeirão Preto tem capacidade para armazenar, aproximadamente, 80 m³ de resíduos sólidos. Visto que tais lodos possuem desidratação superior a 70 %, os mesmos são considerados resíduos sólidos e podem ser dispostos em aterros sanitários após o tratamento recebido, ao contrário dos demais lodos, que não são considerados resíduos sólidos.

A Figura 25 mostra o silo de estocagem da ETE Ribeirão Preto.

Figura 25 - Linha de Lodo, silo de estocagem, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

1.3.1.3 Linha de Gás

A Linha de Gás da ETE Ribeirão Preto compreende o gasômetro e queimador de gases, sendo os mesmos fundamentais e imprescindíveis para garantir a eficácia e completo funcionamento do sistema de tratamento. Essa linha é responsável pelo tratamento do gás Metano gerado no processo de biodigestão dos lodos.

1.3.1.3.1 Gasômetro

O gasômetro destina-se ao armazenamento do gás Metano (63 %) gerado nos biodigestores. Parte do gás é utilizado como combustível para a caldeira no processo de aquecimento do lodo do biodigestor, realizado através de trocadores de calor e ainda utilizado no gerador de energia elétrica que abastece parcialmente a ETE. As Figuras 26 - 28 mostram, respectivamente, o gasômetro, os trocadores de calor e o gerador de energia elétrica da ETE Ribeirão Preto.

Figura 26 - Linha de Gás, gasômetro, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

Figura 27 - Linha de Gás, trocadores de calor, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

Figura 28 - Linha de Gás, gerador de energia elétrica, ETE Ribeirão Preto



Fonte: Santos, D.V., 2014.

1.3.1.3.2 Queimador de Gases

O queimador de gases tem por finalidade a queima do excedente de gás Metano gerado nos biodigestores e, atualmente, encontra-se desativado, já que todo o gás gerado é reaproveitado como combustível para geração de energia elétrica e no aquecimento dos lodos no interior das caldeiras. A geração de energia elétrica a partir do gás CH_4 representa uma economia de, aproximadamente, 60 % nos custos envolvendo a aquisição de energia elétrica para funcionamento da ETE.

2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve por objetivo geral a caracterização química e o estudo térmico dos lodos provenientes de cada etapa da linha de lodo (adensadores, flotadores, biodigestores e silo de estocagem) da ETE Ribeirão Preto, possibilitando novas formas de reaproveitamento e disposição final desses resíduos.

2.1 Objetivos Específicos

A caracterização química dos lodos gerados na ETE Ribeirão Preto inclui: a determinação da quantidade de MO, investigação da estrutura fina do material, estudo da morfologia, composição elementar e tamanho das partículas constituintes do material dos lodos, identificação de grupos funcionais constituintes da MO, determinação quali e quantitativa de metais, determinação da composição percentual de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), determinação do poder calorífico da matriz e determinação do potencial de geração do gás hidrogênio (H_2).

No estudo térmico dos lodos, são objetivos específicos: análise do comportamento térmico, incluindo a perda de massa e energia envolvida no processo de degradação da MO; determinação dos parâmetros cinéticos, energia de ativação (E) e fator pré-exponencial de Arrhenius (A) para a 1ª etapa de decomposição da MO e verificação da ocorrência do Efeito de Compensação Cinética (KCE).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos de Proteção Individual e Coletiva

Todas as atividades desenvolvidas neste trabalho foram realizadas observando as normas de segurança e utilizando os Equipamentos de Proteção Individual (EPI) e Coletiva (EPC) apropriados. Nos procedimentos laboratoriais, foram utilizados os seguintes EPIs: calçado fechado, avental e óculos de segurança, luva nitrílica e máscara com carvão ativado. O preparo das amostras foi realizado em capela de exaustão (EPC). A infraestrutura do(s) laboratório(s) onde foram realizadas as análises químicas também é provida dos EPCs: extintores de incêndio, chuveiro de segurança e lava-olhos. Considerando o potencial risco à saúde do pesquisador, certificou-se de que todas as vacinas necessárias para o manuseio de material infectante (Difteria, Tétano (dupla), Hepatites do tipo B e C e Febre Tifóide) estivessem dentro do prazo de validade.

3.2 Técnicas Analíticas

Para cumprimento dos objetivos deste trabalho, as seguintes técnicas analíticas foram empregadas: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM/EDS), Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Análise Elementar (CNHS-O), Calorimetria, Cromatografia em fase Gasosa com Detectores de Ionização de Chama e Condutividade Térmica (CG-FID/TCD), Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Uma descrição resumida das técnicas supracitadas é apresentada no anexo.

3.3 Reagentes Químicos

Os reagentes químicos, incluindo sua procedência e grau, utilizados no preparo das amostras e/ou análises químicas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Reagentes químicos, procedência e grau

Reagente químico	Procedência	Grau
ácido sulfúrico	Labsynth	analítico
ácido nítrico	Labsynth	analítico
ácido clorídrico	Labsynth	analítico
sulfato de prata	Merck	analítico
sulfato de mercúrio	Merck	analítico
dicromato de potássio	Merck	analítico
peróxido de hidrogênio	Labsynth	analítico

3.4 Coleta das Amostras

A coleta das amostras de lodos foi realizada por funcionários da ETE Ribeirão Preto em dias programados (terças-feiras), obedecendo ao cronograma diário de atividades da Empresa. Os resíduos foram coletados em cada etapa da linha de lodo: Adensador (AD), Flotador (F), Biodigestor (B) e Silo de Estocagem (SE). Após coleta, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro, devidamente identificados, e, sob refrigeração, foram transportadas até o laboratório para processamento imediato. Durante a realização do trabalho, foram necessárias 3 coletas de material, que ocorreram, respectivamente, nos dias 08 de junho de 2010, 07 de agosto de 2012 e 04 de março de 2014.

3.5 Preparo das Amostras

As amostras de lodo foram submetidas ao procedimento padrão adotado no grupo de estudos de análise térmica aplicada à tecnologia de materiais e matrizes ambientais. Os lodos foram secos em placas de Petri, por um período de 72 h, a 60 °C, em estufa com renovação de ar. Posteriormente, as amostras foram trituradas em um almofariz e peneiradas em peneira metálica, ABNT 35, abertura 0,5 mm (250 mesh), para homogeneização, constituindo, assim, as amostras-trabalho com as quais realizaram as análises propostas nesta pesquisa, excetuando-se as análises DQO, SEM/EDS, AAS e determinação do gás (H₂) que necessitaram de procedimentos de preparo específicos, conforme descritos a seguir.

3.5.1 Preparo das Amostras para Análise de DQO

Os resíduos foram secos em placas de Petri por 24 horas a 105 °C. Os materiais inertes (sementes, folhas, cabelo etc.) foram desprezados por catação. Pesou-se 1 g de cada amostra e adicionaram-se 20 mL de H₂SO₄ concentrado e 5 mL de H₂O. Após o resfriamento,

as soluções foram transferidas para balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água destilada. As soluções, de coloração amarela, foram filtradas e alíquotas desta foram utilizadas para realização das análises de DQO.

3.5.2 Preparo das Amostras para Análise de SEM/EDS

Para realização das análises de SEM/EDS, as amostras foram secas em placas de Petri, por um período de 240 horas, sendo mantidas a temperatura ambiente e em capela de exaustão para remoção lenta da umidade, de forma a preservar suas características morfológicas.

3.5.3 Preparo das Amostras para Análise de AAS

As análises de AAS foram realizadas após as amostras serem digeridas utilizando metodologia padrão (ASTM 3030-2012), conforme descrito a seguir: pesou-se 0,5 g de cada amostra em um erlenmeyer e adicionaram-se 50 mL de água deionizada e 6 mL de ácido nítrico; posteriormente, a solução foi aquecida a 50 °C e concentrada a um volume de, aproximadamente, 20 mL. Após resfriamento, adicionou-se mais 10 mL de ácido nítrico e repetiu-se a etapa anterior. Finalmente, foram adicionados mais 5 mL de ácido clorídrico e 7,5 mL de água deionizada, concentrando-se a solução por aquecimento ao volume de 20 mL, aproximadamente. Após resfriamento, adicionou-se água deionizada para completar o volume de 50 mL, cuja solução, após filtração, estava pronta para análise.

3.5.4 Preparo das Amostras para Determinação de Gás Hidrogênio (H₂)

Para determinação do gás hidrogênio (H₂), as amostras de lodos foram submetidas ao seguinte procedimento de inoculação: empregou-se 20 mL (v/v) das amostras AD, F e B, sendo os inóculos ativados separadamente em reatores de 100 mL e preenchidos com 50 mL de meio nutritivo PYG (glicose, 10 g L⁻¹; peptona, 5 g L⁻¹; extrato de levedura, 5 g L⁻¹ e carne extrato, 5 g L⁻¹) e gás nitrogênio (N₂, 100 % de pureza), no *headspace* (50 mL). Os reatores foram mantidos em pH 5,5 e 7,0 por 7 dias. Posteriormente, os inóculos foram submetidos a tratamento (choque) térmico a fim de se evitar a metanogênese, sendo os mesmos colocados em béqueres e levados ao aquecimento de 100 °C por 15 minutos, sob agitação e, imediatamente, resfriados em banho de gelo até atingir a temperatura de 25 °C, sendo mantidos nesta temperatura por 5 minutos. Os inóculos foram, então, reativados novamente segundo o procedimento descrito anteriormente para enriquecimento celular e

mantidos a 37 °C, por 168 horas. Por fim, os meios foram diluídos sucessivamente com o intuito de promover a purificação do consórcio bacteriano, selecionando as principais culturas responsáveis pela geração de H₂, por manter à temperatura de 37 °C, ideal para seu crescimento.

3.6 Equipamentos e Condições de Análise

3.6.1 DQO

Neste trabalho, utilizou o método do refluxo fechado com determinação colorimétrica, medindo-se a absorbância em 600 nm dos íons Cr³⁺ produzidos ao final da reação de oxidação da MO. Procedeu-se a diluição das soluções preparadas (1:10), conforme item 3.5.1, e utilizou-se 2,5 mL destas para realização da DQO. Em tubos apropriados para aquecimento em bloco digestor, a esta quantidade foram adicionados 1,5 mL do reagente 1 (ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato mercúrico) e 3,5 mL do reagente 2 (ácido sulfúrico e sulfato de prata). As soluções resultantes foram aquecidas em bloco digestor, Termo Reator, marca Biothec Produtos para Laboratórios, Modelo BT 750, 220 V, à 150 °C, durante 2 horas. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para cubetas de quartzo para medição das absorbâncias num espectrofotômetro UV/Vis., modelo S-22, 220 V, marca Boeco Germany. As medidas de absorbância do íon Cr³⁺ foram realizadas no comprimento de onda 600 nm. A curva de calibração foi realizada utilizando biftalato de potássio sob as condições de digestão pelos reagentes 1 e 2 supracitados, por meio da qual, pôde-se determinar os valores de DQO para as amostras de lodo.

3.6.2 DRX

O equipamento utilizado nas análises foi da marca Siemens, modelo D 5000. As amostras foram colocadas em placas circulares de vidro (diâmetro de 5 cm), com pequeno orifício central para conter o pó. Após fechamento com placas de vidro de mesmo tamanho e forma, as amostras (5 mg) foram inseridas no porta amostra do equipamento.

3.6.3 SEM/EDS

Para realização das análises, as amostras foram fixadas em suporte de alumínio, utilizando fita adesiva em carbono, sendo, posteriormente, recobertas com fina camada de ouro em pó, por 180 segundos, em equipamento da *BALTEC* SCD 050. Utilizou-se microscópio eletrônico *Zeiss*, modelo EVO50, acoplado com detector EDS, para realização

das microanálises. A quantidade de amostra utilizada foi a menor possível, apenas o suficiente para preencher a área circular do suporte de amostras.

3.6.4 DLS

O equipamento empregado na determinação do tamanho de partículas foi Zetasizer Nano-ZS Zen 3600 da Malvern Instruments. Utilizou-se 5 mg de amostra em pó, a qual foi sonicada por 10 minutos (intervalos de 3 s de repouso), após solubilização em nitrato de potássio ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). A potência utilizada para análise foi de 500 W.

3.6.5 FTIR

Os espectros FTIR foram obtidos em Espectrofotômetro de Infravermelho Spectrum 2000, Perkin Elmer, com resolução de 1 cm^{-1} , acúmulo de 64 varreduras, na região 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). Tais pastilhas foram obtidas aplicando-se uma pressão de 3 t cm^{-2} (1 minuto), a uma mistura de 3 mg de amostra e 100 mg do sal (KBr).

3.6.6 AAS

O equipamento utilizado para determinação dos metais foi um Espectrômetro de Frequência Rápida, modelo AA-240 FS, marca Varian. O fluxo de injeção da amostra foi $6 - 10 \text{ mL min}^{-1}$.

3.6.7 Análise Elementar (CHNS-O)

Para determinação da composição percentual dos elementos C, H, N, S e O utilizou-se equipamento CE Instruments analyser, modelo EA 1110 CHNS-O, com Detector de Condutividade Térmica (TCD). Hélio foi usado como gás de arraste. A quantidade de amostra utilizada foi de, aproximadamente, 2 mg, base seca.

3.6.8 Calorimetria

O calor de combustão dos compostos orgânicos que compõe a MO presente nos lodos, que se traduz na medida experimental do poder calorífico, foi determinado utilizando-se equipamento IKA-WERKE, modelo C2000. A quantidade de 0,5 g de amostra, base seca, foi utilizada para a análise.

3.6.9 Determinação de Gás Hidrogênio (H₂)

A determinação do gás hidrogênio (H₂) foi realizada em um cromatógrafo a gás, Thermo Trace GC Ultra, equipado com injetor *split/splitless* e detectores por ionização de chama e de condutividade térmica (CG-FID/TCD). Foram utilizadas 2 colunas analíticas: Carboxen 1006 plot (30 m x 0,53 mm i.d.) e Rt-MSieve 5A (30 m x 0,53 mm i.d.). As condições de análise empregadas foram: volume de injeção de 1 mL (coletado diretamente do *headspace* dos reatores anaeróbios, no momento da injeção), temperatura do injetor e detector TCD de 150 °C, temperatura do detector FID de 250 °C, programação da temperatura do forno: 50 °C (4,5 min), seguido de aquecimento a 40 °C min⁻¹ até 180 °C (1,5 min) e resfriamento até 50 °C, numa razão de 50 °C min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 3,5 min. O gás de arraste utilizado foi argônio, a 1,5 mL min⁻¹ e fluxo de split a 60 °C min⁻¹.

3.6.10 TG/DTA

As análises TG e DTA foram realizadas em um módulo de análise térmica simultâneo SDT-2960, Simultaneous DTA-TG, da TA Instruments. As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas em atmosferas dinâmicas de nitrogênio e ar sintético, com vazão do gás de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento (RA) de 20 °C min⁻¹, cadinho de alumina e massas de amostra em torno de 7 mg, intervalo de temperatura de 25 a 800 °C.

3.6.11 DSC

Para realização das análises DSC, utilizou-se o módulo DSC 2910 da TA Instruments, com dispositivo acoplado para resfriamento forçado e cadinhos (amostra e referência) de alumínio com tampa perfurada. As curvas DSC foram obtidas em ambas as atmosferas (N₂ e ar sintético), vazão do gás de 50 mL min⁻¹, RA de 20 °C min⁻¹, cadinho de alumínio (amostra e referência), massas de amostra de 2 mg, no intervalo de temperaturas compreendido entre 25 °C e 600 °C.

3.6.12 Parâmetros Cinéticos (E e A) e KCE

Normalmente, a dependência de reações cinéticas heterogêneas em função da temperatura pode ser representada pela Lei clássica de Arrhenius, descrita a seguir:

$$k = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

onde: A = fator pré-exponencial de Arrhenius (fator de frequência)

E = energia de ativação

R = constante dos gases

T = temperatura

Os parâmetros cinéticos foram determinados por procedimentos isoconversionais não isotérmicos, os quais podem ser matematicamente descritos em termos do tripleto cinético: energia de ativação (E), fator Pré-exponencial de Arrhenius (A) e uma expressão algébrica do modelo cinético em função da fração de conversão ($f(\alpha)$).

Na cinética de reações no estado sólido, a concentração molar dos reagentes é frequentemente substituída pela fração conversional (α), descrita pela equação 2, onde índices subscritos representam o valor de uma propriedade x medida em um determinado tempo t, no tempo inicial ($t = 0$) e no tempo final ($t = \infty$).

$$\alpha_t = \frac{(x_t - x_0)}{(x_\infty - x_0)} \quad (2)$$

Considerando processos não isotérmicos envolvendo uma razão de aquecimento constante (β), então a taxa de variação da temperatura (T) em função do tempo (t) é dada pela equação 3:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

Em geral a cinética de reações em fase condensada é dada pela taxa de variação de α em função do tempo representada pela equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4)$$

Na equação 4 a função $k(T)$ é considerada como sendo a constante de velocidade da reação e a função de conversão $f(\alpha)$ reflete o mecanismo de reação. A dependência da temperatura da constante de velocidade usualmente é dada pela equação de Arrhenius

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5)$$

onde A, E, R e T referem-se, respectivamente, ao fator pré-exponencial, energia de ativação, constante dos gases e temperatura.

Para processos não isotérmicos submetidos a uma razão de aquecimento linear β , a dependência de α em relação ao tempo e temperatura dá-se pela equação 6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \beta \quad (6)$$

Substituindo na equação 4 a função $k(T)$ dada na equação 5 e a relação dada pela equação 6, obtém-se a equação 7 que descreve a cinética não isotérmica das reações de decomposição térmica da MO presente nos lodos de esgotos considerados neste estudo:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (7)$$

A integração da equação 7 requer uma separação de variáveis sob a hipótese de parâmetros E, A e β constantes. Assumindo que os parâmetros E_α , A_α , e β_α são constantes em pequenos segmentos de conversão $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$, tem-se:

$$\Delta g(\alpha) = \int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha+\Delta\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A_\alpha}{\beta_\alpha} \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_{\alpha+\Delta\alpha}} e^{-\frac{E_\alpha}{RT}} dT, \quad (8)$$

onde, $\Delta g(\alpha) = g(\alpha + \Delta\alpha) - g(\alpha - \Delta\alpha)$ e $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$. Os subscritos em E_α , A_α , e β_α indicam valores dos parâmetros na vizinhança de um grau de conversão α fixo. Na literatura, a função g é conhecida como forma integral para o modelo cinético.

A aplicação do teorema do valor médio à integral na equação 8 resulta:

$$\Delta g(\alpha) = \frac{A_\alpha}{\beta_\alpha} (T_{\alpha+\Delta\alpha} - T_{\alpha-\Delta\alpha}) e^{-\frac{E_\alpha}{R\tau_\alpha}} \quad (9)$$

para algum τ_α em $[T_{\alpha-\Delta\alpha}, T_{\alpha+\Delta\alpha}]$. Usando a expansão de $e^{-E/RT}$ em série de Taylor ao redor de T_α e aplicando o logaritmo, a equação 9 resulta na equação 10:

$$\ln \left[\frac{\beta_\alpha}{\Delta T_\alpha (1+\gamma)} \right] = B_\alpha - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}, \quad (10)$$

onde, $B_\alpha = \ln \left[\frac{A_\alpha}{\Delta g(\alpha)} \right]$ e $\gamma = \frac{E_\alpha}{RT_\alpha^2} (\tau_\alpha - T_\alpha)$, sendo $\tau_\alpha = -\frac{E_\alpha}{R} \ln \left[\frac{I(\alpha)}{\Delta T_\alpha} \right]$ e $I(\alpha)$ a integral da equação 8.

Como $\Delta g(\alpha) \approx 2\Delta\alpha g'(\alpha)$ e $g'(\alpha) = 1/f(\alpha)$, tem-se:

$$A_\alpha \approx \frac{2\Delta\alpha e^{B\alpha}}{f(\alpha)} \quad (11)$$

Para cada α e uma série ($n \geq 3$) de experimentos não isotérmicos realizada em razões de aquecimento diferentes ($\beta_{\alpha,i}, i = 1, 2, \dots, n$), a equação 10 pode ser usada para o desenvolvimento de um método isoconversional integral.

Este método é similar ao isoconversional integral linear local apresentado por Wanjun e Donghua (2005) e foi empregado na determinação dos parâmetros cinéticos dos lodos analisados.

Em muitos casos, há uma correlação linear entre o fator de frequência e a energia de ativação, ou seja, uma alteração num dos parâmetros de Arrhenius é compensada por uma correspondente mudança no outro. Tal comportamento é referido como Efeito de Compensação Cinética (KCE), usualmente, expresso como: $\ln A = aE + b$, onde a e b são constantes características do grupo de reações ao qual a relação se aplica.

As curvas TG, não isotérmicas, das quais os dados foram extraídos para aplicação do referido método, foram obtidas no módulo de análise térmica simultâneo SDT-2960, Simultaneous DTA-TG, da TA Instruments. O estudo foi realizado sob atmosfera inerte (N_2), vazão do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina, empregando as seguintes razões de aquecimento: 2,5, 5, 10, 15, 20 e $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para a amostra AD; 5, 10, 15, 20 e $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para a amostra F; 5, 10, 20, 25 e $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para a amostra B e 5, 10, 25 e $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para a amostra S. A quantidade de amostra utilizada foi de 7 mg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DQO

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise DQO para as amostras provenientes do Adensador, Flotador, Biodigestor e Silo de Estocagem da linha de lodo da ETE Ribeirão Preto.

Tabela 13 - DQO para amostras de lodo da ETE Ribeirão Preto

Amostra	DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	DQO ($\text{g O}_2 \text{ kg}^{-1}$)
AD	2.570	643
F	5.300	1.325
B	2.023	506
SE	2.160	540

Como se pode observar, as amostras F e B apresentam o maior e menor valores de DQO da linha de lodo, sendo, respectivamente, $1.325 \text{ gO}_2 \text{ kg}^{-1}$ e $506 \text{ gO}_2 \text{ kg}^{-1}$. Conhecer o funcionamento da ETE permite explicar a ocorrência desse fato: o flotador está ligado diretamente ao tratamento secundário de efluentes, ou seja, encontra-se disposto imediatamente após os reatores biológicos e, portanto, recebe essencialmente a MO que contém a biomassa proveniente dos reatores que inclui parte da microfauna, o que justifica a elevada DQO apresentada. Juntamente com o lodo proveniente do adensador, o resíduo sólido após flotado segue o para o biodigestor, onde ocorre a degradação da MO, de forma a diminuir a carga orgânica total e a quantidade de agentes patogênicos, resultando no menor valor de DQO para os lodos desta etapa. Por fim, no silo de estocagem, o valor da DQO mantém-se praticamente “constante” em relação ao tratamento anterior e a pequena elevação na quantidade de MO pode ser decorrente da proliferação da microfauna resultante do biodigestor, que cessa após determinado período.

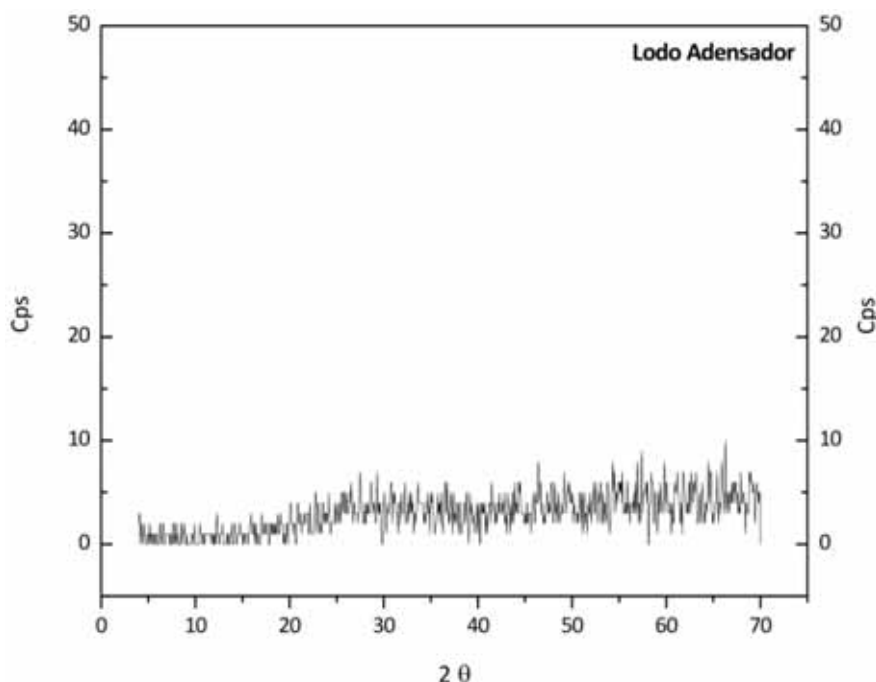
Os valores de DQO obtidos permitem verificar que a quantidade de MO presente nos lodos da ETE Ribeirão Preto é, em geral, maior àquela apresentada por lodos de ETA (CAPANA et al., 2009), embora também haja dados similares para ambos os tratamentos descritos na literatura (RICHTER, 2001; CORDEIRO, 2000) ou mesmo superiores (DARÉ, 2013). De maneira geral, a DQO obtida das amostras de lodo é equivalente e/ou superior às aquelas apresentadas por outros resíduos potencialmente impactantes ao meio ambiente como, por exemplo, de efluentes de polpa de madeira ($1.325 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) e laticínios ($1.720 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), amostras de liofilização de alimentos ($4.415 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), chorume ($1.870 -$

57.600 mgO₂ L⁻¹ (HIRAKAWA; PIVELI; ALÉM SOBRINHO, 2002; ZUCCARI, 1996; GOMES, 1989), entre outros. Em comparação aos resultados de DQO para resíduos de manipueira (87.500 mgO₂ L⁻¹) (ZUCCARI, 1996) e vinhaça (22.625 mgO₂ L⁻¹) (RICHTER, 2001), os resultados obtidos para os lodos analisados foram inferiores. De maneira geral, a análise DQO confirmou a elevada quantidade de MO presente nos lodos, especialmente para a amostra F, cujo resultado é corroborado por outras técnicas. Embora tais resultados possam sugerir que a reciclagem agrícola seja uma alternativa viável e promissora para a destinação desses resíduos, tal como ocorre em diversos países desenvolvidos, análises complementares são necessárias para verificar possível contaminação por agentes biológicos e químicos potencialmente tóxicos (KELESSIDIS e STASINAKIS, 2012; BETTIOL; CAMARGO, 2000).

4.2 DRX

Os resultados obtidos por DRX para todas as amostras são semelhantes, os quais estão representados na Figura 29 que apresenta o difratograma de Raios X para o lodo proveniente do Adensador. Tais resultados mostram que as amostras de lodo analisadas são, essencialmente, amorfas, isto é, não possuem estrutura cristalina. A utilização dessa técnica, no estudo de amostras de lodo provenientes de ETEs, tem revelado a presença de espécies como óxidos de silício (SiO₂) e ferro (Fe₂O₃) (CAPANA et al., 2009), o que não ocorreu para os lodos analisados. Não somente a eficiência da operação de desarenação (remoção de areia) na etapa de pré-tratamento dos efluentes explica esse fato, mas também a elevada quantidade de MO pode ter dificultado a detecção desses compostos. De acordo com pesquisas desenvolvidas no grupo estudos de análise térmica aplicada à tecnologia de materiais e matrizes ambientais do IQ/UNESP, análises de DRX em amostras de lodos calcinadas comprovam a ocorrência das estruturas cristalinas mencionadas, tornando desnecessária a realização da referida análise em amostras de lodos calcinadas da ETE Ribeirão Preto (CAPANA et al., 2009).

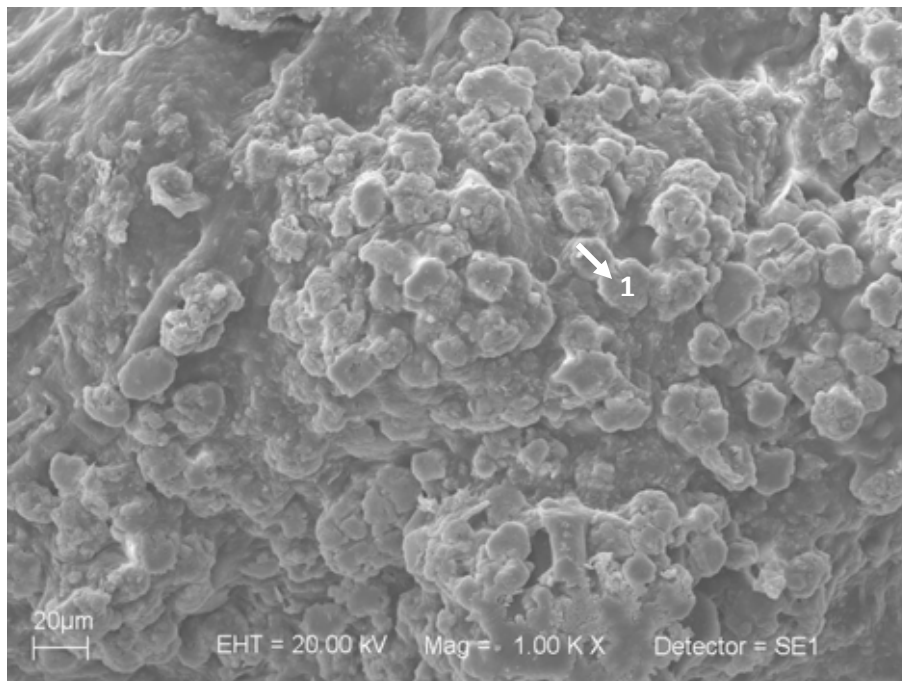
Figura 29 - Difratoograma de Raios X para lodo proveniente do Adensador, ETE Ribeirão Preto



4.3 SEM/EDS

Os resultados obtidos por SEM/EDS mostram que os lodos são constituídos por grande variedade de partículas, com tamanhos e formas diferentes. De maneira geral, a heterogeneidade das partículas constituintes confere formas irregulares e superfícies não uniformes. Tais características estão em conformidade com os dados da literatura (WANG; XUE, 2010; CAPANA et al., 2009; PINHEIRO, 2007), e são relevantes para a interpretação dos resultados obtidos por TG/DTA, incluindo o estudo cinético. As fotomicrografias eletrônicas também revelam a porosidade das amostras analisadas, sendo um importante fato a considerar quando se pretende utilizar tal resíduo como matéria-prima na fabricação de cimento e cerâmicas (telhas, tijolos etc.), visto que tal característica está intimamente relacionada às propriedades de resistência mecânica do material (OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004). Também é possível notar a ocorrência de regiões com características totalmente distintas na mesma amostra, resultado da ampla variedade de suas partículas constituintes, como exemplificado na Figura 30.

Figura 30 - Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Adensador, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 1000 X



(a)



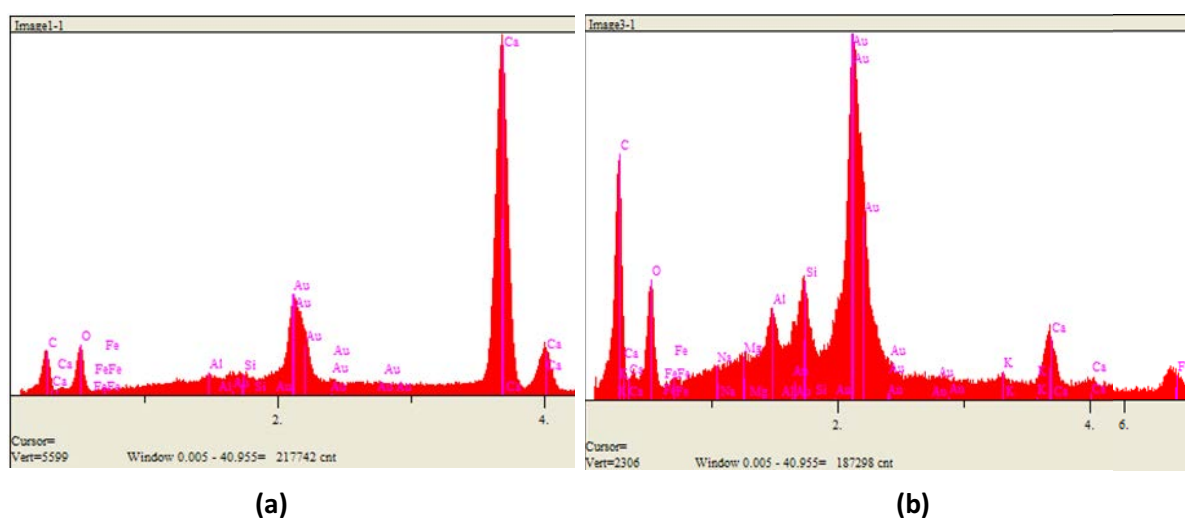
(b)

A variedade das partículas constituintes dos lodos também se revela nas estruturas que compõem o material, que se alternam entre aglomerados esféricos (fig. 30a) e espécies filamentosas (fig. 30b). Tais características são observadas em todas as amostras. A presença de partículas arredondadas evidencia o estado amorfo da matéria (não cristalino), resultado

da elevada quantidade de MO (CAPANA et al., 2009; PINHEIRO, 2007; TOLEDO; PASSOS; FERRARI, 2005), fato também confirmado pelas análises DQO, DRX, EDS, FTIR e TG. Tais partículas também podem ter origem biológica, indicando a presença de bactérias e outros microorganismos (SÍGOLO; PINHEIRO, 2010; PINHEIRO, 2007). O mesmo ocorre nas amostras B e SE, conforme mostram as Figuras 34 e 36.

A análise por EDS mostra que estas partículas possuem composição distinta. A estrutura esférica, destacada no ponto 1 da Figura 30a, por exemplo, apresenta os elementos O, C e Ca em sua composição elementar, enquanto que a partícula filamentosa (ponto 2, Figura 30b) é composta pelos elementos C, O, Si, Fe, Ca e Al. A Figura 31 apresenta os espectros EDS para os pontos 1 e 2 da amostra proveniente do adensador, regiões A e B.

Figura 31 - Espectros EDS para região A, ponto 1 (a) e região B, ponto 2 (b) para lodo proveniente do Adensador, ETE Ribeirão Preto



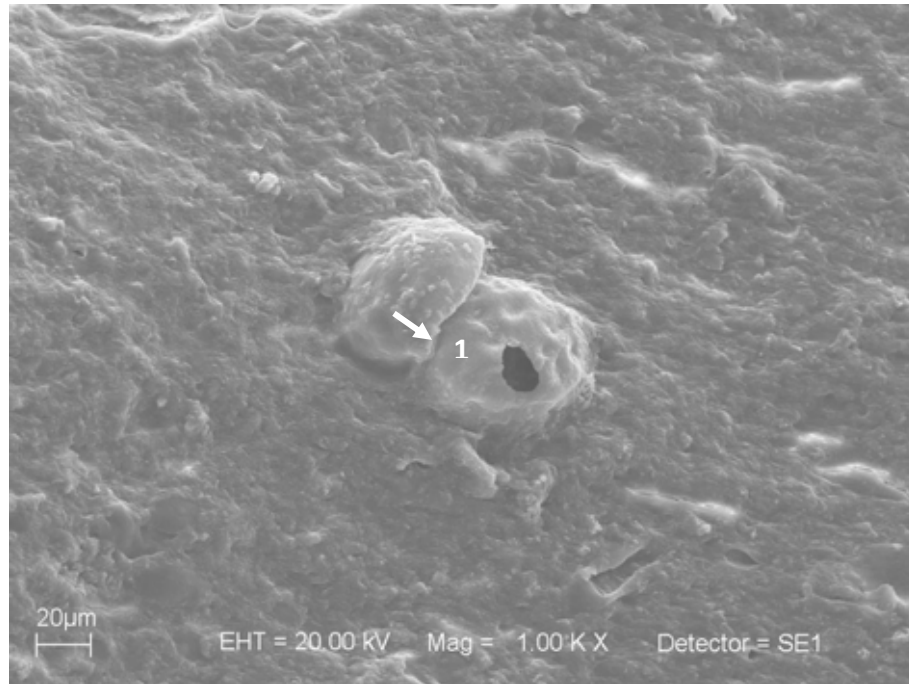
Embora não seja a composição majoritária, a ocorrência dos elementos Si, Fe e Ca pode indicar a presença de compostos inorgânicos na referida amostra. Os resultados das curvas TG e DTA também apontam para a existência de compostos minerais como a goetita (FeO(OH)) e/ou caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (CAPANA et al., 2009).

Em diversas regiões das amostras, pode-se observar a ocorrência de poros redondos, regulares, pouco densificados e não comunicantes (baixa resistência mecânica), também característicos de fases cristalinas (ARAÚJO, 2008).

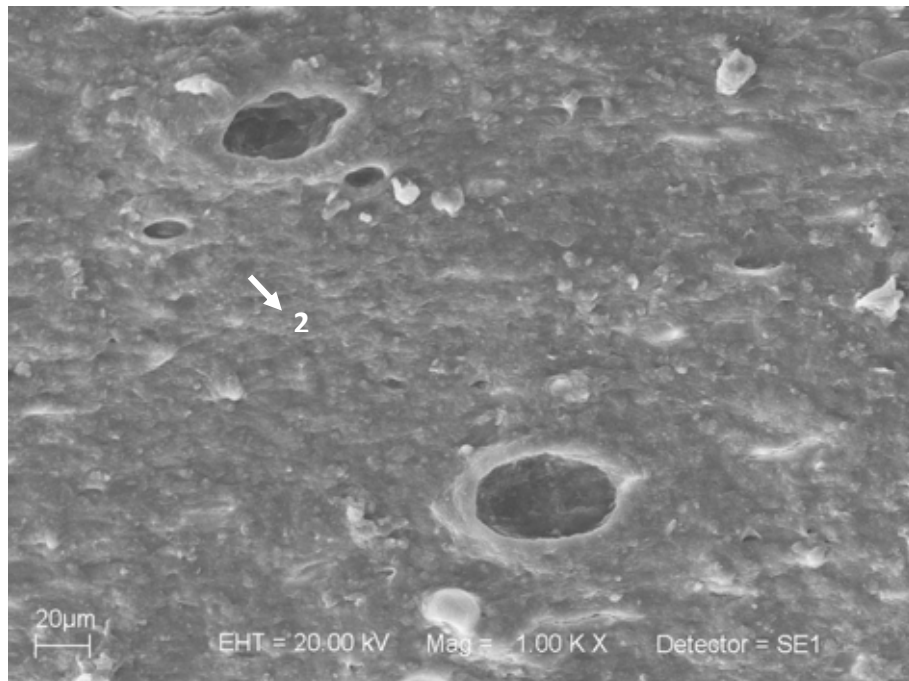
A mesma diversidade elementar é apresentada pela amostra F, a qual possui como elementos principais, em ambos os pontos analisados, C e O. Neste caso, considerando sua origem na linha de lodo, pode-se inferir que o elevado teor de carbono apresentado refere-

se ao elemento como constituinte da MO. A Figura 32 mostra as fotomicrografias eletrônicas para 2 regiões diferentes da amostra de lodo proveniente do flotador.

Figura 32 - Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Flotador, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 1000 X



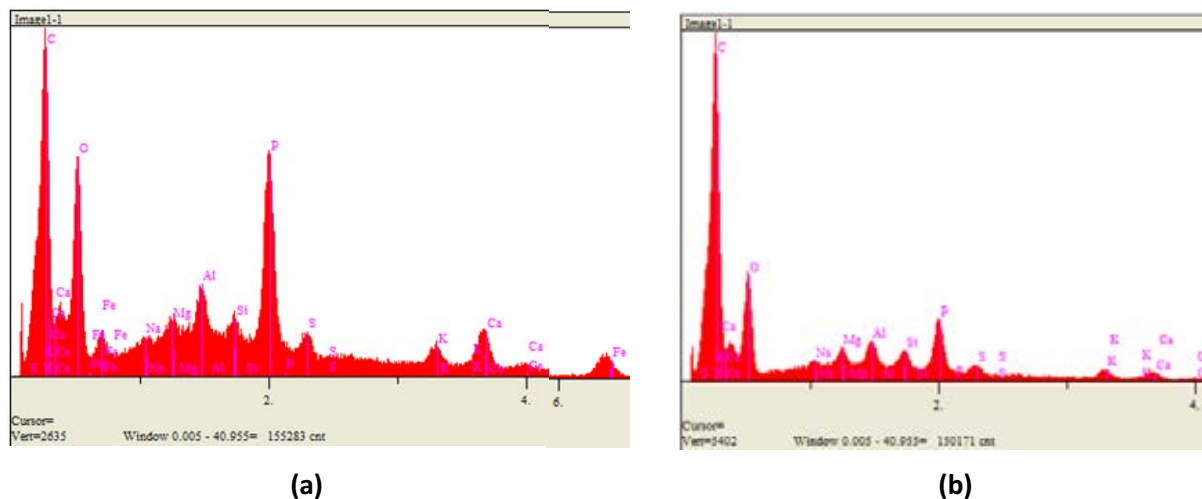
(a)



(b)

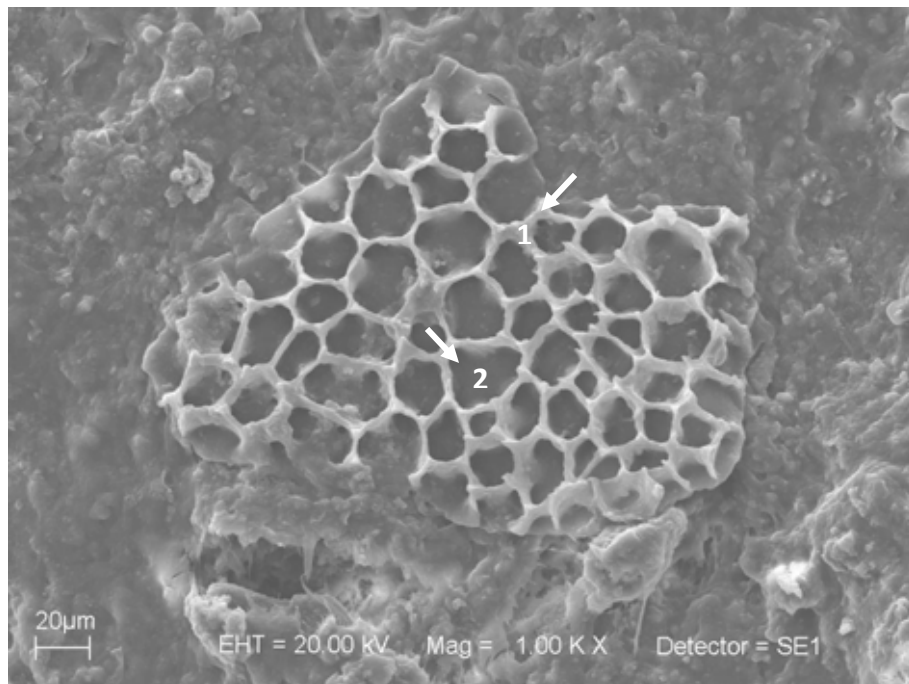
A Figura 33 mostra os espectros EDS para os pontos 1 e 2 do lodo proveniente do Flotador, regiões A e B.

Figura 33 - Espectros EDS para região A, ponto 1 (a) e região B, ponto 2 (b) para lodo proveniente do flotador, ETE Ribeirão Preto

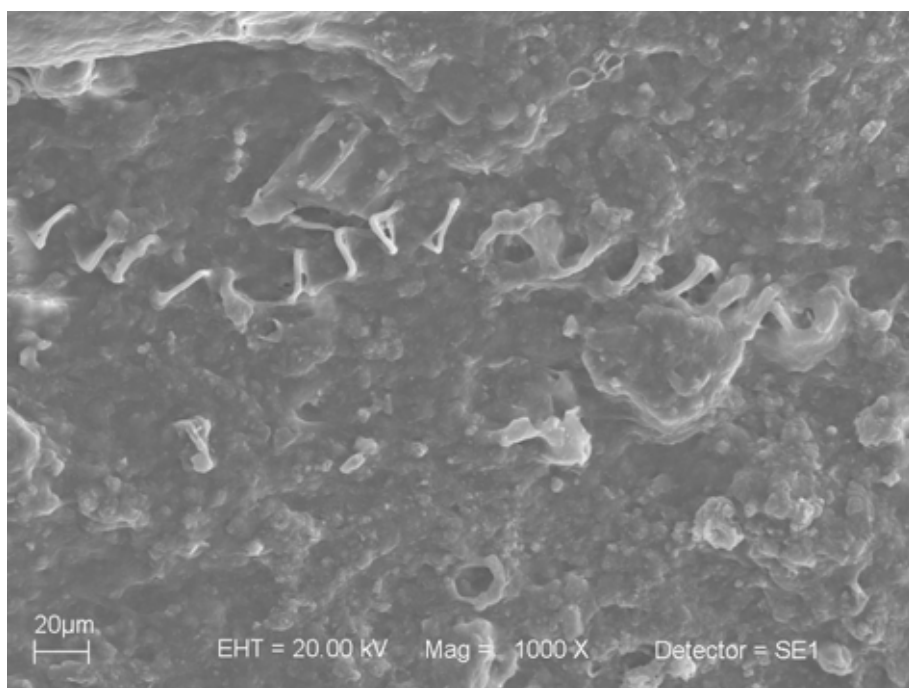


As fotomicrografias eletrônicas da amostra proveniente do biodigestor são apresentadas na Figura 34 e também revelam a ocorrência de estruturas variadas, que apresentam formas geométricas notáveis. A análise por EDS confirma a composição química distinta em cada ponto analisado da Figura 34. A estrutura em forma de espiral registrada na Figura 34b também pode ser característica de material microbiológico (BENTO et al., 2005).

Figura 34 - Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Biodigestor, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 1000 X



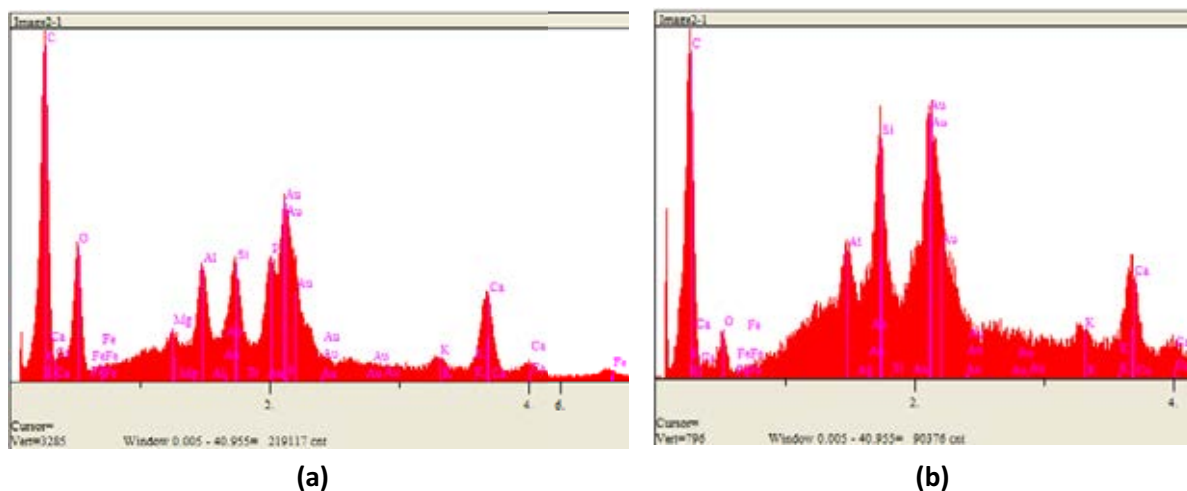
(a)



(b)

A Figura 35 mostra os espectros para os pontos 1 (a) e 2 (b), região A, para lodo proveniente do Biodigestor.

Figura 35 - Espectros EDS para os pontos 1 (a) e 2 (b), região A, para lodo proveniente do biodigestor, ETE Ribeirão Preto

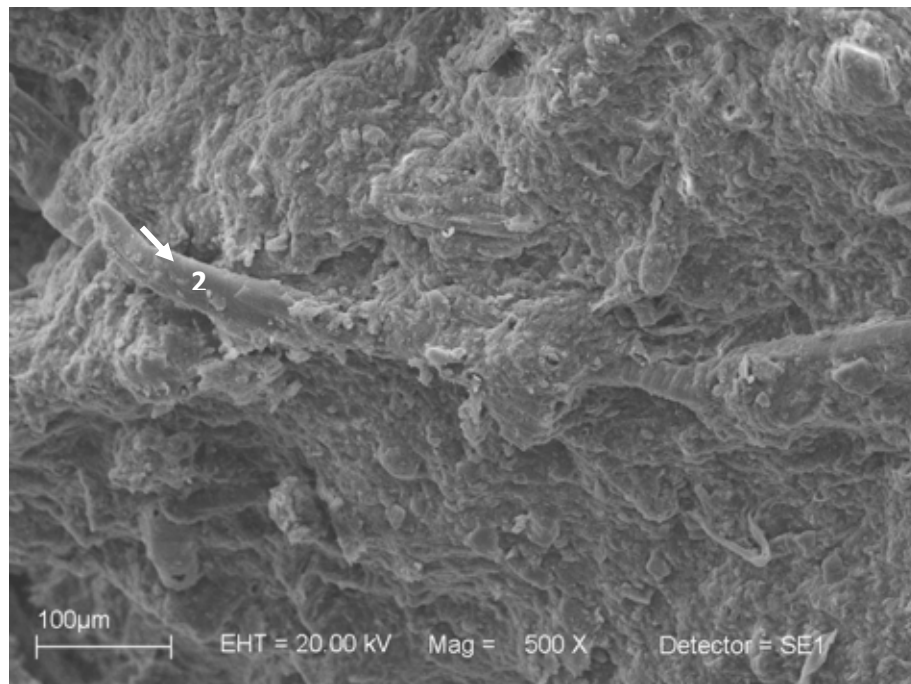


Os resultados SEM/EDS obtidos para a amostra proveniente do silo de estocagem são semelhantes. A Figura 36 mostra as fotomicrografias eletrônicas de 2 regiões distintas da referida amostra.

Figura 36 - Fotomicrografia eletrônica para lodo proveniente do Silo de Estocagem, regiões A (a) e B (b), ETE Ribeirão Preto. Magnificação: 2000 X (a), 500 X (b)



(a)

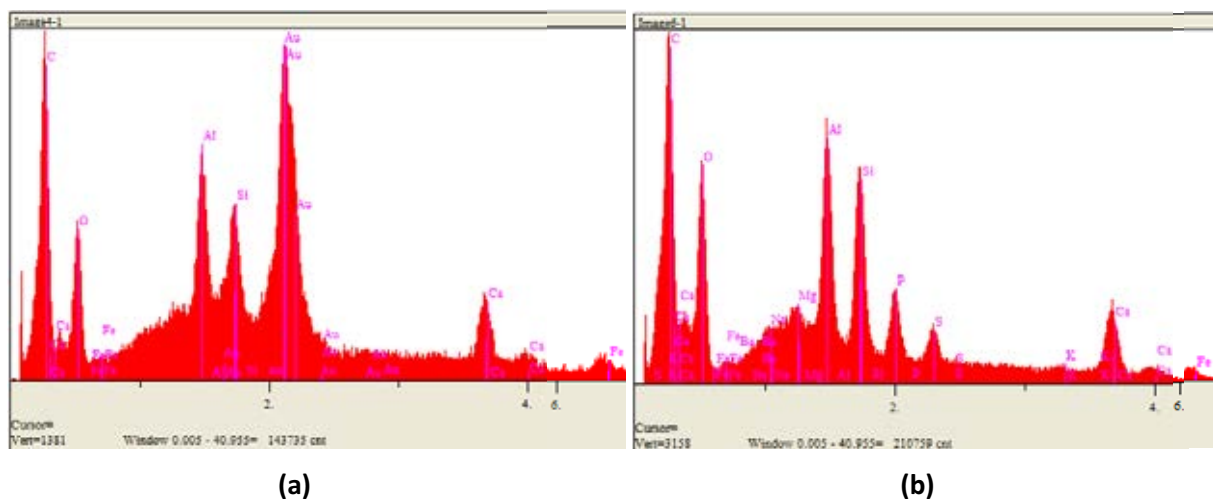


(b)

A estrutura filamentosa registrada na Figura 36a reforça a provável ocorrência de material biológico nas amostras. Considerando a natureza da amostra, as características da presente estrutura e dados da literatura (BENTO et al., 2005), é provável que ela possa se referir a um micrometazóário da classe do nematoide, sendo observada ainda a ocorrência de anelídeos em outras fotomicrografias da mesma amostra.

A abundância dos elementos constituintes da amostra SE é apresentada nos espectros SDS da Figura 37.

Figura 37 - Espectros EDS para os pontos 1 (a) e 2 (b), regiões A e B, para lodo proveniente do Silo de Estocagem, ETE Ribeirão Preto



(a)

(b)

A Tabela 14 apresenta o teor elementar obtido a partir dos dados EDS para cada ponto analisado (Figuras 31, 33, 35 e 37) das amostras de lodo da ETE Ribeirão Preto.

Tabela 14 - Teor elementar para lodos da ETE Ribeirão Preto

Amostra	Região, Ponto	Elemento químico	Teor (%)
Adensador	A, 1	Ca	41,7
		O	41,6
		C	14,8
	B, 2	C	53,2
		O	34,4
		Si	3,3
		Fe	3,1
		Ca	3,0
		Al	2,1
Flotador	A, 1	C	53,8
		O	35,3
		P	4,4
		Al	1,3
		Fe	1,2
		Ca	1,1
	B, 2	C	63,7
		O	30,7
		P	1,7
		Al	1,0
Biodigestor	A, 1	Mg	1,0
		C	58,8
		O	29,8
		P	3,0
		Ca	2,8
		Al	2,2
		Si	2,2
	A, 2	Mg	1,0
		C	71,5
		O	14,2
		Si	5,9
		Ca	4,2
		Al	2,4
		Fe	1,0
		K	1,0

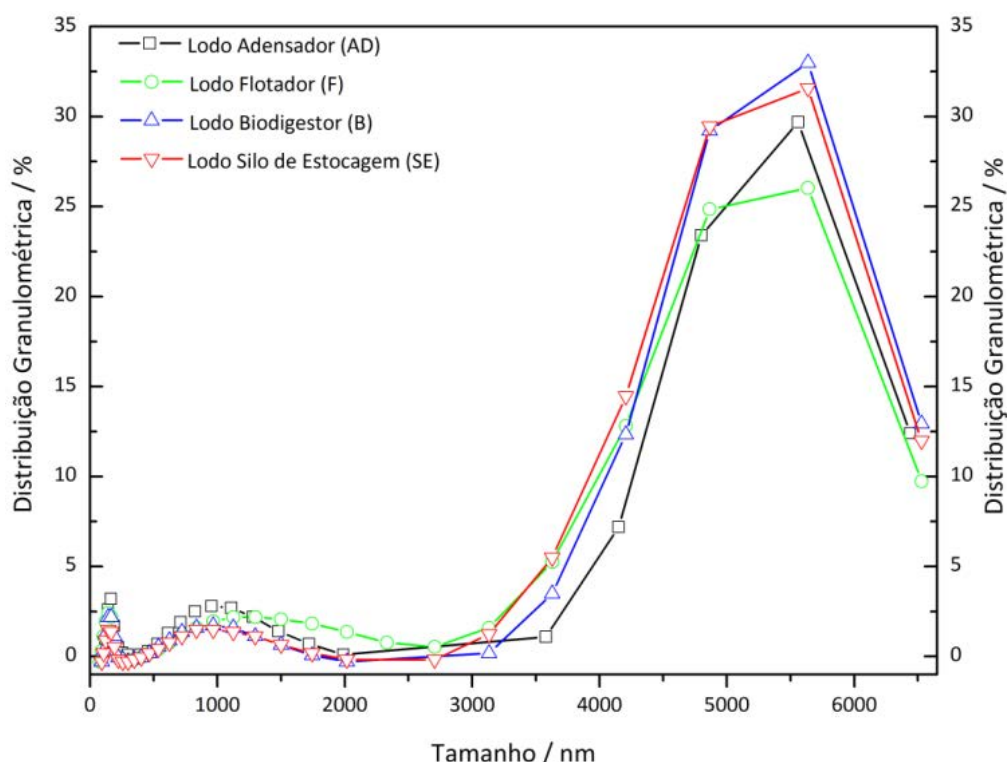
Continuação da Tabela 14

Amostra	Região, Ponto	Elemento químico	Teor (%)
Silo de Estocagem (resíduo sólido)	A, 1	C	55,3
		O	32,3
		Al	5,2
		Si	3,6
		Ca	2,4
		Fe	1,2
	B, 2	C	53,4
		O	31,9
		Al	4,3
		Si	3,5
		Ca	1,6
		P	1,3
		Mg	1,1
		Na	1,0
		S	1,0

Os resultados obtidos por EDS confirmam a elevada diversidade da composição elementar dos lodos analisados. Os espectros EDS mostram que os elementos majoritários em todas as amostras são C e O, com percentuais médios de 53 % e 33 %, respectivamente. Também foram detectados os elementos Ca, Al, Si, Fe, P, S (apenas na amostra B), Mg e Na (apenas na amostra SE).

4.4 DLS

A análise granulométrica por DLS permite identificar o tamanho das partículas constituintes dos lodos. A distribuição granulométrica confirma os resultados obtidos por SEM, cuja variedade no tamanho das partículas pode ser observada na Figura 38.

Figura 38 - Distribuição granulométrica das partículas constituintes dos lodos da ETE Ribeirão Preto

A análise do gráfico da Figura 38 mostra que as partículas constituintes dos lodos possuem diâmetros que variam de 80 a 6.440 nm, num percentual correspondente de 0,1 a 29,7 % do total, em volume. O diâmetro das partículas da amostra AD varia de 106 a 6.440 nm, sendo os tamanhos predominantes de 4.800, 5.560 e 6.440 nm, cujos volumes equivalem a 23,4 %, 29,7 % e 12,4 %, respectivamente, do total. O lodo proveniente do adensador apresenta o maior volume percentual (12,4 %) para partículas com maior diâmetro apresentado. As partículas da amostra F apresentam diâmetros ligeiramente menores em comparação às demais. De acordo com Canellas et al. (2000) os ácidos húmicos, abundantes em lodos de esgotos, apresentam estrutura laminar de diâmetro correspondente a 2.500 nm; dessa forma, a elevação na curva da amostra F, no intervalo compreendido entre 1.000 e 2.500 nm de diâmetro, pode corresponder à fração orgânica presente neste lodo, cujo fato não é apresentado pelas demais amostras. O lodo proveniente do flotador é o que apresenta as menores partículas registradas, com diâmetros de 78,8 nm. Como era de se esperar, as amostras B e SE apresentam grande similaridade no tamanho de suas partículas. A maioria das partículas do lodo biodigerido possui diâmetros que variam 4.150 a 6.440 nm, com volume percentual correspondente de 10,8 a 28,3 %,

enquanto que a variação no tamanho das partículas constituintes do lodo proveniente do silo de estocagem varia de 91,3 a 6.440 nm.

Os resultados encontrados por Capana et al. (2009), em seu trabalho com lodos de esgotos provenientes da ETE do município de Araraquara, SP, mostram a ocorrência de partículas constituintes de lodos com diâmetros que variam de 0,4 a 70 μm , valores bastante superiores aos descritos para os lodos da ETE Ribeirão Preto (0,788 a 6,44 μm). A principal razão para a grande divergência dos dados está no tratamento (adensamento, flotação, biodigestão e centrifugação) dos lodos gerados na ETE Ribeirão Preto, ao contrário da ETE do município de Araraquara, que não realiza nenhum tratamento de seus lodos.

Além de confirmar os dados obtidos por SEM, os resultados da análise granulométrica (DLS) também auxiliam no entendimento do comportamento térmico e cinética química das reações de decomposição da MO. Tais resultados fornecem subsídios para estudos de reaproveitamento do material na incorporação em cimentos e cerâmica etc. já que as características granulométricas são imprescindíveis para conferir integridade, resistência mecânica e durabilidade ao agregado.

4.5 FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) das amostras analisadas revelam a grande diversidade e complexidade dos constituintes da MO presente nos lodos. Pode-se notar a presença de várias bandas compreendidos em toda a região do espectro IV estudado, correspondente às energias vibracional e rotacional ($4.000 - 666 \text{ cm}^{-1}$).

Para auxiliar na interpretação e compreensão dos dados obtidos, utilizou-se literatura específica para espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000) e vasta pesquisa bibliográfica sobre a utilização desta técnica na análise de matrizes ambientais, como lixiviado de aterros sanitários, solos tratados com lodo de esgotos, resíduos sólidos de indústrias de papel e celulose, solo agrícola, lodo de esgotos pirolisado, entre outros. A Tabela 15 apresenta alguns dados espectroscópicos por FTIR encontrados na literatura para diversas matrizes ambientais.

Tabela 15 - Dados espectroscópicos obtidos por FTIR encontrados na literatura para diversas matrizes ambientais

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração	Grupo Funcional e/ou Componente	Referência
3860 – 3400, 3694, 3692, 3656, 3650, 3620, 3600 – 3070, 3527, 3515, 3464, 3454, 3415 – 3412, 3400, 3392, 3347, 3270, 3200	O-H ou N-H Si – O	(OH e NH livres) hidroxila e H ₂ O gibbsita e caulinita	1-13
3500 – 3440 – 3300	O-H CO-OH	livre ou por ligação de hidrogênio nos fenóis, álcoois ou ácidos (húmicos).	12, 14
3180 – 3090, 3080	NH ₂ (2 bandas) (ombros)	amida prim. chorume liofilizado estruturas aromáticas	2, 3, 13
3000 – 2900, 2950 – 2850, 2940 – 2840, 2930 (2860 – 2970) 2920, 2930, 2929, 2925 – 2918, 2900	C – H C – H	alifático, (metila) Alifático	1-3, 5, 7-9, 12, 13, 15, 16
2970 – 2860, 2861, 2848, 2847, 2854, (2850)	C – H	alifático (em –CH ₂)	1-3, 6, 15, 17, 18
2520		Carbonato	3
2600 – 2500, 2550, 2400, 2369 – 2347, 2364, 2847, 1217	COOH Si – H	ácidos carboxílicos não ionizados	1, 2, 8, 12, 13, 16
1850 – 1750 – 1500, 1760 – 1650, 1740 – 1720, 1715 – 1656, 1712, 1710, 1700, 1660 – 1620, 1646, 2395	C = O	aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, quinonas, ésteres.	1-3, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 16
1660, 1656, 1654 – 1620, 1640 – 1628, (1646 – 1635), 1640, 1630 – 1615, 1543	C = O	amidas, carboxilatos, (carboxilatos), grupos carboxílicos coord. c/ metais	2-5, 12, 13, 15, 16
1646, 1600-1590, 1560, 1549, 1546, 1540 – 1510, 1500	C = C C ≡ N	anel aromático	2-4, 7, 8, 12
1635	O – H	água adsorvida	3
1600	N – H	aminas em chorume liofilizado	3
1570 – 1540 – 1500, 1453, (1544), 1543, 1530, 1508	- N C = O	amidas, (polissacarídeos)	1-3, 16
1515 – 1505		lignina	3
1470, 1460 – 1450, 1456, 1452, (1450 – 1428), 1427, 1425, 1435, 1408, 1400 – 1390	C – H (C=CO) estrutura aromática COO ⁻ / OH	alifático, deformação C-H em CH ₂ e –CH ₃ vibração do esqueleto aromático da lignina ácidos carboxílicos fenóis	1-5, 8, 12, 13, 15, 16

Continuação da Tabela 15

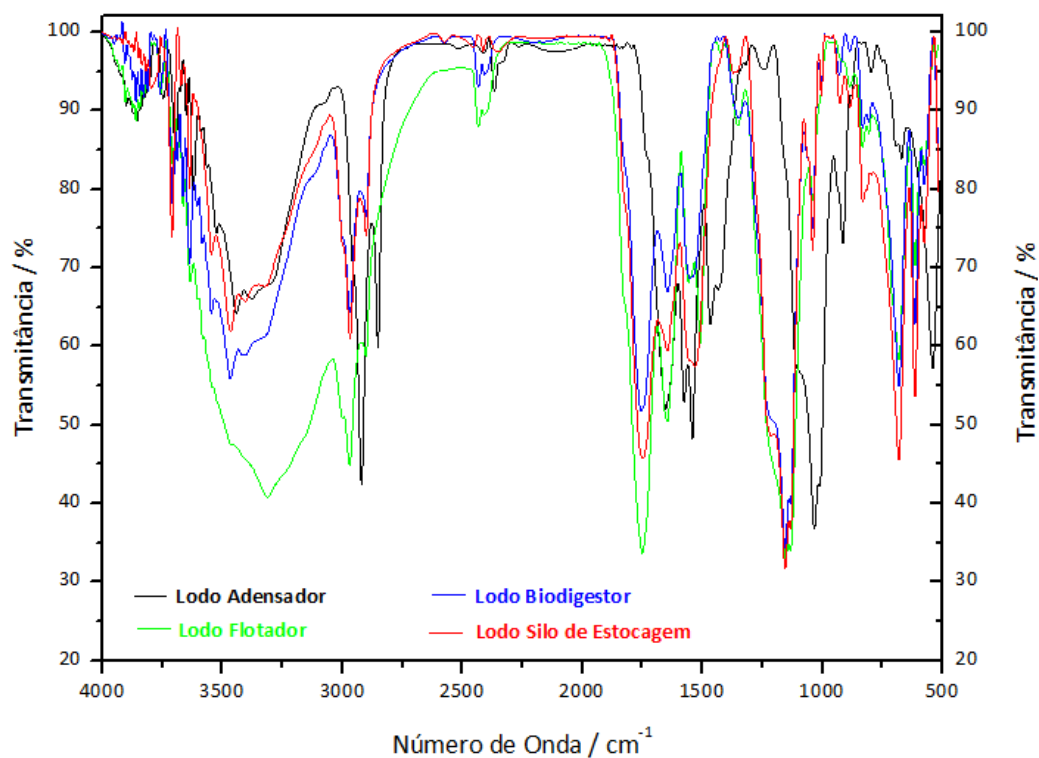
Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração	Grupo Funcional e/ou Componente	Referência
1415 – 1380, 1408, 1385, (1384)	(N – O), S=O	(nitrato em amostras de resíduos sólidos e organofosfatados), Sulfatos	3, 14, 19
1400	N – O	nitrato em chorume liofilizado	3
1320	C – NH	amina aromática primária e secundária	3
1269, 1110		diferente vibração da estrutura da lignina nas gramíneas	5
1265 – 1240, 1250	C – O	ácidos carboxílicos	3, 16
1260	Si-C	compostos de carbono ligado à Si	20
1280 – 1200, 1250 – 900, 1232, 1230 – 1020	C – O – C, C – O	polissacarídeos, carboidratos, deformação OH de CO ₂ H, Éteres aromáticos	1-3, 10, 12
1108, (1080) – 1050 – 1034, 1090, 1100 – 450, 1082, 1080, 1068, 1060, 1030, 1035, 1033	(quartzo) COOMe, Si – O C = O S – O	(lignina nas gramíneas) óxido de silício na casca de arroz e ácidos húmicos, estiramento de polissacarídeos, carboidratos, C – OH (etanol), álcool ou fenol sulfatos	2-5, 7, 11-17
1038, 1036	CO	ácidos húmicos, polissacarídeos	1, 2, 13
1100 – 1020, 1030, (1040), 1060 1082	Si – O Si – O Si – O – Si / Si – O – C	argila (estiramento C – O de polissacarídeos, celulose e hemicelulose), etanol, sílica.	3, 5, 7, 8, 17, 20
1030	O – Si – O	sílica	3
1034, 1008	Si – O, OH	caulinita e/ou gibsita	16
912, 910, (900 – 500), 810, (800), 625	Si – O, OH (C = C)	caulinita e/ou gibsita. impurezas minerais em substâncias húmicas, (compostos aromáticos)	2, 4, 12, 13, 15, 16, 20
787, 667, (787, 667)	N – H, (Si – O)	amina secundária (sílica da casca de arroz)	7, 21
680 – 610, 665, 618	S – O H-Si-H	sulfatos inorgânicos, compostos de silício	3, 11, 20
607	CH	compostos aromáticos	2
500	-	impurezas minerais de ácidos húmicos	1

⁽¹⁾NARIMOTO, 2006; ⁽²⁾CANELLAS et al., 2002; ⁽³⁾SMIDT; MEISSL, 2007; ⁽⁴⁾FAUSTINO et al., 2006; ⁽⁵⁾PROVENZANO; SENESI; MIIKKI, 1998; ⁽⁶⁾MATA-ALVAREZ; MACÉ; LLABRÉS, 2000; ⁽⁷⁾CARDONA; FLUENTE, 2002; ⁽⁸⁾MOCELIN, 2007; ⁽⁹⁾TOLEDO; PASSOS; FERRARI, 2005; ⁽¹⁰⁾CANELLAS et al., 2000; ⁽¹¹⁾ALMEIDA et al., 2007; ⁽¹²⁾DIAS et al., 2009; ⁽¹³⁾CANELLAS et al., 2001; ⁽¹⁴⁾ROCHA; ROSA, 2003; ⁽¹⁵⁾SANTOS, 2006; ⁽¹⁶⁾BENITES et al., 1999; ⁽¹⁷⁾YANG et al., 2007; ⁽¹⁸⁾GOMES, 1989; ⁽¹⁹⁾SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; ⁽²⁰⁾RIVERA; TORRES; PISSO, 2002; ⁽²¹⁾WIKIPEDIA, 2011.

Conforme mostra a Figura 39, os espectros obtidos por FTIR para os lodos analisados são semelhantes e, em alguns casos, diferem-se apenas na intensidade das bandas, permitindo considerações e discussão geral dos resultados. Dessa forma, fica evidente que

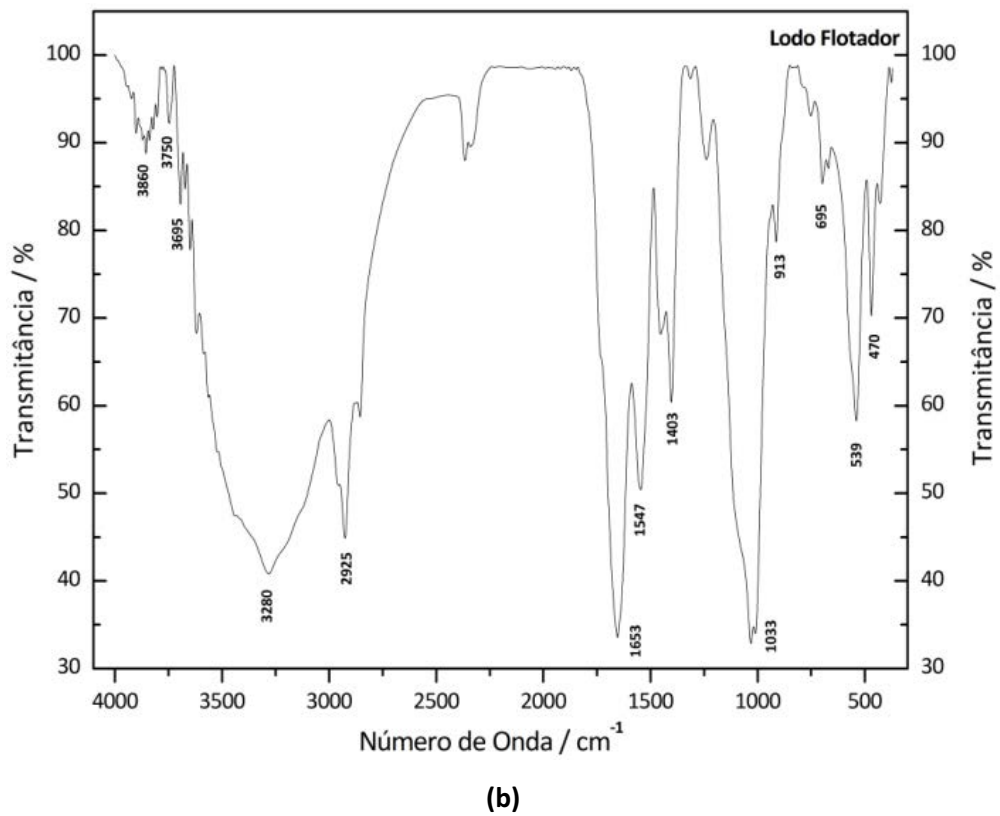
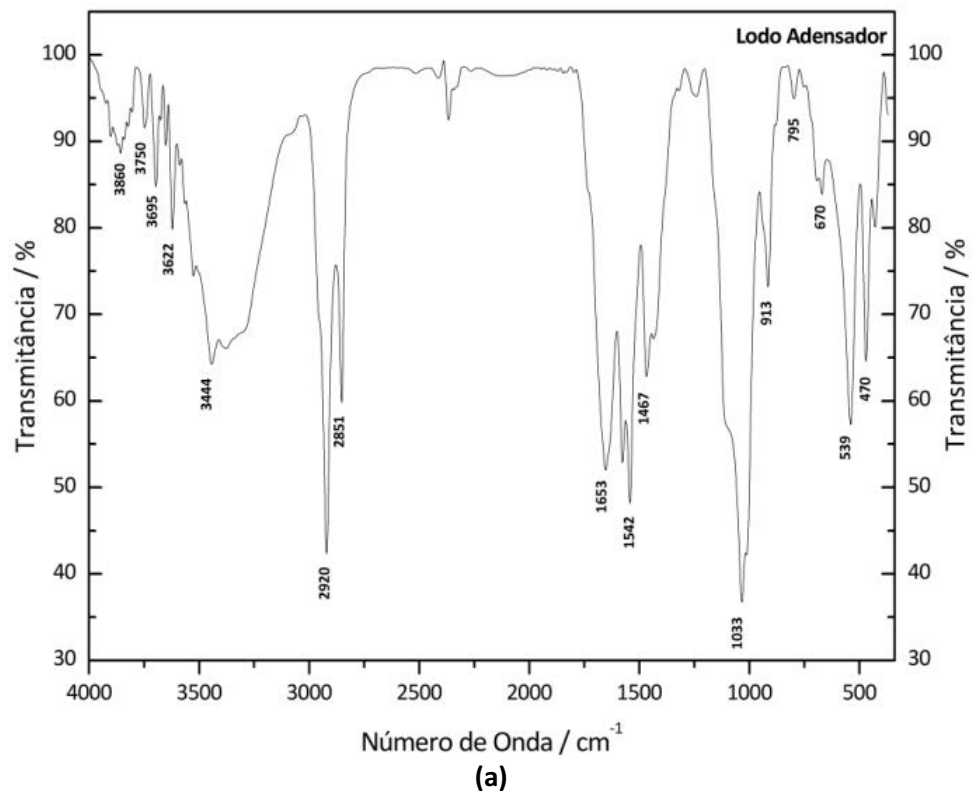
as amostras possuem composição qualitativa similar, no que se refere aos grupos funcionais constituintes da MO.

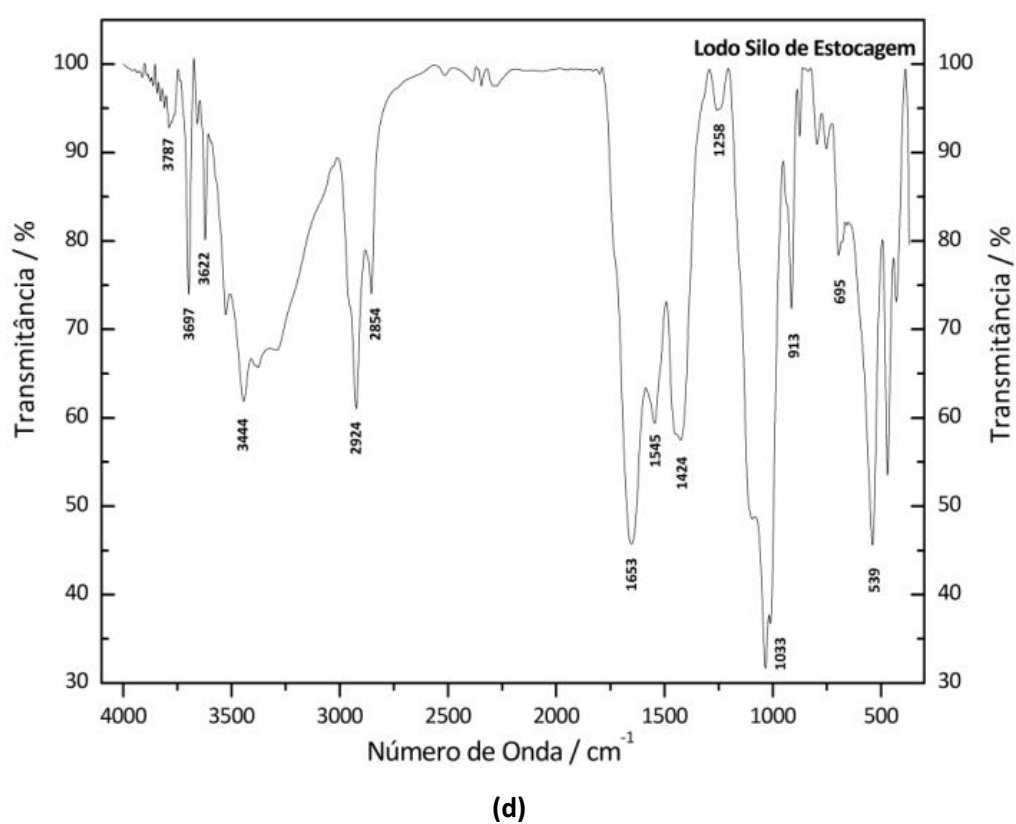
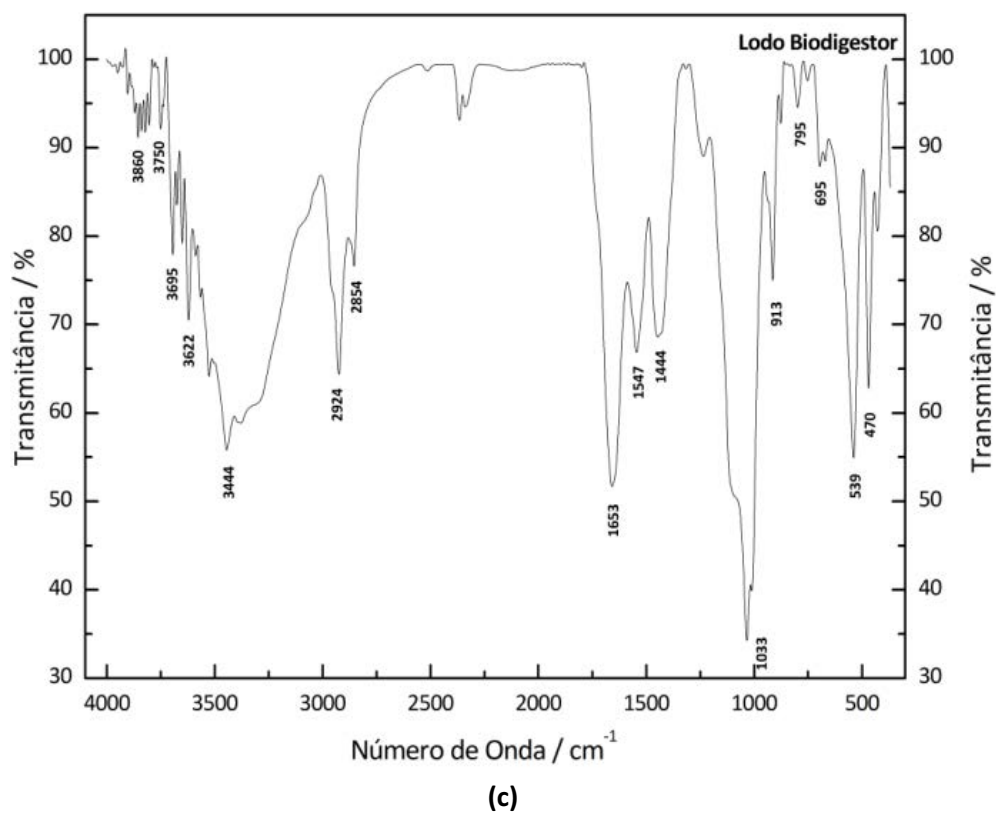
Figura 39 - FTIR para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d), ETE Ribeirão Preto. Sobreposição dos espectros



Os dados da literatura (Tabela 15) e os espectros apresentados na Figura 40 permitem identificar a presença de diversos grupos funcionais presentes nos lodos analisados, tais como: hidroxilas, carboxilatos, carbonilas, aminas, nitrilas, grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2$), característicos da MO. A Figura 40 mostra os dados FTIR para os lodos da ETE Ribeirão Preto, incluindo a identificação das bandas espectrais.

Figura 40 - FTIR para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d), ETE Ribeirão Preto





A Tabela 16 resume os principais grupos funcionais ou componentes descritos nos espectros da Figura 40.

Tabela 16 - Principais grupos funcionais encontrados nos lodos da ETE Ribeirão Preto

Número de Onda (cm^{-1})	Vibração	Grupo Funcional ou Componente
3.860, 3.787, 3.750, 3.697, 3.695, 3.622, 3.444, 3.280	O-H ou N-H Si – O O-H	(OH e NH livres) hidroxila e H_2O gibbsita e caulinita OH ligado à fenóis, álcoois (e ácidos húmicos)
2.930, 2.924, 2.920, 2.854, 2.852, 2.851	C – H	compostos alifáticos, ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$)
2.367	COOH	ácidos carboxílicos não ionizados
1.653	C=O	cetonas, aldeídos, quinonas, ésteres, carboxilatos e ácidos carboxílicos com metais
1.547, 1.545, 1.544, 1.542	$\text{C}\equiv\text{N}$, C=C	compostos aromáticos
1.467, 1.444, 1.424, 1.403	CO / COOH NO / SO	ácidos carboxílicos, nitratos e/ou sulfatos
1.258	C-O, C-O-C	ácidos carboxílicos, carboidratos (e polissacarídeos), éteres aromáticos
1.033	C=O, SO, O-C=O, Si-O	carboidratos (e polissacarídeos), sulfatos, ácidos húmicos coord. c/ metais
913, 539	C=C, Si-O, OH	aromáticos, impurezas minerais ác. húmicos

Os espectros mostram a ocorrência de picos intensos e bandas largas na região compreendida entre $3.200 - 3.850 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes à deformação axial dos grupos OH (e NH) livres e da água. Os picos descritos em 3.280 cm^{-1} , para a amostra F, e 3.444 cm^{-1} para as demais, provavelmente referem-se aos grupos OH ligados a fenóis, álcoois e ácidos húmicos, também característicos da MO presente. Todas as amostras de lodo também apresentam picos intensos na região entre 2.850 e 2.930 cm^{-1} , resultantes das vibrações de deformação axial C–H nos grupos metil ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2$), característicos de compostos alifáticos. Outra região espectral de picos intensos está no intervalo de 1.400 e 1.653 cm^{-1} , cujos números de ondas específicos: 1.403 cm^{-1} corresponde, provavelmente, à vibração N–O de nitratos e/ou S=O de sulfatos, podendo ser ainda referente ao estiramento assimétrico C–O ou à deformação axial C–O–OH de ácidos carboxílicos, tal como os picos em 1.467 , 1.444 e 1.424 cm^{-1} para este último caso (C–O–OH); 1.542 , 1.544 , 1.545 e 1.547 cm^{-1} estão relacionados às vibrações do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ e C=C, em compostos aromáticos, ou ainda ao grupo N–C=O de amidas; o intenso pico em 1.653 cm^{-1} , por sua vez, é decorrente das vibrações de grupos carbonila (C=O) presentes em cetonas, aldeídos, quinonas, ésteres, carboxilatos e ácidos carboxílicos coordenados com metais. O pico mais intenso dos espectros ocorre em 1.033 cm^{-1} e, provavelmente, refere-se às vibrações do grupo C=O de carboidratos (e polissacarídeos), álcoois e fenol, grupo S–O de sulfatos, O–C=O de ácidos húmicos (coordenado com metais) e Si-O presente nestes últimos.

Na região do espectro de números de onda inferiores (470 e 913 cm^{-1}) também há bandas de absorção distintas e comuns a todas as amostras: o pico em 913 cm^{-1} também é característico de vibrações do grupo C=C em compostos aromáticos ou dos grupos Si-O e OH presentes na forma de impurezas minerais de ácidos húmicos, ou de celulose, de acordo com alguns autores (DIAS et al., 2009; FAUSTINO et al., 2006; SANTOS, 2006; CANELLAS et al., 2002; CANELLAS et al., 2001; BENITES et al., 1999). Os picos definidos abaixo de 700 nm (e também 795 nm) estão fora da região espectral de interesse, visto os principais movimentos vibracionais e rotacionais comumente estudados se encontrarem no intervalo de $700 - 4000\text{ nm}$. Tais picos não estão descritos na literatura para amostras dessa natureza, pois, devido à complexidade das matrizes ambientais, não é possível afirmar ou mesmo sugerir a ocorrência de quaisquer grupos funcionais no intervalo mencionado.

Assim como indicado por outras análises, os resultados obtidos por FTIR confirmam a complexidade da amostra em estudo. Tais resultados apontam para provável presença de compostos tóxicos como fenóis (bandas em 3.280 e 3.444 cm^{-1}), compostos aromáticos (bandas entre $1.542 - 1.547\text{ cm}^{-1}$) e quinonas (banda em 1.653 cm^{-1}), indicando a necessidade de investigação mais detalhada em caso de reaproveitamento ou reciclagem desses resíduos. Este estudo também oferece rica contribuição para a interpretação dos resultados obtidos por análise térmica.

4.6 AAS

A espectrometria de absorção atômica foi utilizada para quantificação de metais potencialmente tóxicos (Pb, Cd, Cr, As, Hg e Ag) e outros, tais como: Zn, Ni, Fe, Mn, Cu, Co, Ca, Mo, K, Al, As, e Hg. A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para as amostras analisadas, incluindo alguns dados de referências encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela 17 - Concentração de metais nos lodos da ETE Ribeirão Preto

Ensaio	Concentração (g kg ⁻¹)						
	Amostra				Referência		
	AD	F	B	SE	EC 1986	USEPA 1993	CONAMA 375 2006
Zn	0,841	0,768	2,258	1,864	2,5 - 4	7,5	2,8
Pb	0,045	0,020	0,07	0,06	0,75 - 1,2	0,84	0,3
Cd	9.10 ⁻⁴	< 6.10 ⁻⁵	0,002	7.10 ⁻⁴	0,02 - 0,04	0,085	0,039
Ni	0,481	0,412	0,424	0,48	0,3 - 0,4	0,42	0,42
Fe	20,86	15,5	33,01	35,6	-	-	-
Mn	0,237	0,539	0,315	0,331	-	-	-
Cu	0,299	0,298	0,393	0,399	1 - 1,75	4,3	1,5
Cr	0,158	0,213	0,273	0,404	-	3	1
Ag	0,01	0,01	0,012	0,013	-	-	-
Co	0,015	0,012	0,019	0,022	-	-	-
Ca	49,55	36,75	53,75	55,25	-	-	-
Mo	< 1.10 ⁻⁴	< 1.10 ⁻⁴	< 1.10 ⁻⁴	< 1.10 ⁻⁴	-	0,075	0,05
K	1,25	7,0	2,96	0,55	-	-	-
Al	15,35	8,6	20,94	21,67	-	-	-
As	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	-	0,075	0,041
Hg	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,016 - 0,025	0,057	0,017

*Fonte: CONSELHO..., 2006; USEPA, 1993; EC, 1986.

A análise dos dados obtidos permite concluir que os metais mais abundantes são Ca, Fe, Al, Zn e K, respectivamente, nesta ordem. Tais elementos também apresentam a maior variação em suas concentrações em função de sua origem na linha de lodo da ETE, em comparação com os demais elementos, conforme se pode observar na Figura 41. Os demais metais apresentam baixas concentrações e com menor variação ao longo da linha de lodo.

A Figura 42 (em escala ampliada e diversificada para facilitar a visualização) mostra a variação dos elementos Pb, Cd, Ni, Mn, Cu, Cr, Ag e Co ao longo da linha de lodo. Ni apresenta concentrações variadas para as amostras F e B, porém, suas concentrações inicial (amostra AD) e final (amostra SE) mantêm-se constante.

Os metais possuem apreciável afinidade pela MO, podendo estabelecer diferentes interações, conforme as características físico-químicas da mesma (SANTOS, 2003b; SILVEIRA; ALLEONI; GUILHERME, 2003). Isso pode explicar a variação nas concentrações dos metais nas diferentes amostras, haja visto que os lodos possuem características distintas conforme a composição química da MO. Os lodos analisados apresentam elevada diversidade qualitativa e quantitativa no teor de metais, cujos dados revelam a presença de metais de baixa toxicidade como K, Ca, Zn, Fe e Al, e outros, potencialmente tóxicos, como Cr, Cd, Pb e Ag etc., com teores que variam de 1.10^{-4} a 56 g kg^{-1} . Embora presentes em baixas concentrações, os metais pesados são potencialmente impactantes ao meio ambiente, especialmente por serem cumulativos nos compartimentos ambientais, podendo atingir todos os níveis tróficos, incluindo o homem. A utilização de lodos de esgotos como fertilizante ou condicionador do solo pode trazer vantagens por promover a reciclagem de nutrientes e melhoria da fertilidade do mesmo (CAMILOTTI et al., 2007; TSUTIYA et al., 2002), porém, o descarte indiscriminado desses resíduos também pode trazer prejuízos pela adição de metais potencialmente tóxicos (e outros contaminantes) ao solo, viabilizando o aumento na absorção e acúmulo desses metais nas plantas (SILVA et al., 1998; CAMILOTTI et al., 2007) e outros níveis tróficos. Wang et al. (2003) investigaram a contaminação por metais pesados em solos e plantas na China e relatou problemas associados ao consumo de arroz cultivado em solo contaminado por Cd, Cr e Zn, cujos contaminantes estavam contidos (22 - 24 %) nos grãos.

Para LAKE (1987), quando o teor de um determinado metal num resíduo é menor ou igual ao teor do mesmo metal no solo, pode-se inferir que o resíduo não apresenta potencial de contaminação, entretanto, o autor ressalta que, quando se trata de resíduos orgânicos, a mineralização da matéria orgânica, que poderá ocorrer após disposição no solo, tenderá a aumentar o risco de contaminação. Embora a solubilização dos metais no solo e, conseqüente potencial de contaminação, dependa de uma série de fatores, o acúmulo dos mesmos pode acarretar fitotoxicidade. LAKE (1987) e MELO et al. (1997) estabeleceram níveis fitotóxicos para Cd ($0,002 - 0,01 \text{ g kg}^{-1}$), Cr ($0,01 - 0,1 \text{ g kg}^{-1}$), Ni ($0,011 - 0,1 \text{ g kg}^{-1}$) e Pb ($0,035 - 0,4 \text{ g kg}^{-1}$). Com base nestes valores e, considerando as concentrações encontradas nas amostras SE (já destinadas ao descarte final), apenas Cd não apresenta concentração fitotóxica.

Entretanto, de acordo com a Resolução CONAMA 375, de 29 de agosto de 2006, que define os critérios e procedimentos para uso agrícola de lodos de esgotos gerados em estações de tratamento de esgotos sanitários e seus produtos derivados (CONSELHO..., 2006), apenas a concentração de Ni excede o limite máximo permitido por esta legislação ($0,42 \text{ g kg}^{-1}$). Em complemento, os valores orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, documento da Decisão de Diretoria N° 195, de 23 de novembro de 2005, (CETESB, 2005) define os níveis de concentração tolerável para diversos metais nesses compartimentos, podendo-se inferir, por comparação indireta, potencial impacto dos lodos à saúde ambiental, de acordo com a concentração de seus metais. Nesta Norma Técnica, os valores orientadores são definidos como Valor de Referência de Qualidade (VRQ), que é a concentração de determinada substância no solo ou água subterrânea, capaz de conferir um solo limpo ou a qualidade natural da água subterrânea; Valor de Prevenção (VP), definido como a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade desses compartimentos e Valor de Intervenção (VI), que é a concentração de determinada substância no solo ou água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Com base nestes conceitos e nos valores constantes na Norma, é possível verificar que, excetuando-se Mo e Co, a maioria dos metais apresenta valores que ultrapassam os VI, como: $[\text{Cu}] = 2x > \text{VI}$, $[\text{Cr}] = 2,5x > \text{VI}$, $[\text{Zn}] = 4x > \text{VI}$, $[\text{Ni}] = 7x > \text{VI}$; a concentração de prata, por sua vez, é $5x > \text{VP}$ e os metais Pb e Cd não atingem VP, mas ultrapassam VRQ.

As principais legislações internacionais que abordam o assunto são o Código de Regulação Federal (CRF-40) da USEPA (1993) e a Diretiva da Comissão da Comunidade Europeia (EC, 1986), sendo esta última mais restritiva. Alguns valores das concentrações máximas permitidas de diversos metais em lodos de esgotos constantes nas legislações mencionadas, incluindo a legislação nacional (CONAMA 375/2006) são apresentados na Tabela 16, que contempla os dados obtidos para os lodos analisados.

A análise dos dados da tabela 17, incluindo a literatura, é possível constatar a divergência nos valores entre as diversas fontes (SILVEIRA; ALLEONI; GUILHERME, 2003; OLIVEIRA; MATTIAZO, 2001; MCGRATH et al., 1994). Também se observa que as normas USEPA são relativamente permissíveis (OLIVEIRA; MATTIAZO, 2001), tendo as mesmas sido alvo de críticas contundentes por parte de alguns autores, os quais chamaram a atenção

para vários fatores que não foram considerados pela USEPA na elaboração das normas, tais como: a possibilidade de interação fitotóxica entre os metais pesados, a falta de pesquisas a longo prazo que comprovem a segurança dos limites estabelecidos e o desconhecimento do destino desses elementos no solo após o limite de acúmulo serem alcançados (MCBRIDE, 1995; WALLACE; WALLACE, 1994). Além disso, também não foram estabelecidos limites para diversos metais como, por exemplo, Fe e Al, que têm importância ambiental, pois, na forma de óxidos ou hidróxidos, podem interferir na disponibilidade dos elementos e contribuir para o acúmulo de metais potencialmente tóxicos no solo e, conseqüentemente, nas plantas e outros níveis tróficos. A alteração nas condições do solo devido à presença desses metais também pode favorecer a lixiviação de metais (TSUTIYA et al., 2002; MATTIAZO-PREZOTTO, 1994).

Estudos a longo prazo para avaliação dos potenciais impactos ambientais relacionados à disposição de lodos de esgotos no solo, incluindo para fins agrícolas, ainda são bastante incipientes, especialmente no Brasil, cujos resultados parecem ser divergentes e antagônicos. Silva, Resck e Sharma (2002), estudando alternativas agrônômicas para esses resíduos do Distrito Federal não encontraram contaminação por Cd e Pb com aplicações de 54 t ha^{-1} de lodo úmido. Já estudos realizados por Ribeiro Filho et al. (2001), trabalhando com latossolo vermelho-amarelo distrófico utilizado para disposição de resíduo de uma companhia de extração e industrialização de zinco, confirmaram contaminação por Cd (156 mg kg^{-1}) e Pb (551 mg kg^{-1}) e aumento nos teores de Ni também foram observados em latossolo vermelho eutroférico por Galdos, Maria e Camargo (2004), após duas aplicações de lodos de esgotos. Contudo, conforme já discutido, diversos fatores influenciam na possibilidade de contaminação por esses metais, assim, embora os valores obtidos para as amostras analisadas estejam dentro dos limites permitidos pela legislação vigente, a destinação agrícola dos lodos da ETE Ribeirão Preto, ou mesmo em solo não produtivo, deve ser realizada de maneira criteriosa e com rigoroso controle ambiental.

Conforme já mencionado, a incorporação desses resíduos em cerâmicas, cimentos e outros materiais também parece ser uma alternativa viável também para a estabilização de lodos contendo tais metais. Para exemplificar, estudos realizados por Herek et al. (2009), sobre a incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos, revelaram que é possível a utilização de até 20 % de resíduo incorporado na argila sem prejuízos para a resistência mecânica do material, absorção de água e lixiviação dos

contaminantes (metais). Teixeira et al. (2006) também propuseram a utilização destes resíduos nas indústrias de cerâmica vermelha, incorporando o lodo à argila para a produção de telhas e tijolos, sem que estes perdessem suas características de qualidade. Outro exemplo inclui a incorporação de lodos de esgotos em diferentes proporções na construção civil, diminuindo assim, o consumo de agregados naturais e cimento (OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004). Diversos autores defendem tal destinação para os lodos de esgotos, porém, também é preciso considerar a necessidade de adoção de critérios específicos para a utilização desses resíduos como matéria-prima na fabricação de outros materiais, de forma a evitar a lixiviação dos metais, garantindo seu encapsulamento (SONG et al., 2013). Assim, verifica-se que, independentemente da destinação final a ser adotada para esses resíduos, é necessário a adoção de práticas corretas de gerenciamento, visando à minimização dos impactos ambiental e à saúde pública que os mesmos podem representar.

4.7 Análise Elementar (CHNS-O)

Análise elementar também foi utilizada para determinação dos elementos C, H, N, S e O em cada amostra proveniente da linha de lodo da ETE Ribeirão Preto. Os resultados obtidos da análise elementar estão listados na Tabela 18, que também inclui os dados do Poder Calorífico Superior teórico (PCS_t).

Tabela 18 - Concentração dos elementos CHNS-O, PCS_t e razão molar H/C para lodos provenientes da ETE Ribeirão Preto

Amostra	Massa (mg)	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)	O (%)*	PCS_t (MJ kg ⁻¹)	H/C
AD	2,31	34,2	6,4	6,7	0,7	21,5	17,7	2,14
F	2,06	36,4	3,4	7,1	0,6	23,5	18,7	2,34
B	2,2	29,9	3,7	6,4	0,7	13,2	17,1	2,57
SE	2,03	30,4	3,9	6,8	0,8	16,6	17,3	2,69

Os resultados para o elemento C estão em acordo com aqueles obtidos por outras técnicas, ou seja, as amostras provenientes do Flotador e Biodigestor são as que apresentam maior e menor percentual de C, respectivamente, tal como observado nas análises TG e DQO. Os percentuais de N, C e S obtidos são similares àqueles encontrados para lodos (sanitários) provenientes de outras ETEs. Em comparação com lodos da produção de papel, os valores de N para os lodos analisados são superiores àqueles descritos por Caputo e Pelagagge (2001) e Yu et al. (2002), sendo 0,70 e 0,32 %, respectivamente. O teor de H

também é ligeiramente superior quando comparado a outros lodos domésticos (BÜTTELBRUN, 2004) e àqueles oriundos da indústria têxtil e de celulose e papel (YU et al., 2002).

Os resultados da análise elementar corroboram os dados obtidos por DQO, TG/DTA e FTIR e contribuem para a elucidação do estudo cinético dos lodos. Tais resultados também confirmam a elevada quantidade e complexidade da MO presente nas amostras, sendo esta última característica importante para explicar a variação na energia de ativação (E) das reações de degradação da MO, especialmente, no caso da amostra F que apresenta menor E em relação às demais.

Os dados obtidos por análise elementar também possibilitou a determinação da composição estequiométrica dos elementos (C, H, N, S e O) na constituição da MO. As equações 12 - 15 apresentam as fórmulas moleculares genéricas que representam a MO nos termos destes elementos, incluindo a água, onde o conteúdo de H é desprezível frente ao mesmo elemento como constituinte da MO. As equações 12 - 15 referem-se, respectivamente, às amostras AD, F, B e SE.



A análise das equações anteriores mostra um decréscimo na razão estequiométrica do elemento N, ocorrência natural no processo de degradação anaeróbia da MO (BROCK et al., 1994). Por outro lado, os elementos C, H e O tem um aumento significativo na amostra F, provavelmente devido à elevada quantidade de MO que contém parte da microfauna proveniente dos reatores biológicos. O aumento percentual dos elementos C, H e O foi de 23,8, 23,7 e 27,4 %, respectivamente. A inserção desses elementos favorece a formação de estruturas químicas reativas e mais susceptíveis à degradação no início da 1ª etapa de decomposição térmica, ao contrário do que ocorre no final da degradação. Tal fato é confirmado pelas curvas TG, DTA e DSC, bem como pelos espectros FTIR, que mostram similaridades nos grupos funcionais que constituem os lodos. Também é importante ressaltar o decréscimo acentuado dos elementos (29,2 % para C, 22,6 % para H e 53,2 %

para O), após o processo de biodigestão, o que já era esperado, visto que o lodo nesta fase de tratamento tem sua carga orgânica diminuída (incluindo microorganismos patogênicos) para ser 'estabilizado'.

A razão molar H/C pode indicar a aromaticidade e presença de estruturas condensadas nos constituintes químicos: quanto maior esta relação, maior será o grau de aromaticidade e a presença dessas estruturas (ROCHA; ROSA, 2003). As razões molares H/C apresentadas na Tabela 18 indicam a presença de aromaticidade e aumento de estruturas condensadas na seguinte ordem: AD < F < B < SE. O aumento da razão molar H/C nas etapas iniciais da linha de lodo pode ser decorrente da diversidade e complexidade da MO (incluindo microfauna), enquanto que tal tendência nas amostras B e SE deve referir-se à formação de compostos com estruturas condensadas, aromáticas e mais estáveis, resultantes do processo de degradação da MO. Tais resultados estão em conformidade com os dados obtidos por análise térmica e FTIR, que mostram a ocorrência de reações de decomposição a elevadas temperaturas (400 - 500 °C) e a presença de bandas intensas em 539 e 913 cm⁻¹, características de estruturas aromáticas. A análise elementar como uma técnica complementar neste estudo revelou que as amostras F e B possuem características bastante distintas e qualquer proposta para destinação dos lodos diferente da atualmente empregada na ETE Ribeirão Preto deve ser analisada considerando a necessidade de intervenções nestas etapas.

De maneira geral, embora os lodos analisados não apresentem percentuais de C elevados tais como madeira e biochars, o baixo percentual de O e o balanço entre seus elementos constituintes contribuem para o bom resultado de seu Poder Calorífico Superior (PCS). C, H, N e S são os elementos básicos de qualquer biomassa, sendo fundamentais para o cálculo do PCS, que demonstra a quantidade de energia química capaz de ser convertida em calor em um processo termoquímico. De acordo com Sena (2005), para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir uma elevada quantidade de carbono fixo e materiais voláteis, além de alto poder calorífico.

O PCS teórico pode ser calculado pela equação (16) modificada de Dulong (HILSDORF et al., 2004; DEMIRBAS et al., 1997), utilizando os dados da análise elementar.

$$PCS_t \text{ (MJ/kg)} = (33,5 \times \%C + 142,3 \times \%H - 15,4 \times \%O) / 100 \quad (16)$$

Como se pode depreender da equação 16, os teores de C, H e O são imprescindíveis para o cálculo do PCS. Assim, quanto menores os teores de H e O em relação ao C, maior o valor energético do material, devido à menor energia das ligações C-O e C-H em comparação às ligações C-C (MCKENDRY, 2002).

Todas as amostras apresentam valores de PCS_t considerados bons para este tipo de resíduo. Como já era esperado, os lodos B e F são os que possuem menor e maior valores de PCS_t , respectivamente, tendo em vista seu conteúdo de MO. Todas as amostras apresentaram PCS_t superiores ou similares àqueles de resíduos de madeira ($PCS = 13 \text{ MJ kg}^{-1}$) e bagaço de cana-de-açúcar em briquete ($PCS = 14,5 \text{ MJ kg}^{-1}$), que já são empregados na geração de energia (ARAUTERM, 2008). Nanda et al. (2013) também relata PCS_t para resíduos de madeira variando de $16,3 - 18,6 \text{ MJ kg}^{-1}$, cujo valor estimado segundo Borges, Sellin e Medeiros (2008) e Rulkens (2008) é de 18 MJ kg^{-1} . Mesmo considerando apenas o PCS_t ($17,3 \text{ MJ kg}^{-1}$) para a amostra SE, seu valor supera os resultados encontrados para resíduos industriais genéricos ($PCS = 16,0 \text{ MJ kg}^{-1}$) e resíduos de serviços de saúde ($PCS = 14 \text{ MJ kg}^{-1}$), sendo inferior apenas para lodos da produção de celulose e papel ($PCS = 19,5 \text{ MJ kg}^{-1}$) e refugos variados ($PCS = 18,5 \text{ MJ kg}^{-1}$), segundo Almeida (2007), e biochars ($PCS_t = 22 - 27,8 \text{ MJ kg}^{-1}$) (NANDA et al., 2013). De acordo com este autor, os valores de PCS previstos lodos secos de estações de tratamento de efluentes variam de $12,5 - 15 \text{ MJ kg}^{-1}$. PCS determinado experimentalmente por bomba calorimétrica para lodo oriundo do processo UASB da ETE Uberabinha, Uberlândia, Minas Gerais, foi de $16,2 \text{ MJ/kg}$, sendo considerado potencialmente energético e bom para geração de energia, segundo Silva et al. (2012), que comparou com dados obtidos por Andreoli, Fernandes e Von Sperling (2001), o qual obteve valores de energia variando entre $6 - 13 \text{ MJ kg}^{-1}$. Dweck et al. (2006) relatam PCS para lodos que variam de $9,5 - 18,57 \text{ MJ kg}^{-1}$, cujos valores dependem da origem e composição dos resíduos, entre outros.

Os valores do PCS_t para os lodos da ETE Ribeirão Preto mostram que tais resíduos apresentam considerável potencial para a geração de energia, em comparação com outras biomassas.

4.8 Calorimetria

A determinação do PCS também foi realizada experimentalmente (PCS_e), em bomba calorimétrica, na amostra proveniente do Silo de Estocagem, cujo valor obtido foi de

13 MJ kg⁻¹. O PCS_e é consideravelmente menor em relação ao PCS_t. Estudos realizados por Nanda et al. (2013) para determinação de PCS_t e PCS_e em resíduos de madeira e biochars revelam diferenças entre os parâmetros medidos que variam de 3,8 - 6,1 %. Entretanto, mesmo considerando o valor experimental obtido (PCS_e = 13 MJ kg⁻¹), pode-se dizer que o lodo da ETE Ribeirão Preto (amostra SE) tem potencial para aproveitamento energético, em conformidade com os dados encontrados na literatura.

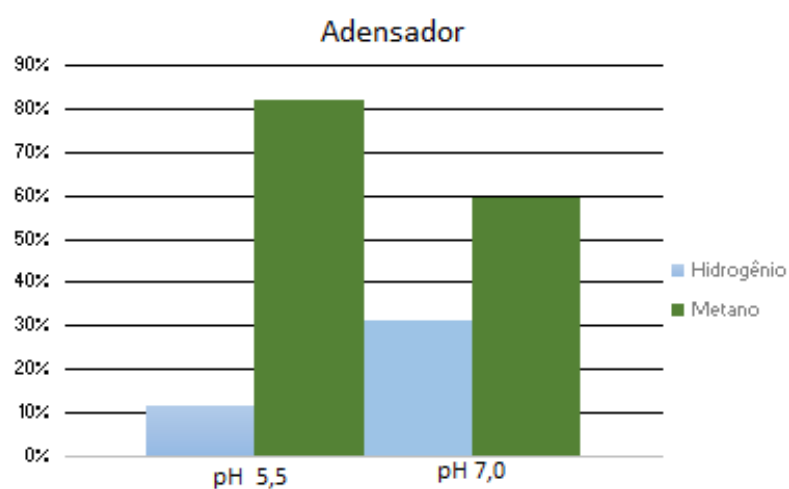
4.9 Determinação de Gás Hidrogênio (H₂)

Os processos biológicos fermentativos de geração de gás hidrogênio (H₂), a partir de substratos orgânicos, têm sido amplamente estudados e demonstram sua viabilidade de reaproveitamento energético (MAINTINGUER et al., 2011; ZHAO, et al., 2010). A produção biológica de hidrogênio apresenta-se como uma alternativa promissora para o reaproveitamento de lodos de esgotos como matriz energética, visto que, dessa forma, é possível aliar o grande potencial biológico do resíduo e sua abundante geração à necessidade de destinação adequada dos mesmos, visando a minimização dos impactos ambientais que eles podem representar.

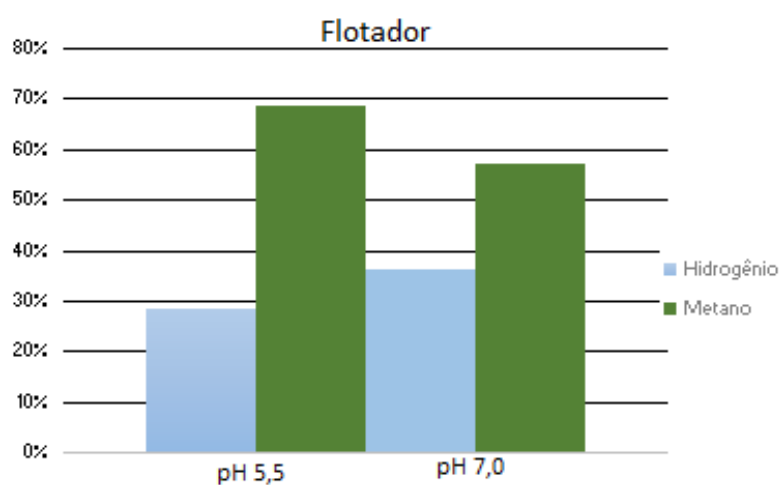
Vale ressaltar que os resultados aqui apresentados constituem ensaios preliminares e têm por objetivo investigar o potencial de aplicação de lodos de esgotos, em especial da ETE Ribeirão Preto, como biomassa para geração de energia.

De acordo com Fang e Liu (2002), o pH do meio reacional tem grande influência no rendimento da produção de H₂, sendo o pH 5,5 considerado o mais adequado para selecionar os microorganismos geradores do hidrogênio e evitar o processo de metanogênese. Os resultados permitem verificar que apenas o controle de pH não foi suficiente para se evitar a metanogênese, sendo necessário o tratamento (choque) térmico para se alcançar maiores rendimentos de H₂ e inibir a formação de metano (CH₄). A Figura 43 mostra os percentuais de geração de H₂ e CH₄, nos valores de pH estudados e sem o choque térmico, para as amostras de lodo provenientes do Adensador, Flotador e Biodigestor. Nota-se os baixos índices de produção de H₂, ao contrário do que ocorre com a produção de CH₄.

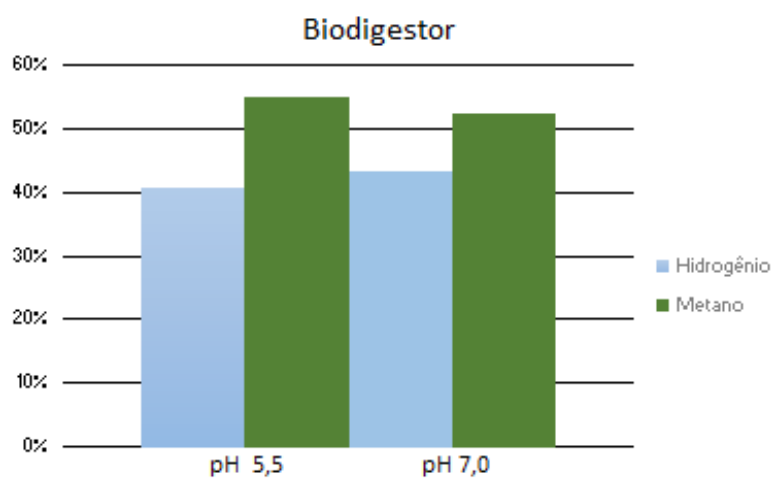
Figura 43 - Geração microbiológica de H_2 e CH_4 , a partir dos lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b) e Biodigestor (c) da ETE Ribeirão Preto



(a)



(b)



(c)

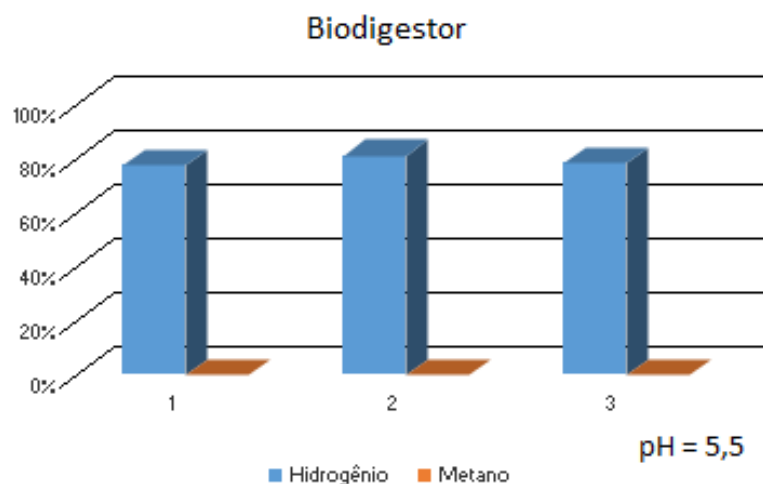
Os gráficos mostram que o lodo B (Figura 43c) possui maior potencial para produção de H_2 , em comparação com aos demais, cujo comportamento está relacionado com as características da amostra que já sofreu um processo de estabilização anaeróbia (biodigestão), diminuindo a quantidade de microorganismos metanogênicos e favorecendo o desenvolvimento de consórcios bacterianos anaeróbios geradores de H_2 . Porém, tais resultados mostraram-se insatisfatórios e, por isso, as amostras foram submetidas ao procedimento de choque térmico para inibição do crescimento das Arqueias metanogênicas, abundantes em lodos anaeróbios. Tais bactérias geram CH_4 pelo consumo de H_2 produzido por outras espécies que compõem os grânulos dos lodos, sendo, assim, indesejáveis no processo biológico de produção de H_2 . Já as bactérias acidogênicas, como as do gênero *Clostridium*, são resistentes ao tratamento térmico e, quando o inóculo é novamente inserido no meio PYG, seu crescimento é favorecido, aumentando a produção do gás H_2 (KIM et al., 2006). A Tabela 19 mostra os índices médios de produção de H_2 e CH_4 , sem o tratamento térmico, para as amostras AD, F e B.

Tabela 19 - Produção microbiológica de H_2 e CH_4 para lodos provenientes do Adensador (AD), Flotador (F) e Biodigestor (B), ETE Ribeirão Preto

Amostra	pH 5,5		pH 7,0	
	H_2 (%)	CH_4 (%)	H_2 (%)	CH_4 (%)
AD	12	82	31	59
F	28	68	36	57
B	41	55	43	52

Após a realização do tratamento térmico, o processo de metanogênese foi inibido e a produção de H_2 aumentou consideravelmente, alcançando níveis de 80 %. A Figura 44 mostra os resultados da produção de H_2 e CH_4 , em pH 5,5 e após choque térmico, para o lodo proveniente do Biodigestor. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 44 - Geração microbiológica de H_2 e CH_4 , em pH 5,5 e após choque térmico, para lodo proveniente do Biodigestor, ETE Ribeirão Preto



A Figura 44 comprova a ausência de gás CH_4 no sistema e que o inóculo contendo o lodo do Biodigestor tem elevado potencial para produção microbiológica de H_2 , sob condições operacionais específicas. Este resultado é superior ao obtido nos trabalhos desenvolvidos por Kim e Kim (2011) e Sá et al. (2013), que estudaram a produção microbiológica de H_2 a partir de águas residuárias e lodos anaeróbios.

Os resultados demonstram que os lodos de esgotos são uma importante matriz energética, capaz de gerar energia limpa e de melhor qualidade em comparação aos combustíveis derivados de petróleo. Esses resultados também indicam a necessidade de estudos futuros para aplicação dos lodos da ETE Ribeirão Preto na produção microbiológica de H_2 , cujo reaproveitamento apresenta-se como uma alternativa bastante promissora para destinação adequada desses resíduos.

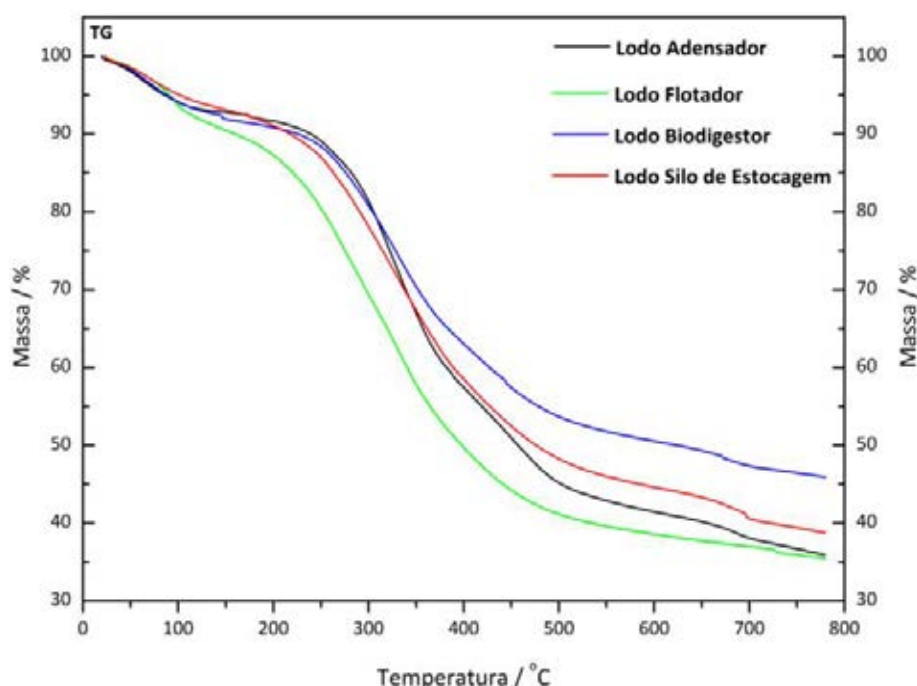
4.10 TG/DTA

Em geral, os dados obtidos pelas curvas TG/DTA mostram que as amostras de lodos são complexas e possuem elevada quantidade e diversidade de MO. Os principais eventos térmicos apresentados por todas as amostras incluem a desidratação, que ocorre até a temperatura de 190 °C, e a degradação da MO, que se desenvolve por reações exotérmicas no intervalo de temperaturas compreendido entre 130 e 600 °C. As curvas TG mostram perdas de massa que variam de 6 - 10 % na desidratação e de 50 - 71 % na degradação da MO. Em conformidade com as características das amostras, as curvas TG confirmam que os lodos F e B são os que possuem maior (71 %) e menor (53 %) quantidade de MO,

respectivamente. A grande percentagem de MO se deve à presença de compostos orgânicos (alifáticos, aromáticos, ácidos carboxílicos, ésteres, entre outros) e microrganismos, como comprovado pelos resultados de DQO, SEM/EDS e FTIR.

Os resultados obtidos por termogravimetria mostram que os lodos analisados possuem estabilidade térmica diferentes, de acordo com suas características, sendo a amostra F menos estável e a amostra AD, a que possui maior estabilidade térmica, ou seja, o processo de pirólise da MO inicia-se em 130 e 190 °C, respectivamente (Figura 45). Na presença de atmosfera oxidante (ar sintético), que favorece a decomposição da MO (combustão), a amostra F continua apresentando menor estabilidade, enquanto que o lodo proveniente do biodigestor mostra maior estabilidade, fato justificado pelas características químicas de seus constituintes e atmosfera de análise. A Figura 45 apresenta as curvas TG, em atmosfera inerte, para as amostras analisadas.

Figura 45 - Curvas TG para lodos provenientes da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de N₂, R.A. de 20 °C min⁻¹, fluxo do gás de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina



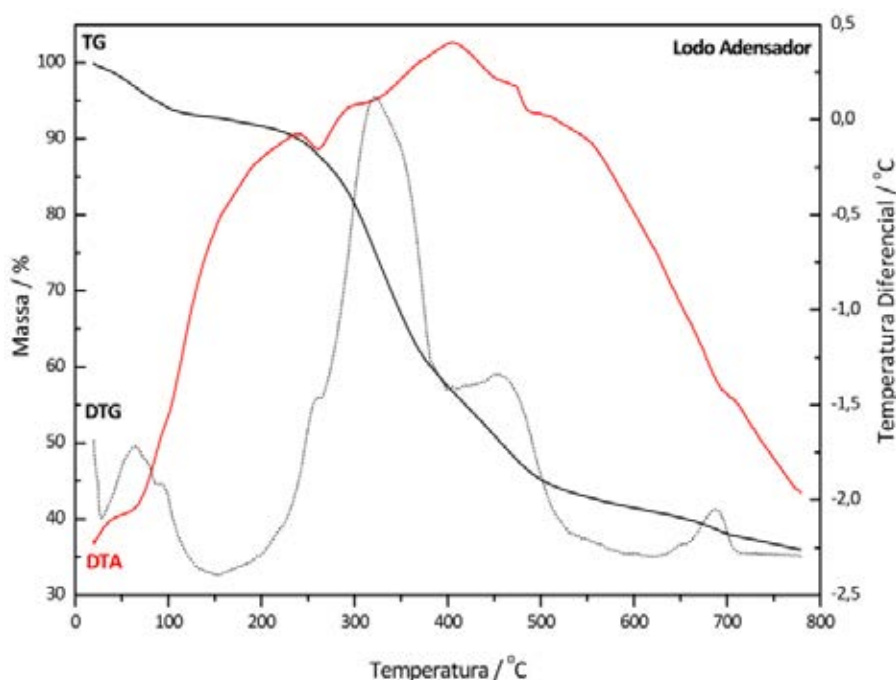
As curvas DTG revelam que o evento de decomposição da MO ocorre em duas etapas distintas. As mesmas curvas também mostram a ocorrência de um 3º evento térmico (entre 600 e 730 °C) nas amostras AD, B e SE, com discreta perda de massa (2 - 4 %) decorrente da decomposição de carbonatos, confirmado por teste qualitativo (CAPANA et al., 2009; OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004). Também é possível notar pelas curvas DTG que o

evento da combustão da MO ocorre em etapas bastante distintas em comparação com o processo de pirólise, fato justificado pelo favorecimento das reações de decomposição sob atmosfera de ar sintético.

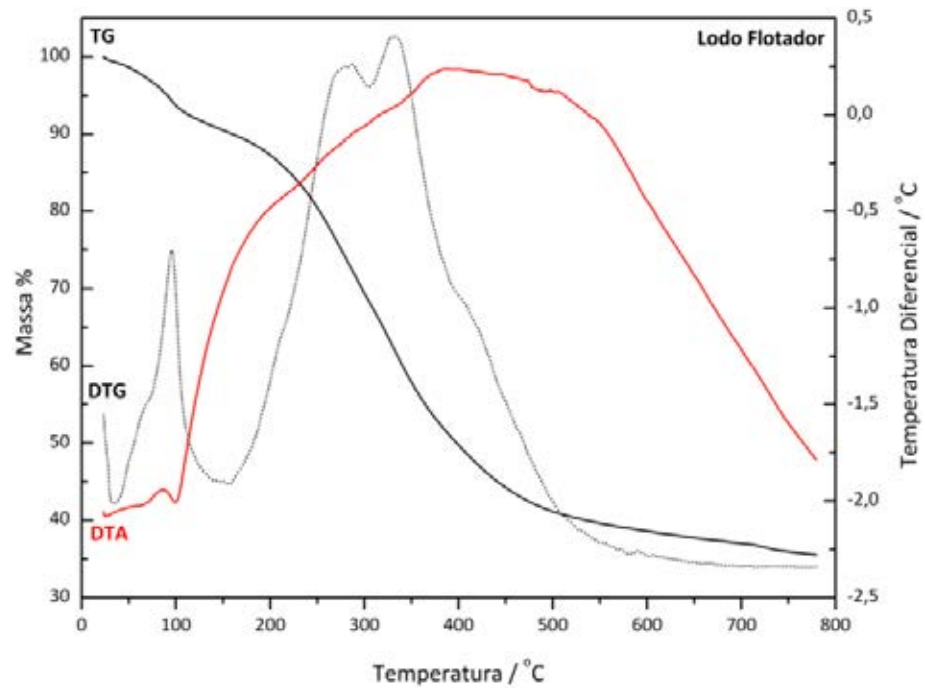
As curvas DTA também revelam informações importantes sobre o comportamento térmico dos lodos e confirmam os resultados da TG. Em geral, o formato das curvas evidenciam a complexidade das amostras, cujos 'picos' exotérmicos mostram a elevada liberação de energia envolvida no processo de degradação da MO (pirólise e combustão). Picos endotérmicos também são observados nas amostras AD, B e SE, nos intervalos de temperaturas entre 230 - 280 °C, os quais referem-se à perda de água de constituição da goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e/ou caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (CAPANA et al., 2009; OTERO et al., 2008; PAIXÃO et al., 2008; OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004). Assim como ocorre com as curvas DTG, pode-se notar maior definição das curvas DTA pelas mesmas razões já apresentadas. A magnitude dos picos exotérmicos é proporcional à quantidade de energia liberada no processo de degradação da MO.

As Figuras 46 e 47 mostram as curvas TG/DTG e DTA, em atmosferas inerte (N_2) e oxidante (ar sintético), respectivamente, para todos os lodos analisados.

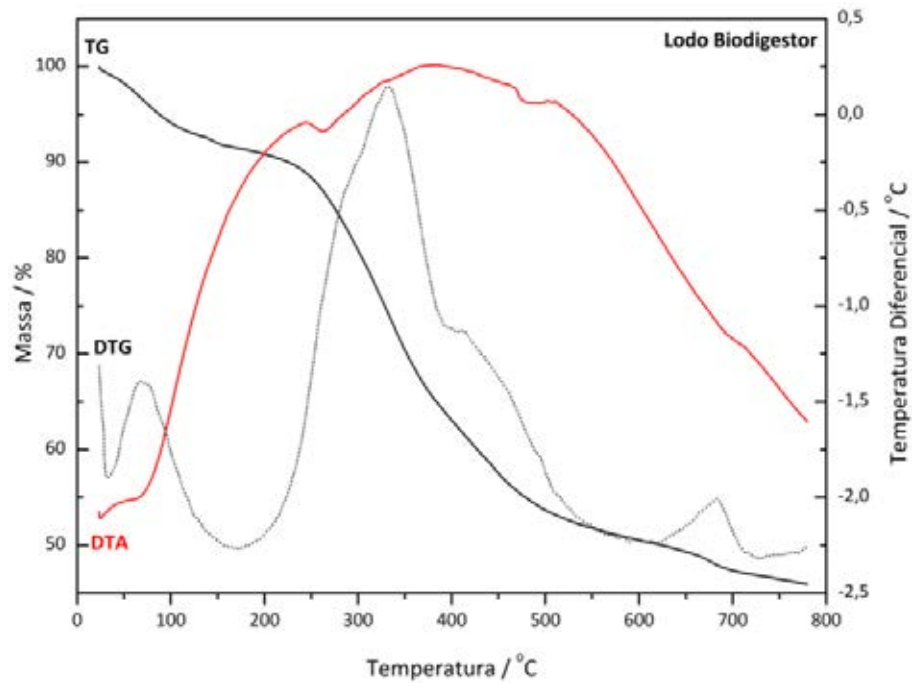
Figura 46 - Curvas TG/DTG e DTA para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d) da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de N_2 , R.A. de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina



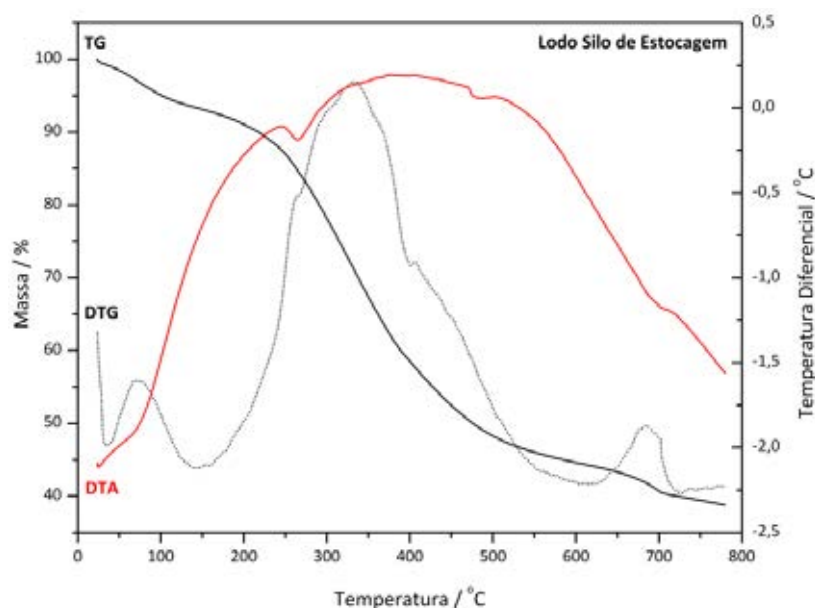
(a)



(b)



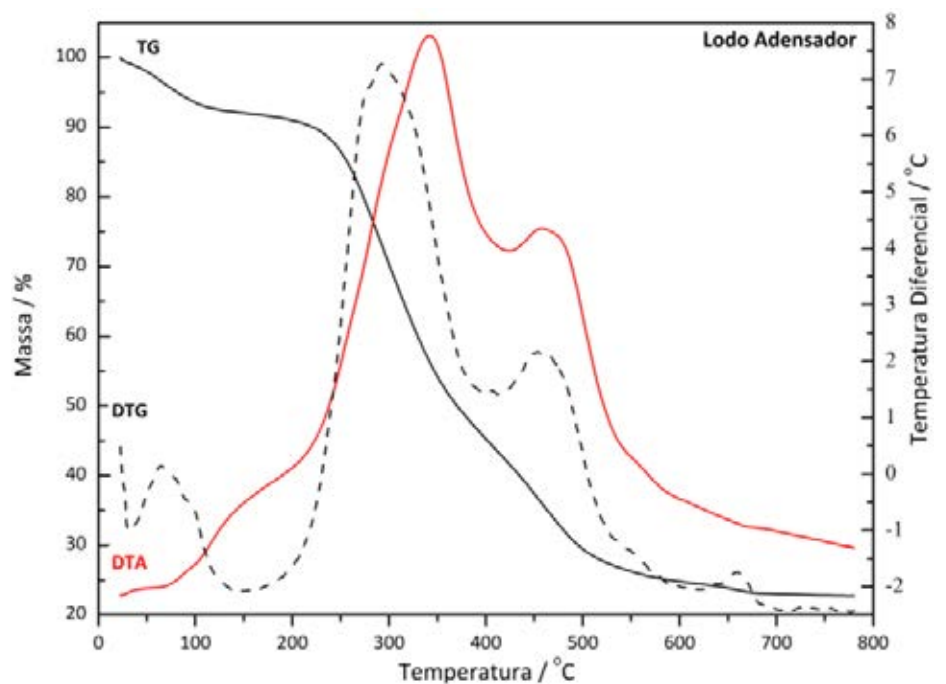
(c)



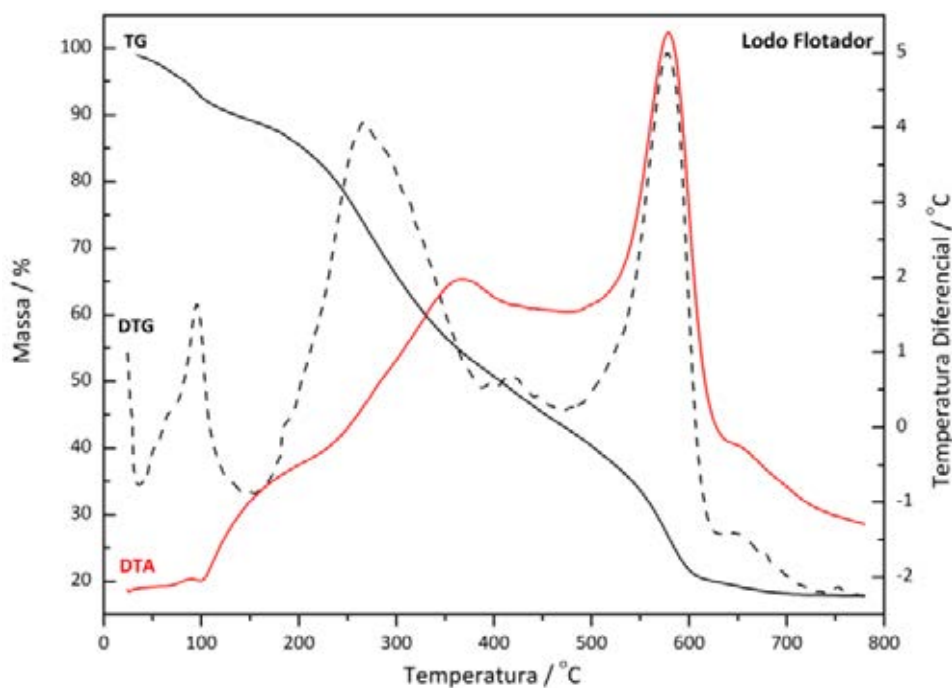
(d)

A decomposição da MO ocorre nas mesmas temperaturas de decomposição de constituintes presentes em outros tipos de materiais (JINDAROM et al., 2007), podendo-se inferir composição similar nos lodos analisados, de acordo com suas características. De acordo com a literatura, entre as temperaturas de 300 a 350 °C ocorre a decomposição de hemicelulose (CRESPI et al., 2011; ERNESTO et al., 2009; CRESPI et al., 2003; MÜLLER-HAGEDON et al., 2003), celulose (ALMEIDA et al., 2011; ERNESTO et al., 2009; CRESPI et al., 2003; MÜLLER-HAGEDON et al., 2003; GRØNLI; VÁRHEGYI; BLASI, 2002), microalgas (Peng et al., 2001), couro (Heikkinen et al., 2004) e alguns ácidos alifáticos (TANG; WANG; CHEN, 2006), enquanto que, a elevadas temperaturas de 400 a 500 °C, ocorre a decomposição de estruturas aromáticas complexas presentes em lodos (SILVA et al., 2012; CAPANA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2009; JINDAROM et al., 2007), carvão betuminoso (FOLGUERAS; DÍAZ; XIBERTA, 2005) e alguns plásticos (CHEN; JEYASEELAN, 2001).

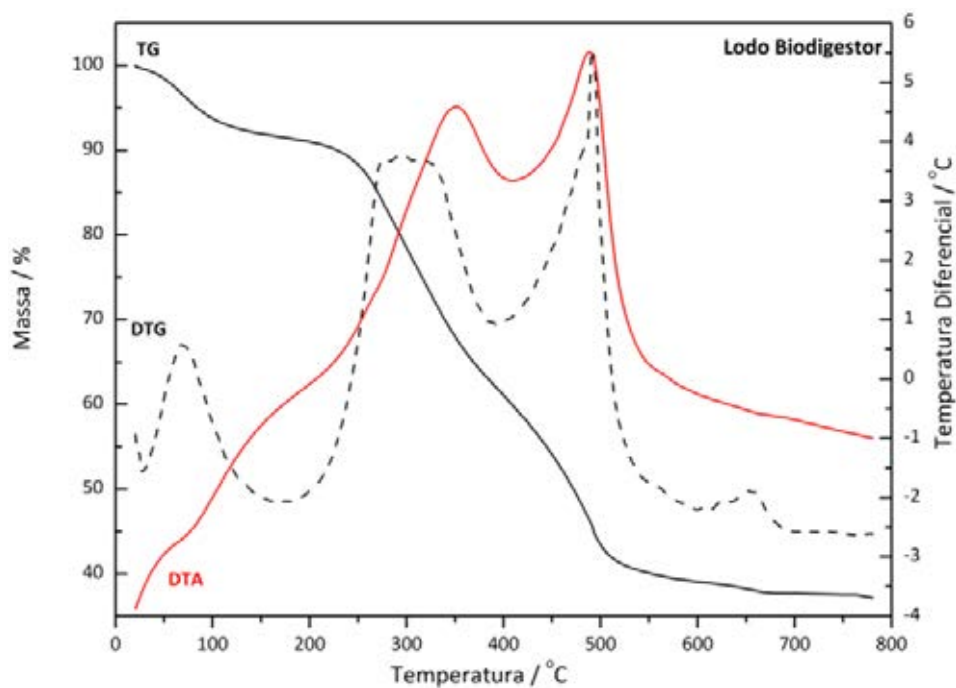
Figura 47 - Curvas TG/DTG e DTA para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d) da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de ar sintético, R.A. de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina



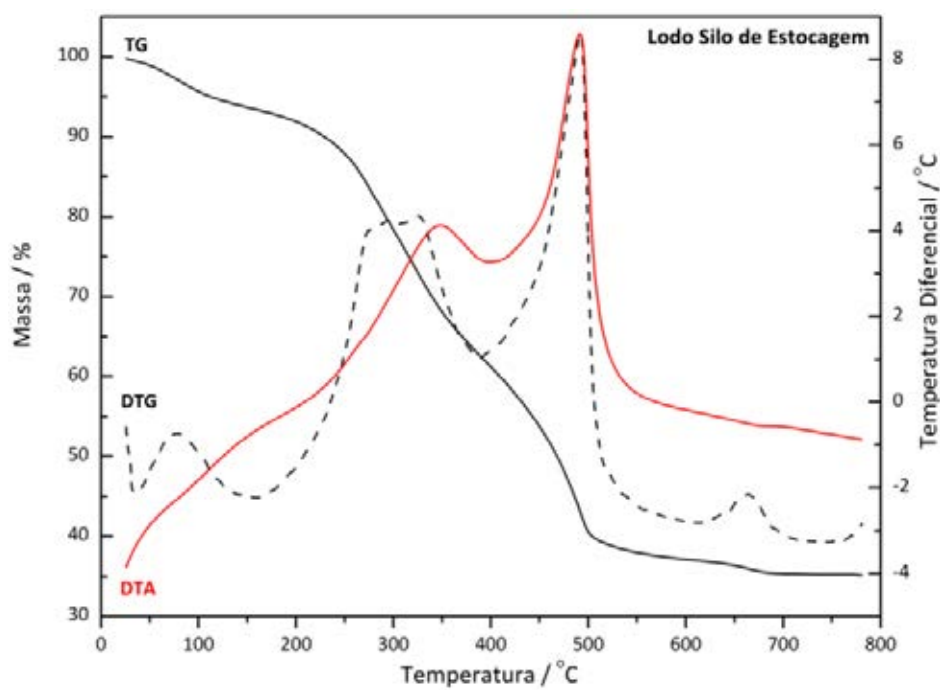
(a)



(b)



(c)



(d)

A Tabela 20 resume todos os resultados obtidos por TG/DTG e DTA para as amostras de lodo da ETE Ribeirão Preto.

Tabela 20 - Eventos térmicos obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA para os lodos provenientes do Adensador (AD), Flotador (F), Biodigestor (B) e Silo de Estocagem (SE) da ETE Ribeirão Preto. Atmosferas de N₂ e ar sintético, R.A. de 20 °C min⁻¹, fluxo do gás de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina

Amostra	T / °C	Δ m / %	Evento	Pico DTA	Atmosfera
AD	30 - 190	8	desidratação	endotérmico*	N ₂
	190 - 600	50	pirólise da MO	exotérmico	
	230 - 280	-	perda de água de constituição (FeO(OH)) [#]	endotérmico	
	600 - 730	3,7	decomposição de carbonatos	endotérmico*	
	23 - 150	8	desidratação	endotérmico*	ar sintético
	150 - 600	68	combustão da MO	exotérmico	
	600 - 730	1,5	decomposição de carbonatos	endotérmico*	
F	30 - 130	8,3	desidratação	endotérmico	N ₂
	130 - 600	53	pirólise da MO	exotérmico	
	30 - 140	10,3	desidratação	endotérmico	ar sintético
	140 - 650	71	combustão da MO	exotérmico	
B	30 - 180	8,6	desidratação [#]	endotérmico*	N ₂
	180 - 600	40,5	pirólise da MO	exotérmico	
	240 - 280	-	perda de água de constituição (FeO(OH)) [#]	endotérmico	
	600 - 730	3,5	decomposição de carbonatos	endotérmico*	
	27 - 170	8,4	desidratação	endotérmico	ar sintético
	170 - 600	52,5	combustão da MO	exotérmico	
	600 - 700	1,4	decomposição de carbonatos	endotérmico*	
SE	35 - 150	6,4	desidratação [#]	endotérmico*	N ₂
	150 - 600	48	pirólise da MO	exotérmico	
	246 - 280	-	perda de água de constituição (FeO(OH)) [#]	endotérmico	
	600 - 730	3,7	decomposição de carbonatos*	endotérmico*	
	30 - 146	6,3	desidratação	endotérmico*	ar sintético
	146 - 600	56,7	combustão da MO	exotérmico	
	600 - 700	1,8	decomposição de carbonatos	endotérmico*	

* pico não visualizado, porém confirmado pelo sinal na curva DTG e dados da literatura.

confirmado por DSC.

4.11 DSC

As curvas DSC (Figura 48) mostram a variação no fluxo de calor envolvido nas reações de desidratação e degradação da MO. Os picos DSC confirmam os principais eventos térmicos apresentados pelas amostras: desidratação, evidenciada pelos picos endotérmicos e degradação (pirólise e combustão) da MO, que libera elevada quantidade de energia no processo (picos exotérmicos). As curvas DSC confirmam os resultados obtidos por TG e DTA,

além de mostrar eventos que não puderam ser observados por estas técnicas como, por exemplo, algumas perdas de águas de hidratação e constituição (Tabela 20).

Os picos endotérmicos visualizados nas curvas DSC (Figura 48a,b), entre as temperaturas de 85 e 91 °C, em ambas as atmosferas, confirma a presença de água de hidratação nas amostras AD e F. As curvas DSC, sob atmosfera inerte, também apresentam picos endotérmicos para as amostras AD, B e SE, entre as temperaturas de 244 a 247 °C, os quais se referem à perda de água de constituição da goetita, assim como sugerem os picos DTA (CAPANA et al., 2009). Embora não haja picos definidos nestas curvas, em temperaturas acima de 300 °C, é possível observar o início da pirólise da MO pelo suave deslocamento positivo nas mesmas. Pode-se notar que, devido à grande quantidade (e diversidade) de MO e também por este fenômeno não ser favorecido em atmosfera inerte, as reações de degradação não se completam e, por isso, a curva DSC não retorna à linha base. Por outro lado, a magnitude dos picos exotérmicos confirma a complexidade das amostras e a energia envolvida no processo de combustão da MO que, favorecida pela atmosfera oxidante, termina em temperaturas próximas à 600 °C (exceto para amostra F).

A curva DSC da amostra F, sob atmosfera inerte, não distingue qualquer evento a temperaturas acima de 200 °C, nem mesmo a perda de água de constituição da goetita, cujo evento deve estar ocorrendo simultaneamente com a combustão da MO.

Os picos exotérmicos da amostra B (definidos em 346 e 484 °C), sob atmosfera de ar sintético, evidenciam a menor quantidade e complexidade da MO presente, assim como indicam as curvas TG/DTA, visto que o fenômeno da combustão se encerra completamente até a temperatura de 550 °C. Isso está em conformidade com a natureza da amostra submetida ao processo de biodigestão na linha de lodo da ETE.

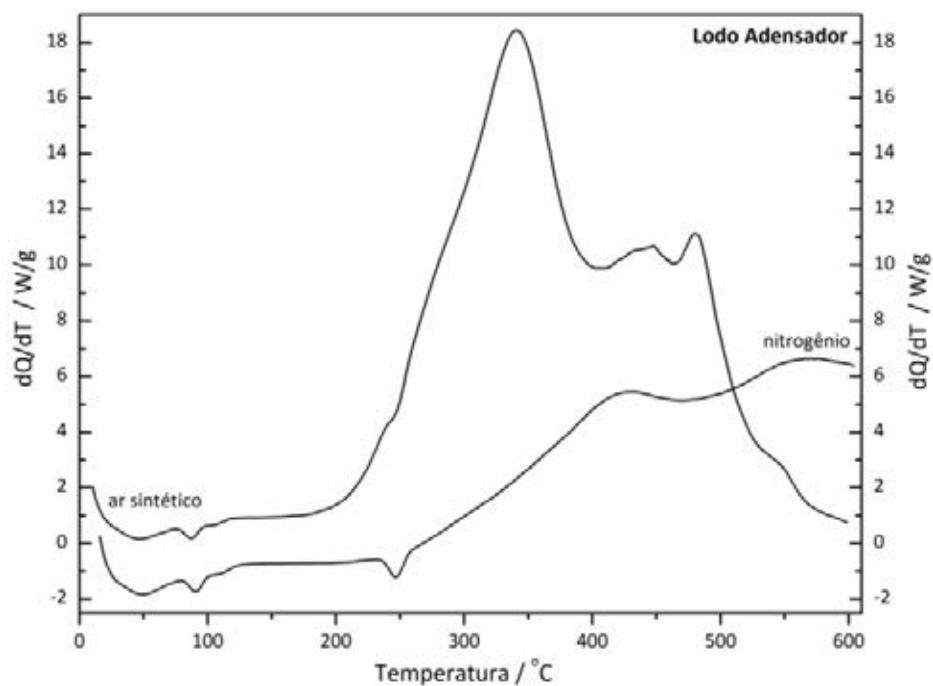
As curvas DSC para a amostra SE são semelhantes aquelas obtidas para o lodo proveniente do biodigestor e, portanto, estão em conformidade com suas características físico-químicas que também são similares entre si. Dessa forma, os mesmos eventos são observados, e as mesmas considerações podem ser feitas para ambas.

É importante ressaltar que as curvas DSC (e DTA) confirmam a presença de estruturas complexas e mais estáveis na etapa final de degradação da MO (400 - 600 °C), como resultado da incorporação, na linha de lodo, da microfauna proveniente dos reatores biológicos, a partir dos flotores. Por outro lado, na parte inicial da 1ª etapa de decomposição da MO, a magnitude das curvas DSC revelam a ocorrência de substâncias

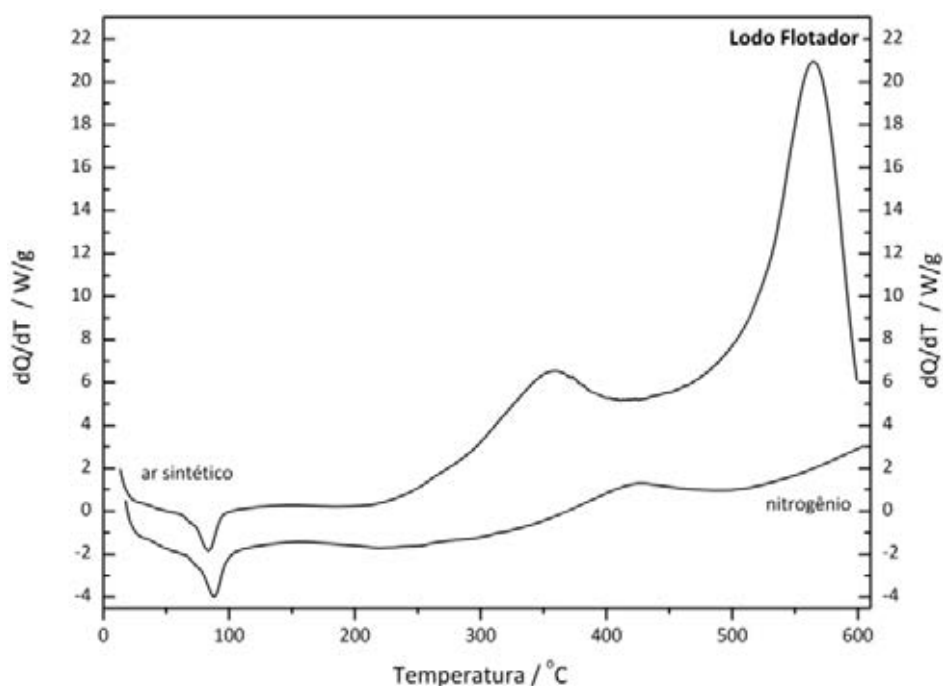
mais reativas e susceptíveis à degradação, como consequência da formação de estruturas químicas menos complexas que podem atuar como catalisadores neste processo.

A Figura 48 apresenta as curvas DSC para os lodos da ETE Ribeirão Preto.

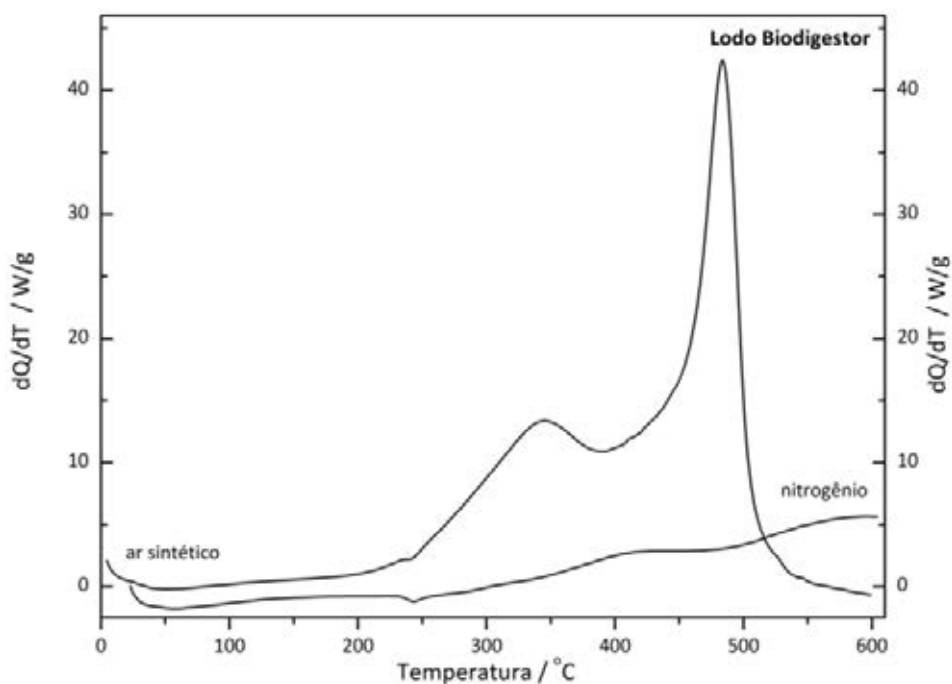
Figura 48 - Curvas DSC para lodos provenientes do Adensador (a), Flotador (b), Biodigestor (c) e Silo de Estocagem (d) da ETE Ribeirão Preto. Atmosferas de nitrogênio e ar sintético, R.A. de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 50 mL min^{-1} , cadinho de alumina



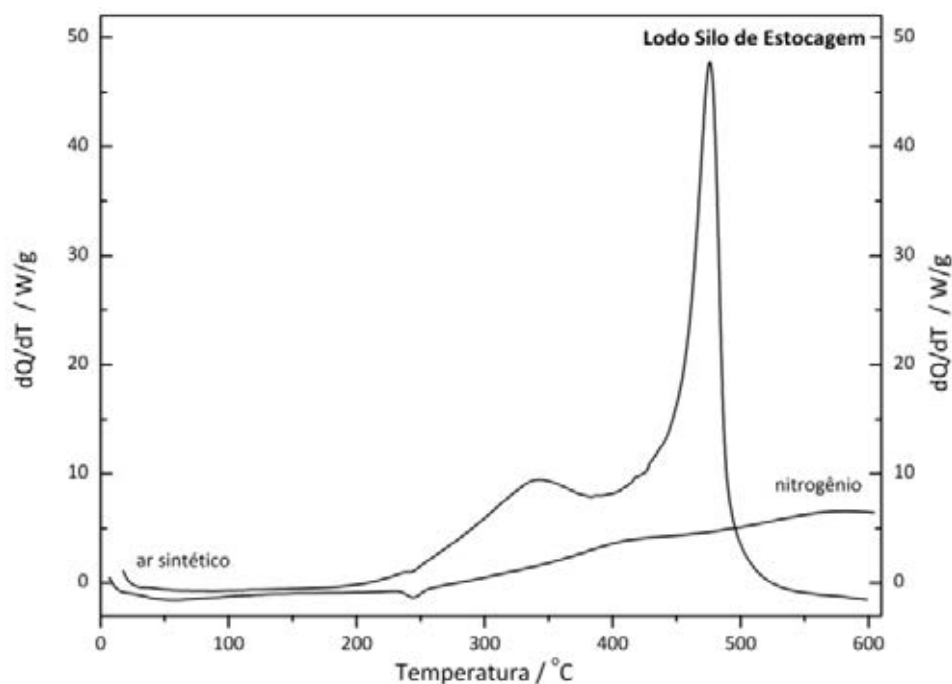
(a)



(b)



(c)



(d)

4.12 Parâmetros Cinéticos (E e A) e KCE

O estudo cinético foi realizado empregando as curvas TG/DTG e o método isoconversional integral linear, análogo ao desenvolvido por Wanjun e Donghua (2005). A aplicação do referido método justifica-se já que o processo de degradação da MO é complexo e apresenta variação da energia de ativação (E) em função do grau de conversão

(α), o que inviabiliza a aplicação dos métodos integrais regulares (WANJUN; DONGHUA, 2005). O método isoconversional foi aplicado somente à 1ª etapa de decomposição da MO. As curvas TG usadas na obtenção de dados para determinação dos parâmetros cinéticos foram obtidas em diversas R.A. ($2,5 - 30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), sendo superpostas de forma a resultar no deslocamento exemplificado na Figura 49, que apresenta as curvas TG para a amostra proveniente do Adensador. O mesmo efeito pode ser observado no parâmetro temperatura, à medida que avança a decomposição da MO (Figura 50), cujo comportamento é observado em todas as amostras.

Figura 49 - Curvas TG para lodos da ETE Ribeirão Preto. Atmosfera de nitrogênio, R.A. de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina

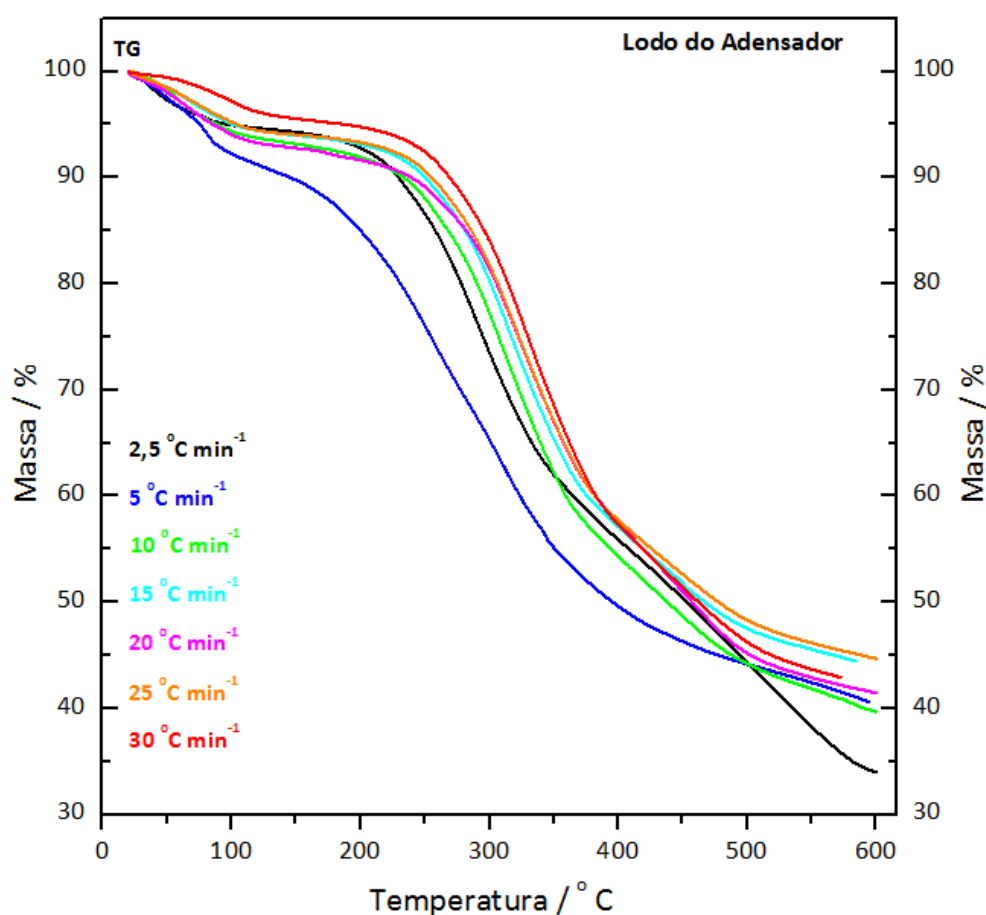
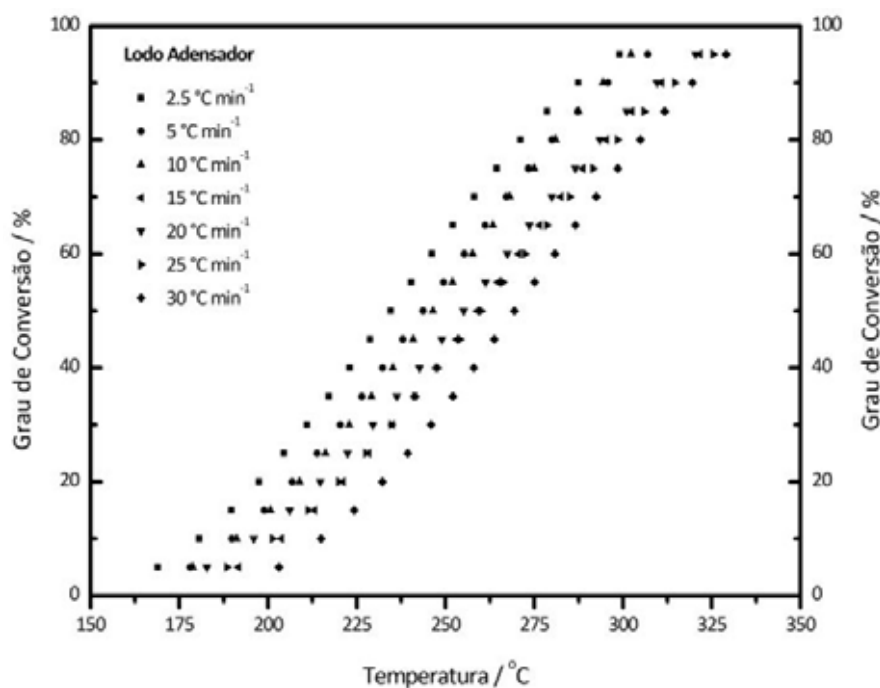
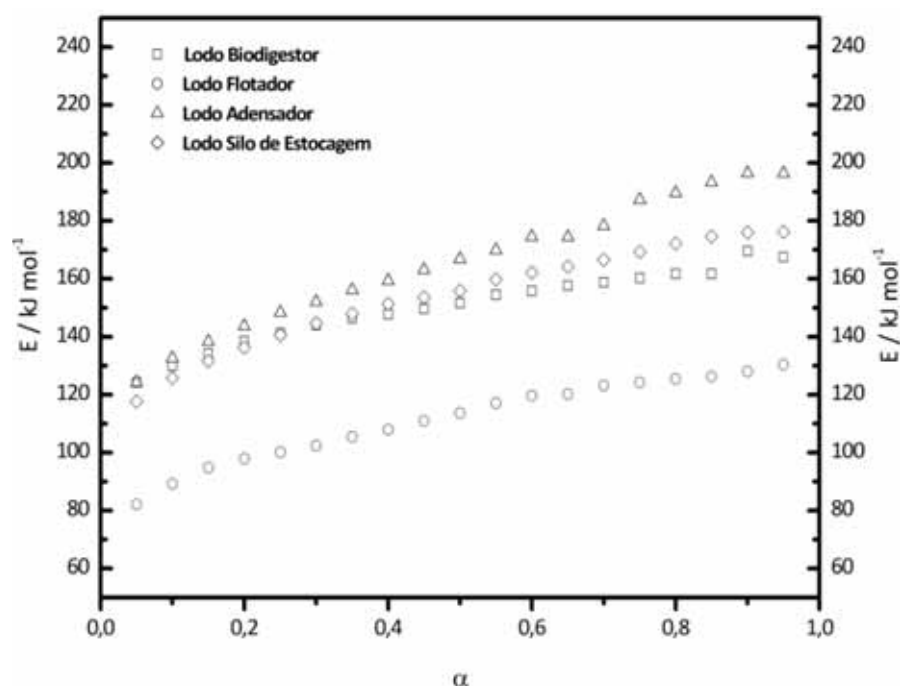


Figura 50 - Curvas de conversão (α) *versus* temperatura (T) para lodo proveniente do Adensador da ETE Ribeirão Preto



As energias de ativação médias referentes à 1ª etapa de decomposição da MO ($T = 200 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) para as amostras AD, F, B e SE atingiram, respectivamente, 165,5; 114,4; 136,9 e 151,7 kJ mol^{-1} . Os valores médios para $\ln A$ foram 37,1 (AD), 27,4 (F), 31,2 (B) e 34,1 (SE) min^{-1} . Todas as amostras apresentaram um aumento na E, a medida que ocorre a conversão da MO, cujo fato pode estar associado a irregularidades na distribuição e tamanho das partículas (80 - 6.440 nm) constituintes da MO, incluindo a ocorrência de reações múltiplas e competitivas (VYAZOVKIN, 2006). A Figura 51 mostra a variação na E, durante a 1ª etapa de decomposição térmica, para cada amostra.

Figura 51 - Energia de ativação (E) *versus* grau de conversão (α) para lodos da ETE Ribeirão Preto, referente à 1ª etapa de decomposição da MO



Como pode ser observado na Figura 51, a amostra F apresenta a mesma tendência na elevação da E, nas reações de decomposição da MO, em comparação às demais amostras, porém, num intervalo de variação menor ($80 - 130 \text{ kJ mol}^{-1}$). Assim, considerando a diferença marcante da amostra F em relação às outras, pode-se inferir que tal comportamento na variação da energia de ativação se deve às características complexas dos constituintes da MO presente na amostra, onde a decomposição térmica ocorre de maneira distinta em comparação às demais. A Figura 51 também mostra que os resultados para as amostras AD, B e SE são estatisticamente semelhantes, indicando similaridades na composição das amostras.

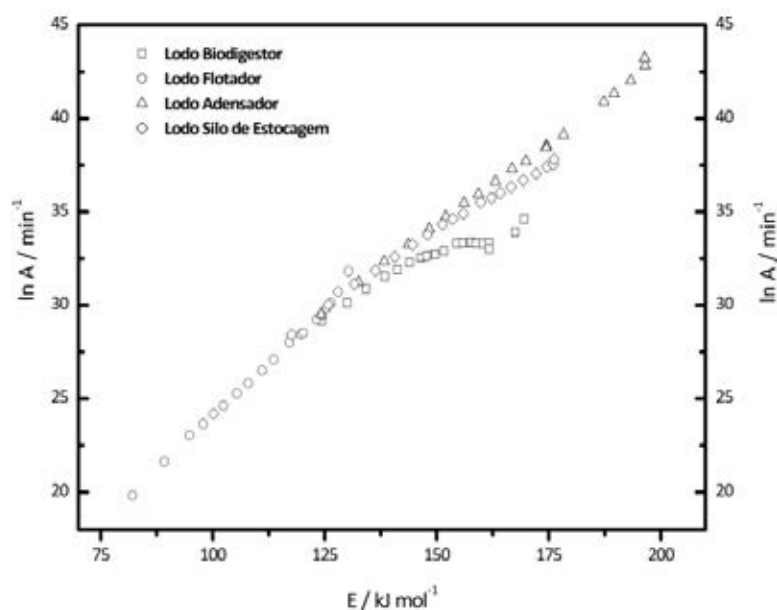
A Tabela 21 mostra os parâmetros cinéticos (E e A), referentes à 1ª etapa de decomposição da MO, para todos os lodos analisados.

Tabela 21 - Parâmetros cinéticos (E e A) para lodos da ETE Ribeirão Preto

α (%)	Amostras							
	AD		F		B		SE	
	E (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)
0,05	124,2	29,5	82,1	19,8	124,3	29,2	117,6	28,4
0,1	132,6	31,2	89,2	21,6	130,0	30,1	125,8	30,0
0,15	138,3	32,3	94,8	23,0	134,2	30,9	131,6	31,1
0,2	143,6	33,3	97,9	23,7	138,4	31,5	136,3	31,9
0,25	148,3	34,1	100,2	24,2	141,2	31,9	140,6	32,6
0,3	152,0	34,7	102,4	24,6	143,9	32,3	144,6	33,2
0,35	156,1	35,5	105,4	25,3	146,4	32,5	147,9	33,8
0,4	159,3	35,9	107,9	25,8	147,8	32,6	151,3	34,3
0,45	163,1	36,6	111	26,5	149,6	32,7	153,6	34,6
0,5	166,8	37,3	113,6	27,1	151,6	32,9	155,9	34,9
0,55	169,9	37,7	117,1	28,0	154,5	33,3	159,8	35,5
0,6	174,5	38,6	119,6	28,5	155,8	33,3	162,2	35,8
0,65	174,4	38,4	120,2	28,5	157,6	33,4	164,2	36,0
0,7	178,3	39,1	123,2	29,2	158,8	33,3	166,6	36,3
0,75	187,3	40,9	124,3	29,5	160,2	33,3	169,3	36,7
0,8	189,6	41,3	125,4	29,8	161,7	33,3	172,2	37,0
0,85	193,3	42	126,3	30,1	161,7	33	174,6	37,4
0,9	196,5	42,8	128	30,7	169,5	34,6	176,0	37,5
0,95	196,4	43,2	130,3	31,8	167,5	33,9	176,2	37,8
média	165±21	35±8	100±34	27±3	150±13	31±7	154±18	34±3

A correlação linear entre os parâmetros ln A vs E indicam a ocorrência do Efeito de Compensação Cinética (KCE). Todas as amostras analisadas apresentam KCE, em determinados intervalos de variação de E (Figura 52), indicando que a decomposição da MO ocorre por reações múltiplas e mecanismos distintos.

Figura 52 - $\ln A$ versus E para lodos da ETE Ribeirão Preto



Apenas no final da 1ª etapa de decomposição da amostra B nota-se um desvio mais acentuado da linearidade, porém, ainda dentro do desvio padrão (SD). A mudança na inclinação dos segmentos, em determinados intervalos de E , para as amostras F e SE sugerem que tal decomposição ocorre por pelo menos dois mecanismos distintos, o que também pode ocorrer na amostra B, considerando sua origem na linha de lodo e semelhança com as características da amostra SE. As Figuras 53 e 54 mostram, em detalhes, os desvios mencionados para as amostras F e SE, respectivamente.

Figura 53 - $\ln A$ versus E para lodo proveniente do Flotador da ETE Ribeirão Preto

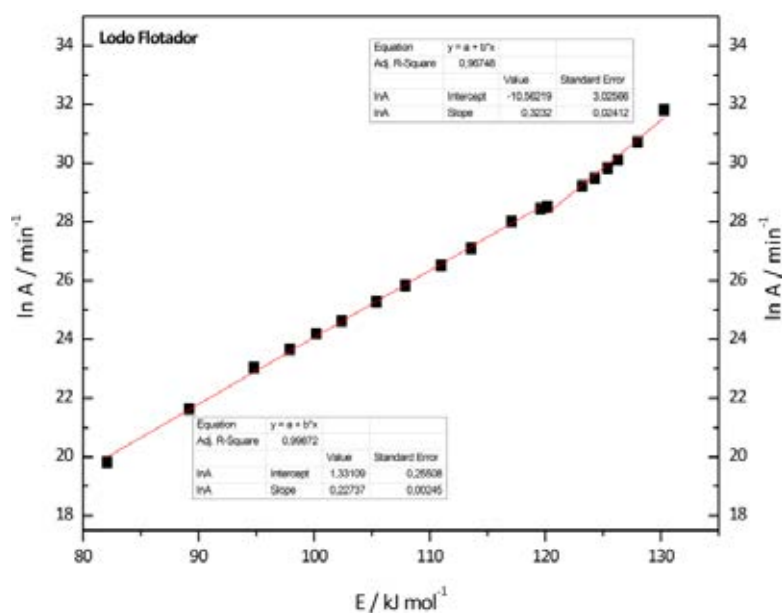
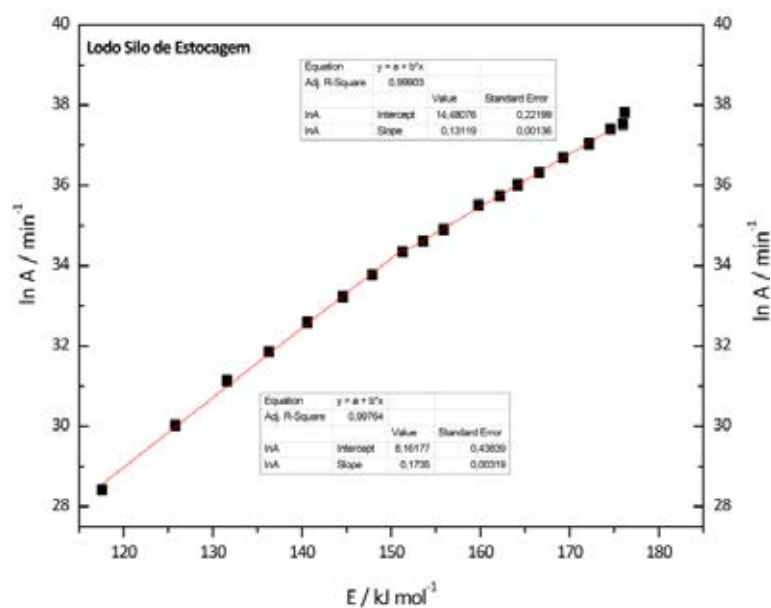


Figura 54 - $\ln A$ versus E para lodo proveniente do Silo de Estocagem da ETE Ribeirão Preto

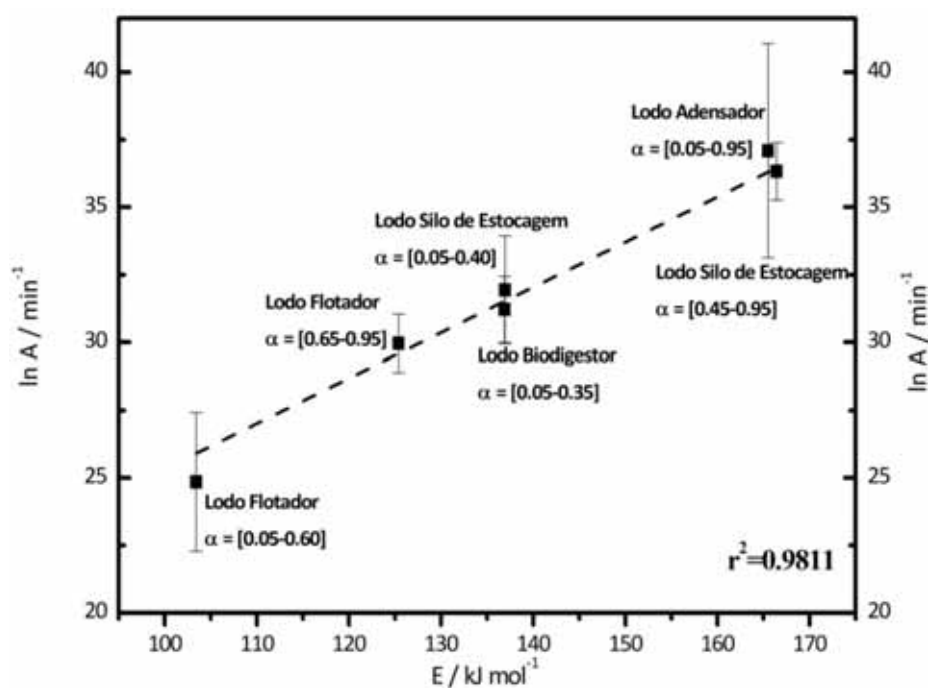
A Tabela 22 apresenta os parâmetros cinéticos médios (E e A) para cada amostra, considerando os intervalos de grau de conversão (α) em que ocorre o KCE.

Tabela 22 - Parâmetros cinéticos médios (E e A) para lodos da ETE Ribeirão Preto

Amostra	α (%)	E (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
AD	0,05-0,95	166 ± 22	37 ± 4
F	0,05-0,60	103 ± 11	25 ± 3
	0,65-0,95	125 ± 3	30 ± 1
B	0,05-0,35	136 ± 8	31 ± 1
SE	0,05-0,4	137 ± 12	32 ± 2
	0,45-0,95	166 ± 8	36 ± 1

A Figura 55 mostra os parâmetros $\ln A$ vs E médios (Tabela 21) e seus respectivos desvios padrão, evidenciando a correlação linear entre os parâmetros mencionados (KCE).

Figura 55 - $\ln A$ versus E , considerando os parâmetros cinéticos médios e seus respectivos desvios padrão, para lodos da ETE Ribeirão Preto. KCE



A Figura 55 comprova que, estatisticamente, todas as amostras apresentam KCE, o que sugere composição química semelhante para todos os lodos. Tais resultados também apontam que as reações globais na 1ª etapa de decomposição térmica da MO são similares.

5 CONCLUSÕES

Em consonância com os objetivos desta pesquisa, os resultados permitem concluir que os lodos estudados constituem matrizes complexas, apresentando características distintas de acordo com o tratamento dispensado na linha de lodo da ETE. Em geral, os lodos possuem elevada quantidade de MO, são essencialmente amorfos e apresentam superfícies irregulares, não uniformes e porosas, resultado da grande diversidade no tamanho e formato de suas partículas constituintes, que também reflete em seu comportamento térmico. Sua complexidade também é revelada em sua composição elementar, que evidencia a ocorrência de diversos metais, alguns potencialmente tóxicos, e ainda pela existência de diversos grupos funcionais como constituintes da MO.

Os componentes básicos de qualquer biomassa estão presentes em quantidades suficientes para conferir potencial de aproveitamento energético à matriz analisada, assim como indicam as medidas experimentais. Os resultados também apontam a geração de energia pela produção microbiológica do gás H_2 , a partir dos consórcios bacterianos presentes nos lodos, como alternativa promissora para destinação adequada desses resíduos. Os lodos possuem estabilidade térmica relativamente baixa, sendo a desidratação e a degradação da MO, os principais eventos térmicos apresentados. A 1ª etapa de decomposição térmica da MO ocorre por reações complexas, múltiplas e competitivas, e por mecanismos distintos, apresentando variações na energia de ativação durante o processo, conforme as características dos produtos intermediários formados. Todas as amostras apresentaram KCE, indicando que as reações globais de decomposição da MO são semelhantes, assim como confirmado pelas análises estatísticas.

Os resultados também demonstram que as técnicas utilizadas no presente estudo são ferramentas úteis na caracterização química e estudo térmico de lodos de esgotos. O emprego de diversas técnicas no estudo de matrizes ambientais fornece resultados mais precisos, permitindo seu melhor entendimento e interpretação. Esta pesquisa pode oferecer importante contribuição à literatura científica e fornecer subsídios à implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, incluindo a adoção de práticas alternativas de gestão desses resíduos, visando a minimização dos impactos socioambientais que os mesmos podem representar se não tratados adequadamente. O presente estudo também pode contribuir para o desenvolvimento de novas propostas para o uso dos lodos gerados na ETE Ribeirão Preto, incluindo seu reaproveitamento energético.

6 PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos neste estudo, é possível notar que os lodos de esgotos são matrizes ricas para o desenvolvimento de pesquisas nas diversas áreas do conhecimento. Entre as várias possibilidades de estudos futuros envolvendo esses resíduos, destacam-se duas linhas de pesquisa em que o desenvolvimento é ainda incipiente no Brasil, embora considerável avanço tenha sido observado nos últimos anos: 1 - investigação de contaminantes orgânicos potencialmente tóxicos à saúde, e 2 - estudos para seu reaproveitamento energético. Nesse contexto e, considerando as características dos efluentes gerados no município de Ribeirão Preto e as características dos lodos analisados, propostas para estudos futuros incluem a investigação de fármacos interferentes endócrinos nos lodos e seu reaproveitamento energético como matriz para produção microbiológica do gás H_2 em reatores anaeróbios. Estas propostas são alvo para o desenvolvimento de projetos de pesquisa no IQ/UNESP em parcerias com outras Instituições de Ensino e Pesquisa, podendo realizar-se em níveis de graduação, pós-graduação ou ainda pós-doutoramento na área ambiental ou de bioenergia.

7 DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS

7.1 Resíduos de Amostras de Lodos

A maioria das análises empregadas neste estudo caracteriza-se por processos destrutivos, em que não há geração de resíduos. Excetuando-se os resíduos químicos gerados nas análises de DQO, os eventuais resíduos gerados foram devidamente identificados e armazenados no entreposto de resíduos do IQ/UNESP para posterior encaminhamento à incineração, conforme normas do programa de gerenciamento de resíduos da Instituição.

7.2 Resíduos Químicos

Os resíduos químicos gerados nas análises de DQO são os que necessitam de tratamento específico para seu descarte adequado, visto que contém metais potencialmente tóxicos como Hg, Ag e Cr. O tratamento desses resíduos resume-se na separação e precipitação dos metais para posterior envio a aterro especial (Classe I), no caso dos metais Hg e Cr, e reutilização da prata recuperada. Tal tratamento foi realizado no Laboratório de Resíduos Químicos da Prefeitura do *Campus* USP de Ribeirão Preto (LRQ/PUSP-RP), conforme procedimento descrito a seguir.

7.2.1 Procedimento para Tratamento de Resíduos Químicos Provenientes de Análises de DQO

O procedimento para tratamento de soluções contendo Ag, Hg e Cr é relativamente simples e envolve a recuperação dos íons Ag na forma de cloreto de prata, formação de amálgama de mercúrio e precipitação dos íons cromo na forma de seu hidróxido. A precipitação da prata ocorreu pela adição de cloreto de prata à solução (2 g L^{-1}) até que não houvesse mais a formação do precipitado (AgCl), sendo a mesma mantida sob agitação e ao abrigo da luz, enquanto o sal era adicionado. Após a decantação e separação do precipitado formado, adicionou-se zinco metálico (200 g L^{-1}) ao sobrenadante, que permaneceu sob agitação por 24 h. Em seguida, removeu-se o amálgama de zinco formado e a solução foi neutralizada com uma solução saturada de hidróxido de sódio (NaOH), suficiente para neutralizar o meio e ocorrer a precipitação de hidróxido de cromo (Cr(OH)_3). Tal procedimento é uma alternativa ao método de precipitação dos cátions na forma de sulfetos (S^{2-}), tal como descrito por Martinez et al. (2005).

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, H. C.; SILVEIRA, C. B.; ERNANI, P. R.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (DREGS). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 2007.
- ALMEIDA, S.; BERNABÉ, G.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; LIMA, E. N. Relation between kinetic parameters for reactions of organic matter degradation in waste environmental matrix. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, p. 461-465, 2011.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. American Public Health Association, 2005.
- ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F.; SPERLING, M. V. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final - princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2001.
- ANDREOLI, C. V.; LARA, A. I. de; FERREIRA, A. C.; BONNET, B. R. P.; PEGORINI, E. S. A gestão dos biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos domésticos. **Engenharia e Construção**, Curitiba, n. 24, 12 p, set. 1998.
- ARAÚJO, F. S. D. **Influência do lodo de ETE na massa para fabricação de cerâmica vermelha**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- ARAUterm EQUIPAMENTOS TERMOMETALÚRGICOS LTDA. **Tabelas técnicas**. Poder calorífico superior. Cachoeirinha, 2006. Disponível em: <http://www.arauterm.com.br/tabelas_combustiveis.html>. Acesso em: 10 abr. 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10.004**: resíduos sólidos classificação. Rio de Janeiro, 1987.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R.; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 543-551, 1999.
- BENTO, A. P.; SEZERINO, P. H.; PHILIPPI, L. S.; REGINATTO, V.; LAPOLLI, F. R. Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 10, n. 4, p. 329-338, 2005.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciência & Engenharia**, Joinville, v. 17, n. 1/2, p. 27-32, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecer as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 ago. 2006. Seção 3, p. 6.

BRASIL. **Lei n. 9605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente; e dá outras providências. Brasília, DF, 1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9605.htm>. Acesso em: 10 jan. 2015.

BRASIL. **Lei n. 12305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a Lei n. 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 10 jan 2015.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos - 2012**. 18. ed. Brasília, DF: SNSA/MCidades, 2014. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=103>>. Acesso em: 12 dez. 2014.

BROCK, T. D.; MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Biology of microorganisms**. 7th ed. London: Prentice-Hall International, 1994.

BÜTTELBRUN, V. **Avaliação do potencial de uso agrícola de lodo de esgoto na ETE - Rio Negrinho**. 2004. 87 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2004.

CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - a review. **Clean Journal**, v. 37, n. 4/5, p. 277-303, 2009.

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, RMN ¹³C-CP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 4, p. 741-750, 2000.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. 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**, Brasília, DF, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. 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**, Brasília, DF, v. 36, n. 12, p. 268-276, 2002.

CAPANA, A. S. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de resíduo (lodo) proveniente de estações de tratamento de água e esgotos do município de Araraquara - SP**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

CAPANA, A. S.; MARTINS, Q. V.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; BARUD, H. S. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 97, p. 601-604, 2009.

CAPUTO, A. C.; PELAGAGGE, P. M. Waste-to-energy plant for paper industry sludges disposal: technical-economic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 81, n. 3, p. 265-283, 2001.

CARDONA, B. T.; FLUENTE, I. G. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. **Ciência UANL**, v. 5, n. 2, p. 190-196, 2002.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; CALAMARI, D.; FANELLI, R.; ZUCCATO, E. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1092, p. 206-215, 2005.

CELERE, M. S.; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUNÕZ, S. I. Metals in landfill leachate in Ribeirão Preto, São Paulo State, Brazil, and its relevance for public health. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 939-947, abr. 2007.

CHEN, X.; JEYASEELAN, S. J. Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modeling. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 7, p. 585-593, 2001.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Council directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in the particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. **Journal of the European Community**, v. 181, p. 6-12, 1986. (Anexo 1A).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Diretoria Plena. **Decisão de diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005**. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo - 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo, 2005.

CORDEIRO, J. S. **Gerenciamento de lodo de ETAs** - remoção de água, através de leitos de secagem e co-disposição da fase sólida da fase sólida em matrizes de cimento e resíduos da construção civil. São Carlos: UFSCar/FINEP, 2000. (Relatório Técnico PROSAB 2).

CRESPI, M. S.; SILVA, A. R.; RIBEIRO, C. A.; OLIVEIRA, S. C.; SANTIAGO-SILVA, M. R. Composting of urban solid residues (USR) by different dispositions - kinetics of thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 3, p. 1049-1053, 2003.

CRESPI, M. S.; MARTINS, Q. V.; ALMEIDA, S.; BARUD, H. S.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A. Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 753-757, 2011.

DARÉ, D. **Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidades de São Carlos - SP e Jaú - SP**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

DEL NERY, V. **Utilização de lodo anaeróbico imobilizado em gel no estudo da partida de reatores de fluxo ascendente com manta de lodo**. 1987. 215 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1987.

DEMIRBAS, A.; GULLU, D.; ÇAGLAR, A.; AKDENIZ, F. Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics. **Energy Sources**, v. 19, n. 8, p. 765-770, 1997.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. (Orgs.). **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, 2012. (Material de apoio. curso teórico/prático). Disponível em:
<http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.teses.usp.br%2Fteses%2Fdisponiveis%2F75%2F75135%2Ftde-04042013-151955%2Fpublico%2FGabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf&ei=qR2LVOnWNsWSNu-lgYgB&usg=AFQjCNFPYUwzPQRdOqb4B4vTz4D3aXJ6Sg&bvm=bv.81828268,d.eXY>. Acesso em: 12 dez. 2014.

DIAS, B. O.; SILVA, C. A.; SOARES, E. M. B.; BETTIOL, W.; GERREIRO, M. C.; BELIZÁRIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 885-894, 2009.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DWECK, J.; MORAIS, L. C.; MENESES, J. C.; BUCHLER, P. M. Thermal analysis of municipal sludge waste combustion. **Materials Scientific Forum**, v. 530-531, p. 740-746, 2006.

ENERGY-dispersive X-Ray spectroscopy. In: WIKIPEDIA: a enciclopédia livre. 2011. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy>. Acesso em: 17 jan. 2011.

ERNESTO, V. A. R. T.; RIBEIRO, C. A.; HOJO, O.; FERTONANI, F. L.; CRESPI, M. S. Thermal characterization of lignocellulosic residue from different sugarcane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 653-656, 2009.

FAUSTINO, A. S.; NARIMOTO, K. M.; SILVA, W. T. L.; NOGUEIRA, A. R. A.; SIMÕES, M. L.; NOVAES, A. P.; MARTINS NETO, L. Caracterização da matéria orgânica de efluente produzido por fossa séptica biodigestora utilizando espectroscopia de infravermelho. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Livro de resumos...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2006.

FOLGUERAS, M. B.; DÍAZ, R. M.; XIBERTA, J. Pyrolysis of blends of different types sewage sludge with one bituminous coal. **Energy**, v. 30, n. 7, p. 1079-1091, 2005.

GALDOS, M. V.; MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um latossolo vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 3, p. 569-577, 2004.

GOMES, L. P. **Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários**. 1989. 180 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; BLASI, C. D. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4201-4208, 2002.

HEIKKINEN, J. M.; HORDIJK, J. C.; JONG, W. D.; SPLIETHOFF, H. et al. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for the energy generation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 883-900, 2004.

HEREK, L. C. S.; SILVA JUNIOR, A. T.; PAVEZZI, C. C.; BERGAMASCO, R.; TAVARES, C. R. G. Incorporação de lodo de lavanderia industrial na fabricação de tijolos cerâmicos. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 55, n. 335, p. 326-331, 2009.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química tecnológica**. São Paulo: Pioneira Thomson, 2004.

HIRAKAWA, C.; PIVELI, R. P.; ALÉM SOBRINHO, P. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB - estudo de escala piloto com esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, p. 82-94, 2002.

ISCHIAM, M.; PERAZZOLLI, C.; MASCHIO, R. D.; CAMPOSTRINI, R. et al. Pyrolysis study of sewage sludge by TG-MS and TG-GC-MS coupled analyses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 2, p. 567-574, 2007.

JINDAROM, C.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; RANGSUNVIGIT, P. Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO₂ and N₂ atmosphere. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1477-1484, 2007.

KELESSIDIS, A.; STASINAKIS, A. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. **Waste Management**, v. 32, n. 6, p. 1186-1195, 2012.

KIM, D. H.; KIM, M. S. Thermophilic fermentative hydrogen production from various carbon sources by anaerobic mixed cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 2021-2027, 2011.

KIM, D. H.; HAN, S. K.; KIM, S. H.; SHIN, H. S. Effect of gás sparging on continuous fermentative hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 2158-2169, 2006.

KJELDSEM, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Preset and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

LAKE, D. L. Sludge disposal to land. In: LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment process**. Boca Raton: CRC Press, 1987. v. 2, p. 91-130.

LIMA, E. N.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; ALMEIDA, S. Non-isothermal kinetic for lyophilized leachate from sanitary landfill and composting usine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 3, p. 823-826, 2007.

LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. In: VON SPERLING, M. **Lodos de esgotos: tratamento e disposição final**. Rio de Janeiro: ABES, 2001.

MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 16, p. 4309-4317, 2008.

MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen production with xylose by clostridium and klebsiella species in anaerobic batch reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13508-13517, 2011.

MALLIOU, O.; KATSIOTI, M.; GEORGIADIS, A.; KATSIRI, A. Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, n. 1, p. 55-61, 2007.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of solid wastes: an overview of research achievements and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 74, n. 1, p. 3-16, 2000.

MATTIAZO-PREZOTTO, M. E. **Comportamento do cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH**. 1994. 197 f. Tese (Livre-Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **Journal of Environmental Quality**, v. 24, n. 1, p. 5-18, 1995.

McGRATH, S. P.; CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; WITTER, E. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. **Environmental Reviews**, v. 2, n. 1, p. 108-118, 1994.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. 1 CD-ROM.

MOCELIN, C. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário**: produção de adsorvente e óleos combustíveis. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORITZ, J. M. Current legislation governing clinical waste disposal. **Journal of Hospital Infection**, v. 30, p. 521-530, 1995.

MÜLLER-HAGEDON, M.; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MÜLLER, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 231-249, 2003.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **Bioenergy Research**, v. 6, n. 2, p. 663-677, 2013.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto**. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

OLIVEIRA, E. M. S.; MACHADO, S. Q.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de resíduo (lodo) proveniente de estação de tratamento de águas visando sua utilização em cerâmica vermelha. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 50, n. 316, p. 324-330, 2004.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 581-593, 2001.

OLIVEIRA, L. C.; RIBEIRO, C. A.; ROSA, A. H.; BOTERO, W. G.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C.; SANTOS, A. Thermal decomposition kinetics of humic substances extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) soil samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 6, p. 1135-1141, 2009.

OTERO, M.; CALVO, L. F.; GIL, M. V.; GARCIA, A. I.; MORAN, A. Co-combustion of different sewage sludge and coal: a non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6311-6319, 2008.

PAIXÃO, L. C. C.; YOSHIMURA, H. N.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmicas argilosas. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 329, p. 63-76, 2008.

PENG, W.; WU, Q.; TU, P.; ZHAO, N. Pyrolytic characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 80, n. 1, p. 1-7, 2001.

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto**: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento. 2008. 220 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2008.

PIRES, G. T.; GERALDO, R. H.; ZECHINATTI, V. H.; GONÇALVES, R. R. V.; GOMES, M. A. F.; VALENTE, A. M. M. P. Adição de lodo de esgoto da ETE do município de Jaguariúna em tijolos cerâmicos: estudo de viabilidade. **Revista Intellectus**, Jaguariúna, v. 8, n. 22, p. 215-231, 2012.

PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by DSC in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, n. 3, p. 1037-1046, 1998.

PUNNARUTTANAKUN, P.; MEEYOO, V.; KALAMBAHETI, C.; RANGSUNVIGIT, P.; RIRKSOMBOON, T.; KITIYANAN, B. Pyrolysis of API separator sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 547-560, 2003.

RAHMAN, M. F.; YANFUL, E. K.; JASIM, S. Y. Occurrences of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in the aquatic environment and their removal from drinking water: Challenges in the context of the developing world. **Desalination**, v. 248, p. 578-585, 2009.

RIBEIRO FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURTI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 495-507, 2001.

RICHTER, C. A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

RIVERA, W.; TORRES, C. M.; PISSO, A. E. Estudo de silício poroso por FTIR. **Revista Colombiana de Física**, v. 34, n. 1, p. 82-85, 2002.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003.

ROCHA, M. T.; SHIROTA, R. Disposição final de lodo de esgoto. **Revista de Estudos Ambientais**, Blumenau, v. 1, n. 3, p. 77-100, set./dez. 1999.

RULKENS, W. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 9-15, 2008.

SÁ, L. R. V.; CAMMAROTA, M. C.; OLIVEIRA, T. C.; OLIVEIRA, E. M. M.; MATOS, A.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Pentoses, hexoses and glycerin as substrates for biohydrogen production: an approach for Brazilian biofuel integration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 2986-2997, 2013.

SANTOS, A. **Interações entre espécies metálicas e substâncias húmicas extraídas de solos da micro bacia de drenagem do reservatório de captação de água Anhumas - Araraquara/SP**. 2003. 110 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003a.

SANTOS, A. D. **Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da região metropolitana de São Paulo**. 2003. 265 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003b.

SANTOS, L. M. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SÃO PAULO (Estado). **Lei n. 12300, de 16 de março de 2006**. Institui a política estadual de resíduos sólidos e define princípios e diretrizes. São Paulo, 2006. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/cpla/files/2012/09/2006_Lei_12300.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2015.

SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP**: avaliação dos níveis de metais pesados. 2002. 72 f. Tese (Doutorado em Enfermagem em Saúde Pública) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

SENA, R. F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SERVIÇOS AMBIENTAIS DE RIBEIRÃO PRETO. **Projeto de saneamento de Ribeirão Preto**. 2009. Disponível em: <<http://www.ambientbr.com.br>>. Acesso em: 31 ago. 2009.

SHAO, J.; YAN, R.; CHEN, H.; WANG, B.; HO LEE, D.; LIANG, D. T. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge by thermogravimetry fourier transform infrared analysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 38-45, 2008.

SÍGOLO, J. B.; PINHEIRO, C. H. R. Lodo de esgoto da ETE Barueri - SP: proveniência do enxofre elementar e correlações com metais pesados associados. **Geologia USP**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 39-51, mar. 2010. (Série científica).

SILVA, J. O. **Caracterização do potencial energético e estudo físico-químico do lodo da estação de tratamento de esgoto do DMAE-Uberlândia-MG**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio**: preparação e caracterização. 2001. 127 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. Alternativa agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I - efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em latossolo no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 487-495, 2002.

SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E.; BERTON, R. S.; ZOTELLI, H. B.; PEXE, C. A.; MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto: nutrientes, metais pesados e produtividade. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, n. 1, p. 1-8, 1998.

SILVA, J. O.; RODRIGUES, G.; MEIRELES, C. S.; RIBEIRO, S. D.; VIEIRA, J. G.; SILVA, C. V.; CERQUEIRA, D. A. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia - MG, Brasil. **Thermochimica Acta**, Uberlândia, v. 528, p. 72-75, 2012.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metals in soils. **Scientia Agricola**, v. 60, n. 4, p. 793-806, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SONG, F.; GU, L.; NANWEN, Z.; HAIPING, Y. Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders. **Chemosphere**, v. 92, n. 4, p. 344-350, 2013.

TANG, W.; WANG, C.; CHEN, D. An investigation of the pyrolysis kinetics of some aliphatic amino acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 1, p. 49-53, 2006.

TASCHNER, S. P.; BOGUS, L. M. M. Mobilidade espacial da população brasileira: aspectos e tendências. **Revista Brasileira de Estudos de População**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 3, p. 87-132, 1986.

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R.; ALÉSSIO, P.; SANTOS, G. T. A. Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 323, p. 259-264, 2006.

TOLEDO, M. C. M.; PASSOS, C. M.; FERRARI, V. C. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo humifert. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 26, n. 1/2, p. 31-44, 2005.

TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. G.; ALÉM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: ABES, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Standards for the use or disposal of sewage sludge**. [Washington, DC], 1993. p. 9248-9415. Federal register 58.

VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics: staying free of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 45-51, 2006.

WALLACE, A.; WALLACE, G. A. A possible flaw in EPA's 1993 new sludge rule due heavy metal interactions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 1/2, p. 129-135, 1994.

WANG, J.; XUE, Q. Study on microscopic characteristics and analysis methods of municipal sludge. **EJGE**, v. 15, p. 441-448, 2010.

WANG, Q. R.; CUI, Y. S.; LIU, X. M.; DONG, Y. T.; CHRISTIE, P. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 38, n. 5, p. 823-838, 2003.

WANJUN, T.; DONGHUA, C. An integral method to determine variation in activation energy with extent of conversion. **Thermochimica Acta**, v. 433, n. 1/2, p. 72-76, 2005.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12/13, p. 1781-1788, 2007.

YU, Y. H.; KIM, S. D.; LEE, J. M.; LEE, K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. **Energy**, Yongin, v. 27, n. 5, p. 457- 469, 2002.

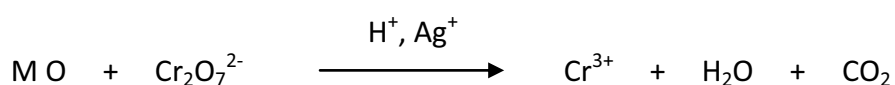
ZHAO, C., KARAKASHEV, D.; LU, W.; WANG, H.; ANGELIDAKI, I. Xylose fermentation to biofuels (hydrogen and ethanol) by biofuels (hydrogen and ethanol) by extreme thermophilic (70 °C) mixed culture. **International Journal of Hydrogen Energy**, São Carlos, v. 35, n. 8, p. 3415-3422, 2010.

ZUCCARI, M. L. **A digestão pelo calor de diluição e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes**. 1996. 89 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1996.

ANEXO I: Descrição resumida das técnicas analíticas empregadas no estudo

I.1 DQO (ZUCCARI, 1996)

A Demanda Química de Oxigênio é usada para medir a quantidade de matéria orgânica de uma amostra susceptível à oxidação por dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. A quantidade de $K_2Cr_2O_7$ consumida é expressa em termos da quantidade equivalente em oxigênio necessário para oxidação da matéria orgânica, conforme a equação química simplificada descrita a seguir:



Três métodos podem ser utilizados para determinação da DQO: o método do refluxo aberto, o método de refluxo fechado com determinação titrimétrica e o método do refluxo fechado com determinação colorimétrica. Nesta pesquisa, utilizou-se o método do refluxo fechado com determinação colorimétrica, devido às vantagens que o mesmo apresenta: menor quantidade de reagentes e, conseqüentemente, maior economia, bem como a reduzida quantidade de resíduo altamente tóxico gerado. Neste método mede-se a absorbância na região visível do espectro, visto que ambos os íons $Cr_2O_7^{2-}$ e Cr^{3+} absorvem nesta região; assim é possível determinar a quantidade de $Cr_2O_7^{2-}$ remanescente ao final do teste medindo a absorbância a 420 nm ou determinar a quantidade de Cr^{3+} formado pela medida da absorbância em 600 nm.

Visto que espécies inorgânicas como Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- e NO_2^- podem ser oxidadas quantitativamente pelo dicromato de potássio sob as condições do teste, tais íons constituem-se em interferentes da análise, se presentes em grande quantidade. Geralmente íons Cl^- estão presentes como interferentes na maioria das amostras e, por isso, utilizou-se sulfato mercúrico ($HgSO_4$) para eliminação desta interferência, o qual é capaz de formar um complexo indissociável ($HgCl_2$), mas solúvel. O íon nitrito (NO_2^-) apresenta uma DQO de 1,1 mg O_2 / mg NO_2^- , podendo ser negligenciada sua interferência para pequenas quantidades, caso contrário, pode ser utilizado ácido sulfamílico ($HO.SO_2.NH_2$) para eliminação desta interferência, o qual promove a redução desses íons a N_2 . O íon prata (Ag^+) utilizado no teste tem finalidade catalítica na reação de oxidação da MO por dicromato de potássio em meio ácido.

I.2 DRX (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SILVA, 2001)

A Espectroscopia por Difração de Raios X ou, simplesmente, Difractometria de Raios X (DRX) é uma ferramenta importante para a investigação da estrutura fina da matéria: o cristal. O cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados em 3 (três) dimensões, ou seja, possui um arranjo regular de átomos. No entanto, nem todos os sólidos são cristalinos: é necessário que haja uma periodicidade em sua estrutura. A interação de raios X com os elétrons da rede cristalina permite a ocorrência do fenômeno de difração de raios X, que é devida, essencialmente, à existência de coincidência de fase, também denominada interferência construtiva, entre 2 (duas) ou mais ondas eletromagnéticas. Assim, um feixe de raios X difratado pode ser definido como um feixe composto por um grande número de raios espalhados que reforçam-se mutuamente. A medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) pode elucidar a distância do átomo no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Os raios difratados são detectados por um dispositivo e o desenho da rede cristalina é traçado, podendo, assim, se conseguir a identificação do composto. Com o desenvolvimento da técnica, a difratometria de raios X tem sido utilizada não somente na determinação de estruturas, mas também na elucidação da orientação e tamanho dos cristais e, mais recentemente, em análise química, cuja área encontra-se em grande expansão.

I.3 SEM (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SILVA, 2001)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) tem ampla aplicação na análise de superfícies de sólidos, onde pode-se obter informações importantes a respeito da natureza física dos mesmos. A microscopia eletrônica é uma das 3 (três) técnicas utilizadas para se obter tais informações com ótima resolução. Para a obtenção das imagens a superfície de uma amostra sólida é varrida por um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura semelhante ao usado em um tubo de raios catódicos ou televisão, no qual um feixe de elétrons é (1) deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), (2) retornado à posição inicial e (3) deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão, cujo processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finalmente convertido em imagem.

Em um microscópio eletrônico, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons enérgicos. Vários tipos de sinais são produzidos por uma superfície neste processo, incluindo elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios X e fótons de várias energias. Todos esses sinais têm sido usados para estudos de superfícies, sendo os mais comuns: (1) elétrons espalhados e secundários, que servem de base para a microscopia eletrônica de tunelamento, e (2) emissão de raios X, utilizada na análise com microsonda eletrônica. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo é focalizado sobre a superfície da amostra por uma série de 3 (três) lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm, gerando os sinais capturados pelos detectores.

I.4 EDS (SILVA, 2001)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é uma técnica analítica bastante utilizada para análise química elementar e caracterização química. Esta técnica é uma variante da espectroscopia de fluorescência de raios X, que se baseia na investigação da amostra por meio das interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, isto é, a análise de raios X emitidos pela matéria em resposta ao bombardeamento por partículas carregadas. A caracterização é possível devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, capaz de emitir raios X próprios de sua estrutura, permitindo, assim, a identificação individual de cada elemento na presença de outros. Para estimular a emissão de raios X característicos de uma amostra, um feixe de alta energia de partículas carregadas, que podem ser elétrons, prótons ou mesmo raios X produzidos, é incidido na amostra em estudo. Os átomos constituintes são, então, levados ao estado de excitação (transição eletrônica) e ao retornarem ao estado fundamental emitem raios X, cujo número e energia dos mesmos são medidos num espectrômetro de energia dispersiva.

A análise química obtida por espectroscopia de raios X pode ter caráter qualitativo, se vários comprimentos de onda no espectro obtido são identificados, ou quantitativo, se as intensidades dessas radiações forem comparadas a padrões.

I.5 FTIR (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000)

A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A região de maior interesse espectroscópico situa-se no intervalo de 4000 a 666 cm^{-1} . A absorção na região do infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas das moléculas. Essencialmente, há 2 (duas) vibrações fundamentais: deformação axial (estiramento), onde os átomos apresentam movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica oscila continuamente e, deformação angular, correspondente a variações no ângulo das ligações, seja internamente num grupo de átomos ou mesmo deste grupo em relação à molécula como um todo. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional, onde o campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular ao campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética, resultando na absorção de energia radiante.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem aplicação principal na identificação de grupos funcionais de substâncias químicas presentes em diversos tipos de amostras, inclusive, em matrizes ambientais. Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos; no entanto, um exame detalhado do espectro e consulta a tabelas de dados permitem a obtenção de informações estruturais úteis a respeito da molécula. Assim, esta técnica permite identificar tanto grupos funcionais reativos (COOH , OH , CO , NH_2 etc), como estruturas moleculares (componentes alifáticos, aromáticos, peptídicos etc).

A Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi introduzida na aquisição de espectros de IV e proporcionou maior velocidade de leitura, possibilidade de somatório de muitos espectros simultaneamente, melhor resolução e definição dos sinais e exatidão da análise. A execução de várias varreduras para diminuição dos ruídos é facilitada pela utilização de um computador na obtenção da Transformada de Fourier, capaz de converter o domínio de tempo na forma de domínio de frequência.

I.6 AAS (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)

A Espectrometria de absorção atômica (AAS), também conhecida por espectrofotometria de absorção atômica, é um método analítico empregado para determinação quali e quantitativa de metais. O método baseia-se no princípio da absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons. Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia, que pode ser a chama de um gás e um comburente (espectrometria de absorção atômica de chama), devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem. A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (cátodo ôco) do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo ôco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte.

I.7 Análise Elementar (CHNS-O) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)

A análise elementar, também conhecida por microanálise e análise centesimal, constitui-se numa técnica destrutiva para determinação dos elementos (CHNS-O) constituintes de uma molécula e sua proporção. Após a combustão da amostra, os gases produzidos (N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2) são transportados por corrente de hélio (He) por uma superfície de cobre no interior do reator, separados por coluna GC e, finalmente, detectados por condutividade térmica (TCD).

I.8 Calorimetria (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)

A calorimetria estuda, essencialmente, o fenômeno da transferência de energia, na forma de calor, entre 2 sistemas. Assim, é possível determinar a energia envolvida de qualquer reação química que ocorre num sistema por instrumentos simples denominados calorímetros ou bombas calorimétricas. Estes dispositivos podem determinar o calor de combustão de compostos orgânicos, que se traduz numa medida experimental do poder calorífico dos materiais analisados.

I.9 CG-FID/TCD (COLLINS et al., 1997)

A cromatografia é um método físico-químico de separação, que está fundamentado na migração diferencial dos componentes de uma mistura, a qual ocorre devido a diferentes interações entre 2 fases imiscíveis, as fases móvel e estacionária. A separação dos componentes da amostra pode ocorrer por partição, adsorção, troca iônica, exclusão por tamanho, entre outros. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação. A cromatografia em fase gasosa (CG) é aquela em que a fase móvel é um gás (N_2 , He, H_2 , Ar etc.), cujo fluxo carrega a amostra vaporizada até o detector, passando por uma coluna contendo a fase estacionária, onde ocorre a separação. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente ou um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte ou sobre a própria parede do tubo. Na cromatografia em fase gasosa, a separação é dada pela competição entre a pressão de vapor e a solubilidade do soluto na fase estacionária (separação por partição). As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam pelo detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo gera o cromatograma, onde as substâncias aparecem como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita sua quantificação, além da análise qualitativa.

Diversos detectores têm sido usados em CG, porém, os detectores por ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) são os mais comuns e com ampla aplicação. O FID é o detector mais usado em CG e seu modo de detecção baseia-se na produção de íons em uma chama que resulta numa flutuação de corrente elétrica entre o coletor e a chama. A corrente elétrica produzida pelos íons formados a partir da queima dos componentes da amostra (geralmente substâncias orgânicas) é amplificada e constitui o sinal cromatográfico. O FID é um detector universal, destrutivo e amplamente utilizado em análises de hidrocarbonetos. O princípio de funcionamento do TCD está baseado no fato de que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para um corpo mais frio é proporcional, entre outros fatores, à condutividade térmica que separa estes corpos, ou seja, a detecção ocorre pela mudança na resistência de um fio, que é afetada pela variação na termocondutividade do gás que elui da coluna. O TCD é um detector universal, não destrutivo, geralmente aplicado à análise de gases.

I.10 TG/DTA e DSC (DENARI; CAVALHEIRO, 2012)

A termogravimetria (TG) mede a variação (perda ou ganho) de massa de uma amostra em atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada primeira da curva obtida na TG e revela informações importantes que não podem ser observadas e/ou detectadas nas curvas TG; assim, a curva DTG é capaz de revelar as etapas da reação química, mostrando detalhes sobre cada espécie envolvida. A análise térmica diferencial (DTA), por sua vez, é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto ambos ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada, cujo gradiente de temperatura envolve o aquecimento da amostra e do material de referência de tal modo que a temperatura da amostra cresce linearmente com o tempo. Tais técnicas são bastante úteis para estudos de reações de decomposição, oxidação, processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção. A DTA permite ainda estudos de mecanismos de reações químicas induzidas pela variação da temperatura. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica térmica em que as diferenças no fluxo de calor da amostra e referência são medidas em função da variação da temperatura controlada, ou seja, enquanto a DTA mede as diferenças de temperatura entre a amostra e referência, a DSC constitui-se num método calorimétrico e, por isso, é mais sensível que as demais técnicas de Análise Térmica. A Calorimetria Exploratória Diferencial é a técnica mais utilizada de todos os métodos térmicos.