

LILIAN DANIELLE DE MOURA TORQUATO

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CARACTERIZAÇÃO DE
LODOS PROVENIENTES DE DIFERENTES SISTEMAS
DE TRATAMENTO DE ESGOTOS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

T687e Torquato, Lilian Danielle de Moura
Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos
provenientes de diferentes sistemas de tratamento de
esgotos / Lilian Danielle de Moura Torquato. – Araraquara :
[s.n], 2012
109 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi

1. Química analítica. 2. Lodo de esgoto. 3. Análise
térmica. 3. Cinética. I. Título.

LILIAN DANIELLE DE MOURA TORQUATO

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

Araraquara, 22 de junho de 2012.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª MARISA SPIRANDELI CRESPI (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. WELLINGTON CYRO DE ALMEIDA LEITE
Faculdade de Engenharia / UNESP / Guaratinguetá - SP



Prof. Dr. VALDIR SCHALCH
Escola de Engenharia de São Carlos / USP / São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES

Lilian Danielle de Moura Torquato

1. Dados Pessoais

Nascimento: 10/12/1985

Estado Civil: Solteira

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São José do Rio Preto-SP

2. Formação Acadêmica

2010 - 2012: Mestrado em Química / Química Analítica (Análise Térmica)
Instituto de Química / UNESP – Araraquara-SP.

2006 - 2009: Graduação - Bacharelado em Química Ambiental
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas / UNESP -
São José do Rio Preto

3. Participação em Congressos durante o Mestrado

Evento: “IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry”.

Local: Salvador - BA;

Período: 17 a 20 de abril de 2011.

Trabalho apresentado:

TORQUATO, L. D. M.; DARE, D.; SANTOS, D. V.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S. Caracterização de Resíduo Sólido Proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da Cidade de Araraquara-SP.

Evento: “I Workshop em Gestão de Resíduos na Unesp”.

Local: Araraquara - SP;

Período: 25 a 27 de outubro de 2010.

Evento: “I Workshop Desenvolvimento de Pesquisa Aplicada em Tecnologia Ambiental”.

Local: Ribeirão Preto - SP;

Período: 11 de novembro de 2011.

Evento: “V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas”.

Local: São Carlos - SP;

Período: 20 a 22 de novembro de 2011.

Trabalho apresentado:

TORQUATO, L. D. M.; DARE, D.; SANTOS, D. V.; CRESPI, M. S.; ALMEIDA, S. Caracterização Térmica do Lodo da Estação de Tratamento de Esgoto da Cidade de Araraquara-SP.

Evento: “VI Encontro Nacional de Química Ambiental”.

Local: Londrina - PR;

Período: 18 a 21 de março de 2012.

Trabalhos apresentados:

TORQUATO, L. D. M.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; Estudo do comportamento térmico e caracterização de lodo de estação de tratamento de esgoto;

TORQUATO, L. D. M.; DARE, D.; ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; Estudo térmico de lodos de esgotos com diferentes tratamentos.

Evento: “VIII Congresso Brasileiro e
III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria”

Local: Campos do Jordão - SP;

Período: 01 a 04 de abril de 2012.

Trabalho completo apresentado:

TORQUATO, L. D. M.; ALMEIDA, S.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Comportamento térmico e cinética de degradação de lodo de esgoto.

Evento: “IV International Symposium on Energy From Biomass and Waste – VENICE 2012”

Local: Veneza - Itália;

Período: 12 a 15 de novembro de 2012.

Trabalho completo aceito:

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

Solid waste characterization generated by different technologies of sewage treatment by XRD, FTIR and Thermogravimetry.

Dedico esse trabalho aos meus pais, José Carlos e Sueli, que me apoiaram em cada dificuldade, me motivaram a cada acerto e proporcionaram a mim todas as oportunidades que não tiveram. Sem eles nada disso seria possível. Amo muito vocês.

À toda minha família pelo amor, pela força e compreensão, essenciais em minha vida.

Ao meu amor e companheiro João, pelo apoio, pelas sugestões, pela boa vontade em me ajudar sempre que precisei e, é claro, pela paciência que, por vezes, admito ter sido grande....Simplesmente, te amo!

À Professora Marisa, pelos ensinamentos, pela motivação, pelo carinho, gentileza e por sempre fazer tudo parecer bem mais simples e fácil de resolver.

À Sônia, pela ajuda imprescindível no desenvolvimento desse trabalho, por todo o conhecimento científico e humano que dividiu comigo, dos quais nunca vou me esquecer. Obrigada por me ensinar a ser mais prática, pelo bom humor, pela motivação e gentileza.

Ao Professor Clóvis pela valiosa colaboração ao desenvolvimento desse trabalho e por todos os ensinamentos.

Aos amigos, Denise, Mariana, Douglas e Giseli pelas sugestões, pelas conversas, pela ajuda com os equipamentos e, principalmente, pela companhia.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de
resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho foram caracterizadas as amostras de lodo dos sistemas de tratamento de efluentes sanitários de Araraquara-SP e São José do Rio Preto-SP com o intuito de: **1-** investigar, por meio de técnicas termoanalíticas (TG/DTG, DTA e DSC), a ocorrência dos eventos que compreendem sua degradação térmica, além da obtenção de parâmetros que norteiam o entendimento da cinética dessa degradação; **2-** avaliar os aspectos estruturais e morfológicos das partículas sólidas que os compõem, com o suporte de técnicas como: DRX, EDX, EAA, IV, EDL e MEV. A amostra de lodo **LM** (ETE Araraquara) apresentou apenas 7% de perda de massa atribuída à presença de matéria orgânica, com caráter predominantemente cristalino reafirmado por todas as técnicas utilizadas. Em relação às amostras **LU** e **LF** (ETE São José do Rio Preto), pôde-se observar o caráter predominantemente amorfo por DRX confirmado por perfis de decomposição térmica muito semelhantes com perda de massa de até 57% referente ao conteúdo orgânico. A aplicação do método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa revelou diferenças na cinética de degradação entre as amostras **LU** e **LF** atribuídas à presença da poliacrilamida aplicada no processo de desidratação do lodo. Observou-se ainda a ocorrência de efeito de compensação cinética, que indica um esquema de degradação similar em todo o intervalo estudado, apesar de sua composição complexa. Este efeito também foi relatado para resíduos de outras origens, sugerindo que estes apresentam conteúdo orgânico similar durante sua degradação térmica. No que diz respeito à caracterização morfológica, verificou-se congruência entre a distribuição dos tamanhos das partículas e as imagens obtidas por MEV para todas amostras e os metais Zn, Ni, Cu e Cr identificados por EDX, foram quantificados em concentrações inferiores aos limites normatizados por órgãos nacionais e internacionais. De maneira geral, observou-se que as técnicas analíticas estão em concordância quanto aos perfis de composição característicos de cada amostra. Espera-se que com as informações obtidas nesse trabalho seja possível contribuir com o entendimento da dinâmica de distribuição e degradação de seus componentes, fundamental para uma futura avaliação da destinação mais adequada desse tipo de resíduo, que pode se constituir em notável fonte de reaproveitamento energético de baixo custo e alta disponibilidade.

Palavras-chave: Lodo de esgoto. Comportamento térmico. Cinética de degradação. Caracterização.

ABSTRACT

In this work were employed sludge samples of wastewater treatment systems (WWTS) from Araraquara-SP and São José do Rio Preto-SP, whose characterization was performed in order: 1 - to investigate, by means of thermoanalytical techniques (TG / DTG, DTA and DSC), the occurrence of events which include thermal degradation, in addition to obtaining parameters that guide the understanding of the kinetics of this degradation; 2 - to evaluate the structural and morphological aspects of the solid particles that compose them, with the support of techniques such as: XRD, XDE, AAS, IR, SEM and DLS XRD. The sludge sample caled **LM** (WWTS Araraquara) showed only 7% mass loss attributed to the presence of organic matter, with a crystalline prevailing character reaffirmed by all techniques used. As regards the samples **LU** and **LF** (WWTS São José do Rio Preto), it was observed the amorphous predominantly character by XRD confirmed by very similar decomposition profiles which presented mass loss of up to 57% assigned to the organic content. The Flynn-Wall-Ozawa isoconversional method application revealed differences in kinetics degradation between samples LU and LF attributed to the presence of polyacrylamide applied in the sludge dewatering process. It was also noted the occurrence of kinetic compensation effect, indicating a similar degradation scheme in the whole range studied, although its complex composition. This effect was also reported for other sources of waste, suggesting a similar organic contents during their thermal degradation. In the morphological characterization it was possible to verify agreement between the particle sizes distribution and the SEM images obtained for all samples. Furthermore, metals Zn, Ni, Cu and Cr identified by XDE have been quantified in concentrations less than these recommended by national and international organizations. In general, it was observed that the analytical techniques are in agreement as to the composition profiles characteristic of each sample. It is hoped that with the informations obtained in this work it will possible to contribute to understanding the dynamics of distribution and degradation of its components, essential for future assessment of the most appropriate disposal of such waste, which may be a remarkable low cost and high availability source of reuse energy.

Keywords: Sewage sludge. Thermal behavior. Kinetics degradation. Characterization.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Pesquisa Nacional de Saneamento Básico: A- percentual de municípios com rede coletora de esgotos, em ordem decrescente, segundo as Unidade da Federação, no ano de 2008; B- percentual de municípios com tratamento de esgotos, em ordem decrescente, segundo as Unidade da Federação, no ano de 2008. **24**
- Figura 2:** Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, no período de 2000 a 2008. **25**
- Figura 3:** Esquema ilustrativo do funcionamento de um reator anaeróbio UASB. **32**
- Figura 4:** Panorama comparativo entre os tipos de sistemas de tratamento de esgotos, em termos de: A- Volume per capita de lodo produzido a ser tratado; B- Volume per capita de lodo desidratado a ser disposto..... **33**
- Figura 5:** Fluxograma representativo do processo de operação da Estação de Tratamento de Esgotos de Araraquara. **36**
- Figura 6:** Esquema ilustrativo dos módulos que compõem a Estação de Tratamento de Esgotos de Araraquara: 1- Tratamento Preliminar; 2- Lagoas de Aeração; 3- Lagoas de Sedimentação e 4- Lagoas de lodo. **37**
- Figura 7:** Fluxograma representativo do processo de operação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) sanitários de São José do Rio Preto..... **38**
- Figura 8:** Esquema ilustrativo das etapas que compõem a ETE de São José do Rio Preto: 1- EEEB; 2- Tratamento Preliminar; 3- Reatores UASB; 4- Tanques de Aeração; 5- Decantadores e recirculação de lodo; 6- Contato e pós-aeração e 7- Casa de desidratação do lodo..... **40**
- Figura 9:** Esquema ilustrativo dos pontos de coleta das amostras de lodo na lagoa de sedimentação. A- com destaque para os pontos à margem desta e B- com destaque para os pontos sob as plataformas existentes..... **43**
- Figura 10:** Representação esquemática do procedimento de quarteamento para amostragem de resíduos sólidos que consta na norma ABNT / NBR 10007. **43**
- Figura 11:** Imagem Ilustrativa do aspecto visual das amostras P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e LM após o processo de secagem..... **44**
- Figura 12:** A- Curvas TG das amostras P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e LM com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e 7 mg; B- Destaque para os pontos, cujas amostras apresentaram menor porcentagem de perda de massa..... **49**

- Figura 13:** Curvas TG e DTA da amostra LM em atmosfera de: A- nitrogênio e B- ar sintético, com fluxo de gás de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de 7 mg. **53**
- Figura 14:** A- Curvas TG das amostras LU e LF em nitrogênio e ar sintético; B- Comparação entre os perfis termogravimétrico das amostras LM e LU em nitrogênio. Todas as curvas foram obtidas empregando-se cadinho de alumina, a $20^\circ\text{C min}^{-1}$. .. **55**
- Figura 15:** Curvas TG/DTG e DTA da amostra LU: A- em nitrogênio; B- em ar sintético. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumina e fluxo de gás de 100 mL min^{-1} **56**
- Figura 16:** Curvas TG/DTG e DTA da amostra LF: A- em nitrogênio; B- ar sintético. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumina e fluxo de gás de 100 mL min^{-1} **59**
- Figura 17:** Figura ilustrativa da formação do polímero poliácridamida. **62**
- Figura 18:** Curvas TG/DTG e DTA da poliácridamida: A- em nitrogênio; B- ar sintético. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumina e fluxo de gás de 100 mL min^{-1} **63**
- Figura 19:** Curvas DSC da amostra LM em atmosfera de nitrogênio e ar sintético (sob fluxo de 50 mL min^{-1}), com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumínio. **65**
- Figura 20:** Curvas DSC em atmosfera de nitrogênio e ar sintético: A- da amostra LU e B- da amostra LF, com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumínio e fluxo de gás de 50 mL min^{-1} **66**
- Figura 21:** Curvas TG e DTG: A- da amostra LU nas razões de aquecimento de 5, 10 e $15^\circ\text{C min}^{-1}$ e B- da amostra LF nas razões de aquecimento de 5, 15 e $30^\circ\text{C min}^{-1}$, todas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min^{-1} **68**
- Figura 22:** Relação entre o grau de conversão e a temperatura, de acordo com cada uma das razões de aquecimento abordadas para: A- amostra LU e B- amostra LF. **70**
- Figura 23:** Relação entre a energia de ativação e o grau de conversão das amostras LU e LF. **74**
- Figura 24:** Efeito de compensação cinética para a decomposição térmica das amostras de lodo: A- LU, proveniente dos reatores anaeróbios e B- LF (após o condicionamento do lodo pela a adição do polímero). **76**
- Figura 25:** Correlação entre os valores médios dos parâmetros cinéticos obtidos para as amostras em estudo e para outras matrizes ambientais. **80**

- Figura 26:** Difractogramas de raios X. A- da amostra LM; B- do resíduo da análise termogravimétrica (até a temperatura de 700 °C) da amostra LM. **82**
- Figura 27:** Difractogramas de raios X. A- da amostra de lodo LU e B- da amostra de lodo LF. **83**
- Figura 28:** Espectro de absorção na região do Infravermelho. A- da amostra LM; B- da amostra LU, ambas em KBr, na faixa de 4000- 400 cm^{-1} **89**
- Figura 29:** Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para as amostras A- LM; B- LU e C- LF. **95**
- Figura 30:** Imagens de MEV obtidas da amostra LM, com aumento da superfície em 1000 vezes nas regiões A e B e 500 vezes na região C. **96**
- Figura 31:** Imagens de MEV obtidas da amostra LU, com aumento da superfície em 5000 vezes na região A, 1000 vezes na região B e 500 vezes na região C. **97**
- Figura 32:** Imagens de MEV obtidas da amostra LF, com aumento da superfície em 5000 vezes na região A, 1000 vezes na região B e 500 vezes na região C. **98**
- Figura 33:** Imagens de MEV do polímero poliacrilamida utilizado para o condicionamento do lodo LU, dando origem ao lodo designado como LF. A- região com aumento de 50 vezes, com partícula em destaque sob aumento de 700 vezes; B- região com aumento de 1500 vezes. **99**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Intervalos de temperatura em que foram observados os eventos de perda de massa, nas oito amostras de lodo de Araraquara submetidas às análises termogravimétricas até 800°C, em atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ **51**
- Tabela 2:** Resumo dos principais eventos na decomposição das amostras de lodo submetidas à análise termogravimétrica, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, nas atmosferas de nitrogênio e ar sintético (100 mL min⁻¹)..... **61**
- Tabela 3:** Valores de Ea e lnA para a amostra LU, com α variando entre 5 e 95%, considerando-se as razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C min⁻¹ **72**
- Tabela 4:** Valores de Ea e lnA para a amostra LF, com α variando entre 5 e 95%, considerando-se as razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C min⁻¹ **73**
- Tabela 5:** Relação entre os valores médios dos parâmetros Ea e lnA obtidos para diversas matrizes ambientais, por método isoconversional **79**
- Tabela 6:** Teor de elementos na superfície das amostras de lodo LM, LU e LF, por EDX..... **84**
- Tabela 7:** Metais investigados nas amostras de lodo LM, LU e LF, com concentração expressa em mg kg⁻¹..... **86**
- Tabela 8:** Concentração de metais tóxicos encontrados em algumas ETEs do Brasil e limites de concentração para uso desses resíduos..... **88**
- Tabela 9:** Bandas de absorção e grupos funcionais de prováveis componentes observados em amostras lodos de Estações de Tratamento de Água e Esgoto e também verificados nas amostras de trabalho **92**
- Tabela 10:** Bandas de absorção e grupos funcionais característicos de componentes encontrados em resíduos ambientais (como resíduos de aterro sanitário e de diferentes plantas de compostagem) que também foram identificados nas amostras de lodo LM, LU e LF, por espectroscopia na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm⁻¹ **93**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Análise Térmica.....	Conjunto das técnicas TG, DTG, DTA e DSC
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DRX.....	Difratometria de raios X
DSC.....	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG.....	Termogravimetria Derivada
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
ECC.....	Efeito de Compensação Cinética
EDL	Espalhamento Dinâmico de Luz
EDX.....	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X
EEEB.....	Estação Elevatória de Esgoto Bruto
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
IBGE.....	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IV.....	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho
LF	Amostra do lodo final do sistema de tratamento da ETE de Rio Preto
LF	Amostra do lodo final do sistema de tratamento da ETE de Rio Preto

LM.....Amostra de lodo referente à mistura de todos pontos coletados na lagoa de sedimentação da ETE de Araraquara

LU.....Amostra do lodo proveniente dos reatores UASB da ETE de Rio Preto

MOB.....Matéria Orgânica Biodegradável

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR..... Norma Brasileira Registrada

OD..... Oxigênio Dissolvido

PNSB Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

TG Termogravimetria

RAFA..... Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

UASB.....*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor*, sigla em inglês para Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Crescimento populacional e preocupação com contaminação dos recursos hídricos	19
1.2 Perfil do Saneamento no Brasil	21
1.3 Poluição e resíduos sólidos	26
1.4 Generalidas acerca dos tratamentos biológicos para a remoção da matéria orgânica biodegradável	28
1.4.1 Sistema de tratamento composto por lagoa aerada de mistura completa seguida de lagoa de decantação.....	29
1.4.2 Sistema de tratamento por lodos ativados	30
1.4.3 Sistema de tratamento por reatores anaeróbios de manta de lodo	31
1.5 Etapas de tratamento do lodo	33
1.6 Sistema de Tratamento de Esgotos da cidade de Araraquara	35
1.7 Sistema de Tratamento de Esgotos da cidade de São José do Rio Preto	37
2. OBJETIVOS	41
2.1 Geral	41
2.2 Específicos	41
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1 Processo de obtenção das amostras de trabalho	42
3.1.1 Lodo da Estação de Tratamento de Esgotos de <i>Araraquara</i>	42
3.1.2 Lodo da Estação de Tratamento de Esgotos de <i>São José do Rio Preto</i>	44
3.2 Técnicas Analíticas / Equipamentos	45
3.2.1 Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG / DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	45
3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
3.2.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos e Efeito de Compensação Cinética (ECC)	45

3.2.4	Difratometria de raios X (DRX).....	46
3.2.5	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	46
3.2.6	Análise de Metais	47
3.2.7	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)	48
3.2.8	Análise Morfológica e Granulométrica por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	48
3.2.9	Análise Morfológica e Granulométrica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Termogravimetria / Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial	49
4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial	64
4.3	Obtenção dos parâmetros cinético e Efeito de compensação cinética	67
4.4	Difratometria de raios X.....	80
4.5	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X.....	84
4.6	Espectroscopia de Absorção Atômica.....	86
4.7	Espectroscopia de absorção no Infravermelho	88
4.8	Distribuição de Tamanho de Partícula	94
4.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	96
5.	CONCLUSÕES	100
6.	SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS	102
	REFERÊNCIAS	1023

1. INTRODUÇÃO

1.1 Crescimento populacional e preocupação com contaminação e poluição dos recursos hídricos

No princípio, os homens viviam em grupos e eram nômades, estabelecendo-se temporariamente e preferencialmente próximos a rios. Com o passar dos anos, o homem aprendeu a plantar, domesticar animais e, naturalmente, o sedentarismo levou a humanidade à especialização; iniciou-se assim a manufatura e, daí em diante, a urbanização e a industrialização.

A partir de então, as condições mais estáveis de exploração dos recursos do ambiente favoreceram o crescimento populacional que se deu de maneira cada vez mais desordenada e sem planejamento, diretamente proporcional à geração e ao acúmulo de resíduos. Entretanto, a taxa de resíduos acumulados era maior que a capacidade de autodepuração do meio, fornecendo condições à proliferação de microorganismos, insetos e, conseqüentemente, à disseminação de doenças (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

A Inglaterra foi um dos países mais castigados pelos surtos epidêmicos, haja vista o fato de esse país ter sido o berço da Revolução Industrial, no século XVIII, causando, assim, um intenso êxodo rural em sua direção. Características como a curta extensão dos rios ingleses a falta de infra-estrutura urbana para atender a essa demanda (NUVOLARI, 2003), tornaram imprescindível a adoção de medidas como a caracterização da poluição, a elaboração de regulamentos de proteção aos cursos d'água e o desenvolvimento dos primeiros processos de tratamento de águas residuais (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

Projeções demográficas da ONU sobre as Perspectivas da População Mundial e do Brasil, inferem que, até a primeira metade do século XXI, o crescimento populacional mundial pode chegar a 80% (UNITED NATIONS, 2009). Contudo, o "sucesso" do progresso econômico e populacional contribuiu, inevitavelmente, para o aumento dos impactos das atividades antropogênicas sobre o meio ambiente e o maior desafio, em suma, reside na busca da qualidade de vida

da população em conformidade com a conservação e preservação ambiental (ALVES, 2007).

As primeiras discussões sobre a incorporação do conceito de sustentabilidade, com base na realidade brasileira e na interdependência ambiental, econômica, social e institucional, surgiram a partir do documento denominado “Agenda 21 brasileira”, elaborado por meio de um consenso entre os diversos setores da sociedade brasileira. Esse documento foi resultado do compromisso assumido pelos países participantes da Conferência das Nações Unidas Sobre Meio Ambiente (Rio-92) com vistas à internalização e implementação do conceito de desenvolvimento sustentável em suas políticas públicas. Para o desenvolvimento dos trabalhos, várias estratégias foram elaboradas e, dentre suas propostas de ação estão: o desenvolvimento de pesquisas para subsidiar a gestão dos recursos naturais, a fim de promover a recuperação, revitalização e conservação de bacias hidrográficas, bem como o controle de poluição dos esgotos urbanos pela adoção de instrumentos econômicos para incentivar boas práticas ou coibir as más práticas de saneamento como a cobrança pelo uso da água e pelo lançamento de efluentes, além da difusão de tecnologias de baixo custo para tratamento de esgotos e reutilização da água (PARANÁ, 2010).

Tendo em vista as múltiplas e imprescindíveis utilizações da água (para subsistência de homens, animais e vegetais; como elemento primário do saneamento básico; como insumo agrícola ou de produção de qualquer bem de consumo; meio de transporte limpo, barato e eficiente; fonte de energia renovável), sua preservação e conservação são hoje, compreensivelmente, um dos temas mais debatidos no mundo, merecendo numerosas referências constitucionais, diretas ou indiretas (BARROSO, 2002) e até mesmo a “Declaração Universal dos Direitos da Água”, documento redigido pela ONU em março de 1992, o qual elenca uma série de valores acerca do usufruto racional desse “patrimônio da humanidade” (COMPANHIA..., 2010).

No Brasil, um importante marco na tomada de atitude, quanto ao gerenciamento dos recursos hídricos foi a criação da Lei 9.433 de 1997, a qual além de definir a Política Nacional de Recursos Hídricos, criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, um conjunto de órgãos responsáveis pela

formulação das políticas e implementação dos seus instrumentos, em âmbito estadual e federal que estabeleceu um arranjo institucional baseado em novos princípios de organização para a gestão compartilhada do uso da água (BRASIL, 2009). A partir daí, a água passa a ser considerada como um bem de domínio público, dotado de valor econômico (art. 1º, inciso I), porém limitado. Além disso, seu uso depende de outorga do poder público federal ou estadual (art. 14), incluindo-se na expressão “uso” a captação ou derivação para abastecimento público e o lançamento de esgotos, tratados ou não, em corpo de água (art. 12, I e III). Assim, a prestação dos serviços de saneamento, além de atingir seus objetivos básicos, haverá de se submeter à política nacional de recursos hídricos, na gestão global das águas (BARROSO, 2002).

1.2 Perfil do Saneamento no Brasil

A demanda por abastecimento de água e o lançamento de efluentes afetam diretamente a disponibilidade dos rios em termos de quantidade e qualidade, podendo comprometer as condições necessárias para o uso múltiplo das águas.

O perfil da cobertura dos serviços urbanos de abastecimento de água revela, para 97,1% da população urbana do Brasil, que há uma boa cobertura (89%), com destaque para as regiões hidrográficas do Paraná (que compreende o estado de São Paulo), Paraguai e Atlântico Leste, sendo que os maiores problemas quanto a esse aspecto estão concentrados na região Norte. Em contrapartida, a região hidrográfica do Paraná possui um maior número de habitantes atendidos, correspondendo a mais de um terço do total de habitantes com atendimento no Brasil (BRASIL, 2009).

O saneamento ambiental, apesar de não ser um tema totalmente ligado à hidrologia e ao ciclo hidrológico, tem fundamental importância na construção do cenário sobre riscos potenciais à demanda, disponibilidade e qualidade dos recursos hídricos. A oferta de saneamento básico é fundamental em termos de qualidade de vida, pois sua ausência acarreta na poluição dos recursos hídricos, trazendo prejuízo à saúde da população, principalmente o aumento da mortalidade infantil.

A ausência de tratamento de esgotos ocasiona a eutrofização das águas e a propagação de doenças hidrotansmissíveis (amebíase, esquistossomose, ascaridíase, giardíase, hepatite viral tipo A, poliomelite, meningoencefalite, cólera, leptospirose, febre tifóide, gastroenterites, desintéria bacilar etc) responsáveis pelo elevado índice de morbidade e mortalidade infantil (CAPANA, 2009). Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), para cada U\$ 1 (um dólar) gasto em obras de saneamento básico, deixa-se de gastar U\$ 4 (quatro dólares) com médicos, remédios e saúde pública (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

Segundo dados, do censo de 2006, da Agência Nacional das Águas acerca da cobertura dos serviços de coleta de esgotos, havia maior porcentagem de atendimento por esse serviço em regiões metropolitanas e capitais, o que não implica, necessariamente, que esta porção coletada recebesse tratamento ou destinação adequada. Assim, no que diz respeito ao abastecimento de água, a Região Hidrográfica do Paraná foi a que apresentou os maiores índices de cobertura quanto à coleta de esgotos (74%), especialmente no estado de São Paulo.

Notou-se que, além da baixa cobertura dos serviços de coleta de esgotos, a situação dos serviços de tratamento era bem pior. Uma análise percentual relativa dos volumes de esgoto coletado e tratado levaram à constatação de que apenas 47% do volume coletado era tratado, e, por conseguinte, os outros 53% restantes eram lançados *in natura* em corpos hídricos, indicando que há muito que se avançar quanto ao esgotamento sanitário no país. Portanto, de acordo com a breve exposição das estatísticas referentes à essa pesquisa quanto ao perfil do saneamento no Brasil, pode-se inferir que a região hidrográfica do Paraná é a que possuía melhores condições sanitárias, em relação aos dados apresentados, com 96% de atendimento urbano de água e 74% de coleta de esgoto, dos quais 47% era tratado (BRASIL, 2009).

Segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) do ano de 2008, pouco mais da metade dos municípios brasileiros (55,2%) tinham serviço de esgotamento sanitário por rede coletora (apenas quanto à existência do serviço no município, isto é, sem considerar a extensão da rede, a qualidade do atendimento, o número de domicílios atendidos, ou se o esgoto, depois de recolhido, é tratado), uma marca superior à observada na pesquisa realizada também pelo

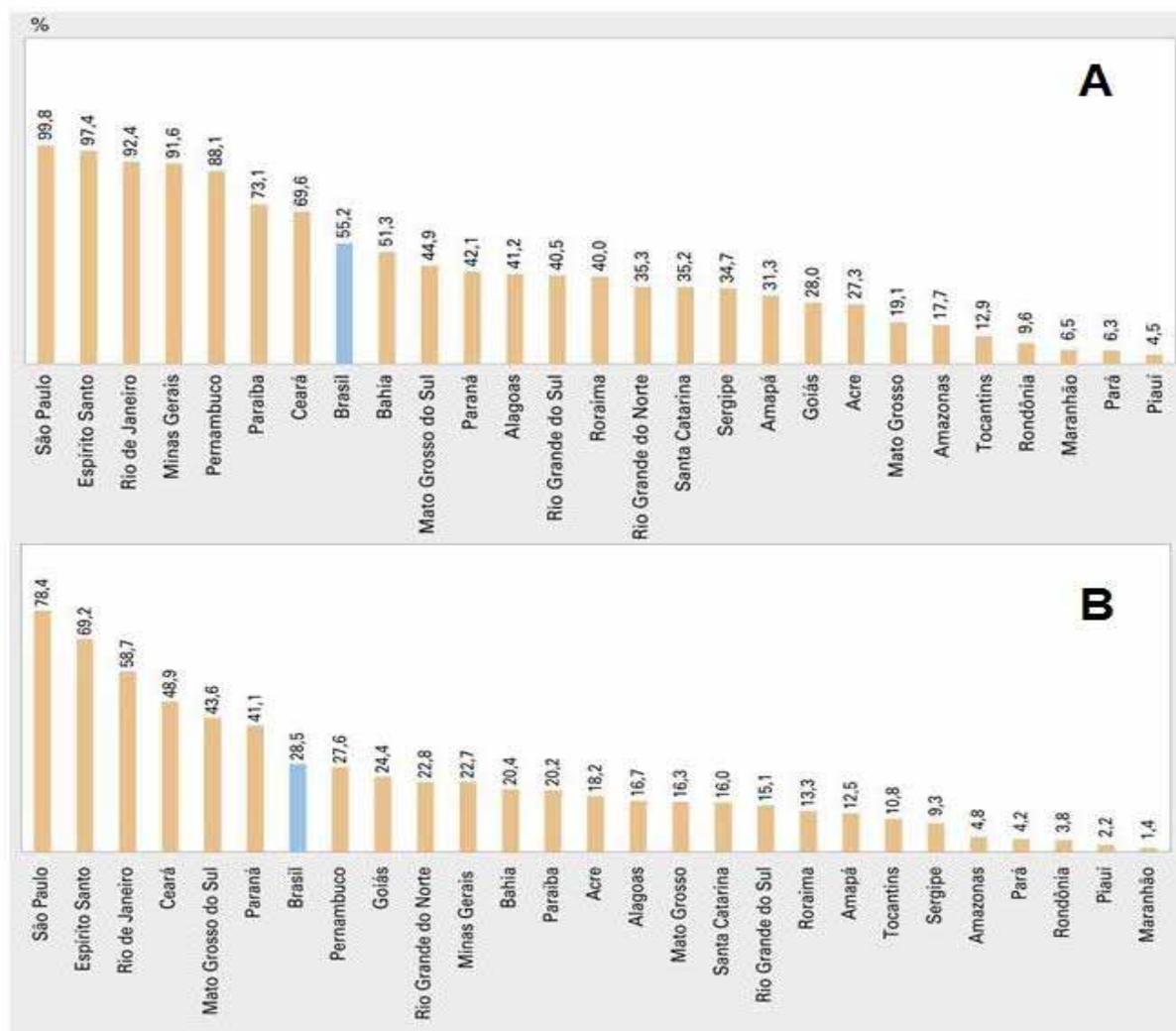
IBGE em 2000 (52,2%), considerando um aumento de cerca de 10 milhões no número de domicílios particulares permanentes. Em 2008, a proporção de municípios com rede de coleta de esgoto foi bem inferior à de municípios com rede geral de distribuição de água (99,4%), manejo de resíduos sólidos (100,0%) e manejos de águas pluviais (94,5%) (INSTITUTO..., 2010).

Na mesma pesquisa, levando-se em consideração todas as Unidades da Federação, em apenas oito, mais da metade dos municípios possuíam rede coletora de esgoto, sendo os extremos representados pelos Estados de São Paulo (99,8%) e Piauí (4,5%).

Nos municípios com população de 100.000 a 500.000 habitantes, o serviço de coleta de esgoto esteve presente em mais de 90,0%. Com cobertura abaixo da média nacional (55,2%), figuraram apenas os municípios abaixo dessa faixa populacional, os quais eram preponderantemente rurais (menor densidade demográfica). De 2000 para 2008, no entanto, o contingente de municípios com ampliações ou melhorias no serviço de coleta de esgoto sanitário aumentou de 58% para 79,9%, dentre aqueles que dispunham desse serviço nos últimos cinco anos que antecederam os levantamentos da PNSB.

Entretanto, para se obter condições sanitárias adequadas, não basta que haja apenas coleta de esgotos, é imprescindível que este seja tratado adequadamente. Nesse âmbito, apenas 28,5% dos municípios brasileiros fizeram tratamento de seu esgoto e mesmo na Região Sudeste, onde 95,1% dos municípios possuíam coleta de esgoto, menos da metade desses (48,4%) o trataram. Com exceção do Distrito Federal, em apenas três Unidades da Federação, mais da metade dos municípios possuíam tratamento de esgoto: São Paulo (78,4%); Espírito Santo (69,2%); e Rio de Janeiro (58,7%) e apesar de menos de 1/3 dos municípios brasileiros efetuarem tratamento de esgoto, o volume tratado correspondia a 68,8% do que era coletado em 2008, conforme pode ser visto na **Figura 1**.

Figura 1: Pesquisa Nacional de Saneamento Básico: **A-** percentual de municípios com rede coletora de esgotos, em ordem decrescente, segundo as Unidade da Federação, no ano de 2008; **B-** percentual de municípios com tratamento de esgotos, em ordem decrescente, segundo as Unidade da Federação, no ano de 2008.



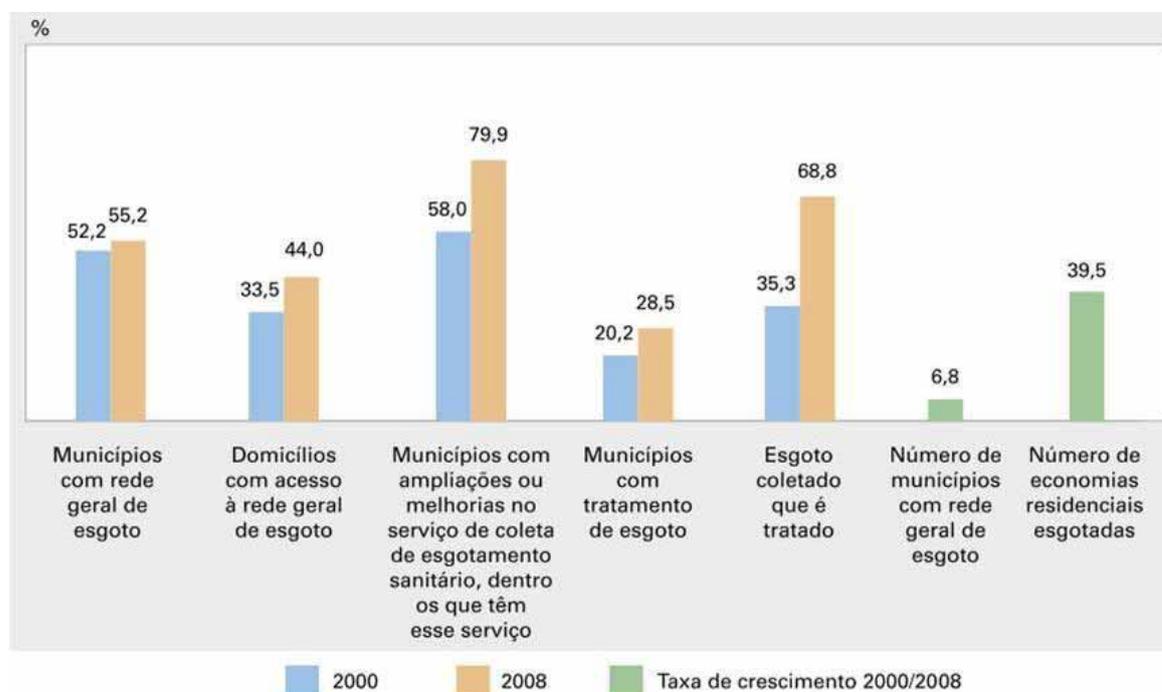
Fonte: Instituto... (2010).

Desde a PNSB 2000, o setor de saneamento básico passou por importantes mudanças. No campo legislativo, destacou-se a criação da Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, conhecida como Lei de Saneamento Básico, mas que só foi regulamentada três anos depois pelo Decreto Lei nº 7.217, de 21 de junho de 2010 (que, apesar de ser um grande avanço nesse âmbito, não contribuiu para o desempenho do setor observado até 2008). Outras mudanças importantes foram o compromisso assumido pelo Brasil em relação às Metas do Milênio (propostas pela Organização das Nações Unidas, em setembro de 2000 para diminuir pela metade,

até 2015, a proporção da população sem acesso permanente e sustentável à água potável e ao esgotamento sanitário) e o lançamento do Programa de Aceleração de Crescimento (PAC), em janeiro de 2007, com previsão de grandes investimentos em infraestrutura urbana.

Portanto, no período de 2000 a 2008, a expansão do serviço de esgotamento sanitário deu-se muito mais pela ampliação da rede coletora nos municípios já atendidos (expansão “vertical”), do que pela incorporação de novos municípios (“expansão horizontal”), movimento acompanhado pela melhora da qualidade da rede, com destaque para o aumento do volume de esgoto tratado. A comparação dos dados levantados pela PNSB de 2008 com aqueles obtidos pela PNSB 2000 permite constatar, de maneira geral, uma evolução nos serviços de saneamento básico oferecidos à população brasileira nesse intervalo de tempo, cuja variação percentual pode ser avaliada na **Figura 2**.

Figura 2: Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, no período de 2000 a 2008.



Fonte: Instituto... (2010).

1.3 Poluição e contaminação dos resíduos sólidos

A poluição ambiental pode ser definida como (VALLE, 1995; VON SPERLING, 1996):

Toda e qualquer ação do homem por meio da descarga direta ou indireta de material ou energia nas águas, solo e ar que **alterem a natureza do corpo d'água** de forma a prejudicar seus legítimos usos, **causando desequilíbrios nocivos ao meio ambiente**.

Seus efeitos são muito complexos e difusos, suas conseqüências, além de disseminadas podem ser cumulativas, agudas e crônicas, tornando mais difícil a ação de despoluir. É válido ressaltar que a identificação de uma substância particularmente estranha ao meio sob investigação é denotada *contaminação* e, por outro lado, o termo *poluição* refere-se à alteração de uma característica no ambiente capaz de causar algum tipo de risco à comunidade exposta (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004). Logo, um meio contaminado não está, necessariamente, poluído, mas um ambiente poluído, por definição, está contaminado e essa contaminação oferece riscos ao organismos expostos.

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 (TASCHNER; BOGUS, 1986) e também no que diz respeito aos impactos relacionados à saúde pública e ao meio ambiente (solo, ar e água) quando não tratados adequadamente (MORITZ, 1995). De acordo com a Lei nº 12.305 sancionada em 02/08/2010 (regulamentada pelo Decreto Lei 7.404 de 23/12/2010), eles podem ser definidos como (BRASIL, 2010):

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.

Nesse contexto, um tipo de resíduo sólido que merece destaque são aqueles provenientes de serviços públicos de saneamento básico (das estações de tratamento de água, ETAs, e esgotos, ETEs) que constituem o objeto de estudo deste trabalho. O “lodo” é uma denominação genérica para o resíduo sólido gerado pelos sistemas de tratamento de água e esgotos, antes do tratamento adequado para a disposição final. Já o termo “biossólido” é utilizado para designar os produtos orgânicos provenientes dos processos (primário e secundário) de uma ETE que podem ser reutilizados de maneira benéfica, após tratamento adequado (MIKI; ANDRIGUETI; SOBRINHO, 2002). No decorrer deste trabalho, no entanto, será empregado apenas o termo “lodo”, uma vez os sistemas de tratamento de esgoto abordados, até o presente momento, não reutilizam esse resíduo, mas somente o encaminham para disposição em aterro.

Os lodos podem ser definidos como materiais heterogêneos, cuja composição depende não só do tipo de tratamento empregado, mas principalmente da fonte geradora. A natureza e diversidade desses resíduos e, conseqüentemente, seu amplo espectro de toxicidade estão associados justamente ao fato de serem provenientes das mais variadas fontes como indústrias, funilarias, atividades agrícolas, laboratórios, hospitais e residências, por exemplo.

Sendo assim, uma vez que podem apresentar características como biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água, são classificados como resíduos sólidos de classe II A não inertes, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10.004/2004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004a).

As ETEs objetivam a descontaminação das águas residuárias poluídas para sua devolução ao meio ambiente ou mesmo para o consumo humano (apenas quando há tratamento avançado, em que são removidas substâncias químicas específicas das águas parcialmente purificadas) (BAIRD, 2002), o que inclui os seguintes itens: remoção do material sólido, redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), eliminação de organismos patogênicos e redução de substâncias químicas com características indesejáveis.

Geralmente, uma estação de tratamento de esgotos é constituída por uma série de etapas de tratamento, planejadas de acordo com uma série de fatores como, por exemplo, vazão de esgotos a ser tratada, composição do efluente, que

depende das atividades comerciais, industriais e do número de habitantes que compõem a cidade onde esta se insere, além de espaço disponível para a instalação da planta e eficiência requerida no tratamento.

Atualmente, porém, o tratamento de esgotos, apesar de se tratar de uma solução para a questão de águas residuárias contaminadas, vem trazendo sérias conseqüências e um novo problema ao meio ambiente e à saúde pública, devido não somente à enorme quantidade de resíduos sólidos gerados que são intrínsecos ao processo, mas também no que diz respeito à correta destinação e disposição final desse material, que pode vir a se tornar uma fonte de poluição, caso não haja gerenciamento e tratamento adequados.

Nos dias de hoje, é muito comum que sua disposição seja feita em aterro, sendo uma porcentagem muito baixa destes, aterros sanitários. Esta destinação é uma prática usual uma vez que, até o momento, não dispõe de uma tecnologia alternativa e economicamente viável de reaproveitamento deste resíduo.

1.4 Generalidades acerca dos tratamentos biológicos para a remoção da matéria orgânica biodegradável

A matéria orgânica biodegradável (MOB) presente no efluente de uma ETE pode ser removida de maneira mais efetiva e economicamente viável por meio de tratamento biológico, no qual a própria carga de microorganismos presentes no efluente doméstico utiliza essa matéria-prima como fonte para a obtenção da energia necessária às suas atividades metabólicas e para a sua reprodução.

As reações de respiração no metabolismo biológico podem ser tanto por via aeróbica, quando os microorganismos utilizam oxigênio dissolvido (OD) na conversão da MOB em CO_2 e H_2O , quanto por via anaeróbia, na ausência de OD, porém com presença de nitrato, levando à produção de CO_2 , H_2O e N_2 por desnitrificação. Na ausência de ambas as fontes, OD e nitrato, a respiração anaeróbia leva à produção de CO_2 e CH_4 , um gás de grande conteúdo energético, cuja produção se dá com consumo de 90% da energia disponível a partir do processo de respiração restando, conseqüentemente, apenas 10% da energia livre para as atividades metabólicas do microorganismo.

Isso é interessante do ponto de vista de que os microorganismos anaeróbios, além de não consumirem o substrato oxigênio, disponibilizado com grande consumo de energia, ainda levam à baixa geração de lodo e à produção de gás metano. Além disso, a partir de uma determinada concentração de matéria orgânica biodegradável, a respiração em condições anaeróbias é favorecida, em detrimento das reações de síntese, levando à geração de menos biomassa, ou seja, lodo.

O processo aeróbio, por outro lado, é mais eficiente na disponibilização de energia livre para as atividades dos microorganismos, proporcionando, conseqüentemente, maior crescimento em termos de biomassa. É interessante notar ainda que este processo aeróbio se dá preferencialmente em relação ao anaeróbio quando o OD está disponível em baixa quantidade, tornando possível a obtenção de um efluente de boa qualidade mesmo nessas condições (SOBRINHO, 2002).

Para a obtenção de um efluente com baixo valor de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) é preciso que o fornecimento de MOB ao microorganismo por unidade de tempo seja inferior à capacidade deste em consumí-lo, na mesma unidade de tempo, o que faz da relação alimento/microorganismo um parâmetro importante no tratamento biológico. Outro parâmetro importante é o designado como idade do lodo ou tempo de retenção celular, que é o tempo de permanência dos microorganismos no sistema de tratamento, que na prática pode ser definido como a quantidade de lodo (em peso seco) existente nesse sistema, dividida pela quantidade de lodo (em peso seco) removida deste diariamente, sendo da ordem de 4 a 10 dias no sistema convencional de lodos ativados (VON SPERLING, 1996).

1.4.1 Sistema de tratamento composto por lagoa aerada de mistura completa seguida de lagoa de decantação

A energia introduzida por unidade de volume da lagoa é bastante elevada, de maneira que os sólidos, principalmente a biomassa, permaneçam dispersos no meio líquido de forma turbulenta, ou seja, promovendo a mistura completa entre a MOB e a biomassa bacteriana, daí a denominação dessa lagoa. A decorrente maior concentração de bactérias no meio líquido aumenta a eficiência do sistema na remoção da DBO. Quanto maior o nível de aeração, maior a eficiência do processo

aeróbio de degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, menor o volume requerido na construção da lagoa. O tempo de detenção nessa lagoa varia em torno de 2 a 4 dias.

No entanto, o efluente contém elevados teores de sólidos e bactérias que, devido ao movimento turbulento em que se encontram, não podem ser separados do efluente tratado, o que torna imprescindível a existência de um novo módulo à jusante (lagoa de decantação) para sua sedimentação e conseqüente separação do efluente que será lançado no corpo hídrico receptor. O período recomendado para a remoção do lodo sedimentado no fundo da lagoa de sedimentação é de 2 a 5 anos (VON SPERLING, 1996).

1.4.2 Sistema de tratamento por lodos ativados

Esse sistema de tratamento se baseia no fato de que, quanto maior a concentração de bactérias em suspensão juntamente com a MOB, maior a demanda e assimilação por esse “alimento”.

Como o efluente tratado que sai dos tanques de aeração ainda está envolto por uma alta carga de lodo ativado, é preciso que seja feita a separação dessas fases. Para tanto, existe o decantador secundário disposto à jusante dos tanques de aeração e, como o lodo excedente sedimentado no fundo dessa unidade ainda está repleto de biomassa potencialmente ativa, este é recirculado ao tanque de aeração.

A recirculação promove um incremento considerável da população microbiana neste, a qual permanece mais tempo no sistema que o líquido, o que garante uma elevada eficiência na remoção da DBO, já que a biomassa tem tempo hábil suficiente para metabolizar praticamente toda a matéria orgânica do efluente doméstico. Em relação ao sistema de tratamento anteriormente abordado, este sistema de lodos ativados possui uma concentração de sólidos em suspensão pelo menos dez vezes maior. Mas, para manter o sistema em equilíbrio, é necessária a remoção da mesma quantidade de biomassa que é aumentada por reprodução.

Este lodo biológico em excesso pode ser retirado diariamente do reator ou da linha de recirculação e deve passar pelo processo de tratamento para sua

estabilização (remoção da matéria orgânica - sólidos voláteis). A idade do lodo nesse sistema é de 4 a 10 dias (VON SPERLING, 1996).

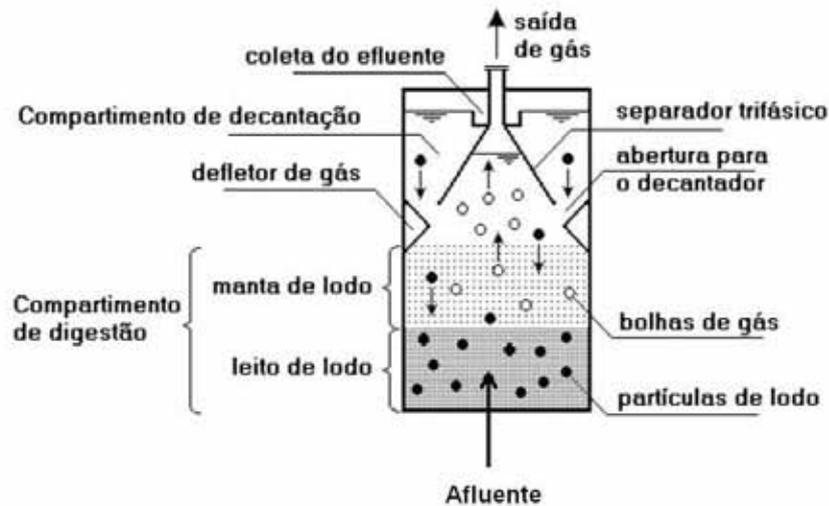
1.4.3 Sistema de tratamento por reatores anaeróbios de manta de lodo

Os reatores anaeróbios de fluxo ascendente em manto de lodo, mais simplificadaamente designados como RAFA ou *UASB*, são unidades de tratamento nas quais a biomassa cresce dispersa no meio, sem um suporte, com a formação de aglutinados de microorganismos anaeróbios, denominados genericamente como manto de lodo. O afluente a ser digerido é direcionado de forma a subir verticalmente no corpo do reator, passando, obrigatoriamente em meio ao manto (SOBRINHO, 2002).

Como produto da atividade microbiana são formados os gases CH_4 e CO_2 , além de novos microorganismos, resultando em uma mistura de sólidos, líquidos e gases que sobem para a parte superior dessa estrutura onde existem câmaras específicas que promovem a separação desses produtos, ao passo que também retêm a biomassa no sistema. A estrutura interna de um reator *UASB*, assim como as câmaras de separação podem ser visualizados na **Figura 3**.

Na câmara de decantação, os sólidos suspensos são separados da fase líquida e sedimentam retornando ao compartimento de digestão, por conta da inclinação da abertura existente nesta câmara. Os gases são coletados na parte superior do reator para reaproveitamento energético ou queima. Na entrada da câmara de decantação existe um separador de gases a fim de impedir que a entrada destes comprometa a separação sólido-líquido. A produção de lodo nesse sistema é bem baixa e o mesmo já sai estabilizado (VON SPERLING, 1996).

Figura 3: Esquema ilustrativo do funcionamento de um reator anaeróbio *UASB*.



Fonte: ADEQUAR... (2011).

Em comparação com um sistema de tratamento convencional aerado por lodos ativados, o sistema misto que emprega o tratamento anaeróbio seguido do tratamento aeróbio possui as vantagens: de economia na substituição de todas as unidades que dão suporte à obtenção da eficiência nesse tipo de tratamento (decantadores primários, adensadores de lodo e digestores anaeróbios); redução no volume dos tanques de aeração (pela maior eficiência dos *UASB* na remoção da DBO, em relação aos decantadores primários); diminuição do volume dos decantadores secundários, já que o efluente se apresenta com menor concentração de sólidos em suspensão; economia de energia na aeração; menor custo de implantação e operacional; além da possibilidade de aproveitamento energético do biogás gerado.

A **Figura 4** traz um panorama com a comparação entre vários sistemas de tratamento de esgotos, onde são exibidos em detalhes os sistemas até aqui discutidos, no que diz respeito à produção volumétrica per capita de lodo líquido a ser tratado e de lodo desidratado a ser disposto.

Figura 4: Panorama comparativo entre os tipos de sistemas de tratamento de esgotos, em termos de: **A-** Volume per capita de lodo produzido a ser tratado; **B-** Volume per capita de lodo desidratado a ser disposto.

A

Sistema	Valor (L/hab.d)	Volume per capita de lodo produzido (a ser tratado) (L/ hab.d)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tratamento primário (convencional)	0,6 – 2,2										
Tratam. primário (tanques sépticos)	0,3 – 1,0										
Lagoa facultativa	0,1 – 0,25										
Lagoa anaeróbia - lagoa facultativa	0,15 – 0,45										
Lagoa aerada facultativa	0,08 – 0,22										
Lagoa aer. mist. compl. – lagoa sedim.	0,15 – 0,25										
Tanque séptico + filtro anaeróbio	0,5 – 2,8										
Lodos ativados convencional	3,1 – 8,2										
Lodos ativados – aeração prolongada	3,3 – 5,6										
Filtro biológico de alta carga	1,4 – 5,2										
Biofiltro aerado submerso	3,1 – 8,2										
Reator UASB	0,2 – 0,6										
UASB + lodos ativados (*)	0,5 – 1,1										
UASB + reator aeróbio com biofilme (*)	0,5 – 0,11										

B

Sistema	Valor (L/hab.d)	Volume per capita de lodo desidratado (a ser disposto) (L/ hab.d)							
		0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	
Tratamento primário (convencional)	0,05-0,11								
Tratam. primário (tanques sépticos)	0,05 – 0,10								
Lagoa facultativa	0,05-0,08								
Lagoa anaeróbia - lagoa facultativa	0,06-0,17								
Lagoa aerada facultativa	0,02-0,04								
Lagoa aer. mist. compl. – lagoa sedim.	0,025-0,04								
Tanque séptico + filtro anaeróbio	0,07 – 0,13								
Lodos ativados convencional	0,10-0,25								
Lodos ativados – aeração prolongada	0,11-0,29								
Filtro biológico de alta carga	0,09-0,22								
Biofiltro aerado submerso	0,10-0,25								
Reator UASB	0,03-0,09								
UASB + lodos ativados (*)	0,04-0,16								
UASB + reator aeróbio com biofilme (*)	0,04-0,15								

Fonte: Adaptado de von Sperling e Gonçalves (2001, p. 42).

Essa seção traz uma breve descrição das principais etapas do gerenciamento do lodo gerado durante os sistemas de tratamento de esgotos, bem como de seus respectivos objetivos, a fim de esclarecer a definição de alguns os termos usados ao longo do trabalho (VON SPERLING; GONÇALVES, 2001).

O condicionamento é uma preparação para a desidratação desse resíduo e influencia diretamente na eficiência dos processos mecanizados; é um processo que visa melhorar as características de separação entre as fases sólido-líquido por meio da desestabilização ou neutralização das forças superficiais entre as partículas em suspensão no lodo bruto, com uma etapa de coagulação (diminui as forças de repulsão entre as partículas), seguida de floculação (que permite a aglomeração dos colóides e dos sólidos finos). Esse procedimento pode ser realizado pela utilização de produtos químicos inorgânicos, orgânicos ou de tratamento térmico.

Já o adensamento do lodo é um processo físico de concentração de sólidos, com a redução do teor de água presente nesse resíduo, que acaba por reduzir seu volume, facilitando as etapas subsequentes do tratamento do lodo. Os principais tipos de adensamento são: por gravidade, flotação com ar dissolvido, centrífuga e adensador de esteira.

A estabilização do lodo, ou remoção da matéria orgânica, visa à redução da quantidade de patógenos e à redução do potencial de putrefação, com a consequente eliminação de maus odores. A redução do conteúdo de sólidos voláteis por ação biológica, a oxidação química da matéria orgânica, a adição de produtos químicos para a eliminação de microorganismos são meios de estabilização desse resíduo que podem ser desenvolvidos por digestão anaeróbia, aeróbia, compostagem e estabilização por cal.

O desaguamento do lodo é uma operação unitária que pode ser realizada por métodos naturais (leitos de secagem e lagoas de secagem de lodo) ou mecânicos (filtros prensa de esteira, centrífugas). O objetivo dessa fase é remover água e reduzir ainda mais o volume desse resíduo, produzindo um lodo com comportamento mecânico similar ao de sólidos. Os custos de transporte do lodo para o local onde este será disposto podem ser reduzidos consideravelmente e de maneira diretamente proporcional à redução de seu volume. Além disso, caso a

disposição desse resíduo seja feita em aterro, esse processo torna-se imprescindível para diminuir a geração de chorume (MIKI; ANDRIGUETI; SOBRINHO, 2002).

1.6 Sistema de Tratamento de Esgotos da cidade de Araraquara

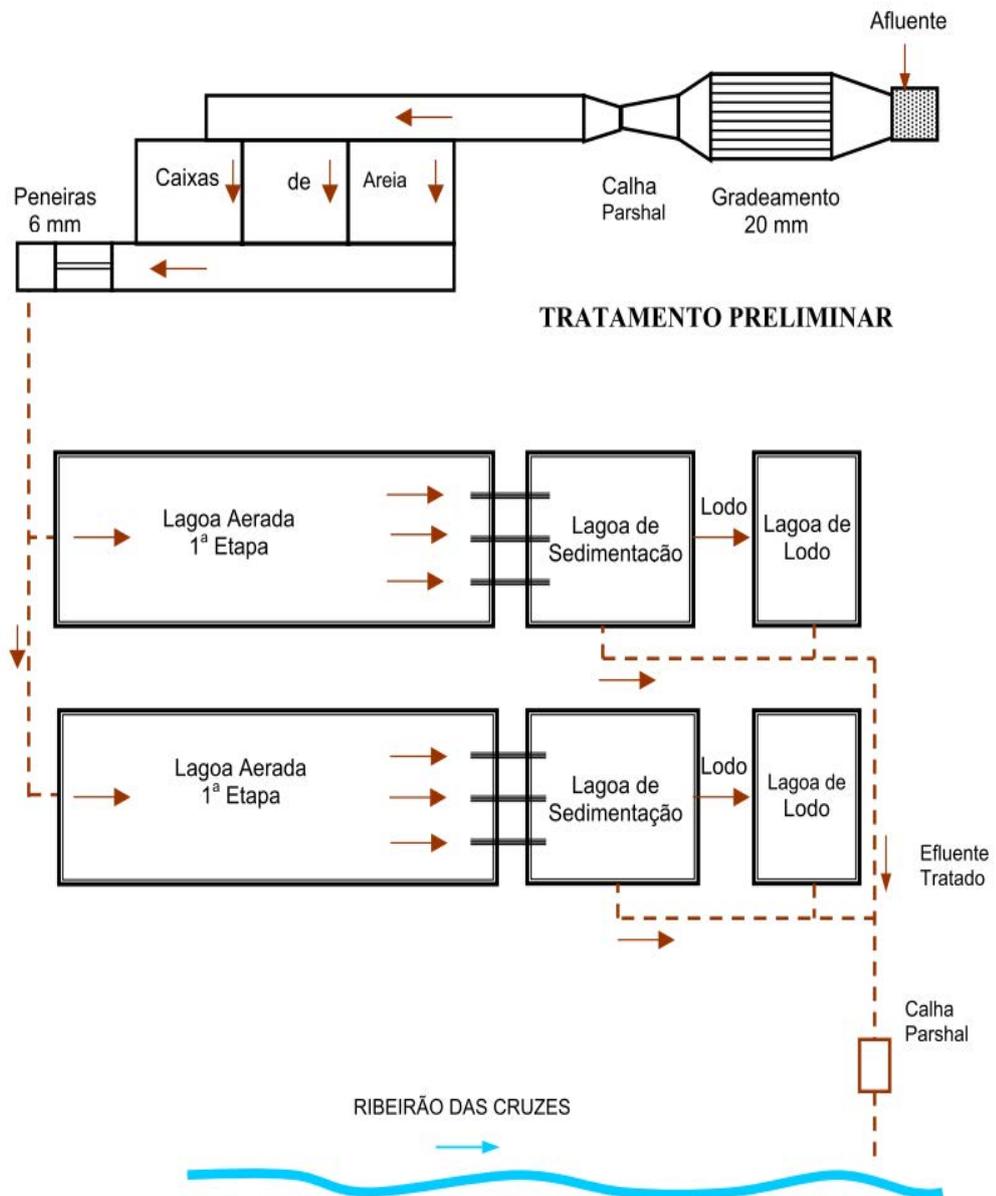
A Estação de Tratamento de Esgotos “Manoel Ferreira Leão Neto” da cidade de Araraquara está localizada na Rodovia SP 255, km 88, às margens do Ribeirão das Cruzes, possui dois módulos com capacidade total de tratamento de 800 L s^{-1} de esgotos, compostos por Lagoa Aerada, Lagoa de Sedimentação e Lagoa de Lodo, as quais, até o momento, encontram-se inativas.

A etapa de tratamento primário começa com a entrada do efluente bruto, seguida pelo gradeamento grosso (onde são retirados os sólidos maiores). Separados, os resíduos e objetos mais grosseiros, o esgoto atravessa uma calha Parshal, que registra a quantidade de material a ser tratado e segue para os desarenadores equipados com raspador de fundo do tipo circular, cuja função é separar a areia do líquido que seguirá para o tratamento nas Lagoas. Após passar por esta etapa preliminar do tratamento, os esgotos são encaminhados para as Lagoas de Aeração e submetidos à agitação realizada mecanicamente pelos aeradores. Esses equipamentos movimentam a água promovendo a oxigenação da mistura, eliminando gases indesejáveis e acelerando o processo de decomposição.

O esgoto é então enviado para as Lagoas de Sedimentação, que apresentam um volume útil da ordem de $57.600,0 \text{ m}^3$, capaz de proporcionar um tempo de detenção de 1,7 dia, considerando uma vazão média nominal de 400 L s^{-1} , por módulo. Nesta Lagoa os sólidos sedimentáveis presentes no efluente provenientes das Lagoas Aeradas são sedimentados, dando origem ao lodo. O efluente final deste processo de tratamento é então encaminhado para o Ribeirão das Cruzes e o lodo sedimentado no fundo das lagoas é estabilizado por processos anaeróbios, até sua remoção, cuja periodicidade recomendada é de 1 a 4 anos (OLIVEIRA, 2005).

Na **Figura 5** é apresentado um fluxograma com as etapas pelas quais é submetido o efluente doméstico, desde sua chegada à ETE de Araraquara, até seu lançamento no Ribeirão das Cruzes. Estas etapas são ilustradas detalhadamente pela **Figura 6**, exibida na sequência.

Figura 5: Fluxograma representativo do processo de operação da Estação de Tratamento de Esgotos de Araraquara.



Fonte: Oliveira (2005).

Figura 6: Esquema ilustrativo dos módulos que compõem a Estação de Tratamento de Esgotos de Araraquara: **1-** Tratamento Preliminar; **2-** Lagoas de Aeração; **3-** Lagoas de Sedimentação e **4-** Lagoas de lodo.



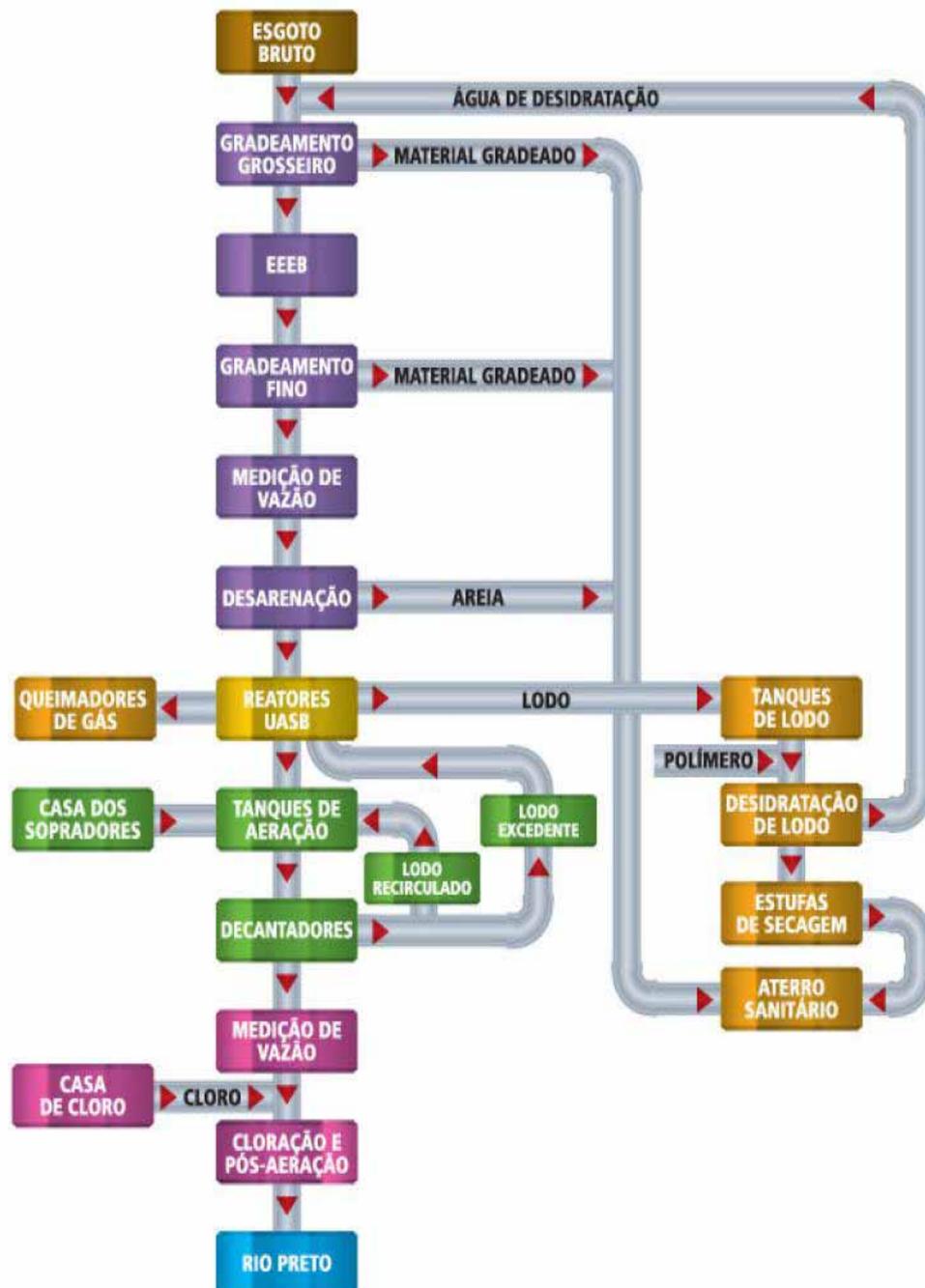
Fonte: Adaptado de Google Maps (2012a).

1.7 Sistema de Tratamento de Esgotos da cidade de São José do Rio Preto

A ETE de São José do Rio Preto está localizada na rodovia Délcio Custódio da Silva, Km 4,5 e ocupa uma área de 27,7 alqueires, na confluência do Rio Preto com o córrego São Pedro com capacidade para tratar até $1,6 \text{ mil L s}^{-1}$ mas que, atualmente, atinge cerca de $1,2 \text{ mil L s}^{-1}$. Os emissários que conduzem o esgoto até a ETE operam por gravidade, entretanto, como a profundidade dos emissários é muito grande, o esgoto precisa ser bombeado a partir da Estação Elevatória de Esgoto Bruto (EEEB) até o início do tratamento preliminar.

Todas as etapas que compõem o sistema de tratamento da ETE de São José do Rio Preto, bem como o percurso do efluente (até seu lançamento no Rio Preto) e dos resíduos sólidos gerados durante o processo são elucidados na forma de um fluxograma, apresentado na **Figura 7**. Pode-se observar ainda, por meio da **Figura 8**, um panorama geral dos módulos que compõem esse sistema de tratamento.

Figura 7: Fluxograma representativo do processo de operação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) sanitários de São José do Rio Preto.



Fonte: São José do Rio Preto (2010).

O esgoto bruto, antes de chegar à EEEB passa pelo gradeamento grosseiro para a retirada mecânica de sólidos, que poderiam comprometer o funcionamento das bombas, que são dispostos em caçambas para posterior encaminhamento a aterros. O gradeamento preliminar é constituído por gradeamento fino, medição de vazão e desarenação. Nas grades finas os sólidos com dimensões de até 3 mm ficam retidos. O processo seguinte de remoção de areia é imprescindível para proteger as unidades à jusante da ETE. Após os desarenadores, o esgoto é encaminhado aos três módulos de reatores *UASB* para o início do tratamento biológico, cuja eficiência depende da manutenção de um pH ótimo próximo à neutralidade, que é garantida pela correção com NaOH. Esses reatores são tanques fechados que favorecem o crescimento e a multiplicação de bactérias anaeróbias, responsáveis pela eliminação de cerca de 70% da carga orgânica do efluente. Nesse processo, há produção de gás metano (CH_4) que é captado por tubos e levado até queimadores, onde são convertidos a gás carbônico (CO_2) e vapor de água.

O processo seguinte de tratamento é composto de tanques de aeração por difusão em manto de lodo ativado, decantadores e estação de recirculação de lodo. Nessa fase, a remoção da matéria orgânica restante é quase total, sendo feita por meio das bactérias aeróbias e, por isso, os tanques são módulos abertos e recebem aeração também por difusão de microbolhas de ar produzidas na parte inferior dos tanques e distribuídas por difusores. Essa etapa do processo leva à geração de grande quantidade de lodo, que fica disperso e borbulhando na massa líquida.

A partir desses tanques, o efluente segue para os decantadores, cujo objetivo é fazer com que a matéria orgânica residual, juntamente com o excedente da biomassa ativa em etapas anteriores, sejam acumulados e fiquem depositados no fundo desses compartimentos. É muito importante o monitoramento de todas as fases do processo, haja vista que quando ocorre desnitrificação nos decantadores, a produção de nitrogênio gasoso propulsiona o lodo para a parte de cima destes, comprometendo a eficiência do processo.

Em condições normais de operação, esses decantadores direcionam uma parte desse lodo aos tanques de aeração (recirculação do lodo) e, a outra parte, é

enviada aos *UASB* para a estabilização final e adensamento, preparando o lodo para o descarte final que é feito diariamente.

O lodo sai dos reatores com uma concentração de sólidos de 2,5 a 4% e, após a adição de polímero (poliacrilamida) é centrifugado para o seu desaguamento (retirada de água) que resulta na concentração de sólidos para 22%, sendo encaminhado, a partir daí, para o aterro.

O efluente que sai dos vertedores superiores ao redor dos decantadores segue para a desinfecção no tanque de cloração e pós-aeração do qual é lançado ao Rio Preto, pouco antes da confluência com o córrego São Pedro, com concentração de oxigênio dissolvido de aproximadamente 5 mg L^{-1} e redução de carga orgânica superior a 90% (SÃO JOSÉ RIO PRETO, 2010).

Figura 8: Esquema ilustrativo das etapas que compõem a ETE de São José do Rio Preto: 1- EEEB; 2- Tratamento Preliminar; 3- Reatores UASB; 4- Tanques de Aeração; 5- Decantadores e recirculação de lodo; 6- Contato e pós-aeração e 7- Casa de desidratação do lodo.



Fonte: Adaptado de Google Maps (2012b).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho foi realizado com o intuito de se avaliar a composição dos lodos gerados nas Estações de Tratamento de Esgotos dos municípios de Araraquara e São José do Rio Preto.

2.2 Específicos

Essa avaliação foi realizada:

- por meio de técnicas termoanalíticas - Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – com a realização de um estudo sobre o comportamento térmico desses resíduos, sob um regime de temperatura pré-estabelecido, investigando-se a ocorrência dos eventos que compreendem sua degradação térmica, sob condições de pirólise e combustão, buscando relacioná-los à presença de componentes orgânicos (matéria orgânica, como um todo) e inorgânicos (argilominerais, carbonatos), além da obtenção de parâmetros cinéticos que nortearam o entendimento da cinética de degradação em estado sólido desses resíduos;

- a fim de obter dados acerca dos aspectos estruturais e morfológicos das partículas sólidas que os compõem, com o suporte de técnicas como: Difractometria de raios X (DRX), Energia Dispersiva de raios X (EDX), Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), Espectrofotometria de Absorção na região do Infravermelho (IV), Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Processo de obtenção das amostras de trabalho

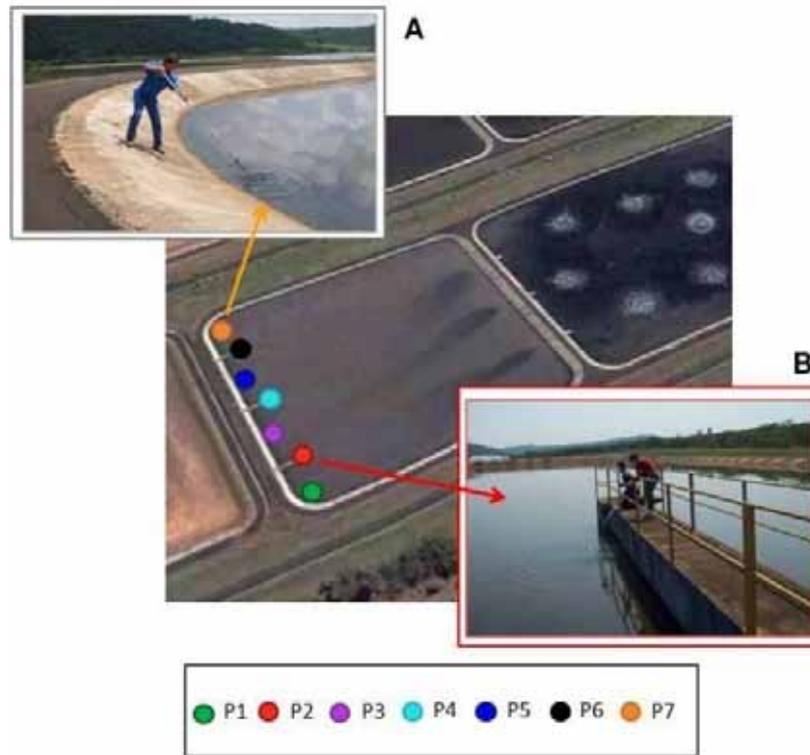
Para a execução das análises com vistas à caracterização do resíduo sólido em estudo (lodo), foram utilizadas amostras provenientes de dois sistemas de tratamento diferentes sendo, o primeiro, composto por lagoas (de aeração e sedimentação) e empregado para o tratamento dos efluentes sanitários da cidade de Araraquara (**Item 1.6**) e, o segundo, empregado para o tratamento dos efluentes sanitários da cidade de São José do Rio Preto, que se baseia no tratamento biológico por meio de Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente em Manto de Lodo (“RAFA” ou “UASB”), seguidos de aeração com lodo ativado (**Item 1.7**).

3.1.1 Lodo da Estação de Tratamento de Esgotos de Araraquara

Com o intuito de se obter uma amostra representativa da região da lagoa de sedimentação escolhida para a coleta, foram selecionados sete pontos diferentes, denominados por **P1**, **P2**, **P3**, **P4**, **P5**, **P6** e **P7** e cujas amostras receberam a mesma designação, respectivamente.

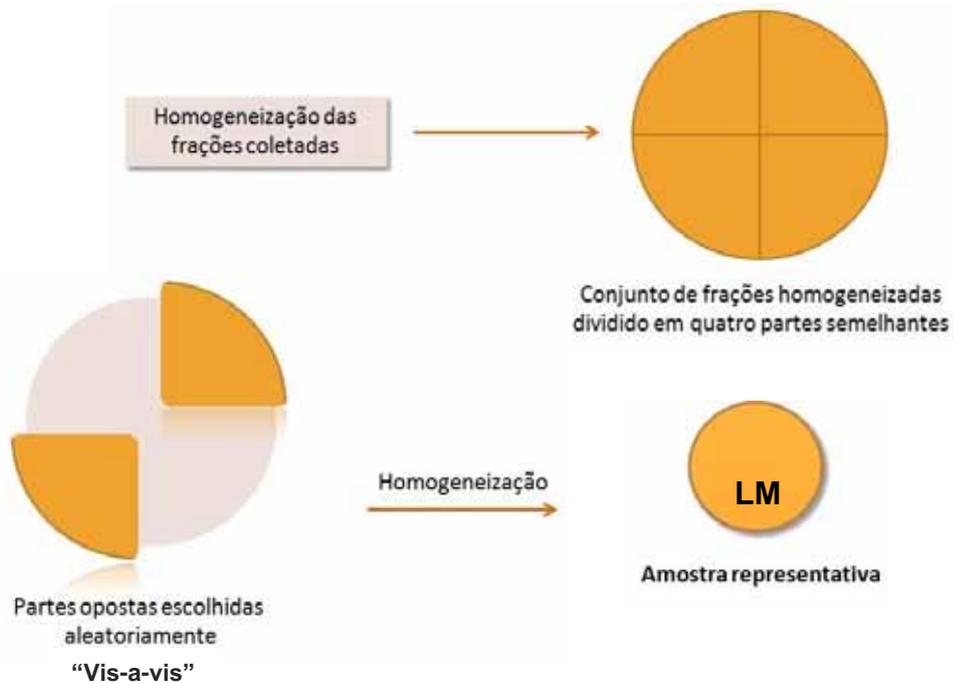
A coleta das amostras foi realizada em novembro de 2010 e, dentre os pontos coletados, quatro estão situados à beira da lagoa (**P1**, **P3**, **P5** e **P7**) (**Figura 9A**) e, de acordo com a projeção desta, mais superficialmente. Os demais pontos (**P2**, **P4** e **P6**) estão dispostos sob as plataformas existentes, exibidas em destaque na **Figura 9B** e, portanto, mais ao fundo desta lagoa. A amostra de interesse (designada como **LM**) foi obtida a partir do quarteamento da mistura de todas as amostras então coletadas, de acordo com o que preconiza a norma ABNT NBR 10007/2004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004b) e cujo procedimento é representado na **Figura 10**.

Figura 9: Esquema ilustrativo dos pontos de coleta das amostras de lodo na lagoa de sedimentação. **A-** com destaque para os pontos à margem desta e **B-** com destaque para os pontos sob as plataformas existentes.



Fonte: Autor.

Figura 10: Representação esquemática do procedimento de quarteamento para amostragem de resíduos sólidos que consta na norma ABNT / NBR 10007.



Fonte: Adaptado de Associação...(2004b).

Todas as amostras foram submetidas a um processo de secagem em estufa, durante 24 horas a $(100\pm 5)^\circ\text{C}$. Os sólidos resultantes (exibidos na **Figura 11**) foram triturados e peneirados, em peneira ASTM/ABNT 40 (Mesh/Tyler 35) com abertura da malha de $425\ \mu\text{m}$, constituindo assim as amostras de trabalho, com as quais foram realizadas todas as análises de interesse.

Figura 11: Imagem ilustrativa do aspecto visual das amostras **P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7** e **LM** após o processo de secagem.



Fonte: Autor.

3.1.2 Lodo da Estação de Tratamento de Esgotos de São José do Rio Preto

Foram coletadas duas amostras desse processo de tratamento, em agosto de 2011. A primeira é composta pelo resíduo sedimentado da atividade microbiológica nos reatores anaeróbios *UASB* (**Figura 3**) e foi coletada em um ponto de junção do descarte dos três reatores, sendo representativa, portanto, do lodo gerado no processo, tendo em vista a recirculação do lodo excedente dos tanques de aeração (lodo aeróbio) para descarte juntamente com o lodo anaeróbio dos *UASB*. Já a segunda amostra é composta pelo resíduo proveniente dos reatores *UASB*, porém com teor de água bastante reduzido após ser misturado ao polímero poliacrilamida (agente flocculante) e submetido à centrifugação (**Figura 8.7**).

De acordo com a ordem de coleta anteriormente descrita, essas amostras de lodo foram designadas como **LU** e **LF**. Para a obtenção das amostras de trabalho desse processo de tratamento, com as quais procederam-se todas as análises de

caracterização, foi empregado o mesmo procedimento de secagem e peneiramento descrito anteriormente no item 3.1.1.

3.2 Técnicas Analíticas / Equipamentos

3.2.1 Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG / DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG / DTG e DTA foram obtidas em um módulo de análise térmica simultânea SDT-2960, Simultaneous DTA-TGA do fabricante TA Instruments, em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 100 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, no intervalo de temperatura de 20 a 1000°C, utilizando-se massa em torno de 7 mg. Os cadinhos utilizados foram de alumina e o material de referência empregado foi de α -alumina. O sistema foi calibrado com relação ao peso padrão TGA, linha base DTA e temperatura, utilizando-se para tanto padrão de Índio metálico com alta pureza.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo DSC-2910 da TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ em intervalo de temperatura de 20 a 600°C, utilizando-se massa em torno de 3 mg e cadinho de alumínio sem tampa.

3.2.3 Obtenção dos parâmetros cinéticos e Efeito de Compensação Cinética (ECC)

Para a realização do estudo cinético foram obtidas as curvas TG/DTG das amostras **LU** e **LF**, no intervalo de 150°C e 380°C, sob atmosfera de nitrogênio em

uma vazão de 100 mL min⁻¹. Foram empregadas, respectivamente, as razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C min⁻¹ e 5, 15 e 30°C min⁻¹, trabalhando-se com massa de 7,5 mg.

Os parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a / kJ mol⁻¹) e fator pré-exponencial (A / min⁻¹), bem como o Efeito de Compensação Cinética (ECC) foram determinados por medidas não isotérmicas (dinâmicas), empregando-se o método isoconversional de Flynn- Wall-Ozawa (OZAWA, 1965; AMERICAN..., 2000), com o auxílio do SOFTWARE TGAKinV4.04 da TA Instruments, a partir da análise integral da curva termogravimétrica (TG), no intervalo de temperatura correspondente ao evento de interesse.

3.2.4 Difratometria de raios X (DRX)

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros foi um Difratorômetro de raios X da marca Siemens, modelo D5000, empregando radiação CuK α ($\lambda=1,541\text{\AA}$) e ângulo 2θ com varredura entre 5° e 70°, sob passo/tempo de 0,05/2s.

3.2.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX)

Os dados referentes à análise elementar por EDX foram obtidos por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX-800HS da SHIMADZU, em atmosfera de ar, tensão do tubo de 15 keV (para elementos de baixa energia - Na a Sc) e 50 keV (para elementos de alta energia - Ti a U) e colimador de 10 mm.

3.2.6 Análise de Metais

3.2.6.1- *Abertura de amostras*

A abertura das amostras foi realizada com base no método 3050B (ENVIRONMENTAL...,1996) que é indicado para promover a digestão ácida de amostras de sedimento, lodos e solos para a análise por espectroscopia de absorção atômica em chama ou espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

Esse método dissolve quase todos os elementos que podem se tornar ambientalmente disponíveis, sendo que aqueles que não possuem mobilidade no ambiente estão presos em estruturas de silicatos, o que dificulta sua obtenção por este procedimento.

Procedeu-se a abertura das amostras de lodo **LM**, **LU** e **LF** empregando-se 1g de cada resíduo que foram então transferidos para tubos digestores, previamente lavados com recirculação de ácido nítrico a 150°C, sobre os quais foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado, com aquecimento contínuo a 150°C até a secura e, novamente, adicionou-se ácido nítrico até um volume de 20 mL.

Uma solução de peróxido de hidrogênio (30% em volume) foi gotejada lentamente até abertura das amostras, tomando-se cuidado para o conteúdo dos tubos não transbordar com o borbulhamento vigoroso resultante. O líquido final foi filtrado em papel de filtro e a solução, armazenada em balão de 100 mL, completando-se o volume com água destilada e deionizada. Para a realização desse procedimento foi empregado Bloco Digestor Foss Tecator 2012.

3.2.6.2- *Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)*

A técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica em chama foi empregada a fim de se avaliar a concentração dos metais Zn, Ni, Fe, Cd, Mn, Cu e Cr nas amostras de lodo. As leituras foram feitas no espectrômetro A Analyst 100, da Perkin-Elmer.

3.2.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (IV)

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Spectrum 2000, da Perkin Elmer, que operou na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , por Transformada de Fourier, utilizando-se pastilhas de KBr.

3.2.8 Análise Morfológica e Granulométrica por Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL)

A determinação do tamanho das partículas do resíduo foi feita por espalhamento dinâmico de luz ou DLS (da sigla em inglês para “*Dynamic Light Scattering*”), em equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano, empregando-se 10 mg de cada amostra de lodo para 1 mL de água destilada e deionizada, sendo que para cada amostra foram empregadas cinco replicata na obtenção das medidas.

3.2.9 Análise Morfológica e Granulométrica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O preparo de cada amostra para a realização das análises de MEV foi feito a partir do recobrimento de uma fita de carbono, contida em um porta amostras circular de aço, com uma placa de mica, sobre a qual foi colocada uma gota de querosene, a fim de melhorar a aderência da amostra depositada sobre esta placa de mica. Por fim, o porta amostra foi recoberto com ouro em aparelho BALTEC SCD 050 e inserido no microscópio TOP CON SM-300 - Scanning electron microscope. Foram exploradas duas regiões diferentes da amostra sob aumento de 500, 1000 e 5000 vezes, com uma diferença de potencial de 1000V.

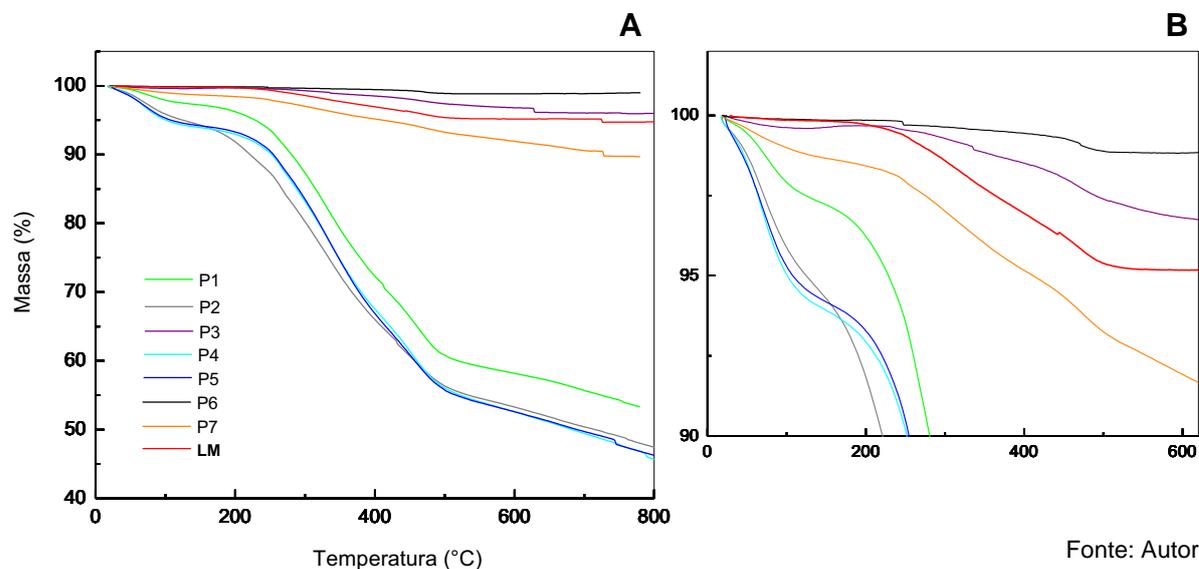
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Termogravimetria / Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial

Ainda que a coleta de lodo em sete pontos distintos na lagoa de sedimentação (ETE de Araraquara) tivesse como objetivo principal a obtenção de uma amostra representativa da região de amostragem escolhida, foram realizados ensaios termogravimétricos com todas as amostras disponíveis, a fim de se observar possíveis similaridades ou diferenças entre elas em termos de comportamento térmico, em função de sua localização na lagoa.

Por meio das curvas TG das oito amostras de trabalho do lodo de Araraquara (**Figura 12A** e **Figura 12B**) pode-se observar que, até a temperatura de 800°C, para quatro delas (**P3, P6, P7 e LM**), a perda de massa total em função do intervalo de temperatura explorado chegou a 10%, no máximo, enquanto para a outra metade de amostras (**P1, P2, P4 e P5**) houve perda de massa de até 54%. Todas as amostras apresentaram dois eventos principais de perda de massa, sendo que o primeiro, é referente à perda de umidade residual e, o segundo, pode ser atribuído à decomposição da matéria orgânica presente no lodo.

Figura 12: **A-** Curvas TG das amostras P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e LM com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹) e 7 mg; **B-** Destaque para os pontos, cujas amostras apresentaram menor porcentagem de perda de massa.



Fonte: Autor.

O perfil geral de decomposição térmica das amostras, sob as condições experimentais adotadas, revela que essas são compostas em menor fração por matéria orgânica, principalmente as amostras **P3**, **P6**, **P7** e **LM**, sendo que, particularmente no caso da amostra **P6**, a perda total de massa chegou a apenas 1%, o que pode ser devido ao tempo de permanência do mesmo na lagoa de sedimentação, que na ocasião da coleta era de aproximadamente 10 anos¹, o que seria suficiente para a estabilização de grande parte do conteúdo orgânico do mesmo, restando os constituintes inorgânicos (areia e argilominerais).

Todavia, tendo em vista o fato de que o escoamento da água superficial desta lagoa (resultante do processo de tratamento) se dá por meio de tubulações dispostas logo abaixo das plataformas projetadas sobre a mesma, é razoável supor que o fluxo de escoamento é de tal forma que possivelmente favoreceria o acúmulo de areia e argilominerais, advindos do próprio processo de tratamento ou até mesmo da área ao redor da lagoa a partir do arraste pela água das chuvas.

Além disso, é válido ressaltar que o efluente residual do procedimento de lavagem e manutenção do maquinário da Estação de Tratamento de Água, da mesma cidade, é descartado nas tubulações de esgoto², o que provavelmente contribui para o aumento da carga de areia, argilominerais e outras frações inorgânicas presentes nesse efluente doméstico, as quais não são totalmente removidas pelos desarenadores.

Sendo assim, era de se esperar que os pontos dispostos à margem da lagoa apresentassem menores valores de perda de massa, já que seriam compostos em menor parte por matéria orgânica, porém, este padrão de comportamento esperado não foi condizente com o observado e pode ser entendido, levando-se em consideração as observações feitas anteriormente e dada à complexidade da matriz em questão. A diversidade entre as amostras pôde ser observada até mesmo a olho

¹ Informação obtida *in loco* com os técnicos que operavam a estação, no momento da coleta.

² Informação fornecida pelo Profº Dr. Luiz Di Bernardo, durante a palestra “Tratamento de água e dos resíduos gerados em ETAs”, proferida durante o evento: “1º Workshop Desenvolvimento de Pesquisa Aplicada em Tecnologia Ambiental”, no dia 11 de novembro de 2011, na Universidade de Ribeirão Preto, em Ribeirão Preto.

nu, após estas passarem pelo processo de secagem já descrito anteriormente e cujo aspecto visual resultante é exibido na **Figura 11**.

A ocorrência de um terceiro evento, de 500 a 800°C, pode ter origem na decomposição dos constituintes carbonáceos dessas amostras, com excessão das amostras **P6** e **LM**, em que este evento não foi observado. Capana et al. (2009) também relatou a ocorrência desse evento, de 560 a 760°C para a combustão e de 600 a 800°C, para a pirólise de lodo de ETA.

Por meio da

Tabela 1 é possível a visualização dos intervalos de temperatura em que ocorreram os eventos de perda de massa em cada uma das amostras provenientes da lagoa de sedimentação, bem como da porcentagem total de perda de massa após cada processo termogravimétrico.

Tabela 1: Intervalos de temperatura em que foram observados os eventos de perda de massa, nas oito amostras de lodo de Araraquara submetidas às análises termogravimétricas até 800°C, em atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹.

AMOSTRA	Primeiro evento		Segundo evento		Terceiro evento		Perda de massa total (%)
	ΔT (°C)	Perda de massa (%)	ΔT (°C)	Perda de massa (%)	ΔT (°C)	Perda de massa (%)	
<i>P1</i>	20 – 150	2,8	150 – 500	36,3	500 – 800	7,6	46,6
<i>P2</i>	20 – 150	5,7	150 – 500	38	500 – 800	8,9	52,6
<i>P3</i>	20 - 150	0,37	150 – 630	3,0	500 – 800	0,6	4,0
<i>P4</i>	20 – 150	6,0	150 – 500	38	500 – 800	10,4	54,2
<i>P5</i>	20 – 50	5,8	150 – 500	38,5	500 – 800	9,5	53,7
<i>P6</i>	20 – 150	---	---	---	---	---	1,0
<i>P7</i>	20 – 50	1,3	150 – 530	5,8	500 – 800	3,1	10,3
LM	20 - 150	0,8	150 – 550	7,0	---	---	8,0

Fonte: Autor

A partir dessa tabela pode-se verificar que a grande maioria das amostras apresentaram perfis semelhantes, no que diz respeito aos intervalos de temperatura em que foram observados três eventos de degradação com perda de massa, exceto para a amostra coletada no “ponto 3” (**P3**), cujo segundo evento (degradação do

material orgânico constituinte) se estendeu até a temperatura de 630°C. Além disso, na amostra designada como **P6**, não foi possível a discriminação dos eventos de perda de massa, bem como de seus respectivos intervalos de temperatura, haja vista sua irrisória perda de massa total. De maneira geral, a degradação térmica da matéria orgânica foi responsável pela maior perda de massa observada nas curvas termogravimétricas de todas amostras.

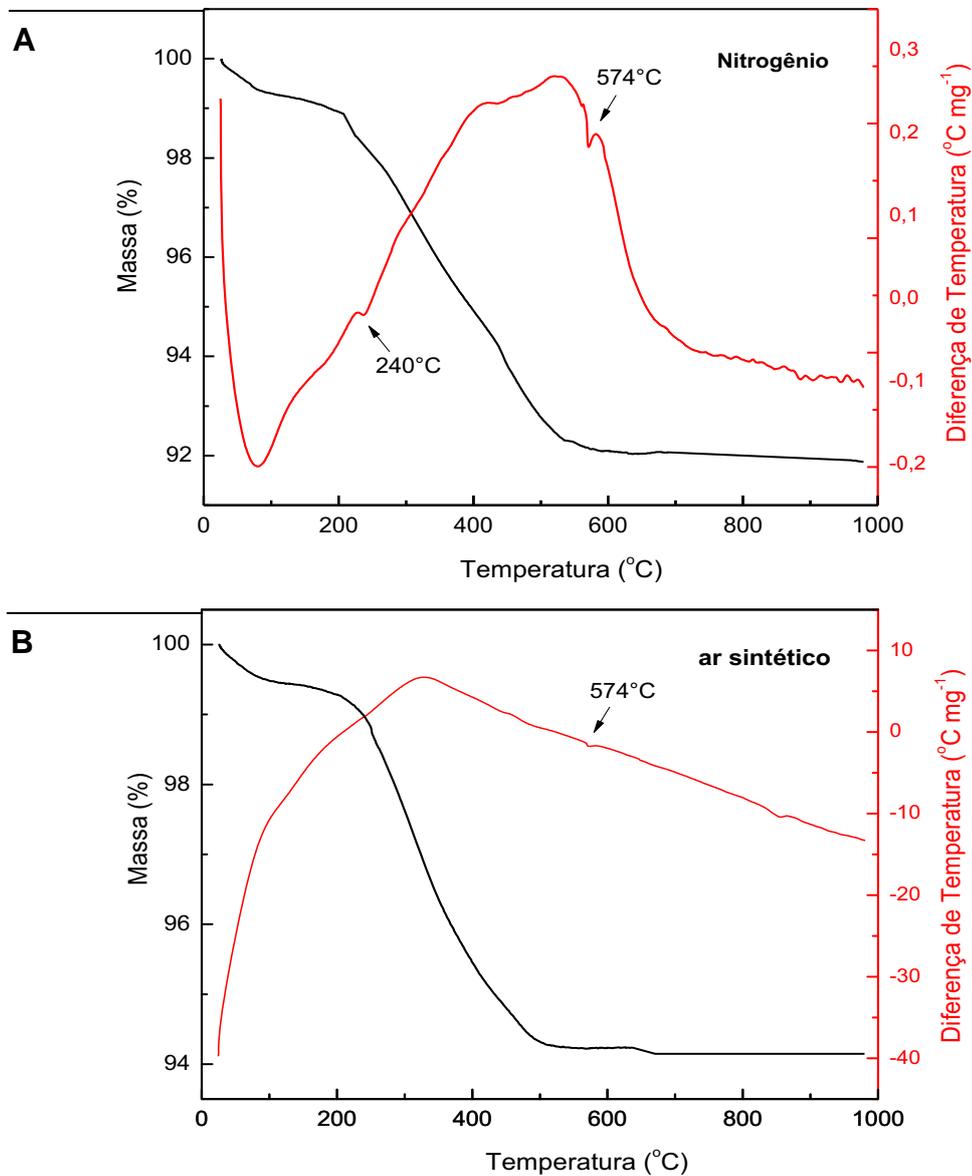
Com o intuito de explorar melhor os eventos que ocorrem durante a decomposição térmica da amostra **LM** em atmosfera inerte e sob condições de combustão, foram obtidas as curvas TG e DTA exibidas na **Figura 13**, em que é possível observar claramente a expressiva quantidade de massa residual em ambas as atmosferas empregadas. A curva DTA apresenta-se como um evento exotérmico abrangente, ainda que em atmosfera de nitrogênio, provavelmente devido à ocorrência de transformações simultâneas (endo e exotérmicas) de perda de massa, cujo efeito térmico resultante (exotérmico) é passível de ser observado (MORAIS, 2006).

Por outro lado, esta revela mais definitivamente a existência de dois picos endotérmicos, sendo que o primeiro, por volta de 100°C, é característico da perda de água residual, já citada anteriormente. O segundo pico, observado em 574°C, pode ser atribuído à transição de fase do quartzo α para o quartzo β , descoberta por Le Chatelier em 1889. Esta transição polimórfica é acompanhada por uma mudança na simetria, volume e forma, onde a fase β tem maior simetria e volume que a fase α (MOSS, 1999). Essa transição polimórfica é uma característica marcante desse mineral que é o componente majoritário das rochas graníticas, logo, é de grande interesse a compreensão das variações físicas e termodinâmicas que acompanham essa transição e podem afetar em grande escala processos geológicos e tecnológicos (LOPES, 2009).

A ocorrência dessa transição foi observada também durante a avaliação das condições do processo de obtenção de material cerâmico a partir de resíduos de indústrias de mármore e granito. O granito tem grande aplicação na construção civil e em monumentos históricos; é uma formação rochosa ígnea, cujos principais constituintes são quartzo, feldspato e mica, que conferem textura cristalina a esse

material, diferentemente do mármore, uma rocha calcária (MOTHÉ FILHO et al., 2002).

Figura 13: Curvas TG e DTA da amostra LM em atmosfera de: **A-** Nitrogênio e **B-** ar sintético, com fluxo de gás de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de 7 mg.



Fonte: Autor.

Tais rejeitos³ da construção civil eram comumente dispostos em aterro (MOTHÉ FILHO et al., 2002) e, de tal forma, seus constituintes podem ser carreados

³ O termo “rejeito” é empregado para designar todo resíduo sem possibilidade de reaproveitamento, ou seja, sem qualquer utilidade que, portanto, é descartado.

juntamente com o chorume decorrente da decomposição anaeróbia da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos urbanos e esse líquido, quando lançado nos emissários de esgoto, aumenta consideravelmente a carga de compostos minerais no sistema de tratamento. Sendo assim, estes podem ficar acumulados em grande parte no lodo da lagoa de sedimentação, já que, devido à sua granulometria, não são totalmente retidos na etapa preliminar do tratamento.

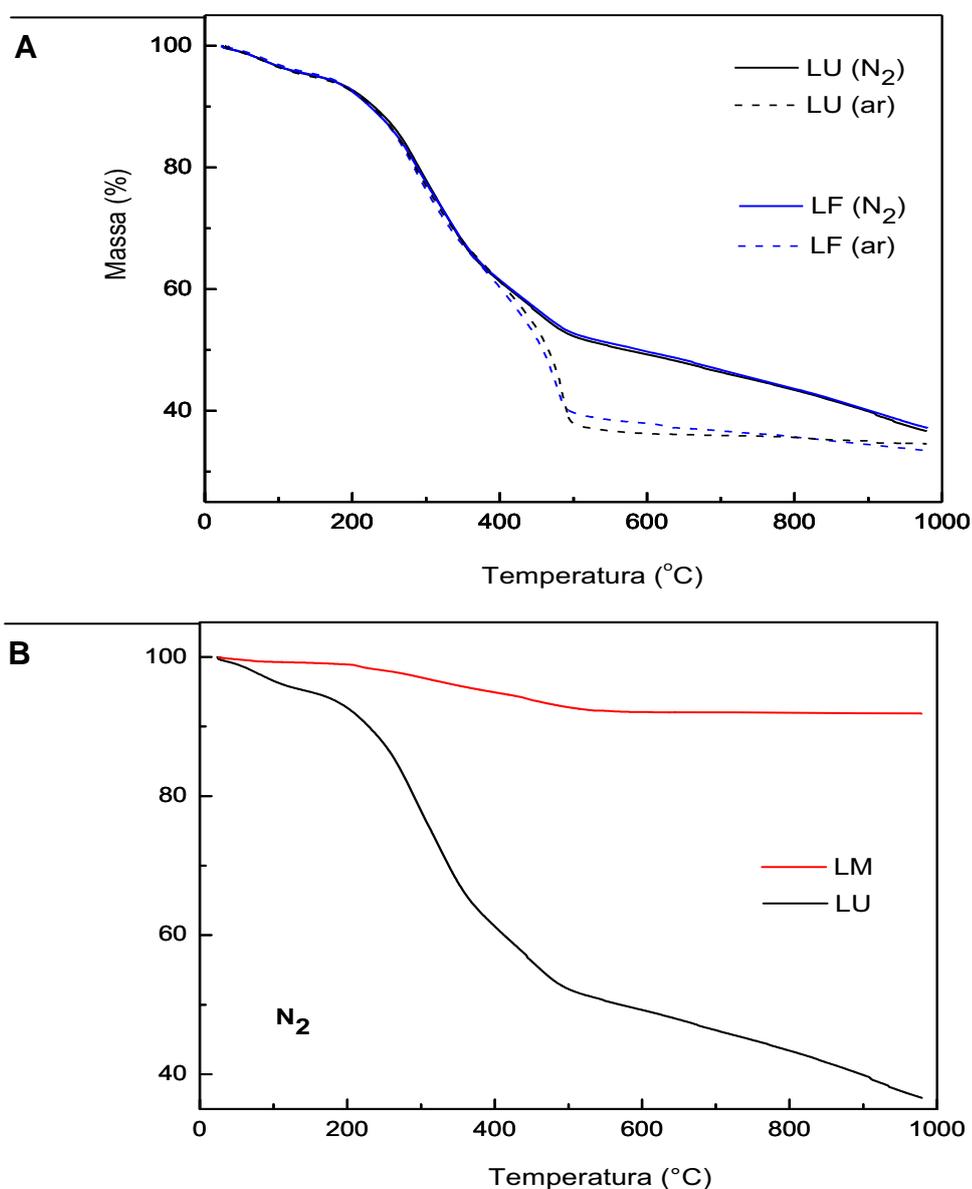
O aterro sanitário de São Carlos, de acordo com Almeida (2007), até a presente data adotava a prática de enviar o chorume para tratamento em conjunto com o efluente doméstico na ETE da cidade de Araraquara, que recebia também o chorume proveniente do aterro controlado desta cidade (ARARAQUARA, 2007).

Ainda que discreto, o pico endotérmico em 240°C, pode ser característico da decomposição de hidróxidos presentes (OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004) e não podem ser visualizados no evento exotérmico abrangente em atmosfera de ar sintético, conforme exibido na **Figura 13B**.

As curvas TG das amostras **LU** e **LF**, em nitrogênio e ar sintético, são exibidas na **Figura 14A**, por meio da qual é possível observar perfis de decomposição muito semelhante entre ambas as amostras nessas condições abordadas, sendo estes compostos basicamente por dois eventos, responsáveis por 63% de perda de massa total em atmosfera de nitrogênio e, 66% em ar sintético, dos quais apenas 5% é devido à desidratação da amostra.

Uma vez que o evento atribuído à decomposição da matéria orgânica presente no lodo compreende a maior parte da massa total da amostra, por meio da comparação entre as curvas termogravimétricas das amostras de lodo **LM** e **LU**, exibidas na **Figura 14B**, fica evidente a expressiva diferença em termos de conteúdo orgânico entre elas.

Figura 14: **A-** Curvas TG das amostras LU e LF em Nitrogênio e ar sintético; **B-** Comparação entre os perfis termogravimétrico das amostras LM e LU em Nitrogênio. Todas as curvas foram obtidas empregando-se cadinho de alumina, a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

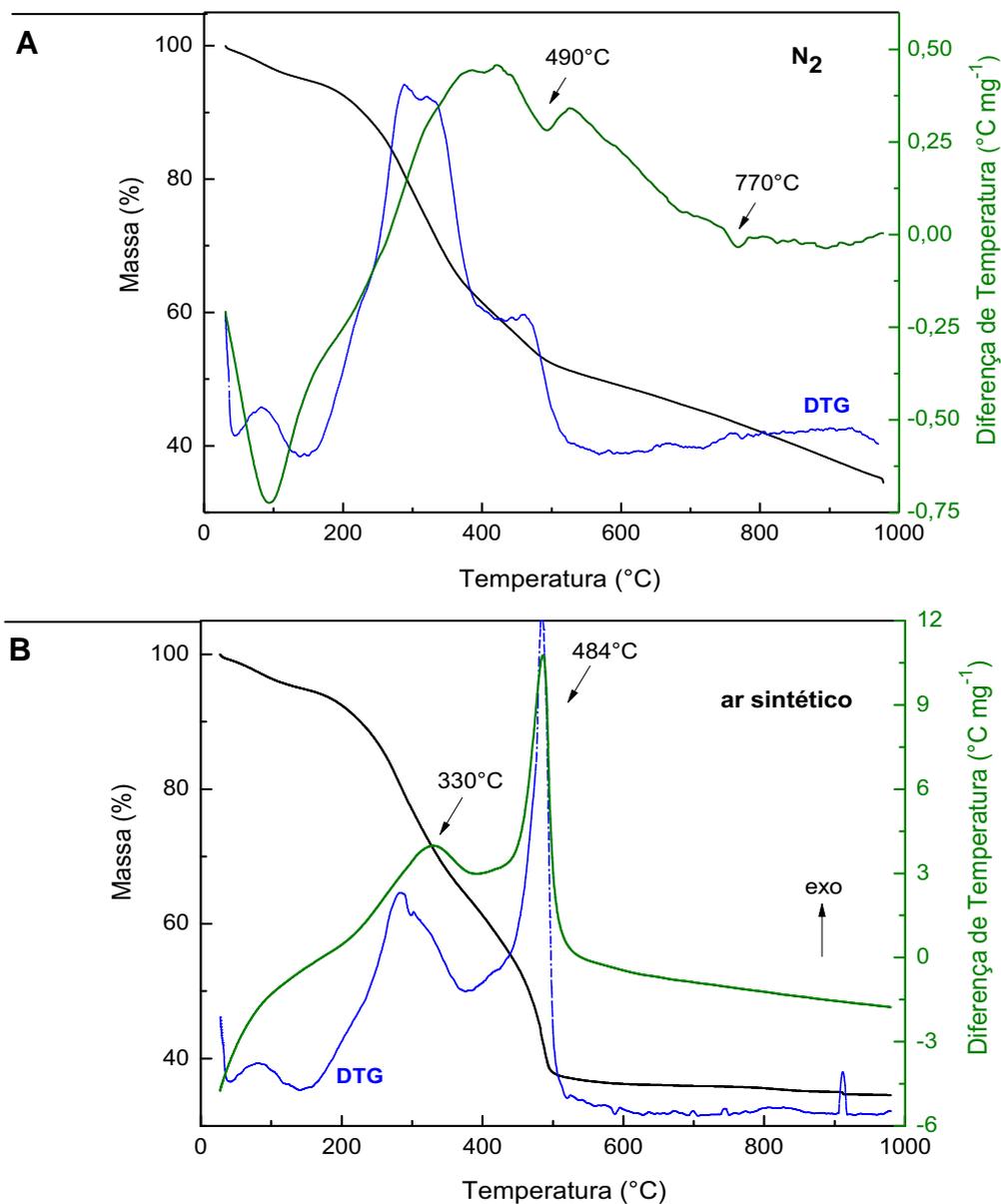


Fonte: Autor.

O perfil termogravimétrico, bem como as correspondentes curvas DTG e DTA da amostra **LU**, até 1000°C , em nitrogênio e ar sintético foram explorados por meio da **Figura 15A** e **Figura 15B**, respectivamente, que revelaram a ocorrência de dois eventos durante a decomposição da amostra, para ambas as condições adotadas, resultando em 36,6% de resíduos sob atmosfera inerte e 34,6% sob combustão e, portanto, 63,4% e 65,4% de perda total de massa.

O primeiro evento de decomposição é atribuído à perda da umidade residual de 20 a 150°C, (5% da perda de massa total) com o aparecimento de um pico endotérmico na DTA, mais definido em N₂. Já o segundo evento é conferido à decomposição da matéria orgânica que ocorre em duas etapas bem definidas em ar, compreendidas no intervalo de 150 a 500°C, (picos exotérmicos na DTA em 330°C e 484°C) e de 150 a 520°C em N₂, em que as transformações aparecem como sucessivas e simultâneas, de resultante exotérmica.

Figura 15: Curvas TG/DTG e DTA da amostra LU: **A-** em Nitrogênio; **B-** em ar sintético. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, empregando-se cadinho de alumina e fluxo de gás de 100 mL min⁻¹.



Fonte: Autor.

Uma vez que a amostra é submetida à atmosfera de nitrogênio sob um regime de aquecimento pré-determinado, a decomposição dos componentes orgânicos nela presentes inicia-se com a pirólise (decomposição endotérmica). Ao passo que gases e outros compostos orgânicos são gerados e a temperatura continua aumentando na razão pré-estabelecida, esses subprodutos podem atingir sua temperatura de ignição, a partir da qual passam a acelerar a decomposição da matéria orgânica restante, sob uma atmosfera que agora apresenta caráter oxidante, promovendo então sua combustão, que é exotérmica⁴. Além disso, deve-se levar em consideração que a pirólise dá início à decomposição térmica de um material cuja composição base era carboidratos, proteínas, lignina e uma gama de substâncias ricas em moléculas de Oxigênio, que são liberadas à medida que o regime de temperatura é desenvolvido, levando, portanto, a um incremento na degradação pela oxidação da amostra.

A ocorrência de uma segunda etapa durante a decomposição da matéria orgânica (ente 380 e 500°C) em ar deve-se, provavelmente, à decomposição dos subprodutos da etapa anterior (pico exotérmico agudo em 484°C). Já em atmosfera de N₂, essa etapa observada no intervalo de 400 a 520°C pode ser decorrente da decomposição de compostos lignocelulósicos (ALMEIDA, 2007; LIMA, 2008) presentes no conteúdo orgânico da amostra, no qual se sobressai o pico endotérmico em 490°C. Um novo estágio de decomposição térmica, a partir de 600°C, pode ser conferido à presença de compostos carbonáceos, cuja variação de massa verificada na curva TG corresponde à cerca de 13% do total de perda de massa observado até 1000°C.

É sugerido por Stepkowska (2006) que a pequena variação de massa, acompanhada do aparecimento de um pico endotérmico em 770°C sob atmosfera inerte, deve-se à decomposição de outro tipo de carbonato, a calcita (CaCO₃). A decomposição de carbonatos em altas temperaturas, próximas a 750°C, foi observada também para lodo proveniente de Estação de Tratamento de Água (ETA),

⁴ Informação obtida durante a palestra “Análise Térmica de Argilas Naturais e Sintéticas – Aspectos Qualitativos e Quantitativos” proferida pelo Prof^o Dr. Jo Dweck, durante o evento: “V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas (V ENUTT)”, realizado em São Carlos, de 20 a 22 de novembro de 2011, nas dependências da EESC, Universidade de São Paulo.

composto em grande parte por argilominerais, cuja presença foi confirmada por ensaios qualitativos e de espectroscopia no infravermelho (CAPANA et al., 2009).

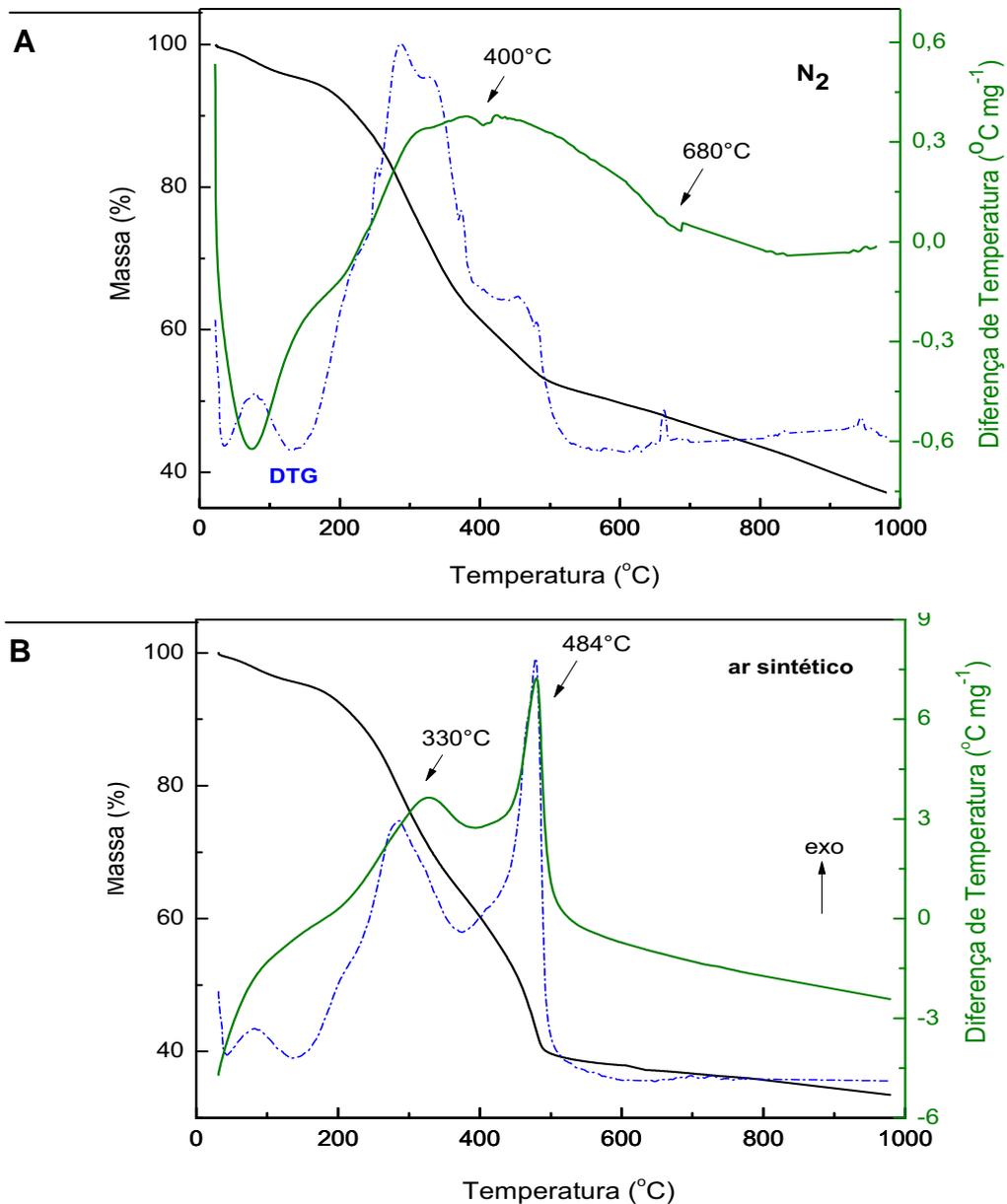
A ocorrência de três estágios de degradação (180 a 220°C, 220 a 650°C e 650 a 780°C) também foi observada (ZHAI et al., 2011) durante a pirólise do lodo proveniente de uma estação de tratamento de efluentes sanitários na cidade de Changsha, China, os quais foram atribuídos, respectivamente, à evaporação da água presente no resíduo, à decomposição da matéria orgânica e à presença de compostos inorgânicos como carbonatos.

O estudo da degradação térmica da amostra **LF**, em nitrogênio e ar sintético, até 1000°C (**Figura 16A** e **Figura 16B**, respectivamente), assim como o que foi discutido anteriormente para a amostra **LU**, revelou a ocorrência de dois eventos gerais característicos da decomposição desse lodo, bem como de duas etapas durante a decomposição da matéria orgânica, tanto em atmosfera inerte, quanto em ar sintético, resultando em 37,2% e 33,5% de resíduos, ou seja, 62,8% e 66,5% de perda total de massa, respectivamente. Os principais eventos de perda de massa, que ocorreram mais expressivamente até a temperatura de 600°C, podem ser observados por meio das respectivas curvas TG, concomitantemente com as curvas DTG e DTA exibidas na mesma figura.

O primeiro evento de decomposição é atribuído à evaporação da umidade residual da amostra até 150°C (equivalente a 5% da perda de massa total), com o aparecimento de um pico endotérmico na DTA mais definido em N₂ por volta de 100°C.

O segundo evento, conferido à decomposição do conteúdo orgânico presente na amostra, ocorre com expressiva liberação de energia, uma vez que as transformações aparecem como uma somatória exotérmica na curva DTA correspondente, em que se destaca o aparecimento de um pico endotérmico em 400°C, na primeira etapa visualizada, em atmosfera de nitrogênio, até a temperatura de 520°C. Comportamento térmico semelhante foi discutido anteriormente para a amostra de lodo **LU**, sendo observado também para o lodo da Estação de Tratamento de Esgotos da cidade de Barueri (MORAIS, 2006), em cujos trabalhos foi relatada ainda a formação de coque entre 200°C a 500°C e sua posterior decomposição entre 500°C e 900°C, nas mesmas condições adotadas.

Figura 16: Curvas TG/DTG e DTA da amostra LF: **A-** em Nitrogênio; **B-** ar sintético. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumina e fluxo de gás de 100 mL min^{-1} .



Fonte: Autor.

A segunda etapa que compõe esse evento, de 400 a 600°C em atmosfera inerte, pode ser conferida à decomposição de compostos lignocelulósicos permeados na matéria orgânica presente no resíduo, que se destaca pelo surgimento de um pico endotérmico por volta de 400°C. Um novo estágio de decomposição, a partir de 600°C, foi observado pela variação de massa de 12,5%

até 1000°C, com o aparecimento de um pico endotérmico em 680°C que pode ser atribuído à decomposição de frações minerais e compostos carbonáceos.

Foi relatado também, por Grim e Rowland (1942), que a decomposição do argilomineral beidelita (do grupo mineral das esmectitas, presente em associação com quartzo e outros argilominerias como a montmorilonita e a muscovita) (MINERALOGICAL..., 2001) se inicia com o aparecimento de um pico pouco pronunciado entre 400°C e 500°C, atribuído à reação endotérmica de decomposição de óxidos de ferro (III) hidratados e tem sequência com o aparecimento de outro pico semelhante entre 600 e 700°C, para a amostra com maior teor em montmorilonita.

Em atmosfera de ar, esse evento de decomposição também pode ser visualizado, no intervalo de 150 a 500°C, com a ocorrência de duas etapas bem discriminadas, levando ao aparecimento de picos exotérmicos em 330°C e 484°C. A ocorrência da segunda etapa deve-se, provavelmente, à decomposição dos subprodutos da etapa anterior (pico exotérmico agudo em 484°C).

Pietro e Paola (2004), durante estudo térmico (em atmosfera de ar) sobre a evolução da matéria orgânica durante o processo aeróbico de compostagem de resíduos sólidos municipais, atribuíram à degradação térmica de estruturas aromáticas a ocorrência da etapa de perda de massa de 400 a 520°C e à decomposição térmica de carbonatos a modesta perda de massa observada de 695 a 750°C.

Todos os eventos característicos das perdas de massa, explorados durante o estudo termogravimétrico das amostras de lodo aqui abordadas, são resumidamente agrupados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Resumo dos principais eventos na decomposição das amostras de lodo submetidas à análise termogravimétrica, com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, nas atmosferas de nitrogênio e ar sintético (100 mL min^{-1}).

AMOSTRA	Primeiro evento				Segundo evento (Decomposição MO)						PM Total (%)	
	Único estágio				1º estágio		2º estágio		PM (%)			
	N ₂		ar		(Tf)		(Tf)					
	Tf	PM (%)	Tf	PM(%)	N ₂	ar	N ₂	ar	N ₂	ar	N ₂	ar
LM	150°C	0,8	150°C	0,5	550°C	600°C	---	---	7,0	4,0	8,1	4,2
LU	150°C	5,0	150°C	5,2	400°C	374°C	600°C	520°C	45,7	57,6	63,4	65,4
LF	145°C	4,8	150°C	4,7	400°C	376°C	600°C	515°C	45,5	56,1	62,8	66,5

Fonte: Autor.

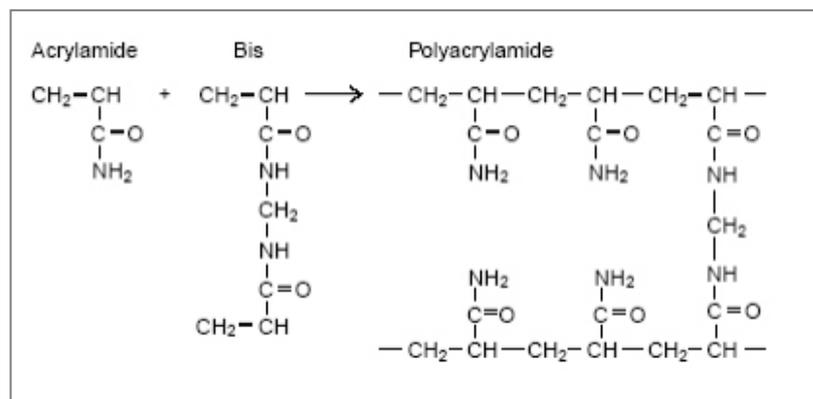
Notas: **PM** = Quantidade de perda de massa (expressa em porcentagem) referente à cada evento de degradação observado nas curvas TG das amostras de lodo.

PM Total = Quantidade de perda de massa verificada na curva TG, levando em consideração todo o intervalo de temperatura em estudo (de 20°C a 1000°C), para as amostras submetidas às condições experimentais acima descritas.

Tf = Temperatura final do intervalo de temperatura em que os eventos de perda de massa foram observados.

É sabido, de acordo com o que foi descrito no item 1.5, que o polímero poliácridamida é empregado para o condicionamento do lodo descartado dos reatores anaeróbios (**LU**) e posterior desidratação mecânica em centrífuga, dando origem ao lodo final do sistema de tratamento da ETE de São José do Rio Preto (**LF**). Esses polímeros são moléculas orgânicas compostas por cadeias longas, cuja estrutura base comumente é composta por hidrocarbonetos, podendo ser produzidos por meio de sucessivas reações de polimerização (**Figura 17**) a partir de monômeros individuais, que constituem uma sub-unidade ou unidade repetida na estrutura molecular do produto, como também por adição de monômeros ou grupos funcionais a polímeros naturais, sendo a acrilamida o monômero mais utilizado na composição de polímeros orgânicos sintéticos (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001, p. 175).

Figura 17: Figura ilustrativa da formação do polímero poliácridamida.



Fonte: MENTER, 2005.

Buscando-se compreender os eventos que abrangem a decomposição desse agente condicionante, foram obtidas as curvas termogravimétricas referentes à degradação térmica (pirólise) e à combustão (em ar sintético) do polímero poliácridamida, que podem ser observadas, respectivamente, nas **Figura 18A e 18B**.

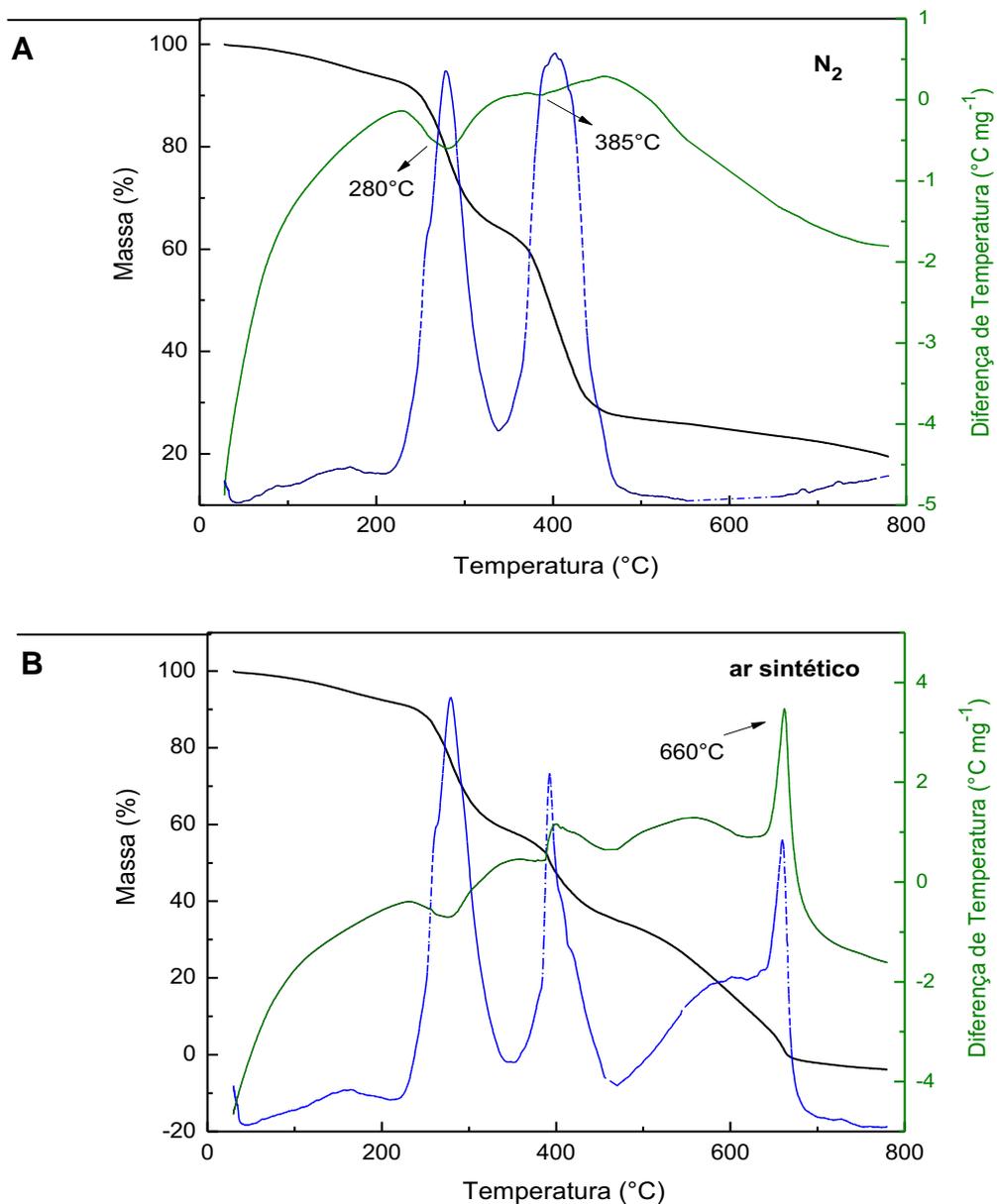
A partir da avaliação da **Figura 18A** é possível verificar que a pirólise desse polímero se iniciou com absorção de calor até a temperatura de 200°C, tendo em vista o evento exotérmico observado, que pode ser devido à perda da água ligada por pontes de hidrogênio na estrutura do polímero (água não-estequiométrica) (TUTAS et al., 1987), levando a 4% da perda de massa total.

A partir daí, a degradação ocorreu em dois estágios bem definidos, responsáveis por subsequentes 66% de perda de massa. O primeiro deles, de 200 a 340°C, aparece bem demarcado pela presença de um pico endotérmico com inflexão em 280°C e o segundo estágio pôde ser identificado no intervalo de 340 a 490°C, concomitante ao aparecimento de uma leve inflexão endotérmica, por volta de 385°C. A ocorrência de dois estágios principais bem definidos por duas regiões de perda de massa significantes também foi relatada por Yang (1998, 2000), no intervalo de 100 a 900°C.

Tutas et al. (1987) atribuem a ocorrência desses dois estágios bem definidos, no mesmo intervalo de temperatura observado no presente trabalho, à perda de amônia e à liberação de outros produtos gasosos durante a quebra de parte da

estrutura da poliácridamida, levando à formação de poliácridonitrila. Contudo, ainda segundo os autores, a decomposição endotérmica da poliácridamida leva à formação de produtos muito complexos e ocorre na mesma região em que se dá a decomposição exotérmica da poliácridonitrila.

Figura 18: Curvas TG/DTG e DTA da poliácridamida: **A-** em Nitrogênio; **B-** ar sintético. Todas as curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumina e fluxo de gás de 100 mL min^{-1} .



Fonte: Autor.

Em trabalho posterior, Tutas, Saglam e Yuksel (1991), aplicando o método de flash pirólise acoplada à cromatografia gasosa, descreveram a formação dos mesmos produtos (acetonitrila, acrilonitrila, propionitrila, metacrilonitrila e isobutironitrila) durante a pirólise, tanto da poliacrilamida, quanto da poliacrilonitrila, até 500°C. Por outro lado, pôde-se observar na literatura que à medida que as técnicas e os equipamento analíticos foram aperfeiçoados foi possível a identificação de até mesmo 20 produtos de pirólise da poliacrilamida.

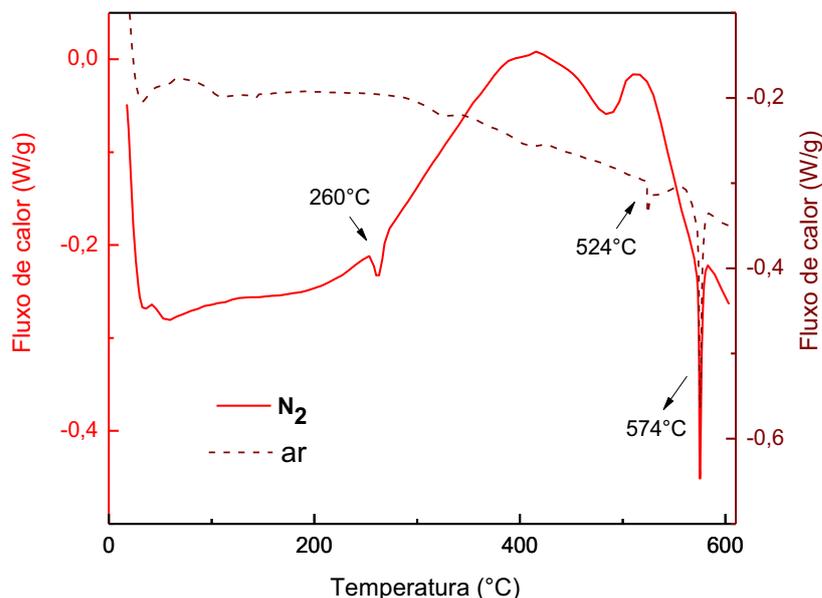
Conforme pôde ser observado na **Figura 18B**, até a temperatura de 400°C, a degradação da amostra em atmosfera de ar ocorre de maneira muito semelhante ao que foi discutido anteriormente no caso da pirólise, com a presença dos mesmos estágios bem definidos.

Por outro lado, a partir de 470°C, um novo estágio de perda de massa pode ser observado, com o aparecimento de um pico exotérmico bem agudo na DTA em 660°C, levando a perda de massa de 65% a 100°C até a temperatura de 670°C. Tal comportamento térmico pode ser justificado devido ao incremento considerável na decomposição térmica das inúmeras substâncias originadas da degradação da poliacrilamida, o qual possivelmente foi promovido não só pelas condições oxidantes da atmosfera de combustão, mas também pelos produtos de combustão capazes de acelerar o processo de degradação de outras moléculas, à medida que o regime de temperatura avançava.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC para a amostra **LM**, nas atmosferas de nitrogênio e ar sintético, são exibidas na **Figura 19**. Por meio desta pode-se observar o aparecimento de um pico endotérmico em 260°C, que de acordo com trabalhos que exploram os eventos térmicos que acompanham a decomposição de lodo de ETA, pode estar associada à desidratação de hidróxidos existentes, tais como gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e goetite ($\text{FeO}(\text{OH})$) entre 240°C e 280°C (OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004), possivelmente presentes na grande quantidade de areia carregada e acumulada na lagoa de sedimentação.

Figura 19: Curvas DSC da amostra LM em atmosfera de Nitrogênio e ar sintético (sob fluxo de 50 mL min⁻¹), com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, empregando-se cadinho de alumínio.

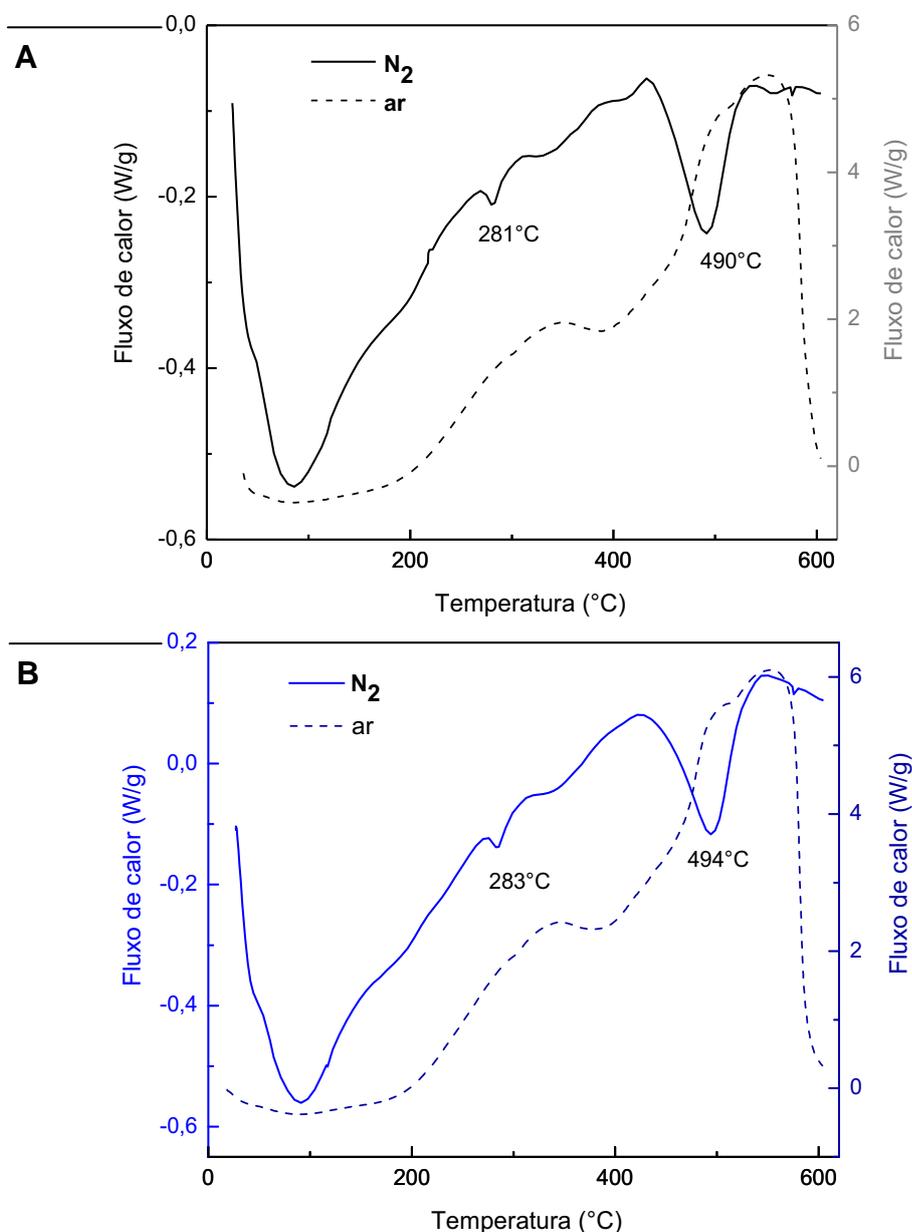


Fonte: Autor.

O expressivo evento exotérmico observado em atmosfera de nitrogênio também na curva DTA dessa amostra (exibida anteriormente na **Figura 13A**) é devido, provavelmente à decomposição da matéria orgânica, ocorrida por meio de uma série de transformações simultâneas e sucessivas de resultante exotérmica. Além disso, observa-se a existência de um pico endotérmico de intensidade expressiva e bem definido próximo em 573°C, cuja atribuição (transição de fase do quartzo - α para o quartzo - β) corrobora com os resultados de DTA desta amostra já discutidos anteriormente. Faust (1948) definiu o pico agudo correspondente da inversão do quartzo da baixa para a alta temperatura como um meio ideal de calibração da temperatura termoacoplada dos equipamentos de análise térmica, por ser simples, reprodutível e não requerer nenhum equipamento elétrico especial como no caso da calibração indireta.

As curvas DSC das amostras **LU** e **LF** podem ser visualizadas, respectivamente, na **Figura 20A** e **20B** nas atmosferas de nitrogênio e ar sintético. É interessante notar a semelhança entre as correspondentes curvas DTA, tanto em relação à atmosfera empregada na medida, quanto para os intervalos de temperatura em que ocorrem os eventos de perda de massa.

Figura 20: Curvas DSC em atmosfera de Nitrogênio e ar sintético: **A-** da amostra LU e **B-** da amostra LF, com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, empregando-se cadinho de alumínio e fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .



Fonte: Autor.

O aparecimento de um pico endotérmico em 281°C , para a amostra **LU** e em 283°C , para a **LF** em atmosfera de nitrogênio, pode estar associado à desidratação de hidróxidos e argilominerais, cuja presença já foi sugerida anteriormente e observou-se ser bem comum nesse tipo de resíduo.

Em atmosfera oxidante, a ocorrência dos picos exotérmicos (250 a 350°C e 450 a 550°C) foi atribuída por Pietro e Paola (2004) como indicativos de reações de decomposição térmica de estruturas aromáticas presentes de componentes orgânicos, em especial no caso do segundo pico, cuja intensidade estaria associada à maturidade dos produtos da compostagem de resíduos sólidos urbanos, servindo até mesmo como um parâmetro para identificar a presença de matéria orgânica unificada.

4.3 Obtenção dos parâmetros cinético e Efeito de compensação cinética

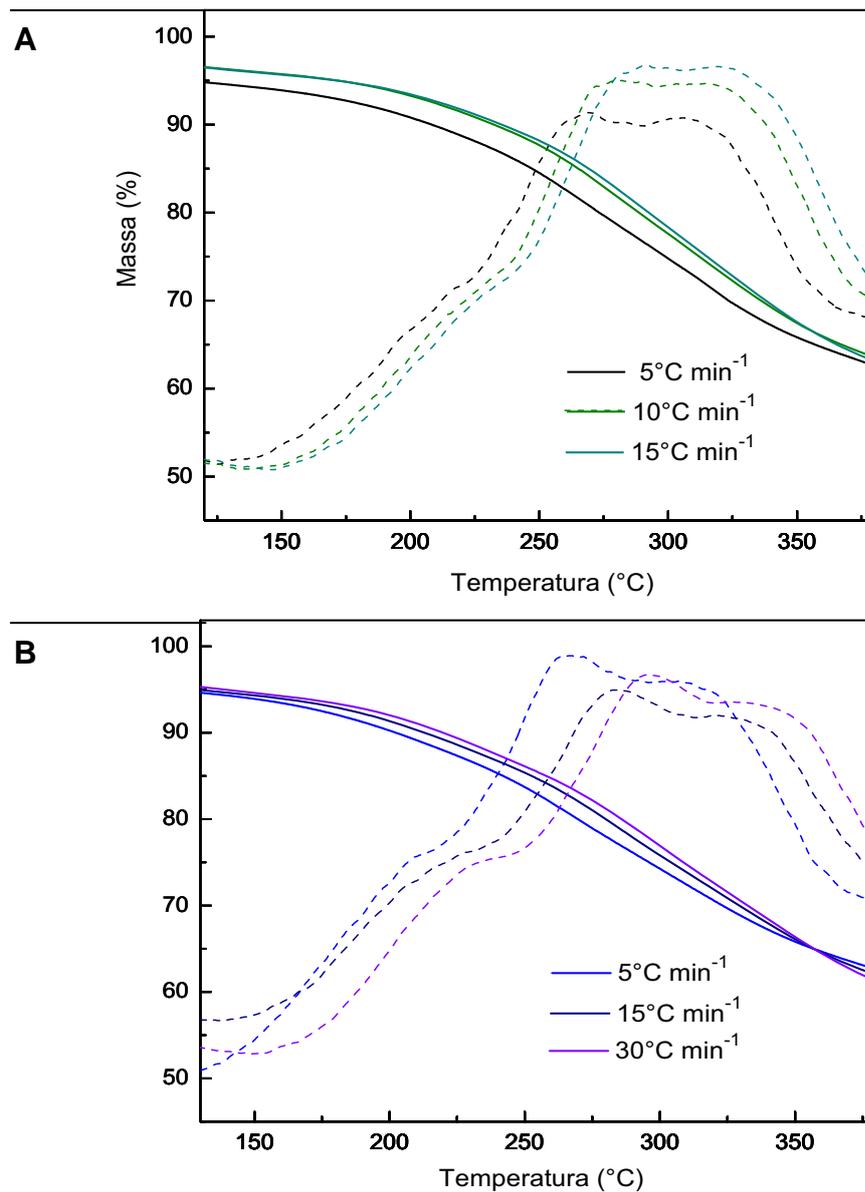
Tendo em vista o estudo do comportamento térmico das amostras de lodo **LM**, **LU** e **LF** anteriormente exposto, é sabido que aquelas que apresentaram maior porcentagem de perda de massa atribuída à presença de matéria orgânica são as amostras **LU** e **LF**. Sendo assim, uma vez que um dos objetivos desse trabalho é o estudo da cinética de degradação do conteúdo orgânico desse tipo de resíduo, julgou-se desnecessária a abordagem da amostra **LM** nessa etapa do trabalho.

Além disso, ainda que as amostras **LU** e **LM** tenham apresentado o mesmo comportamento térmico com eventos de perda de massa idênticos, tanto em atmosfera de nitrogênio, quanto em ar sintético, obteve-se pela realização do estudo cinético com ambas as amostras **LU** e **LF**, a fim de verificar se os eventos da degradação térmica do polímero empregado no processo de desaguamento do lodo anaeróbio dos reatores *UASB* exerceu alguma influência na cinética de degradação térmica do lodo final.

Portanto, com o intuito de determinar os parâmetros cinéticos energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A), aplicando o método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (AMERICAN..., 2000), foram analisadas as curvas TG, abordando-se o o evento de decomposição térmica da matéria orgânica como um todo (abrangendo-se as duas etapas), no intervalo de temperatura compreendido entre 150°C e 380°C. Cada uma das amostras foram submetidas a várias razões de aquecimento, empregando-se sempre a mesma massa (7,5 mg), das quais selecionou-se apenas três, cujas curvas termogravimétricas não se sobrepuseram,

conforme pode ser observado na **Figura 21**. As curvas DTG, presentes na mesma figura, foram utilizadas a fim de se identificar com maior clareza o intervalo de temperatura em que se deu a decomposição térmica da matéria orgânica presente em cada uma das amostras de lodo.

Figura 21: Curvas TG e DTG: **A-** da amostra LU nas razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C min⁻¹ e **B-** da amostra LF nas razões de aquecimento de 5, 15 e 30°C min⁻¹, todas em atmosfera de Nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹.



Fonte: Autor.

Em relação aos regimes isotérmicos, os não-isotérmicos são mais fáceis de operar e demandam menos tempo (a manutenção da temperatura constante requer um tempo considerável), e quando utilizadas as curvas TG, a decomposição térmica de um material pode ser matematicamente descrita em termos do tripleto cinético: energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e modelo cinético ($f(\alpha)$) de reações no estado sólido em uma única etapa⁵.

Esse método aplicado permite o cálculo da energia de ativação e do fator pré-exponencial, em cada fração α selecionada, a partir das curvas termogravimétricas e pode ser repetido para outros valores de α , independente do modelo cinético $f(\alpha)$, exigindo-se para tal finalidade pelo menos três razões de aquecimento linear β entre 0,5 e 50°C min⁻¹, sob atmosfera inerte, (MALEK et al., 1992; OZAWA, 1965), sem a necessidade de assumir previamente um modelo cinético definido para o mecanismo da reação estudada (DIAS, 2009; LIMA, 2008). Para tanto, foram empregadas três razões de aquecimento distintas, em cada uma das amostras **LU** (5, 10 e 15°C min⁻¹) e **LF** (5, 15 e 30°C min⁻¹) que apresentaram conteúdo orgânico razoável para essa avaliação.

Na cinética de estado sólido, a concentração molar dos reagentes é freqüentemente substituída pela fração conversional ou grau de conversão α (que varia entre 0 e 1), a qual pode ser definida pela **Equação 1** (DIAS, 2009):

$$\alpha = \frac{x - x_0}{x_\infty - x_0} \quad (1)$$

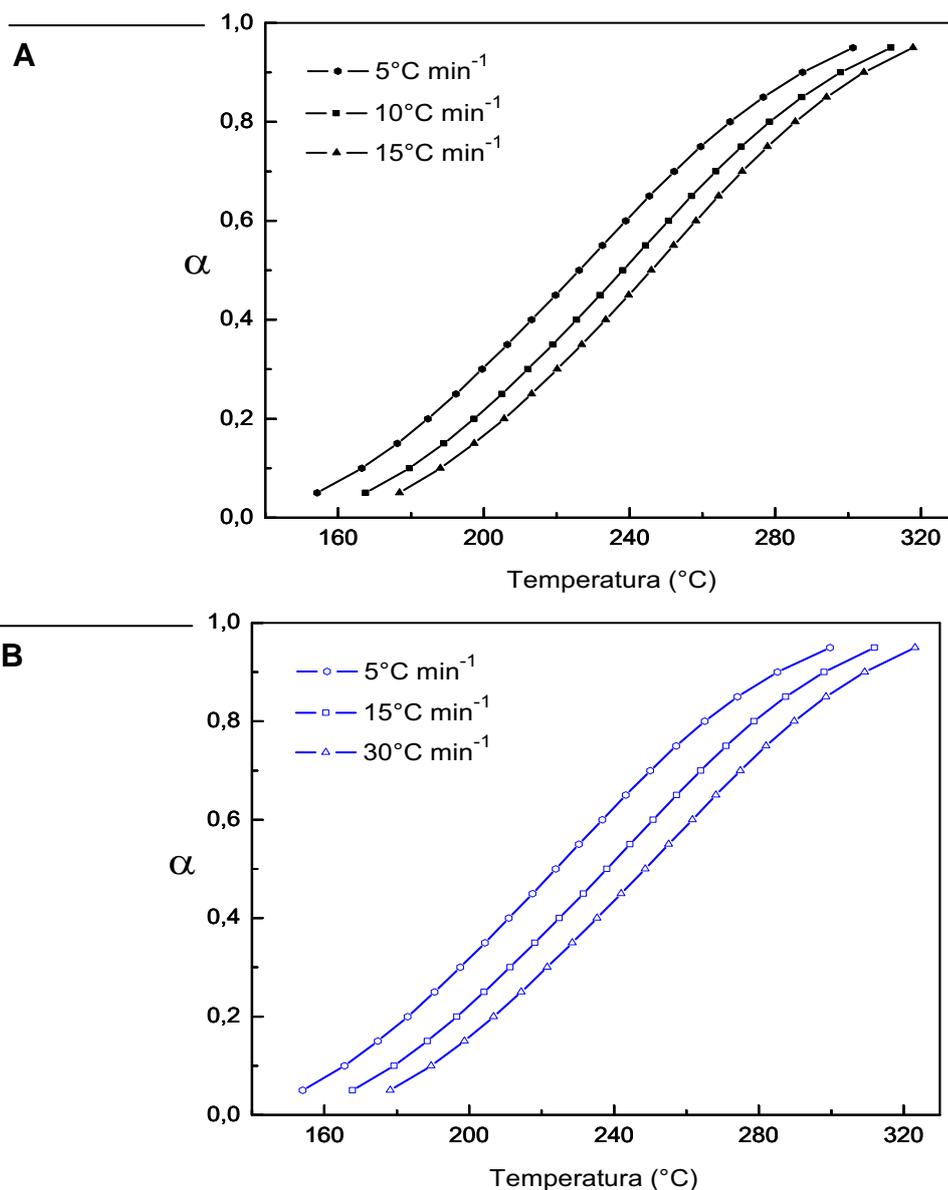
A **Equação 2** representa a razão de aquecimento constante (β), expressa pela a variação de temperatura (T) em função do tempo (t):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

⁵ Informação obtida durante a palestra “ Cinética Não-isotérmica Aplicada a Matrizes Ambientais” proferida pelo Profº Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, durante o evento: “V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas (V ENUTT)”, realizado em São Carlos, de 20 a 22 de novembro de 2011, nas dependências da EESC, Universidade de São Paulo.

A variação do grau de conversão em função do regime de aquecimento é apresentada na **Figura 22A** para a amostra **LU** e na **Figura 22B** para a amostra **LF**. Por meio da observação destas curvas, pode-se perceber que à medida que aumenta-se a taxa ou a razão de aquecimento, maior a diferença de temperatura em que se observa o mesmo grau de conversão na amostra.

Figura 22: Relação entre o grau de conversão e a temperatura, de acordo com cada uma das razões de aquecimento abordadas para: **A-** amostra LU e **B-** amostra LF.



Fonte: Autor.

A taxa de variação de α em função do tempo pode ser expressa por meio da **Equação 3**:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (3)$$

A utilização desse método isoconversional possibilita os cálculos dos valores de E_a em função do grau de conversão ($0,05 \leq \alpha \leq 0,95$), por meio do coeficiente angular da reta gerada pelo gráfico de $\ln \beta$ versus $1000/T$, **Equação 4**, utilizando o método de Flynn, Wall e Ozawa com a aproximação de Doyle (ALMEIDA et al., 2009; DOYLE, 1962;).

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Uma vez determinados os valores de E_a para cada fração de conversão, os referentes valores do fator pré-exponencial podem ser determinados, conforme a **Equação 5**, exibida a seguir:

$$A = \frac{\beta E}{RT^2} \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (5)$$

Os valores de E_a e $\ln A$ obtidos para a decomposição das amostras **LU** e **LF** no intervalo de 150 a 380°C, considerando-se o grau de conversão entre 0,05 (5%) e 0,95 (95%), são apresentados, respectivamente, na **Tabela 3** e na **Tabela 4**. Nestas tabelas são apresentados ainda os valores médios desses parâmetros, bem como as razões de aquecimento reais obtidas durante o tratamento dos dados no software citado e empregadas durante o cálculo integral do método.

Tabela 3: Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra **LU**, com α variando entre 5 e 95%, considerando-se as razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C min⁻¹.

Amostra LU	β real (°C min ⁻¹)			E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
	5,03	10,03	15,08		
α (%)	T(°C)	T(°C)	T(°C)		
5,0	154,31	167,62	176,85	71,5	9,3
10,0	166,56	179,58	188,07	79,3	10,9
15,0	176,25	189,08	197,42	84,2	11,9
20,0	184,69	197,37	205,62	88,5	12,6
25,0	192,41	204,96	213,15	92,5	13,3
30,0	199,60	212,09	220,19	96,1	13,9
35,0	206,50	218,89	226,93	99,7	14,5
40,0	213,18	225,49	233,44	103,4	15,1
45,0	219,7	231,9	239,75	107,4	15,8
50,0	226,17	238,2	245,97	111,7	16,5
55,0	232,55	244,45	252,09	116,2	17,3
60,0	238,95	250,7	258,23	120,8	18,0
65,0	245,5	257,07	264,47	126,1	18,9
70,0	252,31	263,67	270,96	131,7	19,9
75,0	259,59	270,72	277,9	138,1	20,9
80,0	267,60	278,5	285,49	145,7	22,2
85,0	276,71	287,35	294,1	155,1	23,7
90,0	287,51	297,92	304,36	166,4	25,5
95,0	301,35	311,77	317,80	178,7	27,2
			Média	116,5	17,24
			Desvio Padrão	30,1	5,02

Fonte: Autor.

Tabela 4: Valores de E_a e $\ln A$ para a amostra **LF**, com α variando entre 5 e 95%, considerando-se as razões de aquecimento de 5, 10 e 15°C min⁻¹.

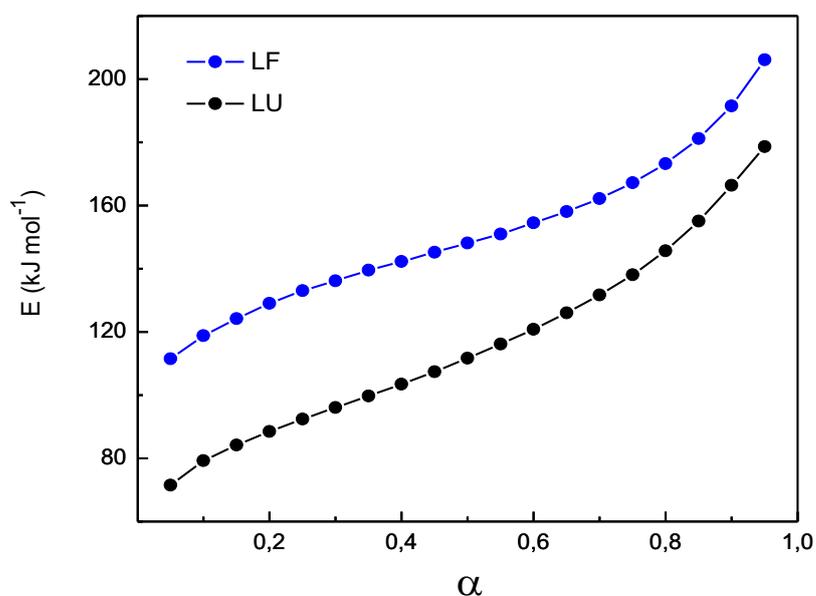
Amostra LF	β real (°C min ⁻¹)			E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
	5,03	15,08	29,79		
α (%)	T(°C)	T(°C)	T(°C)		
5,0	154	167,74	178,15	111,5	20,6
10,0	165,58	179,22	189,49	118,9	21,8
15,0	174,82	188,43	198,67	124,2	22,7
20,0	182,98	196,56	206,79	129,0	23,4
25,0	190,48	204,09	214,34	133,0	23,9
30,0	197,53	211,27	221,55	136,2	24,2
35,0	204,37	218,17	228,5	139,5	24,6
40,0	210,99	224,92	235,31	142,3	24,8
45,0	217,5	231,52	241,99	145,2	25,1
50,0	223,95	238,01	248,59	148,1	25,4
55,0	230,33	244,44	255,13	151,0	25,7
60,0	236,77	250,84	261,63	154,5	26,1
65,0	243,26	257,31	268,19	158,1	26,5
70,0	250	263,97	274,94	162,2	27,0
75,0	257,18	270,98	282,04	167,3	27,7
80,0	265,05	278,65	289,77	173,3	28,5
85,0	274,14	287,43	298,59	181,2	29,6
90,0	285,15	298,02	309,22	191,5	31,1
95,0	299,67	311,96	323,20	206,1	33,2
			Média	151,2	25,88
			Desvio padrão	24,8	3,14

Fonte: Autor.

A variação de E_a em função de α , para as duas amostras consideradas, pode ser verificada por meio do gráfico presente na **Figura 23**. A curva referente à amostra **LF** apresenta forma sigmoideal e, por meio desta, pode-se observar que, ao passo que a fração de conversão aumenta até cerca de 30%, a energia de ativação aumenta de maneira acentuada. A partir daí, chegando até 60%, aproximadamente, a energia aumenta gradativamente, porém em uma taxa menor. Finalmente, até o limite considerado de 95%, o grau de conversão aumenta consideravelmente e ainda mais que no início do intervalo de degradação considerado. Todavia, para a

amostra **LU**, apesar de a curva apresentar um formato semelhante, pode-se verificar que à medida que a fração de conversão aumenta, a energia de ativação aumenta de maneira mais expressiva, em todo o intervalo compreendido.

Figura 23: Relação entre a energia de ativação e o grau de conversão das amostras LU e LF.



Fonte: Autor.

Conforme a dependência de E sobre α , pode-se identificar a reação que ocorre durante a decomposição térmica do material como sendo do tipo competitiva, independente, consecutiva, reversível ou até mesmo daquelas reações dificultadas por difusão. Esse formato de curva, no entanto, pode ser característico da ocorrência de reações concorrentes ou competitivas (DIAS, 2009).

Quando os valores de E variam até 10% em função de α , considera-se esses parâmetros independentes e o valor da energia de ativação como sendo constante. Todavia, a decomposição de materiais complexos é caracterizada por uma crescente dependência do valor de E sobre α , como no caso das amostras **LU** (30%) e **LF** (25%), que apresentam uma variação mais pronunciada.

O termo mecanismo de reação é usualmente empregado para designar uma seqüência de etapas elementares envolvidas em processo. Por outro lado, o termo “esquema cinético”, pode ser entendido como uma seqüência de passos que afetam

uma mudança em uma propriedade física medida pela técnica de análise térmica, que seria mais apropriado, uma vez que apenas as reações que induzem a mudança das propriedades medidas são acessíveis à observação por meio das técnicas de análise térmica (DIAS, 2009; LIMA, 2008). Sendo assim, em vez de “mecanismo” de degradação, será empregado o termo “esquema cinético” na abordagem realizada a partir de então.

As reações que ocorrem segundo um esquema cinético muito complexo podem ser caracterizadas matematicamente por um conjunto de técnicas, sendo então designada como “Análise Cinética Global”. Essas reações naturalmente se desviam do comportamento cinético de primeira ordem, devido à distribuição de reatividade e/ou o comportamento cinético de nucleação (BURNHAM; BRAUN, 1999).

A determinação dos parâmetros energia de ativação e fator pré-exponencial é importante para a descrição de mecanismos de reações homogêneas. Mas, para as reações heterogêneas, a determinação destes parâmetros pode não ser tão relevante, se forem considerados os conceitos ordem de reação e concentração, que não são aplicáveis às reações no estado sólido.

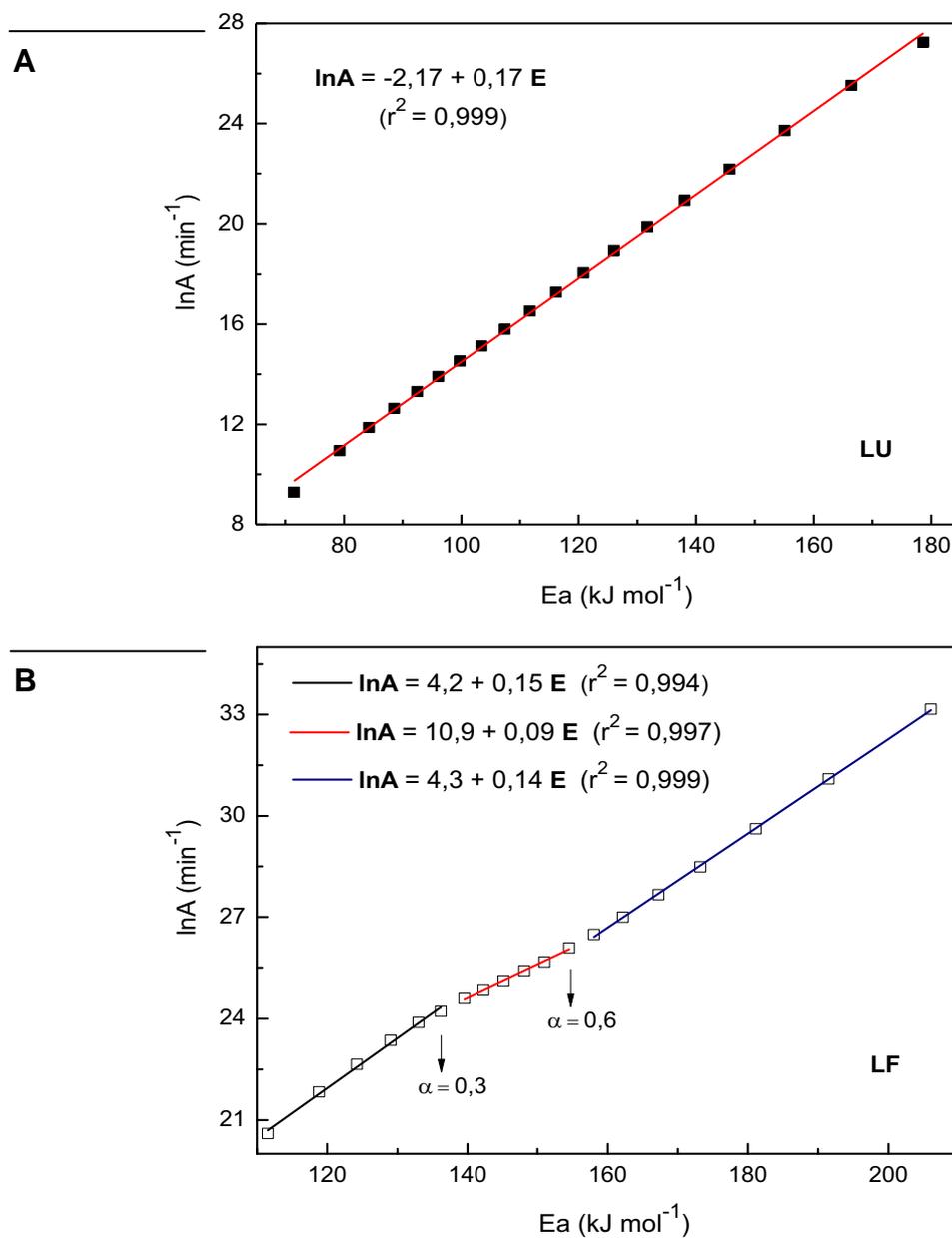
Por outro lado, tem sido verificada para diversas matrizes ambientais como resíduos de aterro sanitário, chorume, lodo de esgoto, resíduos processado por compostagem, dentre outros, (ALMEIDA et al., 2009, 2011) que a obtenção de uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação é um indicativo da ocorrência de reações similares ou de uma reação específica sob várias condições experimentais (DIAS, 2009), o que na prática pode dar indícios de similaridade entre duas matrizes em estudo, em termos de composição.

A relação linear entre estes dois parâmetros cinéticos, E_a e A , é geralmente conhecida como “Efeito de Compensação Cinética”, para o qual cada variação na energia de ativação experimental há uma concomitante variação de A , ou seja, a mudança em um parâmetro é compensada por uma correspondente variação do outro. Essa relação pode ser expressa matematicamente pela equação expressa a seguir (GALWEY; BROWN, 1997), onde as constantes **a** e **b** na **Equação 6** estão relacionadas com algumas características da reação de decomposição:

$$\ln A = a + bE \quad (6)$$

A relação $\ln A$ versus E_a para as reações de decomposição térmica das amostras **LU** e **LF** são apresentadas, nessa ordem, na **Figura 24A** e **Figura 24B**.

Figura 24: Efeito de compensação cinética para a decomposição térmica das amostras de lodo: **A-** LU, proveniente dos reatores anaeróbios e **B-** LF (após o condicionamento do lodo pela a adição do polímero).



Fonte: Autor.

Ainda que se trate de uma matriz de composição complexa, a decomposição térmica da amostra **LU** apresentou efeito de compensação cinética, haja vista a linearidade observada entre os parâmetros nA e E_a , cujo coeficiente de correlação foi de 0,999. Sendo assim e de acordo com o exposto, pôde-se observar a ocorrência de um esquema cinético de degradação similar em todo o intervalo de temperatura e de fração conversional estudado.

A amostra **LF**, por outro lado, apresentou um comportamento curioso, haja vista que o efeito de compensação cinética não foi obtido em todo o intervalo abordado, mas sim em frações determinadas do mesmo. Logo, explorando-se os valores de energia de ativação, foi possível observar que existe uma linearidade entre os parâmetros em questão até o valor para o qual $E_a = 136,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que corresponde a um grau de conversão de 30%. A partir daí, foi possível observar novamente a existência de linearidade entre esses parâmetros, porém expressa por uma outra reta com inclinação diferente, até o valor de $154,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, cujo respectivo grau de conversão foi de 60%. Por fim, ainda se observou a existência de uma terceira reta, com uma nova inclinação até $206,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, para $\alpha = 95\%$.

Tendo em vista que a ocorrência de um efeito de compensação cinética para uma determinada amostra, sob condições definidas, sugere que a degradação térmica de seus componentes se dá por meio de um esquema cinético similar, tal comportamento observado para a amostra **LF**, sugere uma mudança do esquema cinético de degradação térmica de seus componentes orgânicos quando a conversão atinge 30%, que permanece até atingido o grau de conversão de 60% e, partir daí, é sugerido que novamente ocorre uma mudança no esquema cinético, até o término do intervalo considerado ($\alpha = 95\%$).

Uma vez que a diferença primordial entre ambas as amostras aqui exploradas foi a adição do polímero poliácridamida durante o processo de desaguamento desse resíduo e, levando-se em consideração que se trata de uma molécula de alto peso molecular e cuja degradação térmica pode dar origem a uma gama de outras moléculas orgânicas também de alto peso molecular, é possível inferir que a presença desse agente condicionante influenciou na cinética de degradação do lodo proveniente desse sistema de tratamento, promovendo um incremento de 23% em sua energia de ativação média.

Além disso, diversos autores reportam a estabilização da degradação de polímeros na presença de íons metálicos e, apesar de não se saber ao certo em que se baseia o mecanismo de estabilização, é razoável supor que a complexação do metal pelo polímero se dê por meio de sua interação com o grupo amida da poliacrilamida.

Yang (2000) investigou a degradação térmica da poliacrilamida na presença do íons metálicos Ni(II), Cu(II) e Fe (II), relatando que o efeito estabilizador foi obtido na ordem: Cu(II) > Fe(II) > Ni(II), ou seja, de maneira inversamente proporcional ao raio iônico. Portanto, como esse resíduo possui uma quantidade significativa de metais e, em especial, esses metais de transição (os resultados da identificação e quantificação desses metais serão explorados ainda no decorrer do trabalho) pode-se supor que a estabilização desse polímero dessa maneira poderia contribuir, como um dos fatores responsáveis pelo incremento da energia de ativação observado.

Assim como citado anteriormente, foi relatada a obtenção do efeito de compensação cinética para diversas matrizes e resíduos ambientais de composição heterogênea igualmente complexa (ALMEIDA et al., 2011; CRESPI et al., 2003; LIMA, 2008). Os valores de E_a e $\ln A$ para a decomposição de cada uma delas foram consultados em literatura e agrupados, juntamente com aqueles obtidos nesse estudo e podem ser observados na **Tabela 5**.

As matrizes apresentadas nessa tabela são:

- (1) Madeira;
 - (2) Chorume (produto da decomposição de resíduos sólidos urbanos e/ou domiciliares, principalmente por via anaeróbia);
 - (3) Substância húmica;
 - (4) Amostra **LU**;
 - (5) Lodo do processo de tratamento de efluentes sanitários da ETE de Araraquara;
 - (6) Uma amostra composta de resíduos sólidos urbanos provenientes de aterro sanitário (aqui, designada como “RSU aterro”);
 - (7) Amostra **LF**;
-

- (8) Uma amostra do produto da compostagem de resíduos sólidos domiciliares, com aeração promovida por meio da disposição de galhos e folhas, simulando uma compostagem com aeração promovida naturalmente (designada como “compostagem de RSD”);
- (9) Uma amostra obtida a partir da junção de outras amostras provenientes de diversas células de aterro sanitário, dispostas em anos diferentes e, portanto, com matéria orgânica em diferentes estágios de maturação.

Tabela 5: Relação entre os valores médios dos parâmetros E_a e $\ln A$ obtidos para diversas matrizes ambientais, por método isoconversional.

Matriz ambiental		E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln A$ (min ⁻¹)
Tipo	Número de chamada no gráfico		
Madeira	(1)	42,7	6,3
Chorume	(2)	76,9	18,9
Substância húmica	(3)	165,9	47,2
LU	(4)	116,5	17,24
Lodo ETE Araraquara	(5)	125	19,9
RSU aterro	(6)	147	25,2
LF	(7)	151,2	25,9
Compostagem de RSD	(8)	259	52,3
Composto de RSU	(9)	283	33,6

Fonte: Adaptado de ALMEIDA et al. (2011).

Com o intuito de ilustrar graficamente a disposição dos valores e buscar, a partir daí, uma similaridade entre essas matrizes e as amostras de trabalho, obteve-se o gráfico exibido na **Figura 25**.

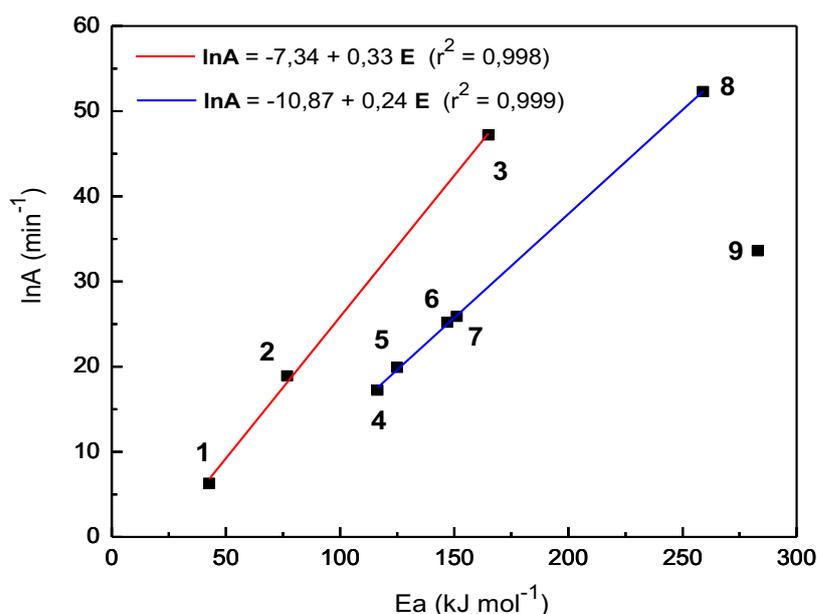
Por meio desta, pode-se perceber claramente uma tendência de segregação das amostras em dois conjuntos, em que pode-se observar uma linearidade entre os entre os parâmetros cinéticos correspondentes, expressa por meio de retas com

diferentes inclinações, caracterizando, de fato, a existência do efeito de compensação cinética.

Em suma, as amostras **(1)**, **(2)** e **(3)** estão contidas no primeiro conjunto que apresenta efeito de compensação cinética e, dessa forma, apesar dos diferentes valores de energia de ativação, de sua composição complexa e aparentemente distinta, apresentam conteúdo orgânico similar, que se decompõe basicamente de acordo com o mesmo esquema cinético.

A mesma discussão é válida para as amostras que compõem o segundo conjunto, composto pela maioria das matrizes aqui consideradas, no qual, inclusive, estão inseridas as amostras **LU** e **LF**, objetos desse estudo cinético.

Figura 25: Correlação entre os valores médios dos parâmetros cinéticos obtidos para as amostras em estudo e para outras matrizes ambientais.



Fonte: Autor.

4.4 Difratometria de raios X

Por se tratar de uma matriz de composição complexa e cujos difratogramas apresentaram muitos picos, a interpretação deste resultados foi realizada com o auxílio do software do equipamento correspondente, já citado.

A **Figura 26A** exibe o difratograma de raios X obtido da amostra **LM** de lodo, cujos picos foram atribuídos à presença de quartzo (SiO_2), do aluminossilicato de potássio $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ mais conhecido como muscovita (membro do grupo da mica), do silicato de ferro $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$, do óxido de potássio K_2O , de magnésio metálico (**Mg**), além da liga de estanho e cobre $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (“copper tin” ou bronze). Todos os picos presentes nessa figura são identificados de acordo com os compostos correspondentes. A presença de K_2O foi observada no lodo da Estação de Tratamento de Água da região de Campos dos Goytacazes-RJ (OLIVEIRA; MACHADO; HOLANDA, 2004), o que mais uma vez afirma as fortes semelhanças, em termos de composição, existentes entre esse lodo de ETE e o lodos característicos de estações de tratamento de água.

A presença de sílica (quartzo), confirmada por esta técnica, reafirma os resultados de baixa porcentagem de perda de massa apresentados para a Termogravimetria, além do aspecto visual observado e apresentado na **Figura 11**.

O composto $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ é uma das sete fases (fase δ) das ligas de cobre-estanho, mais conhecidas como bronze, que são amplamente utilizadas em diversas aplicações, já que possuem uma gama de propriedades desejáveis, principalmente para o estabelecimento de contato elétrico em componentes eletrônicos. (FLANDORFER et al., 2007; LIU et al., 2004; KATTNER, 2002).

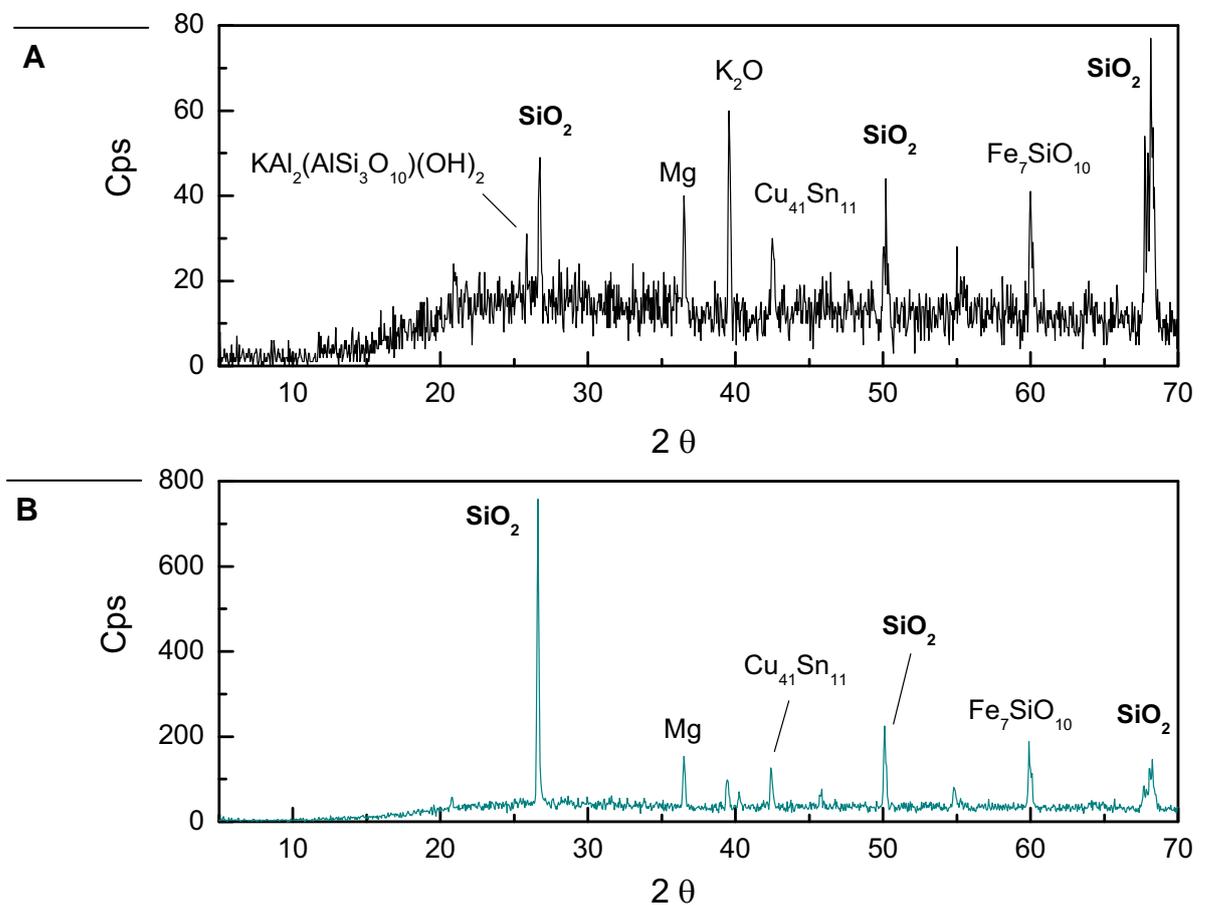
A identificação da presença dessa liga metálica na amostra de lodo pode ser compreendida pela quantidade expressiva de material grosseiro, das mais variadas fontes, retirada diariamente na etapa preliminar do tratamento na estação de tratamento, proveniente do descarte indiscriminado e indevido (desde frascos de produtos de higiene pessoal, embalagens em geral, tecidos, fármacos, brinquedos de todos os tipos, lâminas de barbear e até mesmo componentes eletrônicos) nas redes coletoras de esgoto, podendo comprometer a eficiência do tratamento e, conseqüentemente, a qualidade do efluente final.

O difratograma apresentado na **Figura 26B** foi obtido a partir do resíduo da análise termogravimétrica da amostra **LM**, até a temperatura de 700°C , e permite a clara observação da diminuição da fração amorfa, em relação ao difratograma obtido a partir da amostra **LM** de origem. Essa diminuição pode ser justificada pelo fato de que para o processo termogravimétrico em questão, até a temperatura de 700°C ,

observou-se a etapa de perda de massa (segunda etapa) que foi atribuída à decomposição térmica (pirólise) da matéria orgânica presente nessa amostra.

É válido observar também que o intervalo de temperatura explorado durante a análise termogravimétrica não foi suficiente para a degradação da porção inorgânica da mesma, o que foi confirmado pela permanência dos picos característicos dos compostos cristalinos anteriormente identificados.

Figura 26: Difratogramas de Raios X. **A-** da amostra LM; **B-** do resíduo da análise termogravimétrica (até a temperatura de 700 °C) da amostra LM.



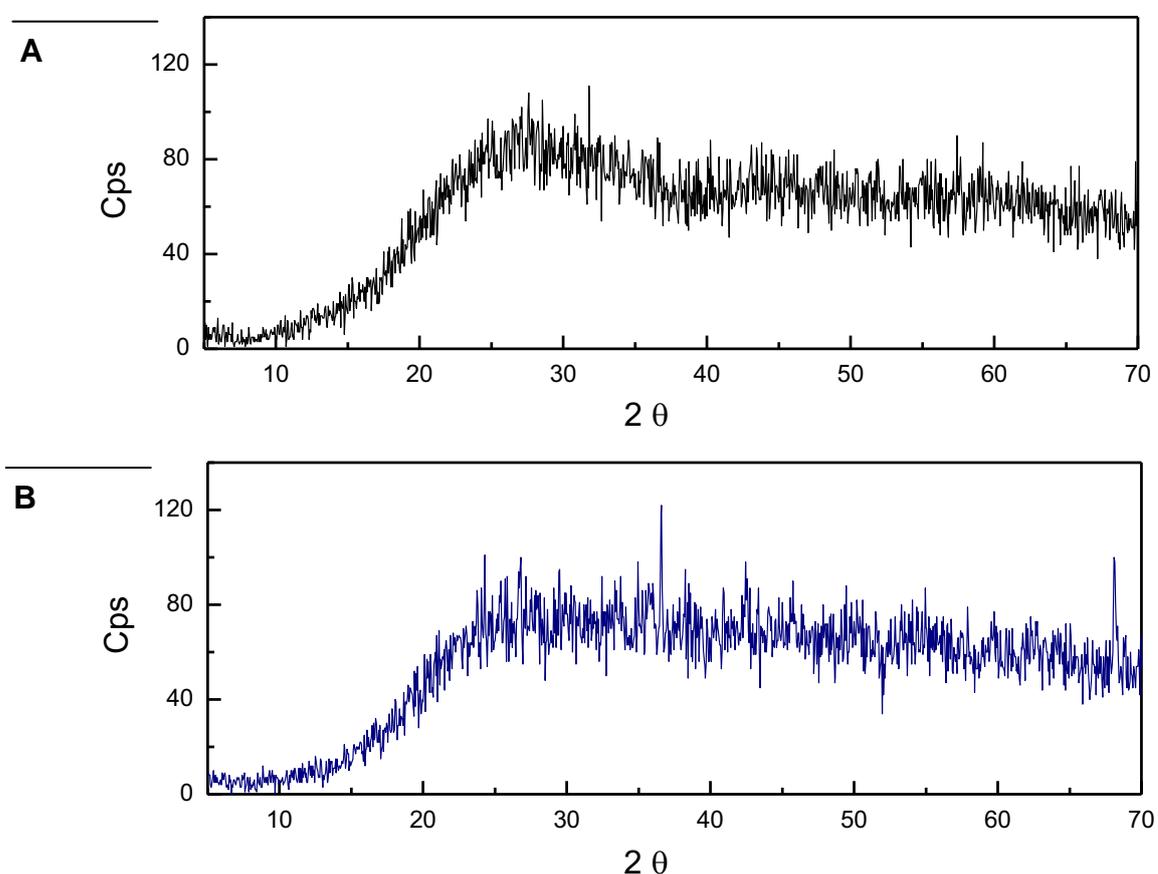
Fonte: Autor

Estes gráficos evidenciam o caráter predominantemente cristalino de sua composição, o qual até então não foi notado para amostras de lodo provenientes de outros processos de tratamento de esgoto também explorados pelo grupo de

trabalho, nos quais a composição, por meio desta técnica, observou-se ser predominantemente amorfa, dada a grande quantidade de matéria orgânica presente.

Os difratogramas de raios X referentes às amostras **LU** e **LF** são apresentados na **Figura 27A** e **Figura 27B**, respectivamente, cuja característica predominantemente amorfa pode ser facilmente notada, uma vez que não há picos definidos ou de intensidade relevante em relação aos sinais presentes no restante do gráfico.

Figura 27: Difratogramas de raios X. **A-** da amostra de lodo LU e **B-** da amostra de lodo LF.



Fonte: Autor

Esses resultados estão em concordância com os dados termogravimétricos já discutidos, no que diz respeito à ocorrência do segundo evento de perda de massa atribuído à decomposição da matéria orgânica e cuja contribuição foi expressiva para a perda de massa total de ambas as amostras.

4.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X

Os dados referentes às análises de EDX para as amostras **LM**, **LU** e **LF** são apresentados a seguir na **Tabela 6**.

No que diz respeito à amostra **LM** observa-se que eles contribuíram para reafirmar a presença de sílica em grande quantidade na sua composição (cerca de 81%), além de validar os resultados de difratometria de raios X, quanto à incidência dos elementos cobre e ferro.

Tabela 6: Teor de elementos na superfície das amostras de lodo **LM**, **LU** e **LF**, por EDX.

COMPOSIÇÃO ELEMENTAR NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE LODO (%)			
Elementos	AMOSTRAS		
	LM	LU	LF
Si	80,965	41,203	40,52
Fe	7,974	23,139	24,697
S	4,346	13,05	12,948
Ca	3,199	10,389	9,152
Ti	2,789	4,744	4,692
Sc	0,26	---	---
Zn	0,133	3,131	3,384
K	---	1,501	1,237
Cu	0,107	1,112	1,224
Ni	---	0,608	0,651
Cr	---	0,537	0,653
Zr	0,12	0,257	0,231
V	0,106	0,17	0,227
Sr	---	0,159	0,176
Mn	---	---	0,14
Nb	---	---	0,067

Fonte: Autor.

A identificação do elemento ferro em relevante proporção depois do silício, pode ser devido à presença de silicatos de ferro indicada pelos dados de DRX, assim como pelo fato de ser empregado FeCl_3 como agente floculante no processo de tratamento de água da mesma cidade (CAPANA et al., 2009) e, de acordo com o exposto anteriormente, este pode ser carregado para o emissário de esgoto pelo efluente residual dos procedimentos de lavagem e manutenção dessa estação.

É interessante ressaltar que a presença de ferro, sob a forma de $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$, foi confirmada na amostra de lodo **LM** e no resíduo da análise termogravimétrica desta, até a temperatura de 700°C . Neste último caso, pôde-se observar até mesmo a olho nu uma coloração vermelha, característica da presença de ferro também sob a forma de Fe_2O_3 (formados possivelmente na presença de oxigênio ou compostos oxidados durante as etapas de decomposição da matéria orgânica). A presença de ferro foi identificada em lodo de ETA por Oliveira, Machado e Holanda (2004), que relataram também ser típica dos produtos de cerâmica vermelha.

Dentre os elementos presentes em maior quantidade, encontra-se também o enxofre, cuja presença também é sugerida por conta do aparecimento de uma banda de absorção referente ao estiramento da ligação C-S, na faixa de 800 a 600 cm^{-1} do espectro de infravermelho exibido em seguida, no item **4.7**.

Os elementos Si, Fe e S presentes em maior proporção para o lodo **LM** também foram identificados nos lodos **LU** e **LF**, cuja contribuição percentual relativa varia muito pouco entre si. Em relação ao elemento Ca, é possível que haja o aporte de compostos de cálcio advindos das tubulações da ETA de São José do Rio Preto que, assim como a ETA de Araraquara, emprega CaO para manter o pH básico necessário à floculação, após a adição de FeCl_3 .

Já o Ti é muito empregado, na forma de TiO_2 , como barreira física na formulação de protetores solares e diversos cosméticos que são carregados para o esgoto pela água do banho. Por outro lado, nos lodos **LU** e **LF** foram identificados, além de potássio, metais como Ni, Cr e Sr, cuja presença não é sugerida nos resultados referentes ao lodo **LM**.

Entre os lodos **LU** e **LF**, de maneira geral, foram identificados os mesmo elementos, exceto no que diz respeito à presença de Mn e Nb identificados apenas no lodo que passou pelo processo de desaguamento em centrífuga, após a adição

de poliacrilamida. Esses elementos são componentes de aços, com destaque para o Nióbio (HERMENEGILDO; COTA, 2007) que confere dureza a essa liga de inúmeras aplicações, dentre as quais está fabricação de maquinários como os presentes nesta estação, por exemplo. Sendo assim, de alguma maneira, pode estar havendo a contaminação desse lodo com os elementos citados no caminho entre os Reatores UASB e a saída do lodo final (ou torta).

4.6 - Espectroscopia de Absorção Atômica

Com o intuito de avaliar quantitativamente os metais Zn, Ni, Fe, Cd, Mn, Cu e Cd anteriormente identificados por EDX, empregou-se a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica e os resultados expressos em mg kg^{-1} podem ser observados na **Tabela 7**. Dentre esses, os metais Cd, Cr, Cu, Ni e Zn ditos “metais pesados”, do ponto de vista ambiental, podem ser interpretados como “metais tóxicos”, termo que se refere àqueles metais cuja exposição em determinadas concentrações pode prejudicar a atividade de organismos vivos, oferecendo riscos à saúde humana e ao ambiente como um todo (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001, p. 71).

Tabela 7: Metais investigados nas amostras de lodo **LM**, **LU** e **LF**, com concentração expressa em mg kg^{-1} .

AMOSTRAS	METAIS INVESTIGADOS (mg kg^{-1})						
	Zn	Ni	Fe	Cd	Mn	Cd	Cr
LM							
Média	58,5	<LQ	7252	<LQ	34,5	28,3	37,5
Desvio padrão	1,044	<LQ	92,181	<LQ	0,1	0,666	0,351
LU							
Média	1456	228	15088	<LQ	80,5	657,1	564,9
Desvio padrão	10,263	16,563	228,012	<LQ	0,462	18,147	29,280
LF							
Média	1396	216	14882	<LQ	76,6	633,6	576
Desvio padrão	70,465	13,453	1395,946	<LQ	5,692	23,247	52,307

Fonte: Autor.

Nota: LQ = Limite de Quantificação

Ao contrário dos poluentes sintéticos, desenvolvidos pelo homem, esses metais tóxicos são encontrados naturalmente no meio ambiente em baixas concentrações, como componentes de rochas e de solos, por exemplo. Dentre eles, o Cr, o Cu e o Zn são designados como essenciais aos organismos em determinadas quantidades. O metal Cr, apesar de não ter sido identificado pela técnica de EDX para a amostra de lodo **LM**, foi quantificado por EAA. O mesmo foi verificado para o Mn, que não foi identificado anteriormente para as amostras **LM** e **LU**, porém foi quantificado em todas as amostras analisadas.

O metal Fe que compõe a classe dos micronutrientes, necessários aos organismos em concentrações bem pequenas, foi encontrado em notáveis concentrações para todas as amostras, assim como observado por EDX. E conforme o discutido para essa técnica, pode ser oriundo do FeCl_3 presente nos efluentes de descarte de ETAs, bem como dos silicatos de ferro (identificados também por DRX), carregados juntamente com areia e argilominerais ao longo do processo de tratamento.

O Cd, por outro lado, é um dos metais que não contribui ao desempenho de quaisquer funções metabólicas e, portanto, não existe naturalmente em qualquer organismo, sendo prejudicial quando presente em qualquer concentração. Esse metal não foi identificado por EDX nos resíduos abordados nesse trabalho e para as análises por EAA sua quantificação também não foi possível, estando ele abaixo do limite de quantificação do equipamento ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$ o que equivale a 5 mg kg^{-1} de amostra sólida).

Os metais tóxicos, podem limitar a absorção e a ação de outros nutrientes essenciais à atividade de um organismo, combinando-se com grupos reativos que são indispensáveis para as funções fisiológicas normais, podendo exercer vários efeitos sobre células, tecidos, órgãos ou sistemas inteiros. Esse risco ambiental representado pelos metais tóxicos, no entanto, é dependente de sua concentração que geralmente, quando elevada, está associada à atividade antropogênica. Como é o caso da contaminação das águas superficiais por esses metais, que tem como fonte principal os despejos industriais como os lançados nos esgotos provenientes de galvanoplastia, indústrias químicas e farmacêuticas, fundições, indústrias de petróleo, formulações de corantes, pigmentos e outros compostos inorgânicos,

lavanderias, curtumes, dentre outros (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001, p. 71).

A fim de notar o entendimento quanto à ordem de grandeza dos resultados obtidos para as amostras **LM**, **LU** e **LF**, exibidos anteriormente, são apresentados na **Tabela 8** dados comparativos referentes à presença desses metais tóxicos em outras ETEs no Brasil, bem como as restrições de aplicação desses resíduos que, é válido ressaltar, dependem tanto da forma de destinação, quanto do processo de tratamento empregado.

Tabela 8: Concentração de metais tóxicos encontrados em algumas ETEs do Brasil e limites de concentração para uso desses resíduos.

ETEs NO BRASIL (tratamento empregado)	Concentração de metais em mg kg ⁻¹ (base seca)					
	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr	
ETE Barueri-SP (lodos ativados)	1800-2127	211-411	7,6-20	485-664	---	
ETE Franca-SP (lodos ativados)	4,43	0,38	0,06	6,19	---	
ETE Norte, Londrina-SP (UASB)	1041	29	0,01	282	---	
Concentração máxima permitida (mg kg ⁻¹)	USEPA*	7500	420	85	4300	3000
	CE**	4000	400	20	1750	1750
	SP	7500	420	85	4300	---
	PR	2500	300	20	1000	1000

Fonte: Adaptado de Andreoli; von Sperling; Fernandes (2001, p. 89)

Notas: * USEPA = United States - Environmental Protection Agency

** CE = Comunidade Européia.

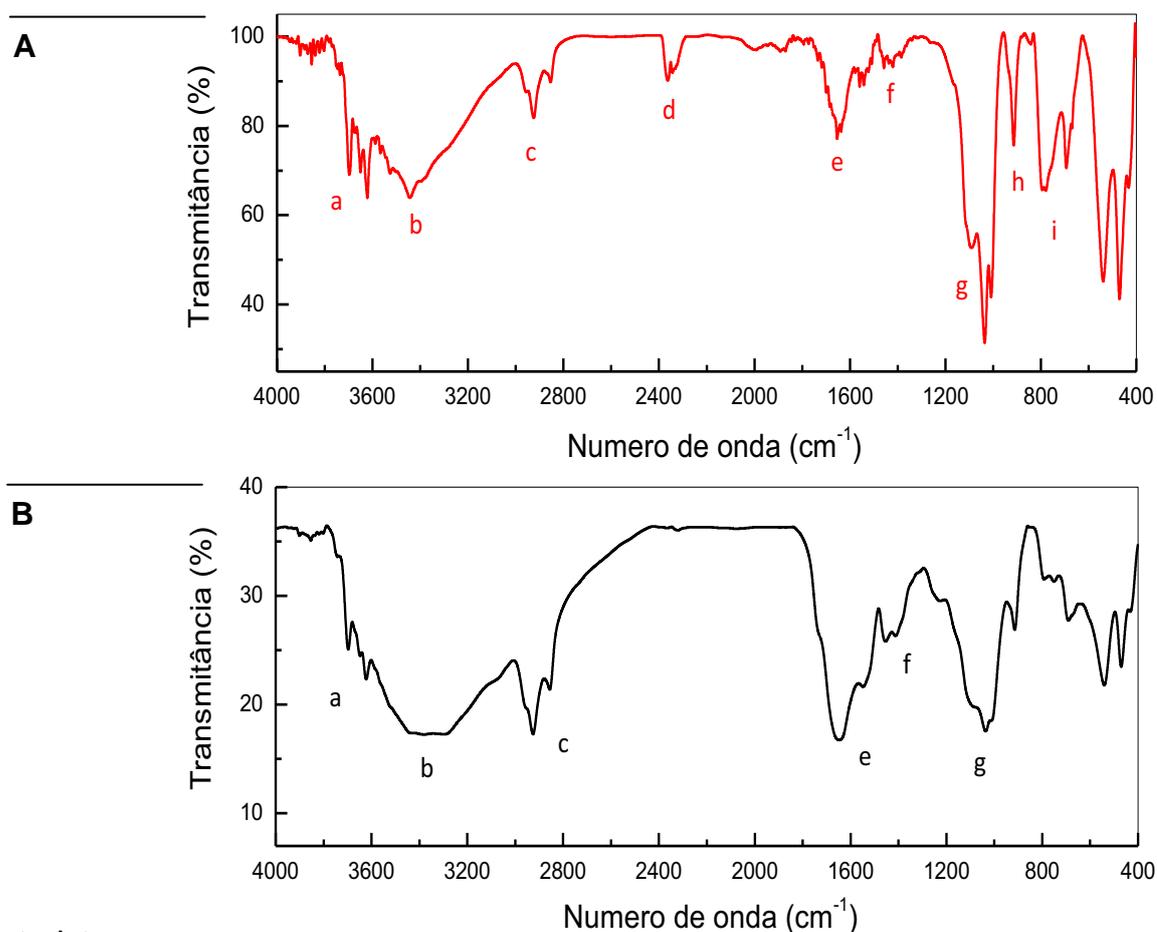
Com base nessa tabela, pode-se inferir que os metais tóxicos quantificados nas amostras de lodo aqui abordadas encontram-se em concentrações mais próximas àquelas observadas para o resíduo proveniente da ETE-Barueri. Essas, por sua vez, estão bem abaixo das normatizadas para o uso desse tipo de resíduo,

não implicando em inibição no crescimento de microorganismos ou em alguma ação tóxica sobre esses.

4.7 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de lodo **LM** e **LU** podem ser observados na **Figura 28A** e **Figura 28B**, respectivamente. Ambos apresentam-se muito semelhantes quanto às regiões de ocorrência das bandas de absorção, embora seja possível identificar algumas particularidades que influem na atribuição da origem dessas bandas. Uma vez que os espectros obtidos para **LU** e **LF** são idênticos, apenas o espectro referente à amostra **LU** será exibido para a comparação com a amostra proveniente de outro sistema de tratamento de esgotos.

Figura 28: Espectro de absorção na região do Infravermelho. **A-** da amostra LM; **B-** da amostra LU, ambas em KBr, na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} .



Fonte: Autor.

Na **Figura 28A**, as bandas presentes podem ser atribuídas:

- a-** ao estiramento O-H dos grupos silanóis (Si-OH), devido à presença de água oclusa em sílica fundida ou quartzo (banda estreita em **3624 cm⁻¹**) (BARBOSA, 2007), fortemente evidenciada pelos difratogramas de raios X, assim como pelas análises de EDX referentes a essa amostra;
 - b-** à vibração de deformação axial de OH dos grupos -SiOH que ocorre na mesma região dos álcoois (SILVERSTEIN, 2006), assim como ao estiramento O-H ligado a H (PAVIA, 2010) da água adsorvida pelas pastilhas de KBr utilizadas no preparo da amostra, o que comumente causa interferência na visualização de bandas de absorção nessa região (**3200-3500 cm⁻¹**);
 - c-** ao estiramento C-H, dos grupos =CH₂ e -CH₃ presentes nas cadeia alifáticas de moléculas orgânicas (**2930 cm⁻¹**) (PAVIA, 2010);
 - d-** à presença de CO₂ na amostra pode ser justificada, tanto pela descarboxilação da matéria orgânica de maneira geral, quanto pela possibilidade de acúmulo desse gás nas cavidades existentes entre as partículas do lodo, haja vista os indícios experimentais de que este lodo é composto predominantemente por areia e aluminossilicatos, ou seja, com tamanho de partícula menos variável em relação à outra amostra com maior fração de matéria orgânica e cuja banda de absorção não é observada em **2360 cm⁻¹**;
 - e-** aos estiramentos C=O de carboxilatos por volta de **1650 cm⁻¹** (SMIDT e MEISSL, 2007) e C=C de compostos aromáticos, em torno de **1552 cm⁻¹** (PAVIA, 2010);
 - f-** à presença de moléculas de carbonato (CO₃⁻²) (**1430 cm⁻¹**) (NAKAMOTO, 1997; SMIDT; MEISSL, 2007);
 - g-** ao estiramento C-O em **1050 cm⁻¹** (PAVIA, 2010) e à presença de quartzo por volta de **1040 cm⁻¹** (SMIDT; MEISSL, 2007);
 - h-** à vibração do grupo Si-O e à deformação angular de Si-H, que aparece como uma banda intensa e bem definida entre **800 e 1110 cm⁻¹** (SILVERSTEIN, 2006);
-

- i- ao estiramento C-S ($800-600\text{ cm}^{-1}$) (BARBOSA, 2007), possível uma vez que o enxofre foi o terceiro elemento identificado em maior quantidade pelas análises de EDX.

Ambos os espectros de infravermelho apresentam perfis semelhantes de bandas de absorção, exceto pela presença das bandas designadas como “d”, “h” e “i”, apenas para a amostra **LM**, o que torna desnecessária a repetição da discussão acerca das bandas atribuídas na **Figura 28B**.

As bandas de absorção características dos grupos **C=C**, **C-H**, **C=O**, **N-H** são indicativas da presença de compostos orgânicos, haja vista o fato de o lodo de ETE apresentar uma gama complexa de substâncias orgânicas como celulose, lignina, carboidratos, ácidos graxos, substâncias húmicas, assim como hidrocarbonetos saturados e insaturados de natureza diversa.

Por outro lado, a banda de absorção estreita presente em 3624 cm^{-1} , que pode ser indicativa da presença de água oclusa em sílica fundida ou quartzo, pode ser justificada pela grande quantidade de areia e terra advinda do efluente que não foi totalmente removida nas etapas anteriores desse processo de tratamento ou mesmo proveniente do arraste do solo ao redor da lagoa, pela água da chuva.

A **Tabela 9** contém informações à respeito das bandas de absorção investigadas em outros trabalhos com lodos provenientes de ETE e ETA (CAPANA et al., 2009). Por meio desta, é possível se observar a presença de grupos funcionais característicos dos componentes desse tipo de resíduo sólido, o que corrobora com os resultados observados também para as matrizes de trabalho.

Por meio dos dados sumarizados na **Tabela 10** pode-se obter uma visão mais abrangente das principais bandas de absorção, bem como dos prováveis componentes de todos os resíduos sólidos abordados nesse trabalho. Muitas dessas bandas de absorção são características dos componentes encontrados também em outros tipos de matrizes ambientais, como os resíduos sólidos de aterro, chorume de aterro e nos produtos originados da compostagem de resíduos sólidos domiciliares diversos (SMIDT; MEISSL, 2007).

Tabela 9: Bandas de absorção e grupos funcionais de prováveis componentes observados em amostras lodos de Estações de Tratamento de Água e Esgoto e também verificados nas amostras de trabalho.

Absorção no Infravermelho		Grupos funcionais ou componentes prováveis
<i>N (cm⁻¹)</i>	<i>Estiramentos</i>	
3670 - 3080	O-H e N-H	Água e amina, pontes de Hidrogênio nos fenóis e ácidos ou alcoóis
2848, 1456 e 2900	C-H	Metileno alifático de ácidos húmicos ou lignina
1646	C=O	Carboxilatos
1425 *	C-O	Carbonato
1228	Si-O	Sílica
1038	Carboidratos	Nos ácidos húmicos
875 *	Fe-O	Óxido férrico
707 *	Ca-O	Óxido de cálcio

Fonte: Adaptado de Capana et al. (2009).

* Para lodos de ETA.

Tabela 10: Bandas de absorção e grupos funcionais característicos de componentes encontrados em resíduos ambientais (como resíduos de aterro sanitário e de diferentes plantas de compostagem) que também foram identificados nas amostras de lodo **LM**, **LU** e **LF**, por espectroscopia na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} .

Grupo Funcional e/ou Componente	Vibração	AMOSTRAS		
		LM (cm^{-1})	LU (cm^{-1})	LF (cm^{-1})
(OH livre / NH) e H_2O	O-H ou N-H			
Gibbsita and caolinita	Si – O	3200-3500	3200-3500	3200-3500
OH ligado a fenol, álcool e silanol	O-H, Si-OH	3624	3624	3624
Compostos alifáticos ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$)	C – H	2930	2930	2930
Cetonas, aldeídos, ésteres, amidas e carboxilatos	C=O	1650	1650	1650
Compostos aromáticos	$\text{C}\equiv\text{N}$, C=C	1552	1552	1552
Ácidos carboxílicos, carbonatos	$\text{CO}/\text{COOH}/\text{CO}_3^{-2}$	1430	1430	1430
Ácidos carboxílicos, polissacarídeos, éteres aromáticos	C-O, C-O-C	1050		
Quartzo, sílica, argilominerais	Si-O-Si, Si-O	1040		
Carbonatos, sulfatos, ácidos húmicos, compostos carbonílicos heterometálicos	C=O, SO, O-C=O, Si-O	800-1110		
Impurezas minerais, ácidos húmicos	C=C, Si-O, OH, Si-H	600-800		

Fonte: Adaptado de Smidt e Meissl (2007).

4.8 Distribuição de Tamanho de Partícula

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL) foi utilizada para analisar a distribuição de tamanho das partículas que compõem as amostras **LM**, **LU** e **LF**, a partir de sua correlação com a intensidade do espalhamento de luz detectado à medida que essas são irradiadas, em suspensão.

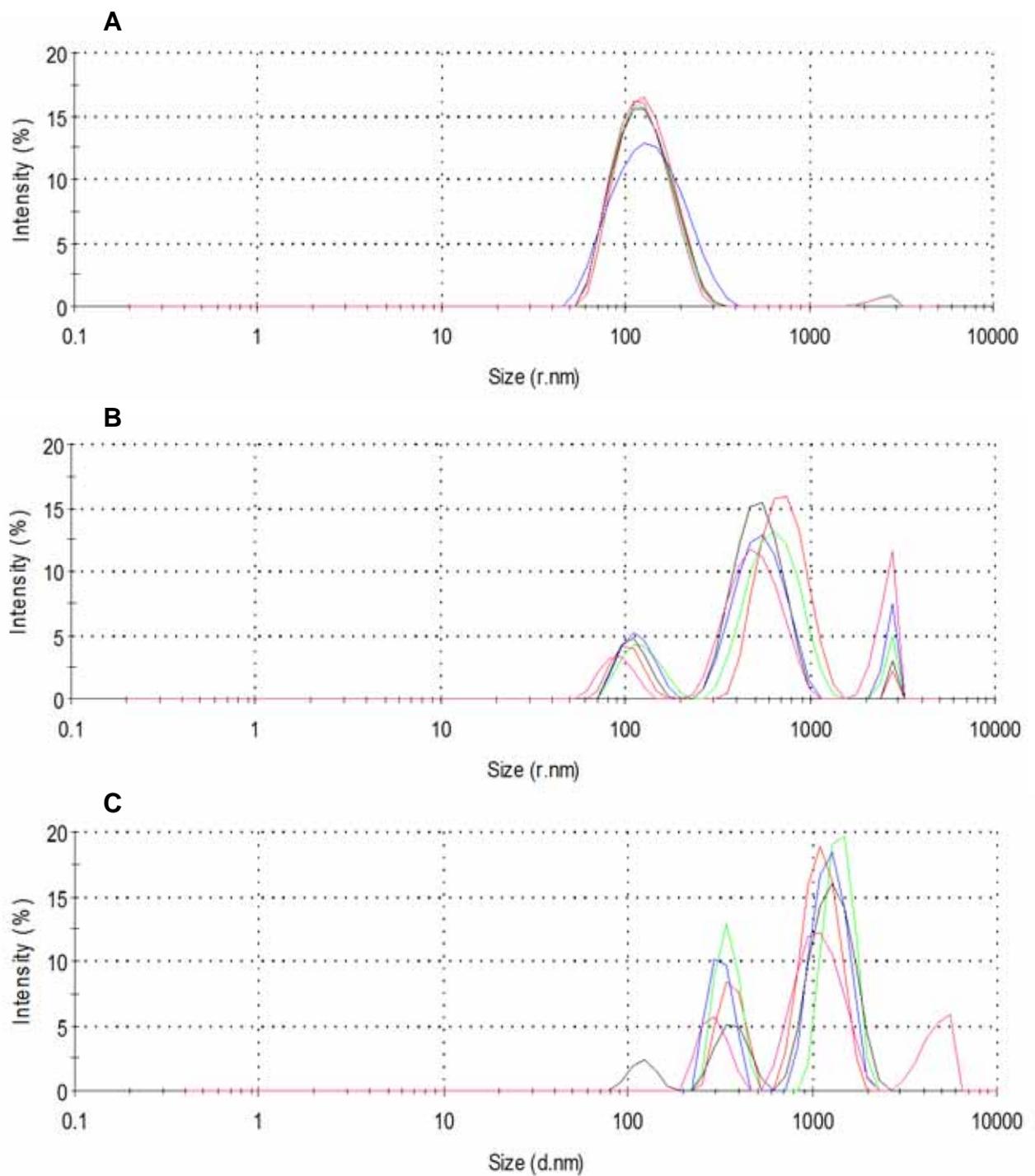
Os gráficos de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade do espalhamento de luz para essas amostras são apresentados na **Figura 29A**, **29B** e **29C**, respectivamente.

O gráfico apresentado na **Figura 29A** exhibe claramente que em todas as medidas realizadas com a amostra **LM** observou-se a presença predominante de partículas com diâmetro em torno de 100 nm.

De acordo com as curvas exibidas na **Figura 29B** é possível verificar que a amostra **LU** é apresentada uma distribuição no tamanho das partículas ainda mais irregular que aquela observada para a amostra **LF** (exibida na figura seguinte), proveniente do mesmo sistema de tratamento, haja vista a existência de três grupos de tamanhos de partículas distintos para todas as medidas realizadas, cujos valores variam entre 100, 550 e 2800 nm.

Para a amostra **LF** (**Figura 29C**) pôde-se observar, no entanto, a presença de apenas dois grupos distintos de valores. O primeiro deles é composto por partículas com diâmetro de cerca de 350 nm. Já o segundo, e maior grupo, é composto por partículas com diâmetro da ordem de 1500 nm, contribuindo para a maior parcela da intensidade de espalhamento medida.

Figura 29: Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para as amostras **A-** LM; **B-** LU e **C-** LF.



Fonte: Autor.

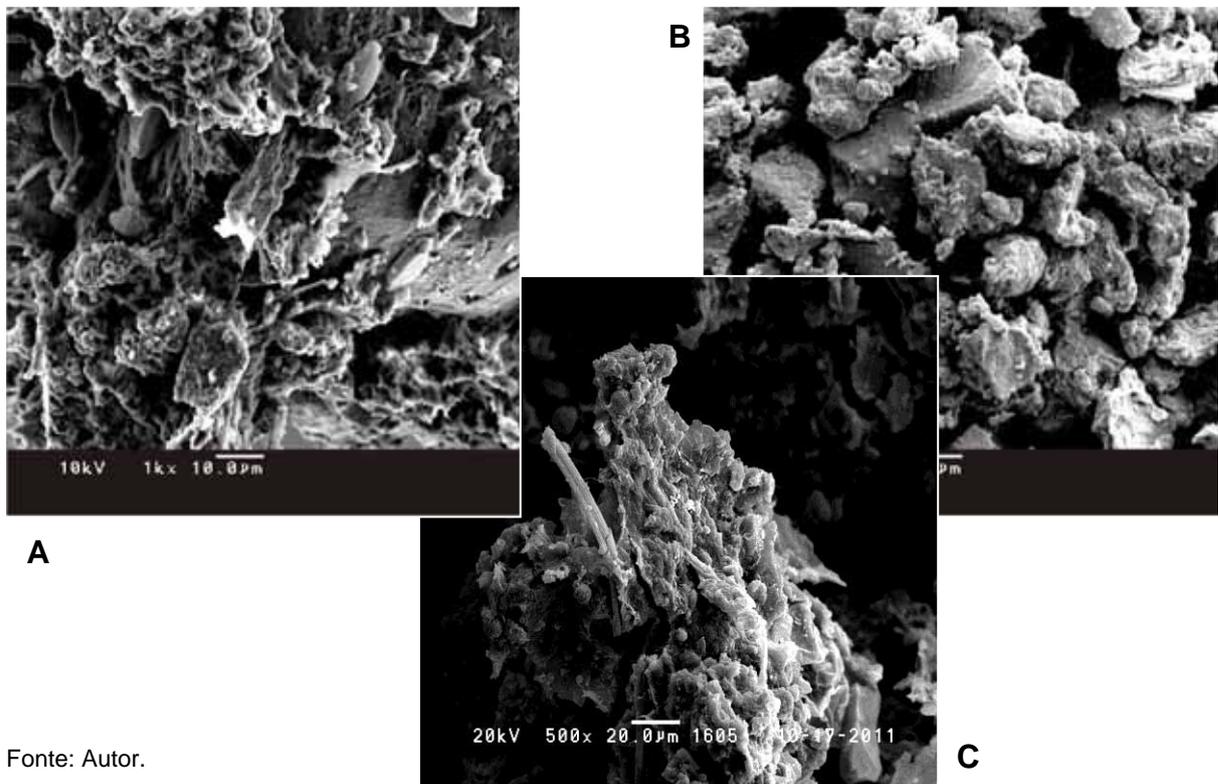
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a avaliação morfológica das partículas constituintes do amostra **LM**, por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, foram exploradas e ampliadas em 500 e 1000 vezes duas regiões da superfície da mesma.

A **Figura 30A** e **30B** apresenta as imagens obtidas dessas regiões, cuja observação deixa clara a heterogeneidade dessa amostra, reafirmada pelos dados anteriormente discutidos. É possível observar em todas as imagens referentes a esse resíduo a existência, em maior proporção, de formas mais definidas com tamanhos similares, em relação ao material disforme, possivelmente matéria orgânica, pelo qual são permeadas. Esse aspecto morfológico elucidou o que foi anteriormente discutido para a técnica de EDL, em que verificou-se uma regularidade na distribuição das partículas dessa amostra de lodo.

Além disso, no panorama apresentado pela **Figura 30C**, cujo aumento da superfície foi de 500 vezes, pode-se identificar ainda a existência de amontoados que sustentam essas estruturas, mais ao fundo, que reforçam a idéia de que as partículas se apresentam mais dispersas umas em relação às outras.

Figura 30: Imagens de MEV obtidas da amostra LM, com aumento da superfície em 1000 vezes nas regiões **A** e **B** e 500 vezes na região **C**.



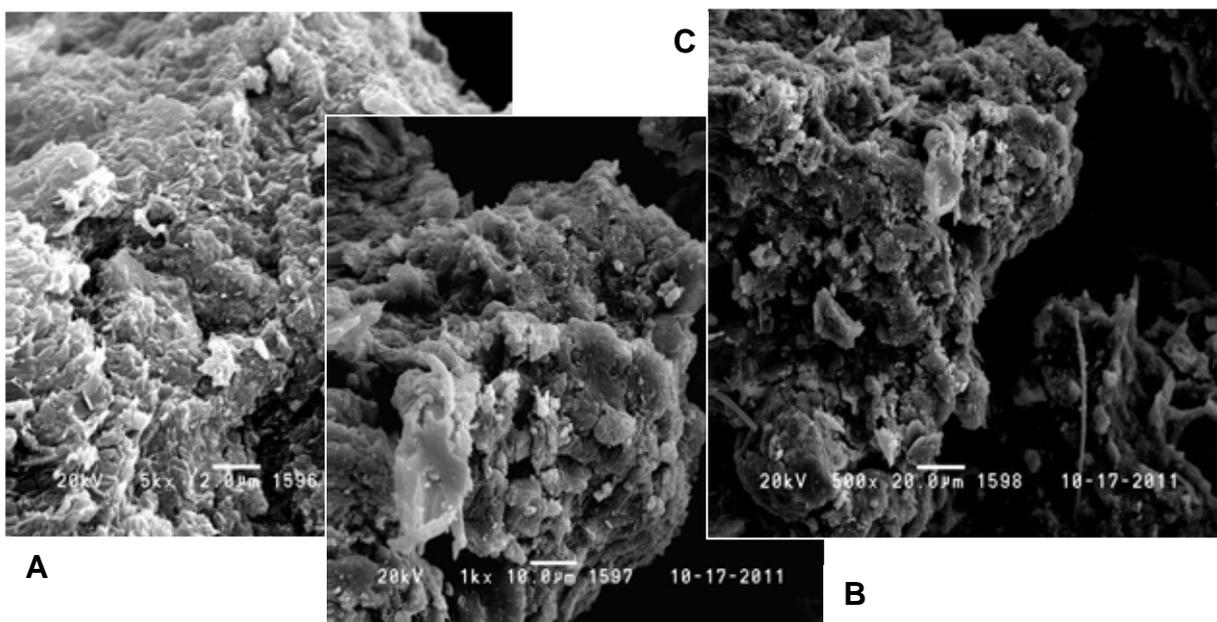
Fonte: Autor.

Por outro lado, as imagens exibidas na **Figura 31** e na **Figura 32**, que se referem às amostras **LU** e **LF** de lodo do sistema de tratamento de esgotos de São José do Rio Preto, evidenciam a diversidade na morfologia e no tamanho das partículas desse resíduo, corroborando com os resultados explorados em outras técnicas como EDL e TG, já discutidos anteriormente.

No caso dessa última técnica, estão em concordância inclusive em relação à maior composição percentual atribuída à matéria orgânica, ou seja, material sem forma definida que se apresenta de maneira aglomerada (**Figura 31A**) e cujo tamanho de partícula se torna bem variável (**Figura 31B** e **31C**), em função do empacotamento irregular das estruturas, podendo ser bem maior que aquele presente na amostra **LM**.

Devido à morfologia e tamanho variáveis das partículas da amostra, é possível que o empacotamento destas no cadinho empregado para a realização do estudo de degradação térmica ocorra de maneira a permitir que a distribuição de calor entre elas durante o desenvolvimento das técnicas de análise térmica não ocorra uniformemente, levando à decomposição térmica das partículas menores antecipadamente às maiores.

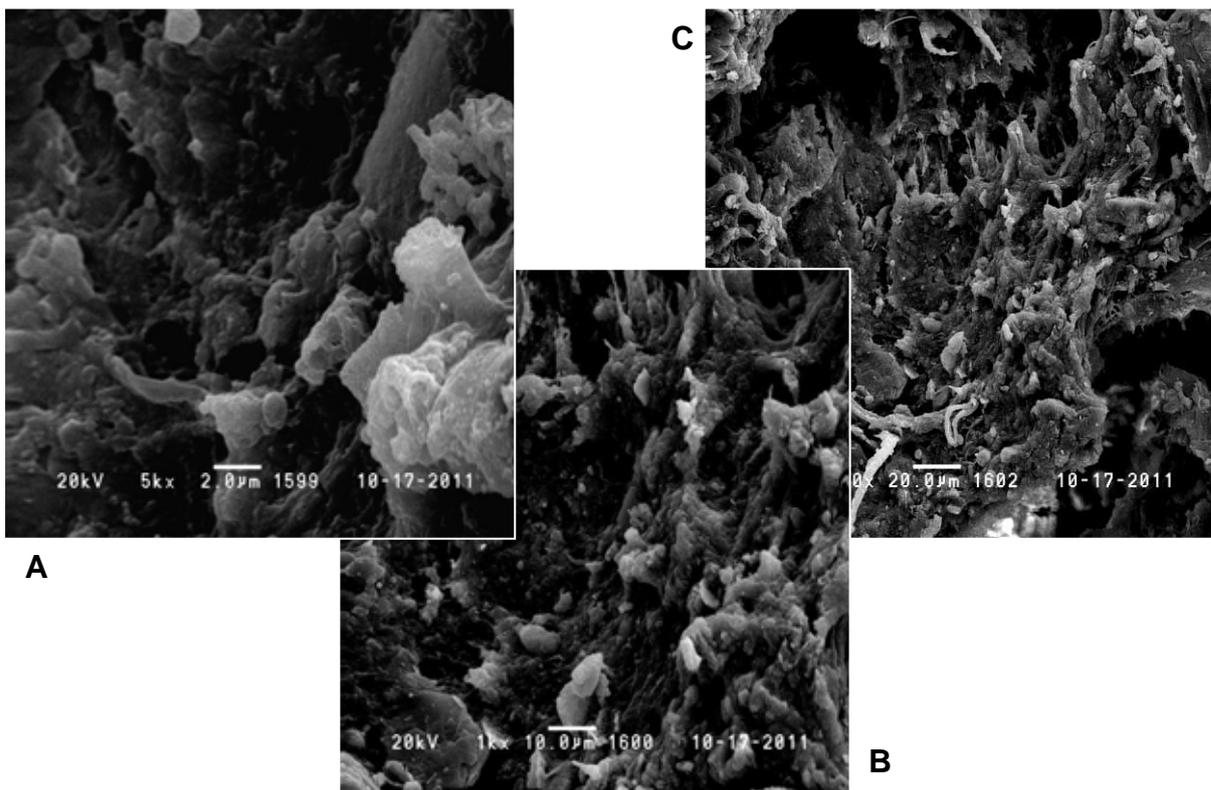
Figura 31: Imagens de MEV obtidas da amostra LU, com aumento da superfície em 5000 vezes na região **A**, 1000 vezes na região **B** e 500 vezes na região **C**.



As imagens presentes na **Figura 32A**, **32B** e **32C** estão em concordância em relação ao espectro morfológico observado para a mesma matriz de lodo, no entanto, exibem estruturas mais claras e aspecto que sugere uma superfície mais ressecada (**Figura 32C**), não sendo mais possível a observação das estruturas aglomeradas tais como aquelas anteriormente exibidas.

As estruturas mais claras, em evidência na **Figura 32A**, se assemelham a dutos e permeiam toda a superfície da amostra na região observada, podendo ser possivelmente a poliacrilamida (ou mesmo as estruturas resultantes da interação desta com as partículas do lodo) empregada para o condicionamento anterior à desidratação desse resíduo, tratamento capaz de conferir o aspecto ressecado observado na superfície da amostra.

Figura 32: Imagens de MEV obtidas da amostra LF, com aumento da superfície em 5000 vezes na região **A**, 1000 vezes na região **B** e 500 vezes na região **C**.

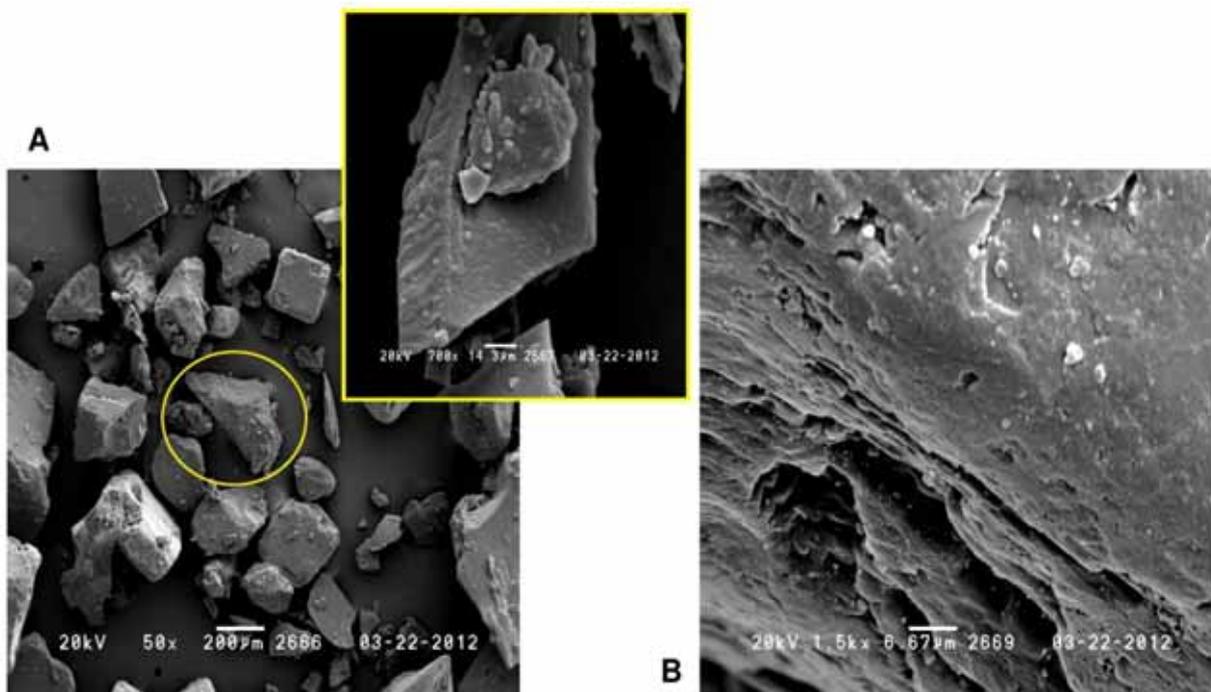


Fonte: Autor.

A **Figura 33**, cuja região foi observada a partir de um aumento de 50 vezes, ilustra claramente a superfície da poliacrilamida, composta por partículas distribuídas da maneira regular tanto em tamanho, quanto na forma. De modo geral, elas se destacam pelo tamanho expressivo e, no que diz respeito à forma, apresentam caráter rugoso e bem definido com projeções pontiagudas, característica que também aparece em evidência na partícula exibida em destaque na **Figura 33A**.

Na **Figura 33B** pode-se visualizar ainda a presença de depressões e ranhuras, além de furos que adentram a superfície da partícula, destacando sua porosidade, por meio da qual se torna possível o mecanismo de floculação que se inicia com a adesão das partículas do lodo, seguido da dessorção da água de sua superfície, neutralização das cargas e aglomeração entre as partículas através de pontes entre as mesmas (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001, p. 175).

Figura 33: Imagens de MEV do polímero poliacrilamida utilizado para o condicionamento do lodo LU, dando origem ao lodo designado como LF. **A-** região com aumento de 50 vezes, com partícula em destaque sob aumento de 700 vezes; **B-** região com aumento de 1500 vezes.



Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

A partir do estudo termogravimétrico da amostra **LM**, notou-se a ocorrência de dois eventos principais de perda de massa, que somados chegaram a 8% de perda de massa total, um valor considerado muito baixo para esse tipo de resíduo, o que indicou sua composição em menor fração por componentes orgânicos. Todas as técnicas subsequentes utilizadas para a caracterização deste lodo forneceram subsídios a essa afirmação, já que possibilitaram a identificação de argilominerais, sílica e quartzo (verificando-se a transição polimórfica deste último pelo pico endotérmico na DTA em 574°C), denotando seu caráter predominantemente cristalino.

Em relação às amostras **LU** e **LF**, pôde-se notar o caráter predominantemente amorfo apontado pelos resultados de DRX, pela análise morfológica de MEV e dada a perda de massa total chegar ao expressivo valor de 66%, dos quais apenas 5% foi atribuído à desidratação das amostras. Os perfis de decomposição térmica de ambas se mostraram muito semelhantes, tanto em atmosfera de nitrogênio, quanto em ar sintético, com a ocorrência de dois estágios durante o evento atribuído à decomposição do conteúdo orgânico das amostras.

Contudo, o estudo cinético revelou diferenças significativas no esquema de degradação térmica da matéria orgânica presente nessas amostras, influência atribuída à poliacrilamida presente na amostra **LF**. Tais diferenças foram desde o aumento de 23% na energia de ativação média calculada de **LU** para a **LF**, até mesmo à ocorrência do efeito de compensação cinética em determinados intervalos de conversão (até 30% de conversão da amostra, depois até 60% e, a partir de então, até 95%) representados por retas com diferentes inclinações, indicando uma mudança no esquema de degradação à medida que estes eram alcançados. A amostra **LU**, por outro lado, exibiu efeito de compensação cinética em todo o intervalo estudado, comportamento que indica que a degradação térmica desta ocorre por meio de esquemas cinéticos similares e relativamente simples, apesar de se tratar de uma matriz de composição complexa.

Em estudo comparativo empregando-se dados das amostras **LU**, **LF** e de algumas matrizes e resíduos ambientais consultados na literatura, pôde-se verificar

a existência de um esquema cinético de degradação comum a todas elas, dando origem a um conteúdo orgânico similar, apesar de sua composição complexa e origem distinta e de ocorrerem com diferentes valores de energia de ativação.

Quanto aos metais Zn, Ni, Cu e Cr identificados por EDX, pôde-se quantificá-los, por espectroscopia de absorção atômica, em concentrações bem abaixo das normatizadas para o uso desse tipo de resíduo em todas as amostras de lodo aqui abordadas.

De maneira geral, é possível observar que as técnicas analíticas utilizadas forneceram subsídios importantes para a caracterização dos lodos investigados, já que foi possível a correlação entre todos resultados, que estão em concordância quanto à morfologia e aos perfis de composição característicos de cada uma dessas amostras.

As informações obtidas nesse trabalho podem contribuir com o entendimento da dinâmica de distribuição e degradação dos componentes presentes no lodo de esgoto, fundamental para uma futura avaliação de destinação mais adequada a esse resíduo, que sem dúvida pode deixar de ser um *rejeito* - material sem qualquer utilidade - disposto em aterro (sanitário ou não) para se constituir em um *biossólido*, com notável potencial de reaproveitamento energético, por exemplo, de baixo custo e alta disponibilidade.

6. SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS

A aplicação de resíduos, outrora tidos como dispendiosos, na forma de biomassa potencial para a geração de energia a partir de seu processamento térmico requer conhecimento prévio de sua constituição e de suas características físico-químicas, uma vez que a natureza diversa destes pode comprometer severamente a saúde pública e o ambiente no qual for disposto inadequadamente.

Neste contexto, as informações obtidas no presente trabalho podem servir de subsídio ao estudo de viabilidade do emprego da biomassa (biossólido) proveniente dos processos de tratamento água e de efluentes sanitários como fonte energética aplicada isoladamente ou co-processada com outros tipos de biomassas como, por exemplo, aquelas obtidas originalmente como rejeitos agrícolas (cana-de-açúcar).

É crescente tanto o interesse, quanto os investimentos dos setores público e privado no desenvolvimento de tecnologias acessíveis que envolvem recursos renováveis para a geração de energia com minimização de emissões poluentes. O desenvolvimento (e aprimoramento) de combustíveis renováveis caracteriza-se como a aplicação de uma temática de grande importância econômica e ambiental para o Brasil e o mundo.

REFERÊNCIAS

- ADEQUAR LICENCIAMENTOS AMBIENTAIS LTDA. **Wetland como unidade complementar do tratamento de esgotos do bairro Jacuí em João Monlevade-MG**. 2011. Disponível em: < <http://adequarliamb.blogspot.com.br/2011/07/estudo-de-viabilidade-tecnica-para.html>>. Acesso em: 03 jun. 2012.
- ALMEIDA, S. **Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos de aterro sanitário**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- ALMEIDA, S. et al. Kinetic studies of urban solid residues and leachate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 529-533, 2009.
- ALMEIDA, S. et al. Relation between kinetic parameters for reactions of organic matter degradation in waste environmental matrix. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 2, p. 461-465, 2011.
- ALVES, J. E. D. **Considerações sobre projeções populacionais e econômicas para 2050 e seus impactos sobre a pobreza e o meio ambiente**. 2007. Disponível em: <<http://www.ie.ufrj.br/aparte/usuarios/colunista.php?apelido=JEUSTAQUIO>>. Acesso em: 24 set. 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 698-99**: standard test method for Arrhenius symmetries for thermally unstable material. West Conshohocken, 2000. p. 7.
- ANDREOLI, C. F.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2001. 481 p.
- ARARAQUARA. Departamento Autônomo de Água e Esgotos. **Desafios da sustentabilidade em Araraquara**. 2007. Disponível em: <<http://www.daaearaquara.com.br/pds.pdf>>. Acesso em: 27 maio 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004a. 71 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: resíduos sólidos - Amostragem. Rio de Janeiro, 2004b. 21 p.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BARBOSA, L. C. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 3. ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 189 p.
-

BARROSO, L. R. Saneamento básico: competências constitucionais da União, Estados e Municípios. **Revista Eletrônica de Direito Administrativo Eletrônico**, n. 11, 2007. Disponível em: < <http://www.direitodoestado.com/revista/REDAE-11-AGOSTO-2007-LUIS%20ROBERTO%20BARROSO.pdf> >. Acesso em: 29 set. 2010.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 312.

BRASIL. Agência Nacional das Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2009**. 2009. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/conjuntura/Downloads/2009/1%20-%20RELAT%C3%93RIO%20DE%20CONJUNTURA/Conjuntura_2009.pdf>. Acesso em: 30 set. 2010.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 06 jun. 2012.

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. Global kinetic analysis of complex materials. **Energy and Fuels**, v. 13, n. 1, p. 1-22, 1999.

CAPANA, A. S. et al. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 601-604, 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Declaração universal dos direitos da água**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/40-Declaracao-Universal-dos-Direitos--da-Água> >. Acesso em: 17 set. 2010.

CRESPI, M. S. et al. Composting of urban solid residues (usr) by different dispositions: kinetics of thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, n. 3, p. 1049-1056, 2003.

DIAS, D. S. **Estudo termoanalítico de blendas de poli(tereftalato de etileno) e poli(3-hidroxi-butirato)**. 2009. 164 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

DOYLE, C. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges, and soils, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2012.

FAUST, G. T. Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies. **American Mineralogist**, v. 33, p. 337-345, 1948.

FLANDORFER, H. et al. Interfaces in lead-free solder alloys: enthalpy of formation of binary Ag-Sn, Cu-Sn and Ni-Sn intermetallic compounds. **Thermochimica Acta**, v. 459, n. 1/2, p. 34-39, 2007.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. **Thermochimica Acta**, v. 300, n. 1/2, p.107-115, 1997.

GOOGLE MAPS. **Acesso para Rodovia SP-255, Araraquara - São Paulo**. 2012. Disponível em: < <http://maps.google.com.br/maps?q=Acesso+para+Rodovia+SP-255,+Araraquara++S%C3%A3o+Paulo&hl=pt-BR&ie=UTF8&ll=-21.827681,-48.248964&spn=0.002684,0.005284&sll=-14.239424,-53.186502&sspn=44.807848,86.572266&oq=rodovia+sp+255&hnear=Acesso+para+Rodovia+SP-255++Araraquara++S%C3%A3o+Paulo&t=f&z=18&ecpose=-21.83207937,-48.24896402,749.69,0.001,64.767,-0.001>>. Acesso em: 06 maio 2012a.

GOOGLE MAPS. **Rodovia Délcio Custódio da Silva, 4 - Jardim Nunes, São José do Rio Preto - São Paulo**. 2012. Disponível em: <http://maps.google.com.br/maps?f=q&source=s_q&hl=pt-BR&q=Rod.+D%C3%A9lcio+Cust%C3%B3dio+da+Silva,+4++Jardim+Nunes,+S%C3%A3o+Jos%C3%A9+do+Rio+Preto++S%C3%A3o+Paulo&aq=&sll=-14.239424,-53.186502&sspn=44.807848,86.572266&vpsrc=6&ie=UTF8&geocode=FZhUw_4dZ4AO_Q&split=0&hq=&hnear=Rod.+D%C3%A9lcio+Cust%C3%B3dio+da+Silva,+4++Jardim+Nunes,+S%C3%A3o+Jos%C3%A9+do+Rio+Preto++S%C3%A3o+Paulo&ll=-20.737101,-49.378234&spn=0.002704,0.005284&t=f&z=18&ecpose=-20.74012066,-49.37823415,820.86,0,44.997,0>. Acesso em: 05 jun. 2012b.

GRIM, R. E.; ROWLAND, R. A. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Parte 2. **American Mineralogist** - Table of Contents, v. 27, n. 12, p. 801-818, 1942. Disponível em: <http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/amtoc/toc1942.htm>. Acesso em: 27 maio 2012.

HERMENEGILDO, T. F. C.; COTA, A. B. Efeito do Nb na cinética de revestimento de aços de baixo carbono. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 551-556, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008**. 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 24 maio 2012.

KATTNER, U. R. Phase diagrams for lead-free solder alloys. **JOM**, v. 54, n. 12, p. 45-51, 2002.

KHAN, N. et al. The origin of the exothermic peak in the thermal decomposition of basic magnesium carbonate. **Thermochimica Acta**, n. 367/368, p. 321-333, 2001.

LIMA, E. N. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de chorume, de composto maturado e derivados**. 2008. 148 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

LIU, X. J. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn systems. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35A, p. 1641-1654, 2004.

LOPES, S. A. C. **Evolução da fracturação e da interacção sólido-fluido de rochas ígneas em ambiente de circulação hidrotermal**. 2009. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Geofísicas) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009. Disponível em: < <http://repositorio.ul.pt/handle/10451/3565>>. Acesso em: 05 jun. 2012.

MÁLEK, J. et al. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature-or-rate-controlled) for kinetic studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 38, n. 1, p. 71-87, 1992.

MENTER, P. Acrylamide polymerization: a practical approach. **Biocompare**, 2005. Disponível em: < <http://www.biocompare.com/Application-Notes/42631-Acrylamide-Polymerization-A-Practical-Approach/>>. Acesso em: 30 maio 2012.

MIKI, M. K.; ANDRIGUETI, E. J.; SOBRINHO, P. A. Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: SABESP, 2002. Cap. 3, p. 41-88.

MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA. **Beidellite**. 2001. Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/beidellite.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2012.

MORAIS, L. C. **Caracterização, em escala de laboratório, do produto proveniente da calcinação do lodo de esgoto resultante do tratamento de águas residuárias**. 2006. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

MOSS, G. W. **Mathematical models of the alpha-beta phase transition of quartz**. 1999. 58 f. Tese (Doctor of Philosophy in Mathematics) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, Virginia State University, Blacksburg, 1999. Disponível em: <<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-081099-142433/unrestricted/etd.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2012.

MOTHÉ FILHO, H. F. et al. Thermal and mechanical study from granite and marble industry reject. **Thermochimica Acta**, v. 392/393, p. 47-50, 2002.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: Wiley, 1997. 432 p.

NUVOLARI, A. (Org.) **Esgoto sanitário**: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 520 p.

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. **Cerâmica**, v. 50, p. 324-30, 2004.

OLIVEIRA, S. C. **Caracterização histórica e operacional da estação de tratamento de esgotos “Manoel Ferreira Leão Neto” do Departamento Autônomo de Águas e Esgotos (DAAE) Araraquara-SP**. 2005. Disponível em: <<http://www.cdcc.sc.usp.br/CESCAR/Conteudos/29-09-07/4.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2011.

OTERO, M. et. al. Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS. **Biomass & Bioenergy**, v. 22, p. 319-329, 2002.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p.1881-1886, 1965.

PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Agenda 21 Brasileira**. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pr.gov.br>>. Acesso em: 24 set. 2010.

PAVIA, D. L. et. al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 716 p.

PIETRO, M.; PAOLA, C. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, v. 413, n. 2, p. 209-214, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO. **Portal Rio Preto**. Disponível em: <http://www.riopreto.sp.gov.br/PortalGOV/do/subportais_Show?c=3887>. Acesso em: 27 jul. 2010.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: JTC, 2006. 490 p.

SMIDT, E.; MEISSI, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-76, 2007.

SOARES, V. F. **Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/1843/BIRC-86FJ5F/1/disserta__o_viviane_final.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2012.

SOBRINHO, P. A. Tratamento de esgoto e geração de lodo. In: TSUTIYA, M. T. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. 2. ed. São Paulo: SABESP, 2002. Cap. 2, p. 7-40.

STEPKOWSKA, E. T. Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two aged cement paste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, n. 1, p. 175-180, 2006.

TASCHNER, S. P.; BOGUS, L. M. M. Mobilidade espacial da população brasileira: aspectos e tendências. **Revista Brasileira de Estudos de População**, v. 3, n. 2, p. 87-132, 1986.

TUTAS, M.; SAGLAM, M.; YUKSEL, M. Investigation of pyrolysis products of polyacrylamide by pyrolysis-gas chromatography. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 22, n. 1/2, p.129-137, 1991.

TUTAS, M. et al. Investigation of the thermal decomposition kinetics of polyacrylamide using a dynamic TG technique. **Thermochimica Acta**, v. 111, p.121-126, 1987.

UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. **World population prospects: the 2008 revision**. 2009. Disponível em: <http://www.un.org/esa/population/publications/wpp2008/wpp2008_highlights.pdf >. Acesso em: 28 set. 2010.

VALLE, C. E. **Qualidade ambiental: o desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente**. São Paulo: Pioneira, 1995. 117 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. rev. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 1996. v. 1, 243 p.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. F. Lodo de esgotos: características e produção. In: VON SPERLING, M. (Ed.). **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2001. Cap. 2, p. 17-68.

YANG, M. H. The two-stages thermal degradation of polyacrylamide. **Polymer Testing**, v. 17, n. 3, p. 191-198, 1998.

YANG, M. H. The thermal degradation of polyacrylamide with adsorbed metal ions as stabilizers. **Polymer Testing**, v. 19, n. 1, p. 85-91, 2000.

ZHAI, Y. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge for different sizes and heating rates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 1015-1022, 2011.
