

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Júlio de Mesquita Filho

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**“Caracterização de lodo gerado em
estações de tratamento de água:
perspectivas de aplicação agrícola”**

Wander Gustavo Botero

Dissertação apresentada ao curso
de Pós-Graduação em Química do
Instituto de Química UNESP-
Araraquara para a obtenção do título
de Mestre em Química, área de
concentração Química Analítica

Orientador: Dr. Ademir dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Rocha

Araraquara
Janeiro/ 2008

A Deus, por ter me colocado em lugares
especiais, com pessoas especiais e ter me dado
saúde, alegria e força em todos os momentos de
minha vida.

Ao Dr. Ademir dos Santos e Prof. Dr. Julio Cesar Rocha, pela amizade, confiança, ensinamentos e por terem acreditado em meus sonhos e anseios.

A Nilce, meu amor, pelo incentivo e carinho nas horas difíceis, pela alegria e companheirismo nas horas felizes, só tenho uma coisa para lhe dizer:
“Você é a mulher da minha vida”.

Ao Ósmio, nosso fiel escudeiro, a vida ficou mais
feliz com você.

Aos meus Pais, Edna e Humberto e ao meu
irmão Weslei, pelo carinho, amor, e por terem me
apoiado em todos os momentos de minha vida.

Obrigado

Aos meus avós por sempre acreditarem em mim
e nos meus sonhos.

À Vó Laurinda, saudades ...

Um agradecimento mais que especial a Luciana e Andrezinho, pela amizade e momentos felizes: “Vocês são amigos para a vida inteira”.

À toda minha família, tios, tias, primos, padrasto (Eduardo), madrasta (Isabel) e amigos de Matão (Lu, Sergio, Nando, Lílian, Cleber, Alessandra, Vera, Guilherme e Carol) por terem torcido por mim e pelo meu sucesso.

Aos meus amigos do Grupo de Química Analítica Ambiental, Fernando, Gustavo, Heliandro, Luciane, Ricardo, Felipe, Leandro, Natalia, Fernanda e Iramaia pela amizade, e por toda ajuda fornecida.

Ao Prof. Dr. André Rosa, pelas conversas, ensinamentos e ajuda.

Ao Dr. Ézio Sargentini Junior pelo envio das amostras de Manaus-AM.

Aos meus amigos de graduação e amigos que conheci no Instituto de Química, muito obrigado pela amizade e incentivo.

Ao Valdenir, Ricardo e Robson pela ajuda com as amostras e experimentos e pelo bom humor.

As meninas da Biblioteca, pela ajuda em todos os momentos.

As meninas da Seção de Pós-Graduação, Sandra, Célia e Patrícia pela ajuda.

Ao pessoal do grupo do Prof. Arnaldo, pela ajuda sempre que precisei.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos. Sem estas colaborações tudo seria mais difícil.

As meninas da Seção de Pós-Graduação, **Sandra, Célia e Patrícia** pela ajuda.

Ao pessoal do grupo do Prof. **Arnaldo**, pela ajuda sempre que precisei.

À **CAPES** pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos. Sem estas colaborações tudo seria mais difícil.

Wander Gustavo Botero

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Wander Gustavo Botero

Nome em citações bibliográficas Botero, W. G.

Sexo masculino

Filiação Humberto Aquiles Botero e Edna da Silva

Nascimento 19/08/1982 - Araraquara/SP - Brasil

Carteira de Identidade 411141661 SSP - SP - 04/12/1996

CPF 29796977885

Endereço residencial Rua Adalberto Antunes, nº 435
Vila Pereira - Matao
15990-000, SP - Brasil
Telefone: 16 33823085

Endereço profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica
Rua Professor Francisco Degni, s/n
Quitandinha - Araraquara
14800-900, SP - Brasil
Telefone: 16 33016600

URL da home page: <http://www.iq.unesp.br>

Endereço eletrônico

e-mail para contato : wander_iq@yahoo.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

2006 - 2008 Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara-SP, Brasil
Título: Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola, Ano de obtenção: 2008
Orientador: Dr. Ademir dos Santos
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2001 - 2005 Graduação em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Formação complementar

1997 - 1999 Aprendizagem Industrial I Mecânico Geral.
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI, Brasil

1999 - 1999 Curso de curta duração em Princípios da Qualidade.
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI, Brasil

2001 - 2001	Curso de curta duração em Técnicas de Espectroscopia Atômica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2001 - 2001	Curso de curta duração em Aplicação Em Cromatografia Líquida Preparativa E. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2001 - 2001	Curso de curta duração em Wokshop Reference Manager. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Curso de curta duração em Análise de resíduos de pesticidas. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Extensão universitária em Química Ambiental. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Química Ambiental. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Curso de curta duração em Novas Metodologias de Ensino Para Professores. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Curso de curta duração em Química Forense. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Curso de curta duração em Elaboração de Resumos. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2002 - 2002	Curso de curta duração em Introdução à Gestão Ambiental. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2003 - 2003	Curso de curta duração em Interdisciplinaridade. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2003
2003 - 2003	Curso de curta duração em Publicação Científica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2003
2003 - 2003	Curso de curta duração em Comunicação Científica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2003
2003 - 2003	Extensão universitária em Utilização de processos biotecnológicos para remoç. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2003
2003 - 2003	Curso de curta duração em A experiência da escolarização e a futura docência. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2003
2003 - 2003	Curso de curta duração em O cotidiano do ensino médio. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2003
2004 - 2004	Extensão universitária em Saneamento ambiental: água esgoto e meio ambiente. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
2004 - 2004	Curso de curta duração em Normalização de referências bibliográficas. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

2004 - 2004	Curso de curta duração em Operação no sistema e manutenção básica do CHN. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2004
2004 - 2004	Extensão universitária em Construção de mapas conceituais. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil, Ano de obtenção: 2004
2005 - 2005	Curso de curta duração em Jogos e atividades lúdicas aplicados ao Ensino Qui. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

Atuação profissional

1. Companhia de Águas e Esgotos de Matão - CAEMA

Vínculo institucional

2000 - 2000 Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: ESTAGIÁRIO , Carga horária: 20, Regime: Parcial
Outras informações:
Atuação no laboratório de controle da qualidade da água desta autarquia, como estagiário, desenvolvendo análises específicas na água para consumo populacional da cidade.

Atividades

04/2000 - 06/2000 Estágio, Laboratório de Controle de Qualidade, Laboratório de Controle de Qualidade
Estágio:
ANÁLISES ESPECÍFICAS DA QUALIDADE DA ÁGUA PARA POPULAÇÃO

2. Instituto de Química de Araraquara-UNESP - IQAR-UNESP

Vínculo institucional

2002 - 2003 Vínculo: Bolsista PIBIC/CNPq , Enquadramento funcional: bolsista, Regime: Dedicação Exclusiva
2003 - 2005 Vínculo: Bolsista FAPESP , Enquadramento funcional: BOLSISTA, Regime: Dedicação Exclusiva

Áreas de atuação

1. Análise de Traços e Química Ambiental
2. Ensino de Química
3. Química Analítica

Idiomas

Inglês	Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente
Português	Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Prêmios e Títulos

2004	Aprovado em Concurso Público para Professor de Educação Básica II, SEE-VUNESP
-------------	---

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Oliveira, L.C., Serudo, R.L., Botero, W. G., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, Ademir dos, ROCHA, Julio Cesar, CARVALHO NETO, Fernando S
Distribuição de mercúrio em diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. Química Nova. , v.30, p.274 - 280, 2007.
2. SANTOS, Ademir dos, Botero, W. G., Bellin, I.C., Oliveira, L.C., ROCHA, Julio Cesar, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, Godinho, A.F.
Interaction between humic substances and metallic ions: a Selectivity Study of Humic Substances and Their Possible Therapeutic Application. Journal Brazilian Chemistry Society. , v.18, p.824 - 830, 2007.
Palavras-chave: Substância Húmica, metais
3. Serudo, R.L., Oliveira, L.C., ROCHA, Julio Cesar, PATERLINI, W. C., ROSA, Andre Henrique, SILVA, H. C., Botero, W. G.
Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). Geoderma (Amsterdam). , v.138, p.229 - 236, 2007.

Capítulos de livros publicados

1. ROCHA, Julio Cesar, Oliveira, L.C., Serudo, R.L., Botero, W. G., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, Ademir dos, CARVALHO NETO, Fernando S
Distribution of mercury in Different Soils in Amazonia's Mid-Rio Negro Basin: Influence of Organic Matter on the Biogeochemical Cycle of Mercury In: Humic Substances - Linking Structures to Functions.1 ed.Karlsruhe : Grafik Design Anne Kup, 2006, v.45II, p. 813-816.
Referências adicionais : Alemanha/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (completo)

1. Castro, G.R., ROCHA, Julio Cesar, SANTOS, Ademir dos, Botero, W. G., ROSA, Andre Henrique, Padilha, P.M., Burba, P.

Determination of labile metal fractions in aquatic HS by means of a tangential-flow ultrafiltration and copper ions as complexant agent In: XII International Meeting of International Humic Substances Society, 2004, São Pedro-Brazil.

Anais do XII IHSS. São Carlos: EMBRAPA-SC, 2004. p.80 - 81

Áreas do conhecimento : Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

2. SANTOS, Ademir dos, Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar, Godinho, A.F., ROCHA, Julio Cesar Interactions of humic substances with metal ions: study of the selectivity of humic substances and possible therapeutic applications In: XII International Meeting of International Humic Substances Society, 2004, São Pedro-Brazil.

Anais da XII IHSS. São Carlos: EMBRAPA-SC, 2004. p.465 - 468

Áreas do conhecimento : Química, Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

3. NOVELLI, Valéria Aparecida Moreira, SILVA, Valéria de Assumpção Pereira da, Botero, W. G. Tutoriais de Bases de Dados Didáticas na área de Química: Ação compartilhada entre bibliotecário e aluno In: XII Seminário Nacional de Bibliotecas Universitárias, 2002, Recife.

Anais do XII Seminário Nacional de Bibliotecas Universitárias. , 2002.

Palavras-chave: Tutoriais de Bases de dados

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Desenvolvimento de programas (software)

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo)

1. Botero, W. G., Oliveira, L.C., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, Ademir dos, ROCHA, Julio Cesar

Capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas de lodos de estações de tratamento de água In: VII Encontro Brasileiro de substâncias húmicas - EBSH, 2007, Florianópolis.

Livro de Resumos VII EBSH. , 2007. v.1. p.59 - 60

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

2. MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, Oliveira, L.C., Botero, W. G., SANTOS, Ademir dos, ROCHA, Julio Cesar

Distribuição de espécies metálicas em amostras de solos coletados na Bacia do Médio Rio Negro-AM In: 30 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ, 2007, Águas de Lindoia.

Livro de resumos da 30ª SBQ. , 2007. p.AB062 - AB062

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

3. FERREIRA, N. N., Oliveira, L.C., Botero, W. G., RIBEIRO, M. L., ROCHA, Julio Cesar

Distribuição de metais em solos de diferentes regiões com e sem adição de vinhaça In: 14º Encontro Nacional de Química Analítica, 2007, João Pessoa-PB.

Anais do 14º ENQA. , 2007.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

4. SANTOS, Ademir dos, Oliveira, L.C., RIBEIRO, M. L., ROCHA, Julio Cesar, Botero, W. G., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, F. A.

Distribuição e biodisponibilidade de cromo em solos contaminados por resíduos de couro In: VII Encontro Brasileiro de substâncias húmicas - VII EBSH, 2007, Florianópolis.

Livro de resumos do VII EBSH. , 2007. p.49 - 50

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

5. MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, F. A., Oliveira, L.C., Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar

Estudos de troca entre íons Mg(II) e espécies metálicas originalmente complexadas às substâncias húmicas In: VII Encontro Brasileiro de substâncias húmicas - VII EBSH, 2007, Florianópolis.

Livro de resumos do VII EBSH. , 2007. p.60 - 61

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

6. SILVA, H. C., Botero, W. G., Oliveira, L.C., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, ROCHA, Julio Cesar

Fracionamento de substâncias húmicas extraídas de amostras de solos da região do Rio Araca (AM-Brasil) In: VII Encontro Brasileiro de substâncias húmicas - VII EBSH, 2007, Florianópolis.

Libro de Resumos do VII EBSH. , 2007. p.47 - 48

Referências adicionais : Espanha/Português. Meio de divulgação: Impresso

7. SANTOS, F. A., Oliveira, L.C., Sargentini Jr., Ézio, Botero, W. G., SANTOS, Ademir dos, ROCHA, Julio Cesar, ROSA, Andre Henrique, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro
Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade na capacidade de complexação por íons Hg(II) In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ, 2007, Águas de Lindóia.

Libro de Resumos. , 2007. p.AB 037 - AB 037

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

8. Oliveira, L.C., ROCHA, Julio Cesar, Botero, W.G., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, Ademir dos, CARVALHO NETO, Fernando S, Serudo, R.L.
Distribuição de Mercurio em diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio In: III Encontro Nacional de Química Ambiental, 2006, Cabo Frio-RJ.

Anais do III Encontro Nacional de Química Ambiental. , 2006.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

9. Botero, W. G., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, Oliveira, L.C., SANTOS, Ademir dos, ROCHA, Julio Cesar

Estudo de troca entre metais potencialmente tóxicos e substâncias húmica enriquecidas com macronutrientes In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.

Anais da 29ª RASBQ. , 2006.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

10. Barud, H.S., BOTERO, W.G., ROCHA, Julio Cesar, SANTOS, Ademir dos, ROCHA, Julio Cesar, Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L.

Determinação da capacidade de complexação decoacervatos de polifosfatos com micronutrientes(Zn, Cu, Co e Mn) In: XV Encontro regional de química, 2005, Ribeirão Preto.

anais. , 2005. p.105 - 105

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

11. Bellin, I.C., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, Botero, W.G., ROCHA, Julio Cesar, Sargentini Jr., Ézio, SANTOS, Ademir dos, ROSA, Andre Henrique, ROCHA, Julio Cesar

Determinação de constantes de troca entre íons Hg(II) e espécies metálicas originalmente complexadas por substâncias húmicas In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, 2005, Poços de Caldas-MG.

Anais da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ. , 2005. p.AB002 - AB002

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

12. Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar, SANTOS, Ademir dos, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro
Análise termica de substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa da região do Rio Mogi-SP In: XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP-CIC, 2004, Ilha Solteira-SP.

CD RESUMOS XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP-CIC. , 2004.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

13. Botero, W. G., Bellin, I.C., MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, SANTOS, Ademir dos, ROSA, Andre Henrique, Serudo, R.L., ROCHA, Julio Cesar

Interações entre espécies metálicas e substâncias húmicas de solos da micro bacia de drenagem do reservatório Anhumas, Araraquara-SP In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ªReunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador-BA.

ANAIIS DA 27 RA da SBQ. , 2004. v.01. p.AB086 - AB086

Palavras-chave: Substância Húmica, Solos, metais

Áreas do conhecimento : Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

14. Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar, ROSA, Andre Henrique, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro

Caracterização espectroscópica de substâncias húmicas extraídas de diferentes solos coletados na Bacia do Médio Rio Negro, Amazônia In: XXXIII Semana da Química "Ernesto Gasparetto Junior", 2003, Araraquara.

Livro de resumo da XXXIII Semana da Química "Ernesto Gasparetto Junior". Araraquara: UNESP, 2003. p.48 - 48

Palavras-chave: Bacia do Rio Negro, Caracterização Estrutural, Substância Húmica

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

15. Botero, W. G., CESAR ROCHA, Julio, ROSA, Andre Henrique, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro

Caracterização espectroscópica de substâncias húmicas extraídas de diferentes solos coletados na Bacia do Médio Rio Negro, Amazônia In: XV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2003, Marília.

CD de resumos. São Paulo: UNESP, 2003.

Palavras-chave: Bacia do Rio Negro, Caracterização Estrutural, Substância Húmica

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

16. Oliveira, L.C., ROCHA, Botero, W. G., Julio Cesar, SANTOS, Ademir dos, Rezende, M. O. O., ROCHA, Julio Cesar

Influência do Manejo e tipo de solo na distribuição de metal total e biodisponível na micro bacia de drenagem do reservatório Anhumas-SP In: V encontro Brasileiro de substâncias húmicas - VEBSH, 2003, Curitiba-PR.

CD ANAIS DO V EBSH. , 2003.

Palavras-chave: Substância Húmica, Solos

Áreas do conhecimento: Análise de Traços e Química Ambiental

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

17. Botero, W. G., NOVELLI, Valéria Aparecida Moreira, SILVA, Valéria de Assumpção Pereira da Tutoriais de bases de dados didáticas: Ferramenta para o ensino de química In: I Evento de Educação em Química - EVEQ, 2003, Araraquara.

I EVEQ - , 2003.

Áreas do conhecimento: Ensino de Química

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Outro

18. Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar, ROSA, Andre Henrique, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, BARELLI, Nilso

Análise Granulométrica de Solos da Bacia do Médio Rio Negro - AM. In: XIV Congresso de Iniciação Científica - UNESP, 2002, Presidente Prudente.

Anais XIV Congresso de Iniciação Científica - UNESP - EXATAS. , 2002.

Palavras-chave: Análise Granulométrica, Solos, Rio Negro-AM

Áreas do conhecimento: Química

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

19. Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar, ROSA, Andre Henrique, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, BARELLI, Nilso

Análise Granulométrica de solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM. In: XXXII SEMANA DA QUÍMICA, 2002, Araraquara.

Anais da XXXII SEMANA DA QUÍMICA - Química: Ensino, Pesquisa e Indústria. , 2002. p.QA01

Palavras-chave: Análise Granulométrica, Bacia do Rio Negro, Solos

Áreas do conhecimento: Química

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Representação de trabalho inscrito no XIV CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP EM 2002.

20. MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, ROCHA, Julio Cesar, Botero, W. G., SANTOS, Ademir dos, ROSA, Andre Henrique

Caracterização estrutural de substâncias húmicas de turfa coletada na região do Rio Mogi-SP. In: XIV Congresso de Iniciação Científica - UNESP, 2002, Presidente Prudente.

Anais XIV Congresso de Iniciação Científica - UNESP-EXATAS. , 2002.

Palavras-chave: Caracterização Estrutural, Substância Húmica, Rio Mogi

Áreas do conhecimento: Química

Setores de atividade: Outros

Referências adicionais: Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital

21. ROSA, Andre Henrique, SANTOS, Ademir dos, CARVALHO NETO, Fernando S, ROCHA, Julio Cesar, MENDONÇA, Andre Gustavo Ribeiro, Botero, W.G.

Interactions between Mercury and Soils from Rio Negro (Amazonas State, Brazil) In: XII European

Conference on Analytical Chemistry - Euroanalysis., 2002, Dortmund.

Abstract of 12th EUROANALYSIS. , 2002. p.252 - 252

Palavras-chave: Mercury, Soils and Solos, Rio Negro-AM

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Outros

Referências adicionais : Alemanha/Inglês. Meio de divulgação: Impresso

Comunicações e Resumos Publicados em Anais de Congressos ou Periódicos (resumo expandido)

1. Botero, W. G., ROCHA, Julio Cesar, Oliveira, L.C., SANTOS, Ademir dos, Bisinoti, M.C., ROSA, Andre Henrique, ROCHA, Julio Cesar

Influência do carbono orgânico total na redução e complexação de mercúrio por matéria orgânica dissolvida da Bacia do Médio Rio Negro-AM In: VI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2005, Rio de Janeiro.

Anais. , 2005.

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

Produção Técnica Trabalhos Técnicos

1. Botero, W. G.

Banco de Dados de Estágios e Monografias do Instituto de Química - UNESP- Araraquara, 2001

Palavras-chave: Banco de dados, Estágios Supervisionados, Monografias, Instituto de Química

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Atividades de banco de dados

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio digital, Home page: <http://www.biblioteca.iq.unesp.br>

O banco de dados está disponível para consulta na página da Biblioteca do Instituto de Química - UNESP e também na própria biblioteca.

2. Botero, W. G.

Tutoriais de Bases de Dados Didáticas na área de Química, 2001

Palavras-chave: Bases de Dados didáticas, Instituto de Química - UNESP

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários

Desenvolvimento de tutoriais das bases de dados didáticas existentes na Biblioteca do Instituto de Química da UNESP- Araraquara, com a finalidade de torná-los uma forte ferramenta no aprendizado da química.

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **VII Encontro Brasileiro de substâncias húmicas - VII EBSH**, 2007. (Encontro)

Capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas de lodos de estações de tratamento de água.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química SBQ**, 2006. (Congresso)

Estudos de troca entre metais potencialmente tóxicos e esubstâncias húmicas enriquecidas com macronutrientes.

3. **I Workshop de pós graduação em química: Formação de recursos humanos e transferência de tecnologia**, 2006. (Encontro)

.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **III Evento de Educação em Química - Alternativas Didáticas para o Ensino de Química**, 2005. (Congresso)

III Evento de Educação em Química.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **VI Encontro Brasileiro de Substâncias húmicas**, 2005. (Congresso)
VI Encontro Brasileiro de Substâncias húmicas.
6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Encontro Regional de Química**, 2005. (Encontro)
XV Encontro Regional de Química-SBQ.
7. Apresentação de Poster / Painel no(a) **28º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ**, 2005. (Congresso)
28º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ.
8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **II Evento de Educação em Química**, 2004. (Encontro)
II Evento de Educação em Química.
9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XII International meeting of international humic substances society**, 2004. (Congresso)
XII International Meeting of IHSS.
10. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2004. (Congresso)
XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP.
11. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27º Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, 2004. (Congresso)
XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27º Reunião da Sociedade Brasileira de Química.
12. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXXIV Semana da Química: Recursos naturais e energia**, 2004. (Encontro)
XXXIV Semana da Química: Recursos naturais e energia.
13. Apresentação de Poster / Painel no(a) **I - Evento de Educação em Química - Ensinar e Educar em Química**, 2003. (Encontro)
I Evento de Educação em Química.
Áreas do conhecimento : Ensino de Química
14. Apresentação de Poster / Painel no(a) **V Encontro Brasileiro de substancias húmicas-VEBSH**, 2003. (Encontro)
V Encontro Brasileiro de substancias húmicas-VEBSH.
15. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Congresso de iniciação cinetífica da UNESP**, 2003. (Congresso)
XV Congresso de iniciação cinetífica da UNESP.
16. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXXIII SEMANA DA QUÍMICA, A QUÍMICA DO COTIDIANO**, 2003. (Encontro)
XXXIII Semana da Química.
17. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XII Seminário Nacional de Bibliotecas Universitárias.**, 2002. (Seminário)
XII Seminário Nacional de Bibliotecas Universitárias. II Simpósio de Bibliotecas Universitárias da América Latina e do Caribe. II Simpósio de Diretores de Bibliotecas Universitárias da América Latina e do Caribe..
Áreas do conhecimento : Química
Setores de atividade : Desenvolvimento de programas (software)
18. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XIV CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP**, 2002. (Congresso)
XIV CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIÊNTÍFICA-UNESP.
Áreas do conhecimento : Química
Setores de atividade : Outros

19. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XXXII SEMANA DA QUÍMICA**, 2002. (Encontro)
XXXII SEMANA DA QUÍMICA.

Áreas do conhecimento : Química

20. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **IV FEIRA DE PROFISSÕES DA UNESP**, 2001. (Outra)
IV FEIRA DE PROFISSÕES DA UNESP.

Áreas do conhecimento : Química

Setores de atividade : Educação superior

21. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química**, 2001. (Encontro)

XIII Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química.

22. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XXXI Semana da Química**, 2001. (Encontro)

XXXI Semana da Química..

Bancas

Participação em banca de trabalhos de conclusão

Curso de aperfeiçoamento/especialização

1. Botero, W. G.

Participação em banca de Ana Carolina Benfatti. **Banca em monografias de alunos concluintes do Curso Técnico em Química**, 2005

(Técnico em Química) Escola Municipal Adelino Bordignon

Referências adicionais : Brasil/Português.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódico.....	3
Capítulos de livros publicados.....	1
Comunicações em anais de congressos e periódicos (proceedings e suplementos).....	26

Produção técnica

Trabalhos técnicos (outra).....	2
---------------------------------	---

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	9
Participações em eventos (seminário).....	1
Participações em eventos (encontro).....	11
Participações em eventos (outra).....	1
Participação em banca de trabalhos de conclusão (curso de aperfeiçoamento/especialização).	1

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABELAS.....	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	VI
PREFÁCIO.....	VIII
I INTRODUÇÃO.....	01
I.1 Tratamento de água para consumo humano.....	01
I.1.1 Estação de tratamento de água.....	02
I.2 Lodo gerado em estações de tratamento de água e a importância da reciclagem.....	04
I.2.1 Lodo de estações de tratamento de água: LETA.....	04
I.2.2 Reciclagem de LETA.....	05
I.3 Matéria orgânica e substâncias húmicas do solo.....	08
I.3.1 A matéria orgânica do solo.....	08
I.3.2 Substâncias húmicas.....	09
I.3.2.1 Origem, formação e estruturas das substâncias húmicas.....	09
I.3.2.2 Importância das SH no ambiente.....	10
I.3.2.3 Interações entre substâncias húmicas e espécies metais.....	12
I.4 Técnicas analíticas para estudos de complexação de substâncias húmicas.....	13
II OBJETIVOS.....	16
III MATERIAIS E MÉTODOS.....	17

III.1	Equipamentos.....	17
III.2	Purificação da água.....	18
III.3	Limpeza da vidraria.....	18
III.4	Amostragens.....	19
III.5	Preparo das amostras.....	19
III.6	Caracterizações dos lodos de ETAs.....	19
III.6.1	Análise para avaliação da fertilidade.....	19
III.6.2	Determinação do teor de matéria orgânica e inorgânica.....	19
III.6.3	Análise elementar.....	20
III.6.4	Digestão de amostras de lodo de ETA para determinações de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais.....	20
III.6.5	Tratamento de amostras de lodo de ETA para determinação de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos biodisponíveis.....	20
III.6.6	Determinações de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais e biodisponíveis por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido ICP-OES.....	21
III.7	Extração de substâncias húmicas de lodo de ETA.....	22
III.8	Caracterizações das substâncias húmicas.....	23
III.8.1	Análise elementar.....	23
III.8.2	Análise térmica.....	23
III.9	Estudos de complexação.....	23
III.9.1	Cinética de complexação entre SH e íons cobre.....	24
III.9.2	Determinação da capacidade complexante das SH por espécies metálicas.....	24
III.9.3	Influência do tempo na labilidade relativa entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies metálicas	

	complexadas por SH extraídas de amostras de lodo de ETAs.....	25
III.10	Análise estatística multivariada.....	26
III.11	Descarte de resíduos.....	26
IV	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
IV. 1	Caracterizações dos lodos de ETAs.....	27
IV.1.1	Análise para avaliação da fertilidade.....	27
IV.1.2	Análise elementar dos lodos de ETAs.....	31
IV.1.3	Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais e biodisponíveis presentes em lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	33
IV.1.4	Análise estatística multivariada para amostras de lodos de ETAs...	36
IV.2	Caracterizações das substâncias húmicas de lodos de ETAs.....	39
IV.2.1	Análise elementar.....	40
IV.2.2	Análise térmica.....	42
IV.3	Estudos de complexação.....	44
IV.3.1	Cinética de complexação entre SH e íons cobre.....	44
IV.3.2	Determinação da capacidade complexante das SH por espécies metálicas.....	46
IV.3.3	Influência do tempo na labilidade relativa entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies metálicas complexadas por SH extraídas de amostras de lodos de ETAs.....	50
	CONCLUSÕES.....	55
	REFERÊNCIAS.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de estação de tratamento de água convencional	03
Figura 2	Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial equipado com membrada de 1 kDa.....	14
Figura 3	Sistema de limpeza de vidraria.....	18
Figura 4	Sistema utilizado na extração das substâncias húmicas de amostras de lodo de ETA de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	22
Figura 5	Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodo de ETA de Jaboticabal-SP.....	34
Figura 6	Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodo de ETA de Taquaritinga-SP.....	34
Figura 7	Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodo de ETA de Manaus-AM.....	34
Figura 8	Dendograma obtido a partir das determinações de matéria orgânica; razões atômicas C/H, C/N e C/O; teores de alumínio e ferro totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	37
Figura 9	Gráfico de componentes principais (CP ₁ e CP ₂) das variáveis, obtidas a partir das determinações de matéria orgânica; razões atômicas C/H, C/N e C/O; teores de alumínio e ferro totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	38
Figura 10	Curvas de análises termogravimétricas (TG) e análises térmicas diferenciais (DTA) de SH extraídas de amostras de lodos de ETA de Jaboticabal-SP (a), Taquaritinga-SP (b) e de Manaus-AM (c).....	43
Figura 11	Cinética de complexação de íons Cu ²⁺ por substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	45
Figura 12	Curva típica para determinação da capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM por espécies metálicas.....	47

Figura 13	Influência do tempo de contato na labilidade relativa de espécies metálicas. Competição entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies SH-Metal, após complexação com substâncias húmicas extraídas de amostra de lodo de ETA de Jaboticabal-SP.....	51
Figura 14	Influência do tempo de contato na labilidade relativa de espécies metálicas. Competição entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies SH-Metal, após complexação com substâncias húmicas extraídas de amostra de lodo de ETA de Taquaritinga-SP.....	51
Figura 15	Influência do tempo de contato na labilidade relativa de espécies metálicas. Competição entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies SH-Metal, após complexação com substâncias húmicas extraídas de amostra de lodo de ETA de Manaus-SP.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Intervalos limites dos teores presentes nos solos de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , P e a saturação por bases descritas pela literatura.....	29
Tabela 2	Resultados de análises para fins de fertilidade, feitas nas amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	30
Tabela 3	Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e as razões C/H, C/N e C/O nas amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	31
Tabela 4	Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e as razões C/H, C/N e C/O de substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.....	40
Tabela 5	Capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM por espécies metálicas.....	48
Tabela 6	Labilidades relativas, em porcentagem, de espécies metálicas complexadas às substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM frente ao quelante DTPA.....	53

RESUMO

Este trabalho caracterizou lodos gerados em estações de tratamento de água de Jaboticabal-SP que utiliza cloreto férrico como floculante (FeCl_3) e de Taquaritinga-SP e Manaus-AM, que utilizam sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como floculante. Foram feitas análises para avaliação da fertilidade, análise elementar e determinação de micro e macro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais e biodisponíveis. Os resultados mostraram que os lodos apresentam potencial agrícola e elevados teores de matéria orgânica, sendo maiores para o lodo de Manaus-AM, que apresentou também maior grau de decomposição da matéria orgânica. Os teores de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos e biodisponíveis estão diretamente relacionados com o tipo de floculante utilizado no tratamento convencional da água e nas características da água bruta captada.

As substâncias húmicas extraídas dos lodos de estações de tratamento de água (ETA) foram caracterizadas por análise elementar e análise térmica, apresentando para amostra de Manaus-AM maior grau de humificação. A estabilidade térmica se apresentou dependente do tipo de tratamento utilizado no lodo.

Os estudos de complexação mostraram cinética de 10 minutos para íons cobre. Pela capacidade de complexação pode-se estabelecer a seguinte ordem de afinidade das SH por espécies metálicas:

. Lodo de estação de tratamento de água de Jaboticabal-SP:

$\text{Fe} < \text{Al} < \text{Ca} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Mg};$

. *Lodo de estação de tratamento de água de Taquaritinga-SP:*

$Mn < Al < Ca < Cu < Fe < Mg$;

. *Lodo de estação de tratamento de água de Manaus-AM:*

$Mn < Al < Cu < Ca < Fe < Mg$.

As labilidade relativas tiveram o equilíbrio de troca atingido após 1 hora de contato e foram menores para lodos de Manaus-AM e o magnésio apresentou a menor labilidade relativa frente ao quelante dietilenotriaminopentaacético (DTPA).

Os dados obtidos mostraram que os lodos de ETAs possuem grande potencial agrícola, entretanto sua utilização e características é dependente das características de água bruta e do tipo de floculante utilizado no tratamento convencional de água bruta.

ABSTRACT

This work characterized sludge discharges from water treatment plants at the town Jaboticabal, São Paulo, Brazil using ferric chloride (FeCl_3) as clotting and at the town Taquaritinga, São Paulo, Brazil and Manaus, Amazonas, Brazil, using aluminum sulfate ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$) as clotting. Tests were made for fertility, elemental analysis and determination of micro and macro-nutrients and potentially toxic metals. The results showed that the sludge present agricultural potential and high levels of organic matter, and higher for the sludge of Manaus-AM, which has also presented greater degree of decomposition of organic matter. The levels of macro and micro-nutrients and potentially toxic metals and bioavailable are directly related to the type of clotting used in the conventional treatment of water and the characteristics of water.

Humic substances from the sludges generated in water treatment plants were characterized by elemental analysis and thermal analysis, presenting to sample Manaus-AM greater degree of humification. The thermal stability came dependent on the type of treatment used in the sludge. Studies of complexation showed kinetics of 10 minutes for copper ions. For the ability to complexation one can establish the following order of affinity of humic substances by metallic ions:

. Sludge generated in water treatment plants of Jaboticabal-SP:

$\text{Fe} < \text{Al} < \text{Ca} < \text{Cu} < \text{Mn} < \text{Mg};$

. *Sludge generated in water treatment plants of Taquaritinga-SP:*

Mn <Al <Ca <Cu <Fe <Mg;

. *Sludge generated in water treatment plants of Manaus-AM:*

Mn <Al <Cu <Ca <Fe <Mg.

The lability have on the balance of trade reached after 1 hour of contact and were lower for sludge of Manaus-AM and magnesium submitted the lowest lability on front of the chelating diethilenotriaminopentaacetic acid (DTPA) solutions. The data show that sludges generated in water treatment plants have great agricultural power, however its use and features is dependent the characteristics of raw water and the type of clotting used in the conventional treatment of water gross.

PREFÁCIO

A demanda de água para consumo humano aumenta em função do tempo, sendo crescente o número de Estações de Tratamento de Água (ETA) que visam disponibilizar água de qualidade para a população.

A maior parte dessas ETAs, tratam a água pelo processo convencional, o qual utiliza sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou cloreto férrico (FeCl_3) como floculante, gerando assim um resíduo sólido que se acumula nos decantadores, chamado de lodo de LETA.

O destino desse lodo vinha sendo os próprios mananciais de captação das ETAs. No entanto, as atuais legislações estão restringindo e, até mesmo, proibindo essa prática, criando assim, a urgente necessidade de desenvolver meios de reciclar/disponibilizar esse lodo de diferentes formas. Uma possibilidade é sua aplicação como adubo em práticas agrícolas, uma vez que esse material é rico em matéria orgânica e micronutrientes. Entretanto, estudos devem ser feitos a fim de avaliar as características do lodo de ETAs e suas conseqüências quando aplicados ao solo.

I – INTRODUÇÃO

I.1- Tratamento de água para consumo humano

A potabilização das águas naturais para fins de abastecimento público tem como principal função adequar a água bruta afluenta à estação ao padrão de potabilidade vigente estabelecido pela Portaria 518 de 25 de Março de 2004 (Ministério da Saúde). O tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microorganismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana presentes nas águas, gerando o menor impacto ambiental às áreas circunvizinhas.

Diferentemente do tratamento de águas residuárias de característica predominantemente biológica, as tecnologias de tratamento das águas de abastecimento, na sua quase totalidade, envolvem processos e operações físico-químicos (Líbano, 2005).

A escolha do processo a ser empregado no tratamento de água para consumo humano deve ser baseada nos seguintes critérios:

- 1- Características da água bruta;
- 2- Custos de implantação, manutenção e operação;
- 3- Manuseio e confiabilidade dos equipamentos;
- 4- Flexibilidade operacional;
- 5- Localização geográfica e características da comunidade;
- 6- Disposição final do lodo.

No Brasil, segundo a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico feita pelo IBGE em 2000, 97,9% dos municípios do país conta com serviço de abastecimento de água por rede geral, prestado por alguma empresa pública ou privado (IBGE, 2000).

I.1.1– Estação de tratamento de água

Existem no Brasil cerca de 7.500 estações de tratamento de água (ETAs), que distribui diariamente cerca de 30.651.850 m³ de água tratada, constituindo-se a maior indústria em relação ao número de pessoas envolvidas direta ou indiretamente no processo produtivo (Cordeiro & Campos, 1999).

Com o objetivo de atender aos padrões de potabilidade, exigidos para o abastecimento da população com água adequada e de boa qualidade, são utilizados diversos processos de tratamento a partir da captação da água bruta.

Em 75% dos municípios onde se realiza o tratamento da água é empregado o processo identificado como convencional ou tradicional (IBGE, 2000). Trata-se do uso das operações de coagulação, floculação, sedimentação e filtração para a clarificação da água, seguida de correção de pH, desinfecção e, em alguns casos, de fluoretação. Os outros tipos de tratamento utilizados são o não-convencional (clarificador de contato, ETAs compactas, filtragem rápida, etc.) e a simples desinfecção das águas captadas, com a utilização de hipoclorito de sódio (NaClO) ou seus compostos, objetivando a eliminação de organismos patogênicos.

A Figura 1 mostra esquema da estação de tratamento de água convencional, utilizada na maioria dos municípios brasileiros.

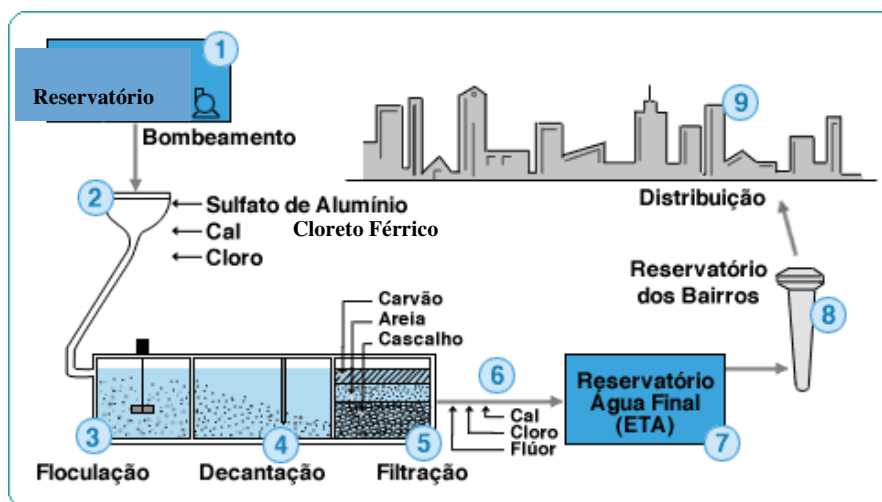


Figura 1 – Esquema de estação de tratamento de água convencional.

Como se observa na Figura 1, após a captação (1), a água é bombeada para as estações de tratamento (ETA). Na chegada (2), adiciona-se hipoclorito de sódio (NaClO) para facilitar a retirada de matéria orgânica e espécies metálicas; cal para ajuste do pH da água em 7,0 e adição de sulfato de alumínio ou cloreto férrico, seguido de uma forte agitação da água para provocar a desestabilização elétrica das partículas de sujeira contidas na água, facilitando sua agregação e coagulação. A etapa (3) chamada de floculação atua misturando lentamente a água a fim de provocar agregação das partículas e formação de flocos com tamanhos que favorecem sua decantação em tanques específicos (4). A filtração (5) é a passagem da água por tanques que contêm leito de cascalho, areia e carvão os quais retêm as partículas que restaram da fase de decantação. Antes da saída da água da ETA (6) adiciona-se cal para correção final do pH evitando problemas de corrosão ou incrustação das tubulações, novamente NaClO para manter um teor residual até sua

chegada na casa do consumidor e garantir que a água fornecida fique isenta de microorganismos e flúor para proteção dos dentes contra as cáries. Após essas etapas a água tratada convencionalmente é levada até os reservatórios da ETA (7) e dos bairros (8) e distribuída para a população (9).

Atualmente, existem técnicas de tratamento mais avançadas com a utilização de carvão ativado ou ozônio (Líbano, 2005).

Na etapa de floculação (3) e decantação (4), os produtos químicos adicionados (geralmente sulfato de alumínio ou cloreto férrico) reagem formando flocos que são removidos por sedimentação e denominado lodo de ETA.

As estações de tratamento de água convencionais removem o lodo manualmente e por jatos de água ou são removidos continuamente através de raspadores de fundo. A limpeza manual dos decantadores é realizada após a constatação de que os tanques se encontram com quantidade excessiva de resíduos, que podem não mais estar sendo removido de maneira satisfatória, provocando sobrecarga nos filtros.

I. 2- Lodo gerado em estações de tratamento de água e a importância da reciclagem

I. 2. 1 – Lodo de estações de tratamento de água: LETA

O aumento populacional e a busca pela melhoria da qualidade de vida resultam em um aumento da quantidade de resíduos urbanos tais como lixo e lodos de estações de tratamento de água e esgotos, os quais estão diretamente

relacionados com questões de saneamento básico e desenvolvimento dos municípios.

O lodo de estações de tratamento de água (LETA) é classificado pela NBR – 10.004/871 como resíduo sólido formado nos decantadores da estação, resultante dos processos de floculação e coagulação com sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou cloreto férrico (FeCl_3) (ABNT, 2004). É uma mistura de matéria orgânica, areia, silte e argila presente nas águas dos rios (Teixeira et al., 2005). Assim como os lodos de estação de tratamento de esgotos (LETE), os LETAs são resíduos ricos em matéria orgânica, macro-nutrientes, micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos (Alloway & Jackson, 1991).

A quantidade de lodo é dependente da qualidade físico-química da água bruta, dos floclantes e dos produtos utilizados no processo de sua potabilização (Hoppen et al., 2006). Desta forma, o volume gerado passa a ser diretamente proporcional à dosagem de floclante utilizada no processo, o qual varia entre 0,2 e 5% do volume total de água (Richter, 2001).

Durante anos, o destino desse material vinha sendo os próprios mananciais de captação (Reis et al., 2007). No entanto, as atuais legislações estão restringindo e, até mesmo, proibindo esta prática. Segundo a NBR 10.004/87 e a Lei Estadual 12.493/92 estes lodos, devem ser minimizados, reutilizados e/ou reciclados, ficando proibido seu lançamento em mananciais.

I. 2. 2 – Reciclagem de LETA

Atualmente a busca por alternativas econômicas e tecnicamente viáveis, além de ambientalmente vantajosas para a destinação final do LETA, é um grande desafio. Sua utilização pode ser considerada uma oportunidade para aumentar a receita das empresas de saneamento, mas principalmente reduzir custos e impactos ambientais associados a este resíduo.

Uma alternativa viável para absorver estes resíduos são as indústrias de cerâmica vermelha. Oliveira et al. (2004), avaliaram LETA do Rio de Janeiro visando seu aproveitamento como matéria-prima para esse tipo de indústria, o qual apresentou grande potencial de utilização na massa argilosa.

Hoppen et al. (2006) estudaram a incorporação de LETA in natura em diferentes proporções na construção civil, diminuindo assim o consumo de agregados naturais e cimento. Os estudos mostram uma diminuição na qualidade do concreto quando o lodo é incorporado, mas sua utilização como forma de disposição final pode ser considerada viável técnica e ambientalmente.

Uma outra alternativa de reciclagem de LETA é sua utilização na agricultura, pois este material é rico em matéria orgânica, micro e macro-nutrientes. Muitos trabalhos sugerem a aplicação de lodo de esgoto na agricultura, o qual apresenta o inconveniente de possuir substâncias patogênicas e poucos são os estudos que utilizam LETA com essa finalidade (Teixeira et al., 2005).

Teixeira et al. (2005) avaliaram o efeito da aplicação de LETA nos teores de macro-nutrientes, carbono orgânico total e condutividade eletrolítica em amostras de solo degradadas pela mineralização de cassiterita. Este estudo mostrou que a aplicação de LETA aumentou a concentração de macro-nutrientes e o pH, alterando assim processos de adsorção e solubilização de nutrientes no solo.

Segundo a American Water Works Association (1999), o LETA pode ser disposto em solos degradados, mas é necessário um monitoramento das alterações provocadas pela sua aplicação ao ambiente. Isto porque, de forma geral, a aplicação agrícola desses resíduos pode causar efeitos negativos ao solo e às plantas, como a salinização, o acúmulo de metais e a lixiviação de nitratos (Oliveira et al., 2002). O lodo de ETA possui características similares aos solos, quando comparado com o lodo de esgoto. Em geral, neste caso o nitrogênio e o carbono orgânico no lodo de ETA são mais estáveis, menos reativos e em menores concentrações.

A identificação de possíveis impactos ambientais das formas de tratamento da água e de disposição final do lodo podem ser antecipadas pela determinação de sua composição química, da distribuição e tamanho das partículas, da filtrabilidade e de sua resistência específica. Alguns metais como cobre, zinco, níquel, chumbo, cádmio, crômio, manganês e, em especial, alumínio e ferro presentes no LETA, possuem ações tóxicas, podendo apresentar efeitos positivos ou negativos nas técnicas de tratamento, na disposição final e, até mesmo, na reutilização destes resíduos (Hoppen et al., 2006).

Assim, é de fundamental importância o estudo das características do lodo a ser reciclado, caracterizando a matéria orgânica presente nesse material, bem como a relação existente entre a matéria orgânica e espécies metálicas.

I. 3- Matéria orgânica e substâncias húmicas do solo.

I. 3. 1 – A matéria orgânica do solo

A matéria orgânica (MO) encontra-se no solo em consequência da atividade dos seres vivos. É constituída pela mistura de microrganismos e resíduos de vegetais/animais os quais, devido à degradação química e biológica, encontram-se em vários estágios de decomposição. Em condições naturais, copas e raízes de árvores, arbustos, gramíneas e outras plantas nativas fornecem grande quantidade de resíduos orgânicos. À medida que estes materiais são decompostos e digeridos pelos diversos tipos de organismos do solo, transformam-se em frações nos horizontes, mediante infiltração ou incorporação física. Desta forma, os tecidos das plantas superiores são fontes primárias não só de alimento para os diversos organismos, mas também de matéria orgânica, essencial à formação do solo. Devido à menor biomassa em relação aos vegetais, os animais são considerados como fontes secundárias de matéria orgânica à medida que utilizam os tecidos vegetais e contribuem com produtos residuais como fezes e tecidos animais quando se consumam seus desenvolvimentos cíclicos (Marques, 1998).

O termo matéria orgânica do solo engloba uma variedade de substâncias que vão desde resíduos parcialmente decompostos até um material de composição indefinida, com teor aproximado de 58% de carbono, conhecido como húmus (Messias et al., 1997). A matéria orgânica é convencionalmente classificada em dois principais grupos: substâncias não húmicas e substâncias húmicas (SH).

I. 3. 2 – Substâncias húmicas.

I. 3. 2. 1 – Origem, formação e estruturas das substâncias húmicas.

Várias são as teorias sobre a formação das SH. A chamada teoria clássica Waksman (Stevenson, 1982), propõe que as SH são ligninas modificadas mas, a maioria dos pesquisadores, acredita num mecanismo relacionado com a formação de quinonas. Malcolm (1990), afirma que a lignina não é o principal precursor de substâncias húmicas de solos. Além disso, mostra que há grandes diferenças estruturais entre substâncias húmicas de diferentes origens.

Durante a extração, as SH dividem-se em três principais frações: Os ácidos húmicos definidos operacionalmente como a fração das SH solúvel em meio alcalino diluído e que precipita pela acidificação do extrato alcalino.

Os ácidos fúlvicos permanecem em solução quando o extrato alcalino é acidificado e a humina é a fração não extraída por ácido ou álcali diluído (Hayes, 1998).

Quanto sua estrutura, vários são os estudos que tentam elucidar esta questão, mas nenhum se mostra plenamente satisfatório, principalmente devido a falta de uma identidade estrutural genérica a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição.

Piccolo et al. (2000), tem sugerido um novo conceito a respeito das características estruturais das SH. Neste caso, as SH não possuiriam uma estrutura macromolecular extremamente complexa e seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas.

Entretanto, mesmo com as contradições existentes quanto ao modelo estrutural, algumas características das SH já estão bem definidas:

- As frações de ácidos fulvicos e ácidos húmicos são misturas heterogêneas de moléculas polidifusas (Stevenson, 1982).
- Há variação da razão entre ácidos húmicos e ácidos fúlvicos em função do tipo de solo e essa razão está associado ao grau de humificação do mesmo (Rosa et al. 2001a).
- Os ácidos húmicos e fúlvicos apresentam alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos (Stevenson, 1985).

I. 3. 2. 2 – Importância das SH no ambiente

As SH representam a fração mais ativa da matéria orgânica (MO) dos solos. São substâncias com alta concentração de radicais livres, possivelmente do tipo semiquinona, os quais podem influir na germinação de sementes e raízes e no crescimento de plantas em geral. As substâncias húmicas são ambientalmente importantes principalmente pelas seguintes razões:

- Sua coloração escura possibilita a retenção de calor pelo solo, beneficiando a germinação de sementes e desenvolvimento de raízes;
- Influenciam na biodisponibilidade de metais do solo para plantas e/ou organismos da micro e macro fauna;
- Possuem alta capacidade de retenção de água, com importante papel regulador para evitar processos erosivos no solo, bem como fonte de armazenamento dessa substância vital para as culturas;
- Influem na toxicidade de alguns metais, formando complexos com diferentes labilidades relativas (Rocha & Rosa, 2003), reduzindo a toxicidade de certos metais

como Cu^{2+} e Al^{3+} para organismos aquáticos e terrestres (Bloom et al., 1979; Thomas et al., 1993);

- Influem no transporte, acúmulo e concentração de espécies metálicas no ambiente;
- De acordo com Wershaw (1993), propriedades físico-químicas do solo e sedimentos são, em larga extensão, controladas pelas SH;
- Apresentam alta capacidade de troca catiônica (CTC), sendo que na maioria das situações é a principal reguladora da CTC do solo (Curi et al., 1993);
- Dependendo das condições do meio possuem características oxi-redutoras, influenciando na redução de espécies metálicas para a atmosfera (Rocha et al., 2004).
- Atuam no mecanismo de sorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera;
- Quando presentes em altas concentrações durante o processo de tratamento de água podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados os quais possuem características carcinogênicas;
- Interação com compostos orgânicos antrópicos, por exemplo, pesticidas e herbicidas por efeitos de adsorção, solubilização, hidrólise, processos microbiológicos e fotossintetizantes (Barceló, 1991).

I. 3. 2. 3 – Interações entre substâncias húmicas e espécies metais.

A interação com espécies metálicas no ambiente é uma importante propriedade das SH, a qual resulta em reações de complexação e/ou redução. As reações de complexação de SH com metais têm sido investigadas por influenciar na biodisponibilidade dessas espécies.

Essa complexação só ocorre devido a presença de grupos oxigenados na estrutura das SH (Zhang et al., 1996), podendo influenciar nos ciclos biogeoquímicos. Os complexos formados apresentam estabilidade variada para cada metal, sendo mais elevada para metais potencialmente tóxicos. A estabilidade do quelato SH-Metal é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de sítios de coordenação, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração de SH, pH e tempo de complexação (Rocha et al., 1997).

Também, as SH podem aumentar a disponibilidade de fosfatos minerais insolúveis através da complexação de Fe^{3+} e Al^{3+} em solos ácidos e Ca^{2+} em solos calcários (Stevenson, 1994).

I. 4 – Técnicas analíticas para estudos de complexação de substâncias húmicas

Um modelo completo de especiação química deverá ser capaz de distinguir as formas do íon metálico livre das formas complexadas. Na maioria dos casos, a concentração do íon metálico livre é determinada e em seguida é estimada a concentração do metal complexado (Perdue, 1998).

A escolha de um método para especiação química influencia os resultados encontrados, pois os vários métodos medem aspectos diferentes do sistema e operam sob condições diferentes.

Diversas técnicas têm sido utilizadas no estudo de complexação de metais por SH, dentre as quais pode-se citar voltametria (Pardo et al., 1990; Nurnberg, 1982; Florence, 1986); potenciometria (Buffle et al., 1977; Abate & Masini, 1999; Town & Powell, 1993); ultrafiltração (Mathuthu & Ephraim, 1993; Buffle & Staub, 1984) e cromatografia (Buffle, 1990). Todas elas possuem vantagens e limitações (Buffle et al., 1980; Ninfanteva et al., 1999; Tuschall & Brezonik, 1983; Thurman, 1985a).

A ultrafiltração (UF) é um dos métodos citados na literatura utilizadas no estudo de complexação de substâncias húmicas (Aiken, 1985; Santos et al., 2007). Este procedimento tem sido empregado para fracionar a matéria orgânica em diferentes tamanhos moleculares. Os solutos dissolvidos são separados por membranas de acordo com o tamanho molecular (Burba et al., 1995; Aster et al., 1996; Rocha et al., 2000). Este método se distingue dos demais por ser barato, versátil, não destrutivo e sem adição de reagentes, minimizando a possibilidade de alterações na amostra original (Kilduff & Weber, 1992).

Burba et al. (2001), desenvolveram um procedimento de ultrafiltração em fluxo tangencial e simples estágio (UF-FT) capaz de discriminar a concentração do metal livre (Figura 2). O sistema UF-FT comparado com o UF convencional apresenta vantagens como trabalhar com sistemas abertos, redução de efeitos da polarização e/ou entupimento das membranas; menor volume do filtrado diminuindo o tempo de filtração e minimizando deslocamentos no equilíbrio da solução, além da maior rapidez na filtração (cerca de 2 mL min^{-1}).

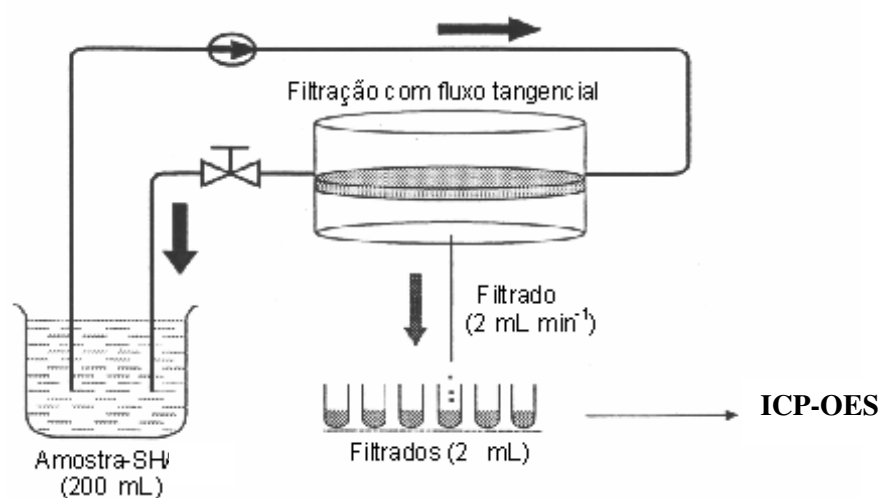


Figura 2 – Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial equipado com membrana de 1 kDa.

Este procedimento de ultrafiltração em fluxo tangencial é capaz de fornecer informações termodinâmicas ou cinéticas, as quais caracterizam as espécies metálicas ligadas à matéria orgânica pela utilização de reações de troca de ligante e/ou metal.

A principal vantagem da ultrafiltração é não possuir limitação nem quanto a natureza da espécie metálica, nem do ligante (Buffle & Staub, 1984). Além disso, os limites de detecção para os metais são limitados às sensibilidades das técnicas empregadas na determinação dos mesmos (ex. espectrometria atômica) (Van Den Bergh et al., 2001). Comparada a outras técnicas de separação, uma vantagem da

UF é de não ser demorada como a diálise e nem perturbar o equilíbrio de complexação como a cromatografia de troca iônica (Nifanteva et al., 1999).

II - OBJETIVOS

1. Caracterização físico-química de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM;
2. Extração e determinação do teor de substâncias húmicas presentes em lodos de ETAs;
3. Caracterização estrutural das SH extraídas empregando-se análise elementar e análise térmica;
4. Determinação da capacidade complexante das SH extraída de lodo de ETAs por micro e macro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos;
5. Influência do tempo na labilidade relativa entre DTPA e espécies metálicas complexadas por SH extraídas de amostras de lodos de ETAs;
6. Análise estatística multivariada.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – Equipamentos

- balança analítica Sartorius – 2432, com capacidade máxima de 200 g;
- balança eletrônica Denver Instrument Company 400 XE séries, de prato externo, precisão 0,01 g e capacidade máxima de 400 g;
- centrífuga Beckman modelo avanti J - 25, com capacidade para 18000xg;
- desionizador de água Millipore;
- analisador elementar CHNSO Thermo Finigan Flash EA 1112,
- espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio induzido, ICP-OES;
- equipamento termogravimétrico SDT-2960;
- estufa com renovação de ar Soc. Fabbe Ltda modelo 305/5;
- medidor portátil de pH Orion modelo 250 A;
- mesa agitadora com movimento circular horizontal;
- micropipetas automáticas, de vários volumes (fixos e variáveis) VWR e Finnpipette Labsystems;
- mufla EDGCON 5P;
- sistema purificador de água Millipore-Multi-Q;
- vidraria comum a um laboratório de Química Analítica.

III.2 – Purificação da água

Toda água utilizada foi previamente destilada e purificada em sistema desionizador de água Millipore.

III.3 – Limpeza da vidraria

Feita com vapor de ácido nítrico concentrado, segundo procedimento proposto por Tschopel et al. (1980). Neste caso, a vidraria é colocada com o fundo para cima em um suporte de vidro acoplado dentro de um béquer de 5 litros contendo cerca de 300 mL de ácido nítrico concentrado e tampado com vidro de relógio. O béquer é colocado em chapa de aquecimento e deixado em refluxo por, no mínimo, duas horas (Figura 3). Em seguida, os frascos são exaustivamente enxaguados com água desionizada. O ácido nítrico pode ser utilizado duas a três vezes e, então, descartado.



Figura 3 – Sistema de limpeza de vidraria.

III.4 – Amostras

As amostras de lodo de ETA utilizadas neste trabalho foram coletadas nas estações de tratamento de água das cidades de Jaboticabal-SP que utiliza cloreto férrico como floculante (FeCl_3), Taquaritinga-SP e Manaus-AM que utilizam sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como floculante.

III.5 - Preparo das amostras

As amostras foram transferidas para bandejas de madeira e após secagem ao ar, peneirada em peneira plástica com abertura de 2,0 mm.

III.6- Caracterizações dos lodos de ETAs

III.6.1 – Análise para avaliação da fertilidade

K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , P, acidez potencial ($\text{H} + \text{Al}$), capacidade de troca catiônica (CTC) e a saturação de bases foram determinados nas amostras de lodos de ETAs coletados em Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM, conforme procedimento descrito por Raij *et al.* (2001).

III.6.2 - Determinação do teor de matéria orgânica e inorgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado por gravimetria, calcinando 10,0 g de amostra em mufla a 750 °C por 4 horas. A matéria inorgânica é considerada como sendo o resíduo final de calcinação (Rosa *et al.*, 2000).

III.6.3 – Análise elementar

A análise elementar (C, H, N, O, S) foi feita em equipamento Thermo Finigan Flash EA1112.

III.6.4 – Digestão de amostras de lodo de ETA para determinações de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais

Transferiram-se cerca de 2,0 g de amostra seca para tubo de digestão, adicionaram-se 15,0 mL de ácido nítrico concentrado e deixou-se em repouso por 12 horas. Prosseguiu-se a digestão utilizando-se forno de microondas com sistema aberto e feixe localizado. As condições experimentais iniciais foram 40% de potência e 5 minutos de aquecimento e posteriormente, 60% de potência por 10 minutos de aquecimento. Caso não estivesse límpido adicionava-se 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (m/m) e repetia-se a etapa de 60% de potência do forno por 10 minutos. Após a digestão completa da matéria orgânica, extrato límpido e material insolúvel foram transferidos para balão de 50,0 mL e completou-se o volume com água (Santos, 1998).

III.6.5 – Tratamento de amostras de lodo de ETA para determinação de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos biodisponíveis

Transferiram-se 2,50 g de amostra seca para frasco de 100 mL com tampa rosqueável e adicionaram-se 50,00 mL de solução de ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹. Agitou-se a suspensão por duas horas à temperatura ambiente em mesa agitadora de movimento circular horizontal com rotação de 200 rpm. Após repouso para

decantação do material sólido, filtrou-se em papel Whatman 42, transferiu-se o filtrado para frasco de vidro e estocou-se a 4 °C (Santos, 1998).

III.6.6 – Determinações de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais e biodisponíveis por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido ICP-OES

Os macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais e biodisponíveis foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido ICP-OES, utilizando-se soluções padrão mista para curva de calibração e as seguintes condições experimentais:

- . detecção simultânea (CID “change-injection device”);
- . leitura em axial;
- . nebulizador concêntrico, 32psi;
- . pressão na câmara de nebulização, 30 psi;
- . gás de nebulização e refrigeração argônio;
- . aspiração da amostra, 1,9 mL min⁻¹;
- . fluxo de gás auxiliar, 0,50 L min⁻¹;
- . radio frequência, 1350 W;
- . tempo de integração, 20 s;

III.7- Extração de substâncias húmicas de lodo de ETA

Para extração das substâncias húmicas utilizou-se a metodologia recomendada pela IHSS (Rosa *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2007). Transferiu-se 70,0 g de lodo para erlenmeyer, adicionou-se solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ na razão 1:1 (m v⁻¹) e deixou-se a mistura sob agitação mecânica por 4 horas, sob atmosfera de nitrogênio. Centrifugou-se a mistura a 18000 x g por 30 minutos, separou-se o sobrenadante colocando-o para secar em estufa com renovação de ar. A Figura 4 mostra sistema utilizado na extração das substâncias húmicas.



Figura 4 - Sistema utilizado na extração das substâncias húmicas de amostras de lodo de ETA de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

III.8- Caracterizações das substâncias húmicas

III.8.1 – Análise elementar

A análise elementar (C, H, N, O, S) foi feita em analisador elementar Thermo Finigan Flash EA1112.

III.8.2 – Análise térmica

Para análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG), aproximadamente 8 mg de amostra de SH extraída de lodo de ETA foram aquecidos continuamente de 40 a 1000 °C, a razão de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹) e cadinho de alumina. As curvas de TG e DTA foram traçadas simultaneamente, usando equipamento SDT-2960 (Rosa, *et al.*, 2005a; Santos *et al.*, 2007).

III.9 – Estudos de complexação

Para os estudos de complexação entre espécies metálicas e substâncias húmicas, utilizou-se procedimento analítico proposto por BURBA *et al.* (2001) ilustrado na Figura 2. Este se baseia na utilização de um sistema de ultrafiltração tangencial (Sartorius Ultrasart X), equipado com membrana de 1 kDa (Gelman Pall-Filtron OMEGA), a qual impede a passagem de SH e de complexos SH-Metais com massa molar maior que 1 kDa. Logo os íons metálicos livres não complexados às SH ou trocados por elas passam através da membrana (Burba *et al.*, 2001).

III.9.1 – Cinética de complexação entre SH e íons cobre

Para estudos cinéticos de complexação entre SH extraídas de lodos de ETAs e íons cobre, utilizou-se o sistema de ultrafiltração tangencial equipado com membrana de 1 kDa (Figura 2). Adicionaram-se a 200 mL de solução de SH 100 mg L⁻¹, solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para ajuste do pH em torno de 5,0 e solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ para ajuste da força iônica. Deixou-se o sistema bombeando por cerca de cinco minutos para condicionamento da membrana. A seguir filtrou-se a primeira alíquota (cerca de 2 mL), a qual corresponde ao tempo zero, ou seja, antes da adição da solução do metal. Essa alíquota contém uma pequena quantidade de metal, correspondente a fração livre (não complexada às SH), mais aquela fração originalmente ligada as SH com tamanho molecular menor que 1 kDa. Adicionaram-se 3 mL de solução de cobre 600 mg L⁻¹ e coletaram-se alíquotas em intervalos de 5 minutos até um total de 70 minutos. As determinações dos íons cobre foram feitas por ICP-OES.

III.9.2 – Determinação da capacidade complexante das SH por espécies metálicas.

Para determinação da capacidade complexante das SH extraídas de amostras de lodos de ETAs por espécies metálicas (Ca, Mg, Cu, Mn, Al e Fe) utilizou-se o sistema de ultrafiltração tangencial equipado com membrana de 1 kDa (Figura 5). As titulações foram feitas em volume de 200 mL de solução de SH 100 mg L⁻¹, ajustou-se o pH em torno de 5,0 com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e força iônica em 1,0 com solução de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Antes da adição das soluções de metais (Ca, Mg, Cu, Mn, Al e Fe), deixou-se o sistema bombeando por cerca de cinco minutos para condicionamento da membrana. A seguir filtrou-se a primeira

alíquota (cerca de 2 mL), a qual corresponde ao tempo zero, ou seja, antes da adição da solução das espécies metálicas. Essa alíquota contém uma pequena quantidade de metal, correspondente a fração livre (não complexada às SH), mais aquela fração ligada originalmente as SH com tamanho molecular menor que 1 kDa. Adicionaram-se alíquotas de solução dos metais à solução de SH para atingir concentrações finais 0,3; 0,6; 0,9; 1,65; 2,40; 3,15; 4,65; 6,15; 7,65; 9,15 mg L⁻¹ em metais. Após cada adição deixou-se o sistema sob agitação por 10 minutos para atingir o equilíbrio de troca, determinado do item III.9.1. Coletaram-se alíquotas (cerca de 2 mL) e as concentrações das espécies metálicas livres foram determinadas por ICP-OES (Santos *et al.*, 2007).

III.9.3 – Influencia do tempo na labilidade relativa entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies metálicas complexadas por SH extraídas de amostras de lodo de ETAs.

Com base na capacidade de complexação das SH, adicionou-se à 180,00 mL de solução de SH 100 mg L⁻¹, 10,00 mL de solução padrão multielementar (20 mg L⁻¹ de Ca, Mg, Cu, Mn, Al e Fe), ajustou-se o pH em 5,0 com solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ e deixou-se sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Utilizando-se o sistema de ultrafiltração equipado com membrana de 1 kDa (Figura 5). Antes da adição da solução de DTPA, deixou-se o sistema bombeando tangencialmente por cerca de cinco minutos para condicionamento da membrana. A seguir filtrou-se a primeira alíquota (cerca de 2 mL), a qual corresponde ao tempo zero, ou seja, antes da adição da solução de DTPA. Essa alíquota contém uma pequena quantidade de

metal, correspondente a fração livre (não complexada as SH), mais aquela fração ligada as SH com tamanho molecular menor que 1 kDa. Adicionaram-se 10,00 mL de solução de DTPA $1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, à solução de SH-Metais. Posteriormente filtraram-se alíquotas em intervalos de 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 360, 720 e 1440 minutos, agitando-se o recipiente da amostra por cerca de cinco minutos antes de cada filtração. As determinações dos metais nas respectivas alíquotas foram feitas por ICP-OES.

III.10 – Analise estatística multivariada

Os tratamentos dos dados experimentais dos lodos de ETAs foram feitos utilizando-se o software STATISTICA 1995.

III.11 - Descarte de resíduos

Todos os resíduos ácidos foram tratados adequadamente e encaminhados à Comissão de Segurança do IQ, a qual é responsável pela destinação final dos resíduos gerados nesta unidade.

1IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. 1 – Caracterizações dos lodos de ETAs

IV.1.1 – Análise para avaliação da fertilidade

A análise para avaliação da fertilidade é indicativa da concentração de macro e micro-nutrientes disponíveis nos lodos. Uma das mais importantes características de qualquer resíduo a ser aplicado ao solo visando melhoria na fertilidade é a capacidade de troca de cátions, que representa a quantidade de íons positivos os quais podem ser retidos por atração eletrostática. Os principais cátions trocáveis presentes no solo são H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+} e os macro-nutrientes P, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} são considerados essenciais para o desenvolvimento das plantas. O complexo de troca de cátions é representado pelo seguinte conjunto de equações:

$$SB = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ \quad (1.1)$$

$$CTC = SB + H + Al^{3+} \quad (1.2)$$

$$V = 100 (SB/CTC) \quad (1.3)$$

SB representa a soma de bases trocáveis, CTC a capacidade de troca de cátions e V a saturação por bases.

A acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$) é muito utilizada na análise para avaliação da fertilidade. A acidez potencial, constituída pela acidez trocável (Al^{3+}) e da residual (H^+), é obtida por extração do lodo com solução tampão-SMP (cloreto de cálcio, cromato de potássio, acetato de cálcio e trietanolamina) (Método Instituto Agrônomo de Campinas), sendo inclusive utilizada para caracterização pedológica de solos (Malavolta, 1976).

Compostos de fósforo tais como, ésteres de carboidratos, nucleotídeos, fosfolipídeos, fosfatos de adenosina, são numerosos e importantes para o metabolismo das plantas. O cálcio é absorvido pelas plantas como Ca^{2+} e é utilizado para a ativação de certas enzimas relacionadas com o metabolismo do fósforo. A falta do cálcio influi no desenvolvimento e funcionamento das raízes, além da germinação do grão de pólen e do crescimento do tubo polínico ficarem comprometidos.

O potássio é utilizado para ativar algumas enzimas glicolíticas e também é essencial para a fosforilação oxidativa e a fotossintética. A falta de potássio causa desordens na composição das plantas, isto é, quando há deficiência de K^+ ocorre um acúmulo relativo de carboidratos solúveis nas folhas, dificultando na síntese do amido. Por exemplo, na falta de K^+ , a mandioca acumula menos amido nas raízes porque a síntese é reduzida e também, devido aos carboidratos ficarem nas folhas não descendo para o sistema radicular.

O magnésio tem a função de ativar algumas enzimas específicas, como as hexoquinases e as descarboxilases. Nas plantas deficientes de Mg^{2+} nota-se aumento na relação Nsolúvel / Nproteico indicadora da função do elemento na síntese protéica.

Na análise das amostras de lodos coletadas nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM determinaram-se os teores de P, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) e foram calculados a CTC, a SB e os valores de V.

A Tabela 1 lista os intervalos limites utilizados na interpretação dos resultados de análise de solo indicando os teores de potássio, fósforo, cálcio, magnésio e a saturação por bases (Raij et al., 2001).

Tabela 1 – Intervalos limites dos teores presentes nos solos de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , P e a saturação por bases descritas pela literatura (Raij *et al.*, 2001).

Teor	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	P_{resina}	Saturação por bases (%)
	(mmol dm ⁻³)	(mmol dm ⁻³)	(mmol dm ⁻³)	(mmol dm ⁻³)	
Muito baixo	0,0 – 0,7	-	-	0 – 2	0 -25
Baixo	0,8 – 1,5	0 – 3	0 – 4	3 – 5	26 – 50
Médio	1,6 – 3,0	4 – 7	5 – 8	6 – 10	51 – 70
Alto	3,1 – 6,0	> 7	> 8	10– 20	71 – 90
Muito alto	> 6,0	-	-	> 20	> 90

A Tabela 2 lista os resultados das análises para fins de fertilidade nas amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

Tabela 2 - Resultados de análises para fins de fertilidade, feitas nas amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e de Manaus-AM.

Amostras de lodo	M.O. %	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	P	V	H + Al	S.B.	CTC
		mmol dm ⁻³	mmol dm ⁻³	mmol dm ⁻³	mg dm ⁻³	%	mmol dm ⁻³	mmol dm ⁻³	mmol dm ⁻³
ETA									
Jaboticabal-SP	20,5	2,1	147	23	6	82	38	172	210
ETA									
Taquaritinga-SP	32,5	2,3	154	28	5	84	35	184	219
ETA									
Manaus-AM	68,9	2,9	205	45	17	91	25	253	278

O teor de matéria orgânica presente nos lodos e listados na Tabela 2, se refere à matéria orgânica total determinada por calcinação, e os resultados mostraram que os lodos apresentam elevados teores de matéria orgânica, sendo maiores para lodos de Manaus-AM, devido à elevada quantidade de matéria orgânica presente na água bruta.

De acordo com os resultados da análise de fertilidade dos lodos de ETAs (Tabela 2) comparando com dados da literatura (Tabela 1), observa-se que os teores de cálcio, magnésio são considerados muito altos e potássio são considerados médios para as diferentes amostras. Os teores de cálcio, magnésio e potássio estão de acordo com aqueles encontrados por Oliveira *et al.* (2004) e Canellas *et al.* (2001), para lodos de ETAs de diferentes regiões.

Pelo índice de saturação de bases, verifica-se que os lodos possuem elevada fertilidade (o índice de saturação de bases nas três amostras foram relativamente altas, cerca de 85%), indicando que esse tipo de matriz possui grande potencial como aditivo agrícola. Teixeira *et al.* (2005) avaliaram a disposição de lodo de ETA em solos degradados, os quais indicaram um aumento nos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} em solos após adição de lodo de ETA, em consequência os solos apresentaram um aumento de pH.

IV.1.2 – Análise elementar dos lodos de ETAs.

O conhecimento das características físico-químicas de amostras de lodos de ETAs pode fornecer informações importantes para o entendimento de suas propriedades e reatividade com espécies metálicas.

A Tabela 3 apresenta os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e as razões atômicas C/H, C/N e C/O.

Tabela 3 – Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e as razões C/H, C/N e C/O nas amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

Amostras de lodo	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/H	C/N	C/O
ETA Jaboticabal-SP	4,25	1,73	0,59	93,42	0,20	8,40	0,06
ETA Taquaritinga-SP	5,17	2,14	0,70	91,99	0,20	8,61	0,07
ETA Manaus-AM	17,34	3,07	0,76	78,82	0,47	26,60	0,29

De acordo com Minderman (1960) e Rosa *et al.* (2000), a decomposição dos constituintes orgânicos vegetais segue a ordem: açúcares, hemicelulose, celulose, lignina, graxas, fenóis. A razão C/N é uma indicativa do grau de decomposição da matéria orgânica, isto é, quanto maior a razão C/N, há diminuição na quantidade de nitrogênio presente nas substâncias não húmicas indicando que houve degradação dessas substâncias e conseqüentemente aumento na formação das substâncias húmicas.

Os valores das razões C/N (Tabela 3) para os lodos de ETAs estão de acordo com os resultados dos teores de matéria orgânica, isto é, LETA de Jaboticabal-SP e Taquaritinga-SP apresentam razões C/N menores que a de Manaus-AM, indicando menor teor de substâncias húmicas nesses lodos. O lodo de Manaus apresentou maior teor de matéria orgânica e também maior grau de decomposição da matéria orgânica, comparado com o de Jaboticabal-SP e Taquaritinga-SP. Isto ocorre porque as águas que geram o lodo de Manaus-AM são originárias do Rio Negro-AM, ricas em matéria orgânica (Oliveira *et al.*, 2007), podendo-se inferir que as características das águas brutas influenciam nas características dos lodos de ETAs após o tratamento convencional.

Existem vários estudos sobre a aplicação de lodo de esgoto. Por exemplo, Marques (1998) determinou as alterações nos teores de C, H, N e O em solos após aplicação de lodo de esgoto, indicando que a adição desse material aumentou os teores de C, H e N e diminuiu o teor de O e da razão C/N. Assim, a aplicação de lodo de esgoto causou aumento no grau de decomposição da matéria orgânica dos solos estudados.

IV.1.3 – Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos totais e biodisponíveis presentes em lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam os teores de macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis presentes em amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM, respectivamente.

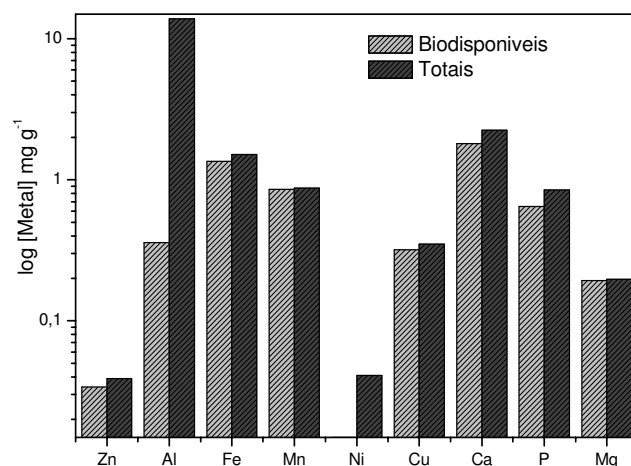


Figura 5 – Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis determinados em amostra de lodo de ETA de Jaboticabal-SP.

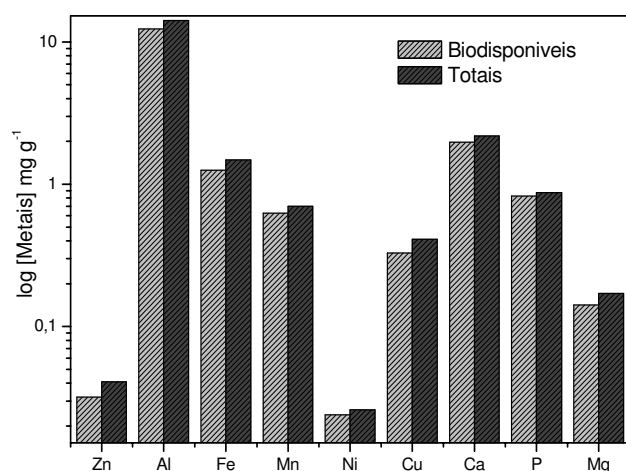


Figura 6 – Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis determinados em amostra de lodo de ETA de Taquaritinga-SP.

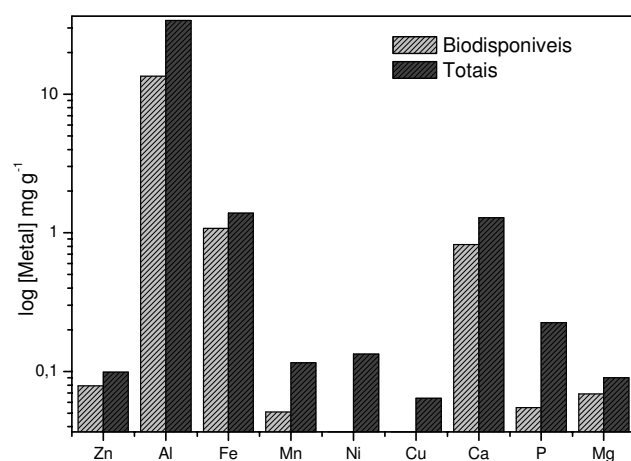


Figura 7 – Macro e micro-nutrientes e metais potencialmente tóxicos, totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodo de ETA de Manaus-AM.

As Figuras mostram que a presença e a biodisponibilidade de alguns metais são distintas em relação à natureza do lodo. Quando se compara os teores de ferro e alumínio nos lodos de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM, verifica-se que os mesmos apresentam teores equivalentes, entretanto, devido a diferença do floculante utilizado nas ETAs, observa-se significativa diferença nos teores de ferro e alumínio biodisponíveis nos lodos. Ferro apresenta-se mais biodisponível no lodo de Jaboticabal (o qual utiliza cloreto férrico (FeCl_3) como floculante) e alumínio mais biodisponível nos lodos de Taquaritinga-SP e Manaus-AM (o qual utiliza sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, como floculante). Os elevados teores de ferro e alumínio presentes no lodo de Manaus-AM podem estar associados à presença desses metais nas águas do Rio Negro, os quais são lixiviados dos solos (Rosa *et al.*, 2005b).

Quando se compara os demais metais (Zn, N, Mn, Ni, Cu, Ca, P e Mg) nos diferentes lodos, de maneira geral observa-se que os teores são maiores no lodo de Jaboticabal-SP e Taquaritinga-SP, possivelmente devido as diferenças nas características das águas utilizadas para captação, provenientes de rios que recebem aporte de efluentes domésticos e industriais pelas cidades do interior do estado de São Paulo. Com esses resultados pode-se inferir que os teores de metais presentes nos lodos, estão diretamente relacionados com as características das águas brutas e do tipo de tratamento utilizado.

Simonete e Kiehl (2002) caracterizaram lodo de esgoto da cidade de Piracicaba para aplicação em solos. O lodo de ETE utilizado apresentou as seguintes concentrações de metais em mg g^{-1} : Fe: 30,29; Mn: 0,1734; Cu: 0,1929; Zn: 0,9871 e Ni: <0,01. Estes resultados corroboram com os dados obtidos, no que se refere às características do lodo adquiridas pela matriz.

IV.1.4 – Análise estatística multivariada para amostras de lodos de ETAs.

As técnicas de análise hierárquica de agrupamento, AHA (no inglês HCA “*Hierarchical Cluster analyses*”) e análise de componentes principais, ACP (no inglês PCA “*Principal component analyses*”) foram utilizadas para interpretação dos dados experimentais gerados a partir das determinações da matéria orgânica; razões atômicas C/H, C/N e C/O; teores de alumínio e ferro totais e biodisponíveis.

As técnicas de análise exploratória utilizadas têm como objetivo observar a formação de agrupamentos naturais das variáveis a partir de suas similaridades, numa estrutura hierárquica num sistema de grupos e subgrupos dependendo desse grau de similaridade (Oliveira *et al.*, 2007).

Na AHA, a estrutura hierárquica é organizada na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma, onde é possível observar as correlações e similaridades entre as amostras e variáveis (Hair *et al.*, 1995).

A Figura 8 mostra dendograma das variáveis determinadas em lodos de ETAs de Jaboticabal-AM, Taquaritinga-SP e Manaus-AM e suas similaridades.

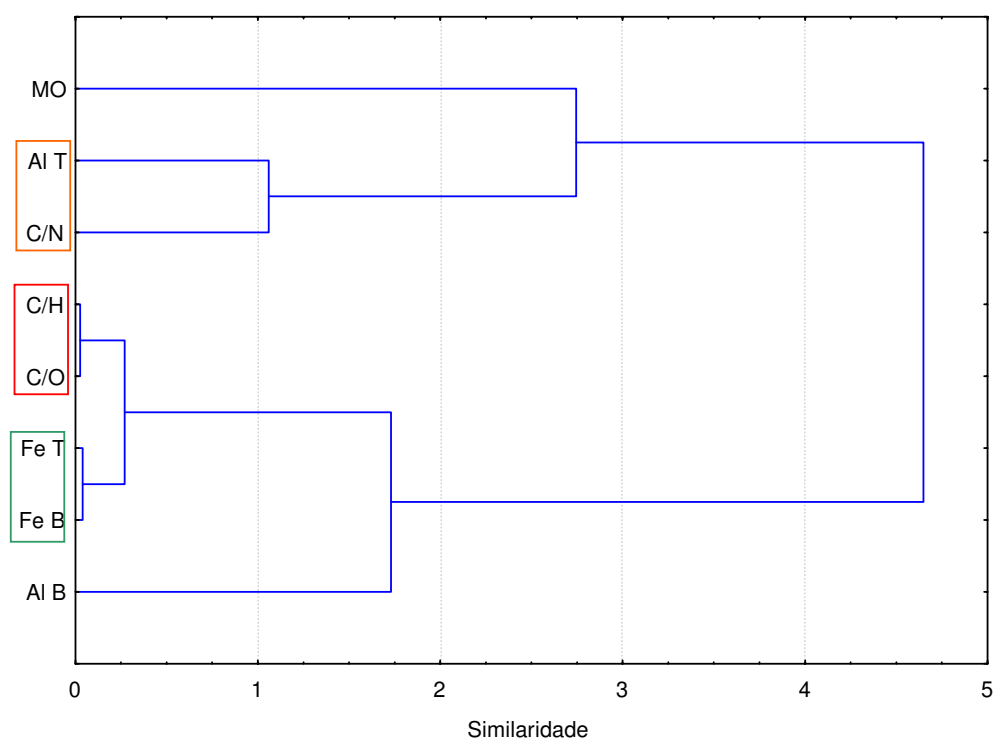


Figura 8 – Dendrograma obtido a partir das determinações de matéria orgânica; razões atômicas C/H, C/N e C/O; teores de alumínio e ferro totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

Na Figura 8 observa-se a formação de praticamente três agrupamentos; sendo o primeiro formado pelas razões atômicas C/H e C/O; o segundo por ferro total e biodisponível; e o terceiro pela razão atômica C/N e alumínio total.

O primeiro grupo caracteriza-se pelas razões C/H e C/O, os quais indicam o grau de humificação das amostras possuindo uma elevada similaridade. O segundo grupo se forma devido a elevada presença de íons ferro nas amostras, tanto de origem natural (Manaus e água do Rio Negro) como devida à adição de cloreto férrico como floculante na ETA de Jaboticabal e praticamente todo o ferro presente está biodisponível. A formação do terceiro grupo se deve pela relação entre grau de decomposição dos lodos e presença de alumínio, e este, interage com a matéria

orgânica via grupamentos OH^- . Essa similaridade infere que a interação com alumínio é em função da decomposição da matéria orgânica (Malavolta, 1976).

Observou-se também similaridade existente entre alumínio biodisponível e o primeiro e segundo grupo. Quanto a matéria orgânica, esta tem similaridade com todas as variáveis em estudo.

A análise de componentes principais é uma técnica estatística multivariada que objetiva reduzir a dimensão dos dados originais facilitando a interpretação das informações em um número menor de fatores ou componentes principais (Haswell, 1992).

A Figura 9 mostra gráfico de componentes principais para variáveis estudadas nas caracterizações de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

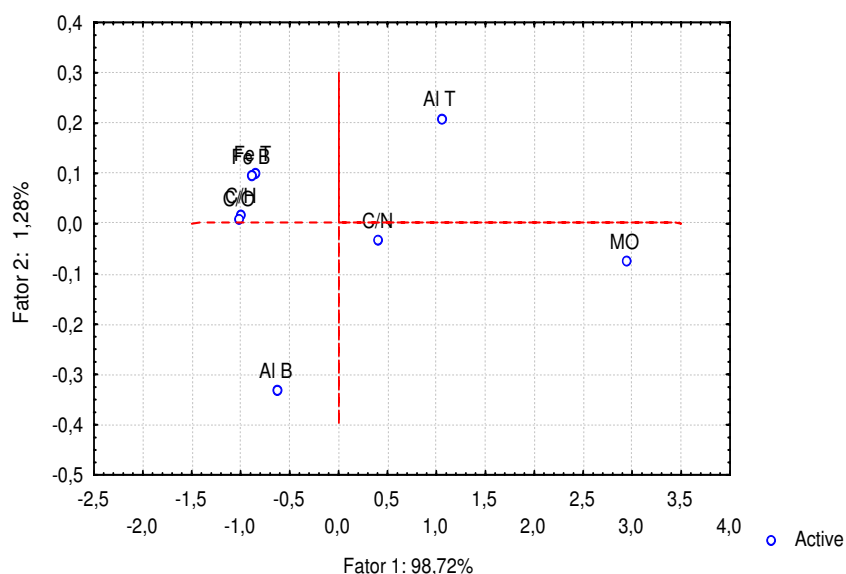


Figura 9 – Gráfico de componentes principais (CP_1 e CP_2) das variáveis, obtidas a partir das determinações de matéria orgânica; razões atômicas C/H, C/N e C/O; teores de alumínio e ferro totais e biodisponíveis determinados em amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

Na Figura 9 observa-se que a CP_1 explica 98,72% da variância total dos dados, pesos positivos das variáveis matéria orgânica, alumínio total e razão C/N e negativos das variáveis alumínio biodisponível, ferro total e biodisponível e razões C/H e C/O.

A matéria orgânica é aquela que apresenta o maior peso na CP_1 , indicando que esta variável é a responsável pela separação das três amostras, seguida de alumínio total, corroborando com os dados encontrados na análise hierárquica de agrupamento, no qual a matéria orgânica influencia todos os parâmetros estudados.

Na CP_2 , a qual explica 1,28 %, as variáveis que contribuem de forma significativa são alumínio total e biodisponível.

IV. 2 – Caracterizações das substâncias húmicas de lodos de ETAs

Um dos principais requisitos para o material orgânico ser utilizado com segurança, conveniência e eficiência nos solos é a maturidade adquirida após o processo de tratamento. Isto implica na conversão de MO recente em MO estabilizada. Além disso, a formação de material humico durante o processo de tratamento com resíduos orgânicos e sua presença no produto final é requerida para um aproveitamento economicamente aceitável e eficácia agronômica.

Assim, critérios adequados e confiáveis para avaliação do grau de maturidade adquirido pelo produto final de qualquer tratamento orgânico devem ser

baseados em análises físico-química, molecular, estrutural e propriedades das substâncias húmicas.

IV.2.1 – Análise elementar

Análise elementar tem sido utilizada para caracterização da matéria orgânica de solos, lodos de ETEs e ETAs e outros tipos de resíduos. Segundo Rosa *et al.* (2000), os resultados de composição elementar da matéria orgânica permitem a obtenção de informações relacionadas com sua característica estrutural, fórmula molecular, pureza, geoquímica e diagênese.

A Tabela 4 apresenta os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e as razões C/H, C/N e C/O de substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

Tabela 4 – Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e as razões C/H, C/N e C/O de substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM.

Amostras de lodo	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C/H	C/N	C/O
ETA Jaboticabal-SP	3,78	1,52	0,36	94,34	0,21	12,24	0,053
ETA Taquaritinga-SP	4,13	1,89	0,57	93,41	0,18	8,45	0,059
ETA Manaus-AM	17,05	2,86	0,68	79,41	0,50	29,22	0,29

De acordo com Stevenson (1994), a razão C/H está relacionada com o grau de aromaticidade das substâncias húmicas, isto é, quanto maior a razão C/H, maior o grau de aromaticidade, devido a diminuição da acidez.

Ainda segundo Stevenson (1994), em termos práticos o conteúdo da matéria orgânica do solo é correspondente ao conteúdo de nitrogênio. Considera-se a razão atômica C/N, um indicativo do grau de decomposição da matéria orgânica (ou grau de humificação), pois está relacionada com variação dos teores de aminoácidos/proteínas.

A razão atômica C/O está relacionada com os teores de carboidratos das substâncias húmicas. Elevados valores dessa razão indica maior grau de humificação, devido à diminuição dos teores de carboidratos.

Quando se compara os resultados da análise elementar feita nos lodos das ETAs (item IV.1.2) e as substâncias húmicas dos lodos, observa-se que existe pequena diferença entre elas, pois, na análise elementar dos lodos além das substâncias húmicas, também foram analisados compostos inorgânicos. Entretanto como essa diferença é pequena, pode-se inferir que a matéria orgânica dos lodos é basicamente constituída de substâncias húmicas.

Quanto ao grau de humificação das substâncias húmicas extraídas de lodos de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e de Manaus-AM, pode-se observar que as razões atômicas C/H, C/N e C/O são maiores para as amostras de SH de Manaus-AM. Esses resultados também foram observados nas análises elementares dos lodos brutos, indicando que as amostras de SH de Manaus-AM, apresentam maior grau de humificação, quando comparadas com as de Jaboticabal-SP e Taquaritinga-SP.

Os dados encontrados de razão C/N para amostra de substâncias húmicas de lodos, são superiores aos encontrados na literatura (Canellas *et al.*, 2001) para lodos de ETAs e corroboram com estudos feitos por Marques (1998) em SH extraídas de lodos de ETEs.

IV.2.2 – Análise térmica

Existem poucos dados na literatura sobre o comportamento térmico das substâncias húmicas. A Figura 10 (a, b e c) mostram as curvas de DTA e TG para SH extraídas de amostras de lodos coletados em ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM, respectivamente.

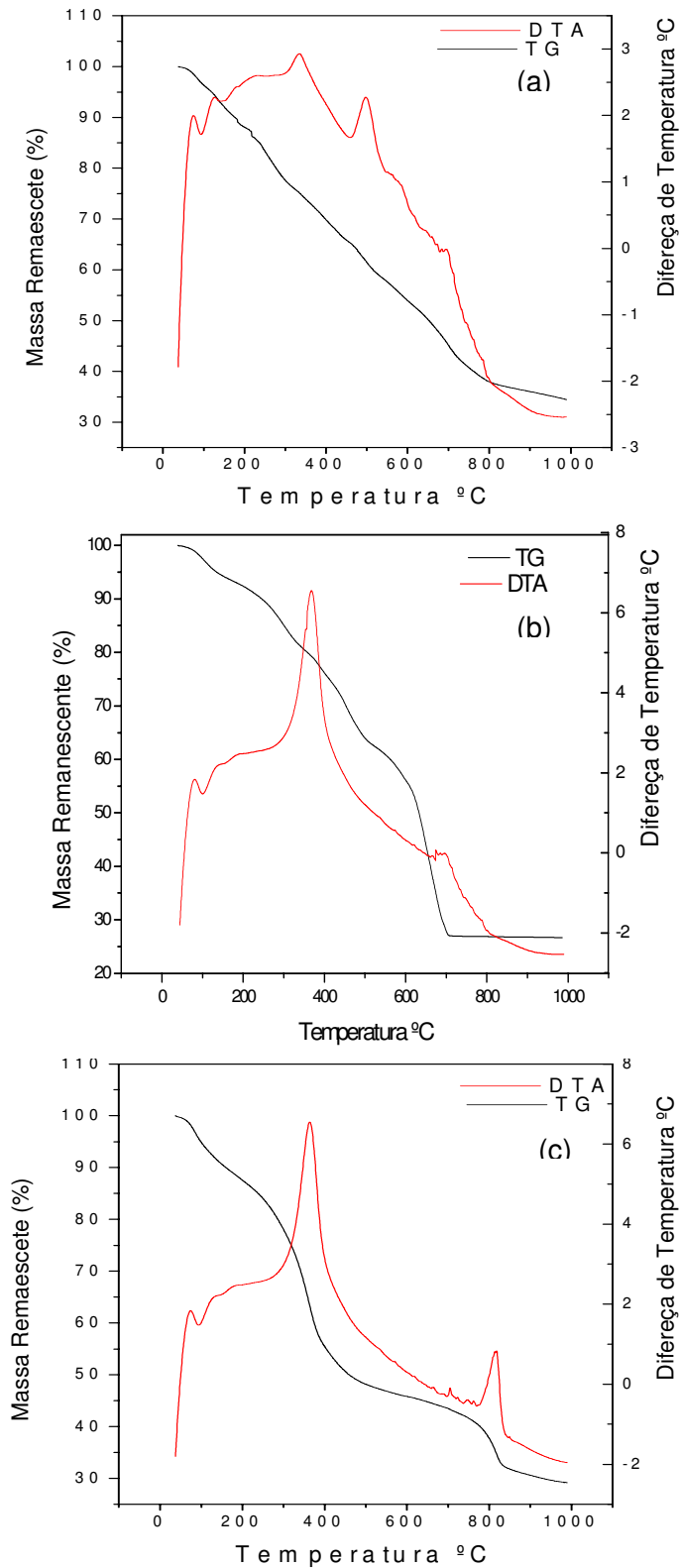


Figura 10 - Curvas de análises termogravimétricas (TG) e análises térmicas diferenciais (DTA) de SH extraídas de amostra de lodo de ETA de Jaboticabal-SP (a), Taquaritinga-SP (b) e de Manaus-AM (c).

Observa-se nas curvas DTA pico endotérmico próximo de 100 °C, acompanhado de perda de massa nas curvas TG, referente a desidratação da amostra. Nos intervalos de 200 a 700 °C, foram caracterizadas perda de massa contínua nas curvas TG, sendo esta mais nítida na SH de Jaboticabal-SP (a). Em torno de 305 °C foi observado pico exotérmico acompanhado de perda de massa, que pode estar relacionado à presença de sulfatos, como por exemplo sulfato de alumínio, utilizado como floculante no processo de tratamento de águas (Oliveira *et al.*, 2004), observa-se que este pico é mais evidente na amostra de Manaus-AM e Jaboticabal-SP, a qual utilizam sulfato de alumínio como floculante. O vale endotérmico próximo a 477 °C presente na Figura (c), está associado principalmente a desidratação da caulinita, levando a formação de metacaulinita (Oliveira *et al.*, 2004).

Na curva DTA da amostra de Jaboticabal-SP, observam-se dois picos exotérmicos, com máximos em 460 °C e 660 °C, referentes à termodecomposição da matéria orgânica. Na curva DTA de Manaus-SP e Jaboticabal-SP, observa-se pico exotérmico pouco evidente com máximos em 660 °C. Segundo Leinweber & Schulten (1992) a degradação térmica de compostos fenólicos e monômeros de lignina de matéria orgânica ocorre em torno de 300 – 400 °C. Entretanto, alquil aromáticos e dímeros de lignina são degradados em temperaturas entre 500 – 650 °C. Sheppard & Forgeron (1987), verificaram que a degradação térmica de carboidratos ocorre em temperaturas acima de 350 °C.

IV.3 – Estudos de complexação

IV.3.1 – Cinética de complexação entre SH e íons cobre

Estudos cinéticos de complexação das substâncias húmicas apresentam importantes informações quanto ao tempo mínimo necessário para o íon metálico se complexar às SH, dado indispensável no estudo da capacidade complexante.

A Figura 11 apresenta o comportamento cinético de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de lodo de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM por íons Cu^{2+} .

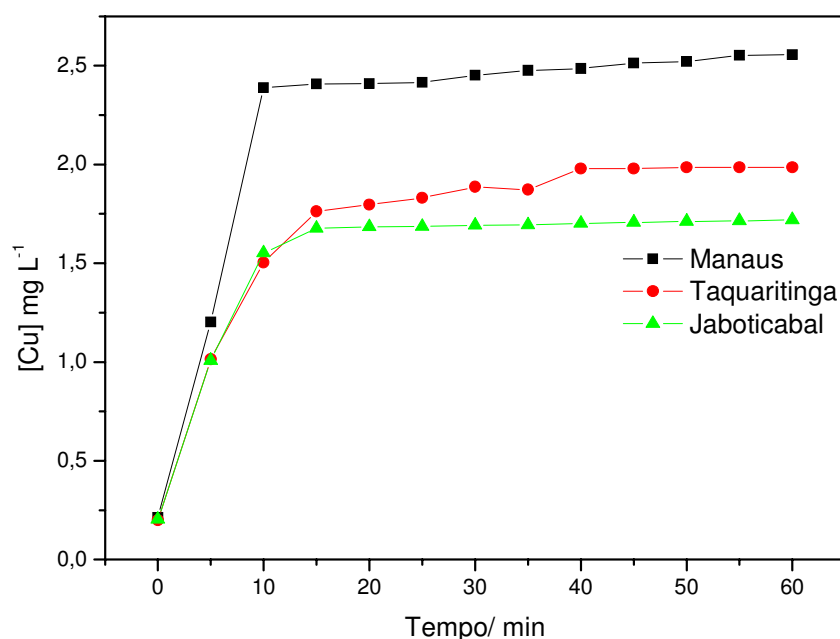


Figura 11 – Cinética de complexação de íons Cu^{2+} por substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus- AM.

A Figura 11 mostra que as SH das amostras de lodos possuem a mesma cinética de complexação ou seja, cerca de 10 minutos são necessários para atingir o equilíbrio de complexação entre as SH e os íons Cu^{2+} . Esse tempo está de acordo com aqueles determinados por Santos *et al.* (2007).

Observa-se também que a curva de complexação de SH extraída de lodo de Manaus-AM apresenta maior quantidade de íon metálico complexado, quando comparado com SH do lodo de Jaboticabal-SP e Taquaritinga-SP. Pode-se inferir

que essa diferença se deve principalmente à maior quantidade de matéria orgânica presente no lodo de Manaus-AM e seu maior grau de humificação.

IV.3.2 – Determinação da capacidade complexante das SH por espécies metálicas.

Na determinação da capacidade complexante das SH extraídas de amostras de lodo de ETA por espécies metálicas (Ca, Mg, Cu, Mn, Al e Fe), foi feita uma titulação com a espécie metálica de interesse e a solução de SH utilizando-se o sistema de ultrafiltração tangencial. Durante a titulação, primeiro ocorre à saturação dos sítios ligantes mais fortes e depois a saturação dos mais fracos. A Figura 12 mostra curva típica para determinação da capacidade complexante, onde traça-se a concentração da espécie metálica livre (mmol L^{-1}) versus a concentração da espécie metálica total (mmol L^{-1}). A curva apresenta uma mudança de inclinação na parte final e a capacidade de complexação foi obtida pela intersecção das duas seções lineares do gráfico (Einax & Kunze, 1996).

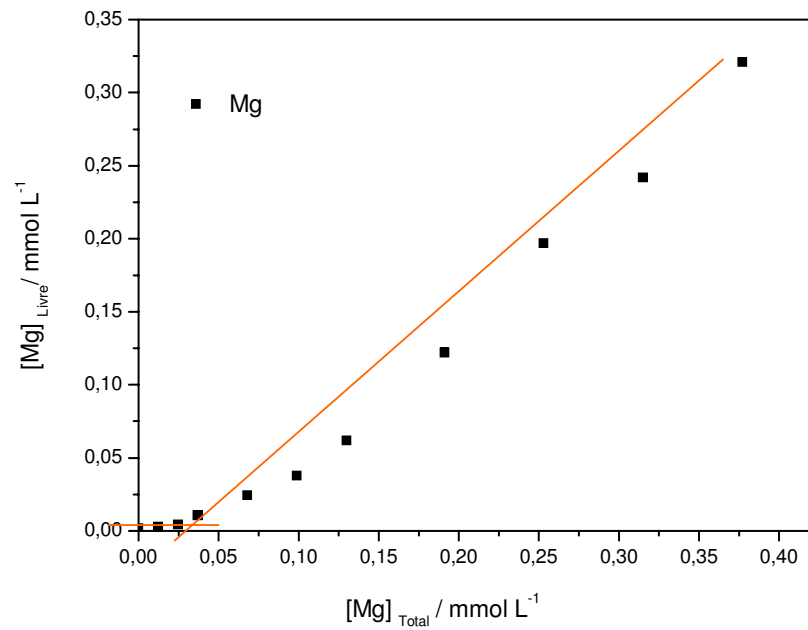


Figura 12 — Curva típica para determinação da capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus- AM por espécies metálicas.

A Tabela 5 apresenta os valores determinados da capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus- AM por espécies metálicas.

Tabela 5 – Capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos coletados nas ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM por espécies metálicas.

Amostras de lodo	Capacidade complexante/ mmol metal g⁻¹ SH					
	Cu	Ca	Mg	Mn	Al	Fe
ETA Jaboticabal-SP	0,32	0,27	0,50	0,37	0,26	0,24
ETA Taquaritinga-SP	0,30	0,25	0,54	0,19	0,23	0,34
ETA Manaus-AM	0,38	0,43	0,56	0,21	0,31	0,44

As capacidades complexantes determinadas para as SH extraídas de lodos de ETAs nos fornecem importantes informações quanto a afinidade das mesma por diferentes espécies metálicas.

De acordo com os dados da Tabela 5, pode-se estabelecer a seguinte ordem crescente de afinidade dos íons metálicos pelas substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP e Manaus-AM:

LETA Jaboticabal: Fe<Al<Ca<Cu<Mn<Mg

LETA Taquaritinga: Mn<Al<Ca<Cu<Fe<Mg

LETA Manaus: Mn<Al<Cu<Ca<Fe<Mg

Segundo Pearson (1963), as espécies químicas podem ser classificadas como ácidos e bases “duros” e “moles” e os conceitos de “dureza e maciez” ajudam a interpretar parte dos mecanismos envolvidos na complexação. A tendência de os ácidos “moles” ligarem-se às bases “moles” e a dos ácidos “duros” ligarem-se às bases “duras”, explica a forma que os elementos são encontrados na crosta terrestre.

Segundo a classificação de Pearson (1963) sobre ácidos e bases “duros” e “moles” existem duas classes principais: os elementos litofílicos e os elementos calcofílicos. Os elementos litofílicos são cátions duros, entre eles o magnésio, alumínio, lítio, cálcio, ferro, manganês, possuindo grande afinidade por bases duras, como O^{2-} . Por outro lado os elementos calcofílicos são frequentemente encontrados em combinação com grupos aminos e cianos e incluem cobre, chumbo e cádmio.

Analizadas as capacidades complexantes das substâncias húmicas extraídas dos diferentes lodos, observa-se que o magnésio apresenta maior afinidade pelas substâncias húmicas. Isto deve estar relacionado com a grande quantidade de grupos oxigenados (Rocha & Rosa, 2003), favorecendo a complexação com magnésio.

O ferro apresentou elevada afinidade para SH extraídas de lodos de Manaus-AM e Taquaritinga-SP e baixa afinidade para SH extraídas de lodo de Jaboticabal-SP. Esta diferença pode ser explicada devido à saturação das SH com íons ferro, considerando que o lodo de Jaboticabal-SP é originado de floculação via cloreto férrico.

Estudos propostos por Santos *et al.* (2007), indicaram que para SH extraídas de amostras de turfa, o Al apresentou elevada afinidade frente a metais potencialmente tóxicos. No presente trabalho o alumínio apresentou baixa afinidade,

quando comparada com magnésio. Isto provavelmente se deve a diferença da razão carga/raio existente entre o alumínio e magnésio. Como o magnésio apresenta razão carga/raio menor que o alumínio e ambos são cátions “moles”, pode-se inferir que possivelmente o magnésio se complexa em sítios internos das SH, onde o alumínio tem maior impedimento estérico.

Romão *et al.* (2003) determinaram a capacidade complexante de SH extraídas de solos alagáveis e não alagáveis da região do médio Rio Negro-AM por íons cobre e encontraram valores em torno de $0,38 \text{ mmol Cu g}^{-1} \text{ SH}$, que corroboram com os dados determinados no presente trabalho.

Com base nas capacidades complexantes, pode-se inferir que os lodos de ETAs possuem grande potencial na utilização agrícola, pois apresentam diferentes afinidades por espécies metálicas. Isto favorece eventuais trocas entre os metais, disponibilizando metais potencialmente tóxicos e enriquecendo o lodo com macro e micro-nutrientes.

IV.3.3 – Influência do tempo na labilidade relativa entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies metálicas complexadas por SH extraídas de amostras de lodo de ETA.

Em ciência do solo, soluções de DTPA têm sido consideradas bons trocadores para a estimativa da biodisponibilidade de metais (ROSA *et al.*, 2002). As Figuras 13, 14 e 15 mostram a influência do tempo na labilidade relativa de espécies metálicas complexadas por substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETA de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM, respectivamente.

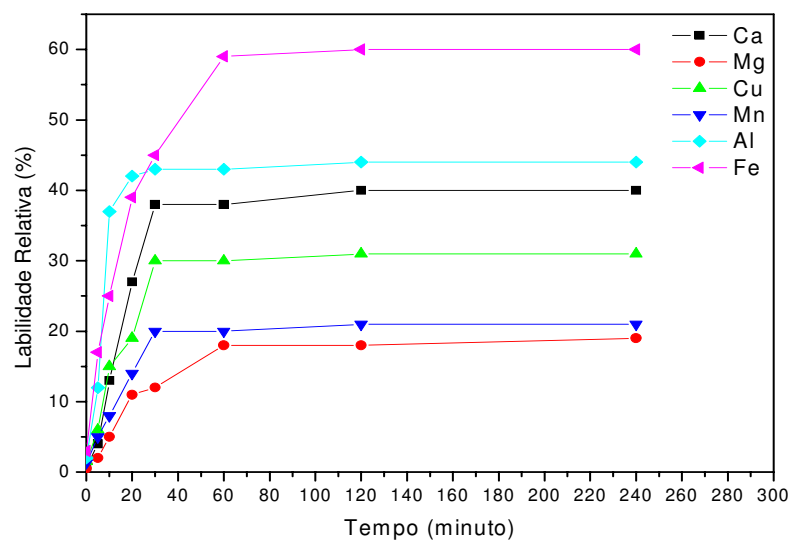


Figura 13 – Influência do tempo de contato na labilidade relativa de espécies metálicas. Competição entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies SH-Metal, após complexação com substâncias húmicas extraídas de amostra de lodo de ETA de Jaboticabal-SP.

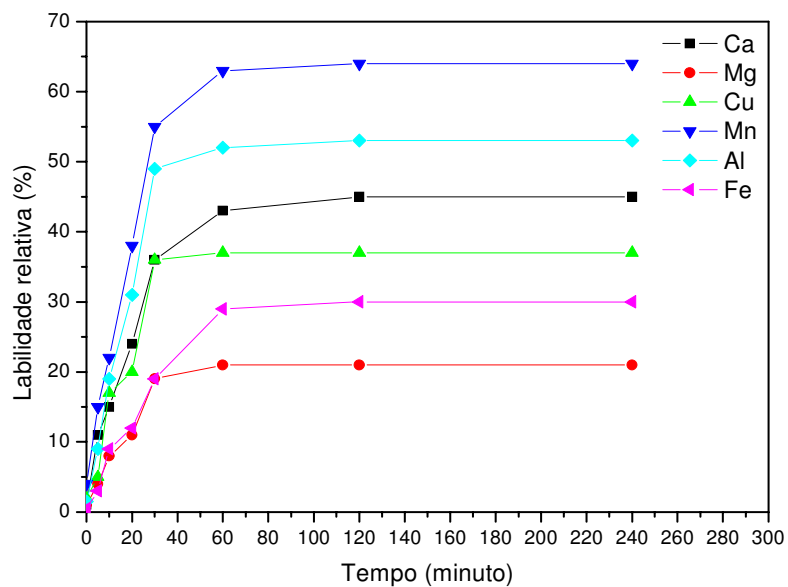


Figura 14 – Influência do tempo de contato na labilidade relativa de espécies metálicas. Competição entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies SH-Metal, após complexação com substâncias húmicas extraídas de amostra de lodo de ETA de Taquaritinga-SP.

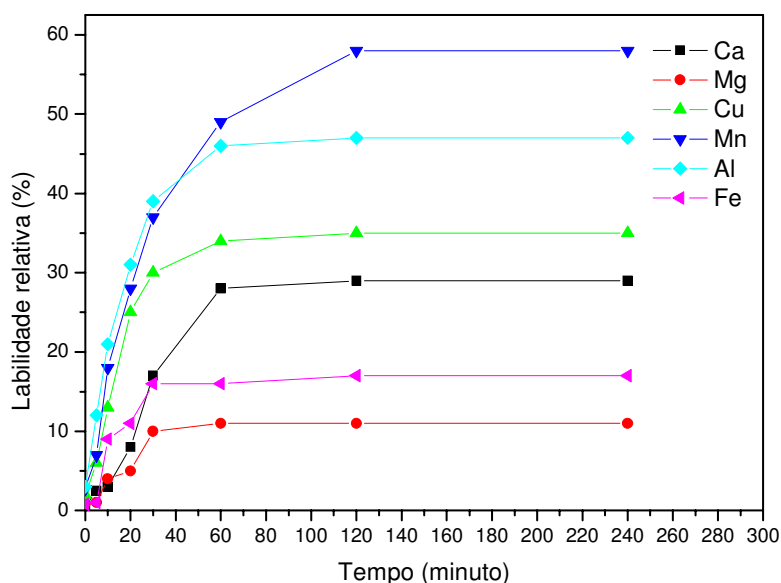


Figura 15 – Influência do tempo de contato na labilidade relativa de espécies metálicas. Competição entre ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) e espécies SH-Metal, após complexação com substâncias húmicas extraídas de amostra de lodo de ETA de Manaus-AM.

Observa-se um comportamento cinético semelhante entre os metais estudados e as diferentes amostras. O equilíbrio de troca entre DTPA e metais complexados por substâncias húmicas só é atingido após cerca de 1 hora de contato com as espécies metálicas. Considerando que a concentração total de cada metal na solução resulta da soma da quantidade adicionada mais àquela originalmente ligada às SH, pode-se estabelecer a labilidade relativa dos metais complexados por 24 horas com SH frente ao quelante DTPA, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Labilidades relativas, em porcentagem, de espécies metálicas complexadas as substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM frente ao quelante DTPA.

Amostras de SH	Ca (%)	Mg (%)	Cu (%)	Mn (%)	Al (%)	Fe (%)
Jaboticabal-SP	40	19	31	21	44	60
Taquaritinga-SP	45	21	38	64	53	30
Manaus-AM	29	11	35	58	47	17

De maneira geral, as labilidades são menores para os lodos de Manaus, uma vez que esses lodos são ricos em SH, apresentando assim, uma maior interação com espécies metálicas.

Podemos observar também, que o magnésio apresentou a menor labilidade relativa frente a DTPA para todas a amostras em estudo, isto indica que o magnésio trocou menos com DTPA apresentando uma elevada afinidade com SH, estes dados corroboram com os resultados da capacidade de complexação, onde o magnésio apresentou maior afinidade pelas SH.

O ferro se apresentou mais lábil nas amostras de lodo de Jaboticabal, a qual utiliza cloreto férrico como floculante, pode-se inferir que o lodo de jaboticabal está saturado de íons ferro, e este apresenta uma menor capacidade de complexação e mais lábil frente ao DTPA.

Para o Mn, os resultados obtidos corroboram com os encontrados por Rosa *et al.* (2001) e Santos *et al.* (2007), o qual estudou a troca de metais originalmente complexados em amostras de turfas medicinais e solos pelo quelante DTPA.

Esses resultados mostram que a afinidade de espécies metálicas pelas SH extraídas de amostras de lodos de ETAs e sua competição com DTPA, é

diretamente dependente das características dos lodos e das águas brutas, bem como do tipo de tratamento utilizado.

V - CONCLUSÕES

Os resultados da análise para avaliação da fertilidade mostraram que os lodos de ETAs de Jaboticabal-SP, Taquaritinga-SP e Manaus-AM são férteis e possuem elevados teores de matéria orgânica. As razões atômicas mostraram que o lodo de Manaus-AM apresentou maior grau de decomposição da matéria orgânica em relação aos outros lodos estudados.

Os teores de macro e micronutrientes, metais potencialmente tóxicos e biodisponíveis determinados nos lodos estão diretamente relacionados com o tipo de floculante utilizado no tratamento convencional da água e nas características da água bruta captada.

A análise estatística multivariada mostrou a formação de três grupos similares (razões atômica C/H e C/O; ferro total e biodisponíveis e razão atômica C/N e alumínio total) e a similaridade entre a matéria orgânica e todas as variáveis em estudo. Os dados estatísticos mostraram também que a componente principal 1 é responsável por 98,72 % da variância total dos dados, sendo a matéria orgânica aquela que apresenta o maior peso na componente principal 1.

As caracterizações, análise elementar e análise térmica, feita nas substâncias húmicas extraídas dos lodos em estudo indicaram que as substâncias húmicas extraídas do lodo de Manaus-AM apresentaram maior grau de humificação que as demais, e as razões atômicas C/N, indicativa do grau de decomposição da matéria orgânica, são maiores que as encontradas na literatura para outros lodos de ETAs. A estabilidade térmica dos lodos é diretamente relacionada com o tipo de floculante utilizado, apresentando perda de massa contínua e picos exotérmicos, referentes a sulfatos de alumínio e termodecomposição da matéria orgânica.

Nos estudos de complexação observou-se uma cinética de complexação com íons cobre de 10 minutos para as três amostras e quanto a capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de lodos de ETAs por espécies metálicas pode-se estabelecer a seguinte ordem crescente de afinidade: *Lodo de ETA de Jaboticabal-SP*: $Fe < Al < Ca < Cu < Mn < Mg$; *Lodo de ETA de Taquaritinga-SP*: $Mn < Al < Ca < Cu < Fe < Mg$; *Lodo de ETA de Manaus-AM*: $Mn < Al < Cu < Ca < Fe < Mg$.

Os estudos da labilidade relativa entre DTPA e espécies metálicas complexadas pelas substâncias húmicas extraídas de amostras de lodos de ETAs, mostraram que o equilíbrio de troca só é atingido após 1 hora de contato com as espécies metálicas. As labilidades relativas foram menores para os lodos de Manaus-AM, uma vez que esses lodos são ricos em SH, apresentando assim, uma maior interação com espécies metálicas. O magnésio apresentou a menor labilidade relativa frente ao ácido dietilenotriaminopentaacético para todas as amostras em estudo, indicando uma elevada afinidade com as substâncias húmicas, corroborando com os resultados da capacidade de complexação, onde o magnésio apresentou maior afinidade.

Os dados obtidos mostraram que os lodos de ETAs possuem grande potencial agrícola, entretanto sua utilização é dependente das características de água bruta e do tipo de flocculante utilizado no tratamento convencional da água. As ETAs que utilizam sulfato de alumínio como flocculante geram lodos com menor potencial agrícola, uma vez que o alumínio além de ser tóxico, não apresenta nenhuma função para o desenvolvimento das plantas. Assim para que o lodo seja utilizado como aditivo agrícola é necessário a utilização de outro flocculante (cloreto férrico).

O trabalho mostrou que o magnésio, macro-nutriente essencial no desenvolvimento agrícola, possui elevada afinidade com as SH extraídas dos lodos de ETAs, assim, é necessário elaborar novas metodologias e projetos pilotos afim de enriquecer os lodos de ETAs *in natura* com magnésio, e acompanhar os efeitos de sua aplicação na agricultura.

REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. **Quím. Nova**, v. 22, n. 5, p. 661-665, 1999.

AIKEN, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: John Wiley & Sons, 1985. v. 1, cap. 5, p. 363-385.

ALLOWAY, B. J.; JACKSON, A. P. The behaviour of heavy metals in sewage sludge amended soils. **Sci. Total Environ.**, v. 100, n. 1, p. 151-176, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS . **NBR 1004 - resíduos sólidos**: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 7 p.

ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, J. A. C. Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 354, n. 1, p. 722-728, 1996.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Commercial application and marketing of water plant residuals**. DENVER: AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 1999. 186p.

BARCELÓ, D. Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. **Analyst**, v. 116, p. 681-689, 1991.

BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Problemática dos metais nos resíduos gerados em estações de tratamento de Água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 5., 2000, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: ABES, 2000. v. 21.

BLOOM, P. R.; MCBRIDE, M. B.; WEAVER, R. M. Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 43, p. 488-493, 1979.

BRASIL. Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Portaria nº. 518**, 25 de março de 2004. Disponível em:
<http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2007.

BUFFLE, J.; GRETER, F. L.; HAERDI, W. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. **Anal. Chem.**, v. 49, n. 2, p. 216-221, 1977.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems**: an analytical approach. 2nd ed. New York: Ellis Horwood, 1990. 692 p.

BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; GRETER, F. L.; HAERDI, W. Study of the complex formation of copper(II) by humic and fulvic substances. **Anal. Chim. Acta**, v. 116, n. 1, p. 255-274, 1980.

BUFFLE, J.; STAUB, C. Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: measurements of equilibrium constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. **Anal. Chem.**, v. 56, n. 1, p. 2837-2842, p. 1984.

BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 351, n. 1, p. 74-82, 1995.

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 371, n. 1, p. 660-669, 2001.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

COMPANHIA TECNOLÓGICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório técnico**. Disponível em <www.cetesb.sp.gov.br/relatorios>. Acesso em: 24 jan. 2007.

CORDEIRO, J. S. ; CAMPOS, J. R. O impacto ambiental provocado pela indústria da água. **Acta Gen. Méd. Gemellol.**, v. 10, n. 50, p. 52-57, 1999.

CORDEIRO, J. S. **Gerenciamento de lodo de ETAs – remoção de água, através de leitos de secagem e codisposição da fase sólida em matrizes de cimento e resíduos da construção civil**. 2000. 145 f. (Relatório Técnico) – Faculdade de Engenharia de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

CURI, N.; LARACH, J. O. I.; KAMPF, N.; MONIZ, A. C.; FONTES, L. E. F. **Vocabulário de ciência do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 90p.

EINAX, J.; KUNZE, C. Complexation capacity of aquatic systems in dependence on different ligands and heavy metals – eletroanalytical investigations and statistical evaluation. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 354, n. 1, p. 895-899, 1996.

FLORENCE, T. M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review. **Analyst**, v. 111, n. 1, p. 489-504, 1986.

FLORENCE, T. M.; MORRISON, G. M.; STAUBER, J. L. Determination of trace element speciation and the role os speciation in aquatic toxicity. **Sci. Total Environ.**, v. 125, n. 2, p. 1-13, 1992.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Multivariate data analysis with readins**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1995. 745p.

HASWELL, S. J. **Pratical guide to chemometrics**. New York: Marcel Dekker, 1992. 895p.

HAYES, M. H. B. Humic substances: progress towards more realistic concepts of structures. In: DAVIES, G. GHABBOUR, E. A. **Humic substances**: structures, properties and uses. Cornwall: MPG Books, 1998. p. 259-267.

HOPPEN, C; PORTELLA, K. F.; JOUKOSKI, A.; TRINDADE, E. M.; ANDREOLI, C. V. Uso de lodo de estação de tratamento de água centrifugado em matriz de concreto de cimento *portland* para reduzir o impacto ambiental. **Quím. Nova**, v. 29, n. 1, p. 79-84, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOESTATÍSTICA. **Censo 2000**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/default_censo_2000.shtm> Acesso em: 17 jan. 2007.

KILDUFF, J.; WEBER JR., W. J. Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, n. 2, p. 569-577, 1992.

LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H. R. Differential thermal-analysis thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic-matter. **Thermochim. Acta**, v. 200, n. 2, p. 151-158, 1992.

LÍBANO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Rio de Janeiro: Átomo, 2005. 444p.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. 2. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 527 p.

MALCOLM, R. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. **Anal. Chim. Acta**, v. 232, n. 1, p. 19-30, 1990.

MARQUES, J. C. **Caracterização química e espectroscópica de substâncias húmicas de solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 1998. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

MATHUTHU, A. S.; EPHRAIM, J. H. Calcium binding by fulvic acids studies by an ion selective electrode and an ultrafiltration method. **Talanta**, v. 40, n. 4, p. 521-526, 1993.

MESSIAS, A. S.; CRESTANA, S.; LIMA JÚNIOR, M. A. **Agricultural use of industrial chromium residue**. Mexico, D. F. : Latin American Research Review, 1999. 75p.

MINDERMAN, G. Addition, decomposition and accumulation of organic matter in forests. **J. Ecol.**, v. 56, n. 2, p. 360-366, 1960.

NEUBECKER, T. A.; ALLEN, H. E. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. **Water Res.**, v. 17, n. 2, p. 1-14, 1983.

NIFANT'EVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. Y.; BURBA, P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. **Talanta**, v. 48, n. 1, p.257-267,1999.

NURNBERG, H. W. Voltammetric trace analysis in ecological chemistry of toxic metals. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 4, p. 853-878, 1982.

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 na indústria cerâmica. **Cerâmica**, v. 50, p. 324-330, 2004.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ROSSETO, R. Efeitos de aplicação sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **Rev. Brás. Ciên. Solo**, v. 26, n. 1, p. 505-519, 2002.

PARDO, R.; BARRADO, E.; VEJA, M.; DEBAN, L.; TASCÓN, M. L. Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga river. **Water Res.**, v. 28, n. 10, p. 2139-2146, 1990.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PERDUE, E. M. Chemical composition, structure, and metal binding properties. In: HESSEN, D. O.; TRANVIK, L. J. **Aquatic humic substances/Ecology and biogeochemistry**. New York: Spring-Verlag, 1998. p. 41-61.

PICCOLO, A. Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. In: GHABBOUR, E. A.;

DAVIES, G. (Ed.). **Humic substances versatile components of plants, soil and water**. Cornwall: Royal Society of Chemistry, 2000. p. 111-124.

RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

REIS, E. L. T.; COTRIM, M. E. B.; RODRIGUES, C.; PIRES, M. A. F.; BELTRAME FILHO, O.; ROCHA, S. M.; CUTOLO, S. A. Identificação da influência do descarte de lodo de estação de tratamento de água. **Quim. Nova**, v. 30, n. 4, p. 865-872, 2007.

RICHTER, C. A. **Tratamento de lodos de estações de tratamento de água**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. 275p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Susbtâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. p. 138.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 15 p.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by íon exchange whith cellulose phosphate. **Talanta**, v. 44, n. 3, p. 69-74, 1997.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; CARDOSO, A. A. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-phyphan. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 8, n. 2, p. 239-243, 1997.

ROCHA, J. C.; SENE, J. J.; BURBA, P.; KLOCKOW, D. Interaction of mercury(II) with humic substances from the Rio Negro (Amazonas state, Brazil) by means of na íon exchange procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 79-84, 1997.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – a possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 1, p. 551-559, 2000.

ROMÃO, L. P. C.; CASTRO, G. R.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; PADILHA, P.M.; SILVA, H. C. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 375, n. 8, p. 1097-1100, 2003.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, É. A flow procedure for extraction and fractionation of humic substances from soils. In: SWIFT, R. S.; SPARK, K. M. **Understanding and managing organic matter in soils, sediments, and waters**. New York: Internation Humic Substances Society, 2001. p. 41-46.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Quim. Nova**, v.23, n. 1, p.472-476, 2000.

ROSA, A. H. ; OLIVEIRA, L. C. ; BELLIN, I. C. ; ROCHA, J. C. ; ROMAO, L. P. C. ; DIAS FILHO, N. L. . Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. **Thermochim. Acta**, v. 433, n. 2, p. 81-86, 2005a.

ROSA, A. H. ; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C. ; ROCHA, J. C. ; MARTIN NETO, L. ; MILORI, D. M. B. P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soils profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v. 127,n. 2, p. 1-10, 2005b.

SANTOS, A.; BOTERO, W. G. ; OLIVEIRA, L. C. ; BELLIN, I. C. ; ROCHA, J. C. ; MENDONÇA, A. G. R. Interaction between humic substances and metallic ions: a study of the selectivity of humic substances and their possible therapeutic application. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 4, p. 824-830, 2007.

SANTOS, A. **Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas – Américo Brasiliense-SP**. 1998. 147 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

SARON, A.; LEITE, V. M. B. Quantificação de lodo em estação de tratamento de água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., João Pessoa, **Anais...** João Pessoa: ABES, 2001. v. 21, 111-119.

SENESI, N.; SCHNITZER, M. Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acids. **Soil sci.**, v. 123, n. 4, p. 224-234, 1977.

SERUDO, R. L.; OLIVEIRA, L. C. ; ROCHA, J. C.; PATERLINI, W. C.; ROSA, A. H. ; SILVA, H. C. ; BOTERO, W. G. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, v. 138, n. 1, p. 229-236, 2007.

SHEPPARD, J. D.; FORGERON, D. W. Differential thermogravimetry of peat fractions. **Fuel**, v. 66, n. 2, p. 232-237, 1987.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C. Extração e fitodisponibilidade de metais em resposta a adição de lodo de esgoto no solo. **Ciên. Agricultura**, v. 59, n.3, p. 52-57, 2002.

STATISTICA for windows software. 2nd. ed. Tulsa: Statsoft, 1995. v. 3. 1 CD-ROM.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1982. p. 26-53.

STEVENSON, F. J. **Cycles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York: John Wiley, 1985. 380p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition and reaction, 2nd.ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

TEIXEIRA, S. T.; MELO, W. J.; SILVA, E. T. Aplicação de lodo de estação de tratamento de água em solo degradado. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 40, n. 1, p. 91-94, 2005.

THOMAS, F. ; MASON, A.; BOTTERO, J. Y. ROUILLER, J.; MONTIGNY, F.; GENEVRIER, F. Aluminum(III) speciation with hydroxyl carboxylic acids. 27Al NMR Study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 2511-2516, 1993.

THURMAN, E. M. **Organic geochemistry of natural waters**. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1985. 488 p.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper(II) by soil-derived humic and fulvic acids. **Anal. Chim. Acta**, v. 279, n. 2, p. 221-233, 1993.

TSCHÖPEL, P.; KOTZ, L.; SHULZ, W.; VEBER, M.; TÖLG, G. Zur Ursache und Vermeidung systematischer fehler bei elementbestimmungen in wäßrigen lösungen im ng/ml - und pg/ml. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 302, n. 3, p. 1-14, 1980.

TUSCHALL JR., J. R.; BREZONIK, P. L. Application of continuous-flow ultrafiltration and competing ligand/differential spectrophotometry for measurement of heavy metal complexation by dissolved organic matter. **Anal. Chim. Acta**, v. 149, p. 47-58, 1983.

VAN DEN BERGH, J.; JAKUBOWSKI, B.; BURBA, P. Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. **Talanta**, v. 55, n. 1, p. 587-593, 2001.

WERSHAW, R. L. Model for humus in soil and sediments. **Environ. Technol.**, v. 27, n. 1, p. 814-816, 1993.

ZHANG, Y. J.; BRYAN, N. D.; LIVENS, F. R.; JONES, M. N. Complexing of metal ions by humic substances. In: GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; CLARK, S. B. **Humic and fulvic**: isolation, structure and environmental role. Washington, D. C.: ACS, 1996. p. 194-206.