



JOÃO BATISTA FERRAZ GARCIA

**RECUPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFORO POR MEIO DAS
CINZAS DO LODO EXCEDENTE DE UMA ETE MUNICIPAL**

Sorocaba

2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

JOÃO BATISTA FERRAZ GARCIA

**RECUPERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFORO POR MEIO DAS
CINZAS DO LODO DE UMA ETE MUNICIPAL**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Tratamento de efluentes, preservação e recuperação ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Cardoso de
Moraes

Sorocaba
2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

G216r

Garcia, João Batista Ferraz

Recuperação e caracterização de fósforo por meio das cinzas do lodo excedente de uma ETE municipal / João Batista Ferraz Garcia. -- Sorocaba, 2022
104 p. : fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba
Orientador: Leandro Cardoso de Moraes

1. Saneamento. 2. Cinzas Lodo de esgoto. 3. Fertilizantes. 4. Compostos de Fósforo. 5. Agronomia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Recuperação e Caracterização de Fósforo por Meio das Cinzas do Lodo de uma ETE Municipal

AUTOR: JOÃO BATISTA FERRAZ GARCIA

ORIENTADOR: LEANDRO CARDOSO DE MORAIS

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

A handwritten signature in blue ink, reading "Leandro Cardoso de Moraes".

Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Unesp Instituto de Ciência e Tecnologia Campus de Sorocaba

A handwritten signature in blue ink, reading "André Henrique Rosa".

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participação Virtual)
Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp

A handwritten signature in blue ink, reading "Vanessa Cezar Simonetti".

Profª. Drª. VANESSA CEZAR SIMONETTI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia / Universidade de Sorocaba (UNISO)

Sorocaba, 01 de dezembro de 2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me ajudado a chegar até aqui com a finalização deste trabalho tão importante para minha carreira profissional.

Agradeço também aos meus pais, João e Elisabeth que sempre me ensinaram os bons caminhos para que hoje eu fosse o que sou, inclusive por sempre me apoiar e incentivar para que estudasse desde minha juventude.

Em especial à minha esposa Raíza pelo apoio, incentivo e compreensão para que eu me mantivesse firme em minhas pesquisas, sem desanimar mesmo em momentos difíceis, como no nascimento do nosso primeiro filho que por meses não pude estar tão presente como gostaria devido aos meus estudos.

Ao programa de pós graduação em ciências ambientais pela oportunidade em transformar-me um pesquisador da área ambiental.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro pela orientação, conselhos e compreensão em toda minha pesquisa.

Ao SAAE – Sorocaba por me permitir retirar amostras de lodo da ETE – Pitico e também adequar meu horário de trabalho para que pudesse desenvolver minhas pesquisas conciliando meu trabalho com os estudos.

À Prof. Regina da ETEC “ Rubens de Faria e Souza” por me fornecer dicas valiosas referentes as análises laboratoriais da pesquisa.

À Tatiana Furquim pela amizade desde os tempos da graduação e pelas dicas em diversos momentos de dificuldades em minhas análises.

Aos diversos amigos companheiros de orientação ou não como Rafael, Christiano, Mara, João, Paulo Arnaldo entre outros pela amizade, conselhos e auxílio em diversos momentos.

Ao meu tio César, professor da Fatec Sorocaba por insistir e despertar o interesse em mim pelo programa de ciências ambientais da Unesp Sorocaba.

“ Porventura a Deus se ensinaria ciência, a ele que julga os excelsos?”

Jó 21:22

RESUMO

O fósforo é um elemento químico não encontrado pronto para uso na natureza, seu uso pela humanidade é feito após extração de rochas fosfáticas e posterior tratamentos físicos e químicos. Diversos estudos recentes comprovam a iminente possibilidade da sua escassez, assim urge-se a necessidade da reciclagem desse elemento primordial na produção de alimentos através da agricultura, pois o uso de fertilizantes fosfatados nas culturas consome cerca de 90% da produção mundial devido o elemento ser macronutriente essencial para as plantas. Diante dessa problemática o lodo de esgoto aparece como potencial matéria prima para recuperação de fósforo, uma vez que há uma quantidade considerável do elemento na matriz, que em muitos casos o lodo sequer é aproveitado na aplicação auxiliar de fertilização de culturas, sendo depositado em aterros sanitários pelas companhias de saneamento. A falta de interesse na reutilização na agricultura ocorre principalmente pela alta quantidade de patógenos, poluentes orgânicos, microplásticos e possivelmente metais tóxicos, sendo assim, são necessárias formas de tratamento para o aproveitamento do potencial de recuperação de fósforo, sendo uma delas a utilização das cinzas do lodo biológico incinerado/calcinado. Foi obtido nessa pesquisa alta taxa de conversão das frações NAIP (fósforo inorgânico não apatita) em AP (fósforo apatita), mais biodisponíveis às plantas, com uso de aditivo CaO de pureza comercial nos experimentos de calcinação do lodo seco. O teor de pentóxido de fósforo encontrado variou de 12 a 17%, inclusive superando diversas matérias-primas e fertilizantes à base de fósforo. As cinzas também demonstraram estar com quantidades de metais tóxicos bem abaixo do preconizado pela legislação ambiental brasileira e internacional, sendo assim ela pode ser aplicada diretamente no solo para a fertilização de culturas ou ser avaliado métodos de extração e separação do conteúdo de P para a produção de fertilizantes.

Palavras-chave: Fósforo Apatita; Lodo de Esgoto; Metais Tóxicos e Nutrientes; Calcinação; Cinzas.

ABSTRACT

Phosphorus is a chemical element not found ready for use in nature. Its use by humanity is made possible after extraction from phosphate rocks and subsequent physical and chemical treatments. Several recent studies have shown the imminent possibility of its scarcity. Henceforth it is urgent that we recycle this essential element in food production and in agriculture. Owing to that use of phosphate fertilizers in crops consumes about 90% of world production due to the element being an essential macronutrient for the plants. Faced with this ever-growing problem sewage sludge appears as a potential raw material for phosphorus recovery. There is a considerable amount of the element in the matrix and in many cases the sludge is not even used in the auxiliary application of crop fertilization. Which results in it being deposited in landfills by sanitation companies. The lack of interest of reuse in agriculture is mainly due to the high number of pathogens, organic pollutants, microplastics and possibly toxic metals. Therefore, forms of treatment are necessary to take advantage of the phosphorus recovery potential, one of which is the use of ash of incinerated/calcined biological sludge. In this research a high conversion rate of the NAIP (non-apatite inorganic phosphorus) fractions into AP (apatite phosphorus) which is more bioavailable to plants and was obtained with the use of commercial purity CaO additive in the dry sludge calcination experiments. Phosphorus pentoxide content found ranged from 12 to 17% even surpassing several phosphorus-based raw materials and fertilizers. Ash also showed to have amounts of toxic metals well below those recommended by Brazilian and international environmental legislation. This allows it to be applied directly to the soil for the fertilization of crops or evaluated for methods of extraction and separation of the P content for the production of fertilizers.

Keywords: Phosphorus Apatite; Sewage Sludge; Toxic Heavy Metals and Nutrients; Calcination; Ashes.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

DBO: Demanda Bioquímica por Oxigênio

ANM: Agência Nacional de Mineração

NAIP: Fósforo inorgânico não apatita

P₂O₅: Pentóxido de fósforo

TP: Fósforo total

OP: Fósforo orgânico

AP: Fósforo apatita

ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

MEV-EDX: Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X acoplada

HCl: Ácido clorídrico

HNO₃: Ácido nítrico

NaOH: Hidróxido de sódio

PO₄³⁻: Íon fosfato ou ortofosfato

SAAE : Serviço Autônomo de Água e Esgoto

ST : Sólidos totais

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Al : Alumínio

Na: Sódio

Ca: Cálcio

K: Potássio

Fe: Ferro

Mg: Magnésio

Cu: Cobre

Zn: Zinco

Mo: Molibdênio

Ni: Níquel

As: Arsênio

Cd: Cádmio

Cr : Cromo

Pb: Chumbo

Ba: Bário

P: Fósforo

Mt: megatonelada

APHA: American Public Health Association

PROSAB: Programa de Pesquisas em Saneamento Básico

SS: Sólidos Suspensos

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	12
2 - OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3- REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 Fósforo na agricultura:	15
3.1.1 Importância	15
3.1.2 Escassez	16
3.2 Esgoto	18
3.3 Fósforo nos esgotos	19
3.4 Tratamento de esgotos domésticos	20
3.6 Contaminantes presentes no lodo de esgoto	32
3.7 Tratamento lodo de esgoto e uso agrícola	35
3.8 Incineração e coprocessamento de lodo de esgoto	39
4- METODOLOGIA	42
4.1 Local de trabalho	42
4.2 Coleta de Lodo utilizado nos experimentos	42
4.3 Teor de umidade	44
4.4 Secagem do lodo	45
4.5 Preparo das amostras e calcinação	46
4.6 Perda de massa após calcinação	48
4.7 Caracterização das amostras	48
4.8 Análise de Fósforo como PO_4^{3-}	49
4.8.1 Extração	49
4.8.2 Análise colorimétrica	53
4.8.3 Lodo Seco e Calcinado	54
4.8.4 Porcentagem P_2O_5	55
4.9 Análise de Metais	56

4.9.1 Preparação e digestão das amostras	56
4.9.2 Solubilização das amostras	56
4.9.3 Curva analítica.....	56
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1 Teor de umidade do lodo	58
5.2 Perda de massa após calcinação.....	59
5.3 Análise de P	59
5.3.1 Lodo seco	60
5.3.2 Lodo calcinado	60
5.4 Análise de metais potencialmente tóxicos e nutrientes.....	67
5.5 MEV- EDX (EDS)	78
5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura	78
5.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X.....	85
6 - CONCLUSÕES	92
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1- INTRODUÇÃO

A discussão da preservação ambiental juntamente com o desenvolvimento econômico tem se acentuado apenas recentemente. Observa-se que o meio ambiente sempre foi tratado como produtor infinito de recursos naturais e depósito de resíduos, o que na verdade não é possível continuar acontecendo (CUSTÓDIO; VIEIRA, 2015).

A humanidade passou a perceber a necessidade de reaproveitar, reciclar e tratar resíduos gerados em virtude do caos ambiental e de saúde pública, no qual é identificado pela ausência de medidas ambientalmente corretas. A exploração de recursos naturais indiscriminada também é uma preocupação, pois o seu crescimento poderá impactar na ausência de recursos essenciais a sobrevivência da humanidade em um período mais curto, ou seja, o desenvolvimento sustentável deve ser o objetivo primordial dos líderes mundiais (CUSTÓDIO; VIEIRA, 2015; SANTOS *et al.*, 2017;).

Diante de tal problemática é preocupante analisar a crescente demanda e extração acelerada de minérios, como por exemplo, recursos minerais de fósforo, e o consequente risco da depleção das jazidas que é estimado para ocorrer em torno de 50 a 100 anos, além disso 75% do fósforo extraído mundialmente vem do Marrocos, ou seja, o país detém mais da metade das reservas mundiais viáveis de extração, isso pode gerar alta insegurança alimentar para os países na ocorrência de guerras ou problemas de relações comerciais. Não existe outro elemento químico substitutivo, pois o elemento é macronutriente essencial para as plantas juntamente com nitrogênio e potássio e inclusive é necessário na forma de aditivo para alimentação de pecuária em quantidade bastante considerável também (CORDELL; DRANGERT; STUART, 2009; CORDELL E WHITE, 2015; YE *et al.*, 2017).

O fósforo também apresenta potencial poluidor, pois é agente limitante nas florações de algas como cianobactérias observadas com frequência em corpos d'água por todo o mundo, sendo que a ocorrência é possível tanto por carreamento de fertilizantes ao corpo d'água quanto principalmente por esgoto não tratado rico em fósforo e nitrogênio despejado *in natura* nos corpos hídricos (QUEVEDO; PIVELI; PAGANINI, 2017; ROSA; FRACETO; CARLOS, 2012).

Embora haja quantidades consideráveis de fósforo, nitrogênio e matéria orgânica nos esgotos domésticos devido à mistura de urina e fezes, não é recomendável nenhum tipo de aproveitamento de esgoto sem tratamento para fins de

fertilização e irrigação de culturas, pois há por exemplo muitos microrganismos patogênicos presentes sendo uma alternativa viável o uso de esgoto tratado ou “polido” (EGLE *et al.*, 2016; LIMA, 2018; YE *et al.*, 2017).

Esgoto doméstico possui alta DBO (Demanda Bioquímica por Oxigênio) afluente, ou seja, há alta quantidade de matéria orgânica biodegradável, assim é necessária a aplicação de tratamentos biológicos nas ETE(s) (estação de tratamento de efluentes) para custos acessíveis. O grande inconveniente dessa técnica é a quantidade de resíduo gerado na forma de lodo biológico que cresce às custas do alimento assimilado e tal é rico em patógenos, micro poluentes orgânicos, microplásticos, material orgânico parcialmente e/ou estabilizado, metais tóxicos (depende da afluência de esgoto industrial a estação) e muitos nutrientes como nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio (CIESLIK; KONIECZKA, 2017; HUSEK; MOSKO; POHORELÝ, 2022).

A carga de fósforo afluída a uma ETE é proveniente da grande quantidade de detergentes em pó, urina e fezes que é descartado no esgoto doméstico. Deste modo têm-se normalmente concentrações consideráveis do elemento no lodo formado (fase sólida) e uma parte menor na fase líquida (efluente tratado), sendo a concentração na fase sólida cerca de 70 a 98 % devido principalmente à capacidade de incorporação nas partículas sólidas da biomassa e necessidade de fósforo pelas células dos microrganismos (CHRISPIM; SCHOLZ; NOLASCO, 2019; EGLE *et al.*, 2016; GERARDI, 2006; QUEVEDO, 2017).

A alta geração de lodo biológico proporcionado pelas ETE(s) acaba se tornando na grande maioria das vezes um problema, pois os custos para a disposição em aterros são muito altos. Estudos no Distrito Federal demonstraram que 16 ETE(s) produzem 300 toneladas de lodo biológico excedente diariamente, já no SAAE Sorocaba- SP têm se uma média de 15 toneladas removidas diariamente de lodo excedente por ETE, ou seja, é uma quantidade tão considerável que estimativas preveem que o maior custo existente para uma ETE em funcionamento é a disposição e transporte desse lodo biológico, podendo alcançar até 60% das despesas de operação (ANDREOLI; PINTO, 2001; BATISTA, 2015; SAAE).

Apesar de diversos estudos abordarem anteriormente a questão da aplicação direta do lodo biológico higienizado, por exemplo, em algumas culturas como

condicionador de solos, inclusive na melhora da compactação do solo devido à presença de matéria orgânica, teor de nutrientes, seu uso está ficando cada vez mais restrito, pois com o aumento da eficiência das ETE(s) que se observa com o passar dos anos, o lodo tem apresentado uma quantidade muito grande de patógenos, microplásticos, poluentes orgânicos, além de possibilidade de alta concentração de metais potencialmente tóxicos, sendo o uso desaconselhado devido a possibilidade de contaminação do meio ambiente. Além disso, o fosfato presente no lodo excedente de ETE apresenta-se em proporções elevadas nas formas orgânicas e inorgânica não apatita, o que é um problema para as plantas já que tais formas não podem e/ou podem ser absorvidas diretamente em quantidade bastante limitada, sendo assim o lodo de esgoto apresenta baixa biodisponibilidade de fósforo para as plantas em sua aplicação direta em culturas (HUDCOVÁ; VYMAZAL; ROZSKONY, 2019; LI *et al.*, 2017; SILVA, 2017).

Uma possível alternativa de disposição dessa alta quantidade de lodo biológico contaminado seria a incineração. Nesse processo ocorre uma diminuição considerável do volume, massa, eliminação de patógenos, microplásticos e micro poluentes orgânicos da fase sólida. Devido a estudos recentes dos impactos dos contaminantes do lodo no solo, muitos países estão restringindo gradualmente suas legislações em relação a aplicação no solo, sendo a incineração cada vez mais usada como método de disposição de lodo de esgoto. As cinzas provenientes da incineração possuem grande quantidade de nutrientes concentrados, como por exemplo, o fósforo na ordem de 14% a 25%. O inconveniente que pode ser observado é a maximização do teor de metais tóxicos se o lodo for proveniente de uma ETE que recebe esgotos industriais em grande parte da vazão afluente, sendo assim é necessário uso de aditivo na incineração para contornar o problema, por exemplo $MgCl_2$ ou $CaCl_2$ (HUSEK; MOSKO; POHORELÝ, 2022; LI *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019).

Segundo a ANM (Agência Nacional de Mineração), o Brasil é o quarto maior consumidor do mundo de fertilizantes a base de nitrogênio, fósforo e potássio. Infelizmente a maioria dos fertilizantes utilizados nas culturas brasileiras são produtos de importação, pois todo ano tem-se aumentado as áreas agriculturáveis, porém não da mesma forma a produção de fertilizantes à base de fósforo (MACHADO, 2017).

O uso do fósforo recuperado do lodo de esgotos traz diversos benefícios ao desenvolvimento sustentável, como prolongamento das reservas de fósforo naturais,

eliminação de lodo potencialmente contaminado disposto em aterros, geração de calor durante a queima, além da diminuição de custo de funcionamento de uma ETE municipal devido aos gastos com transporte e disposição do lodo, entre outros como o atendimento ao objetivo de desenvolvimento sustentável n° 2 das Nações Unidas (ODS 2) nos itens de segurança alimentar e agricultura sustentável (EGLE *et al.*, 2016; ONU, 2015; LAW e PAGILLA, 2021).

2 - OBJETIVOS

2.1 Geral

Recuperar fósforo na forma de cinzas do lodo de esgoto excedente da ETE-Pitico do SAAE – Sorocaba (SP) em formas minerais que viabilize seu posterior uso como matéria-prima para a produção de fertilizantes ou aplicação direta no solo.

2.2 Específicos

- Analisar o teor de umidade da amostra coletada na ETE.
- Analisar as frações de fósforo apatita, não apatita e fósforo total do lodo, além dos metais potencialmente tóxicos e nutrientes, em seguida procedendo a calcinação sem e com aditivo cal virgem comercial.
- Analisar as frações de fósforo apatita, não apatita e fósforo total, além dos possíveis metais potencialmente tóxicos e nutrientes presentes das cinzas obtidas.

3- REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fósforo na agricultura:

3.1.1 Importância

O fósforo é um nutriente essencial ao crescimento das plantas, não há elemento substitutivo, sendo assim é considerado um macronutriente primário junto ao potássio e nitrogênio pela legislação brasileira de fertilizantes, o decreto lei n°4.954 de 2004 e instrução normativa n°39 de 2018 (BRASIL, 2004 e 2018). Esses elementos químicos são considerados macronutrientes primários em razão de serem necessários em maiores quantidades para o desenvolvimento pleno da planta, em

relação aos secundários e micronutrientes. O fósforo, por exemplo, exerce papel fundamental no crescimento inicial e desenvolvimento das raízes, indispensável para a planta alcançar a maturidade da idade adulta, tem função constitutiva de várias partes e moléculas essenciais à planta como lipídios, protídeos e além disso participa ativamente do processo de armazenamento e transferência de energia pela planta (MALAVOLTA *et al.*, 2006; PORTAL DBO, 2017).

O fósforo é encontrado na natureza na forma de rochas ígneas e sedimentares, usualmente associado ao cálcio nas formas das apatitas $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ (F, OH, Cl) que após a extração passam por processos físicos e químicos que levam a produção do concentrado fosfático, este que possui concentração de P_2O_5 da ordem de 30 a 38 % e são utilizados como fonte única para a produção de fertilizantes à base do elemento (ABRAM; CUNHA; ALMEIDA, 2016; KULAIF, 2009).

O solo brasileiro das áreas agriculturáveis, em sua maioria latossolos ricos em Fe e Al, são bastante pobres em P que naturalmente torna-se necessário maior taxa de aplicação para obtenção de bons rendimentos nas colheitas (ABRAM; CUNHA; ALMEIDA, 2016; KULAIF, 2009).

Devido a essa característica do solo, somado à economia baseada em uma agricultura de volume expressiva, torna o Brasil o quarto maior consumidor de fertilizantes à base de fósforo do mundo, entretanto como possui uma produção local altamente insuficiente para suprir as necessidades da agricultura local, acaba dependendo das importações, estando sujeito a certa insegurança alimentar. Isso ocorre devido o país deter menos que 1% das reservas fosfáticas mundiais, sendo que 75 % das reservas estão concentradas nos Estados Unidos, China e Marrocos (ABRAM; CUNHA; ALMEIDA, 2016; KULAIF, 2009).

3.1.2 Escassez

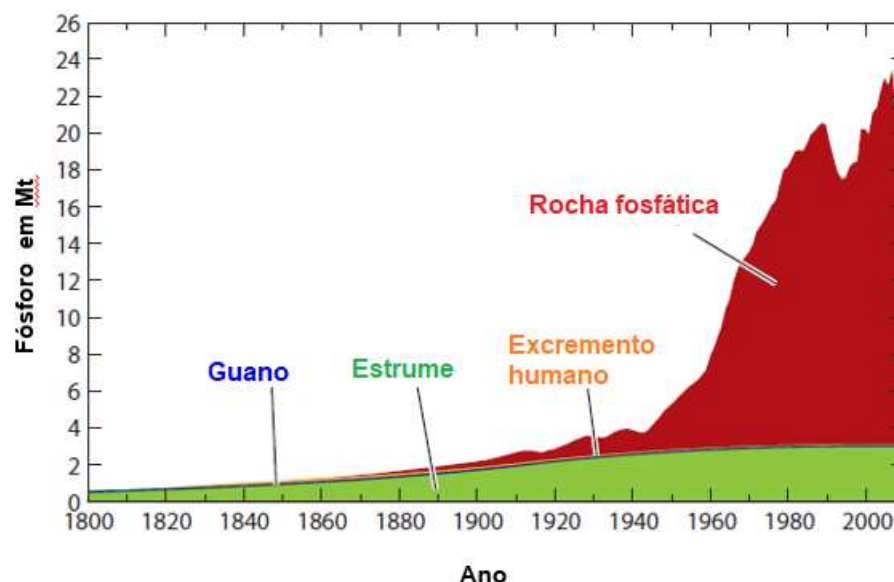
Em razão da extração de fósforo das reservas fosfáticas aumentarem aceleradamente ano após ano, a escassez desse elemento essencial à vida torna-se uma realidade.

A humanidade cada vez mais está elevando a quantidade de fósforo extraído da natureza, entretanto em relação aos usos alternativos para fertilização do fósforo o crescimento é tímido em comparação ao uso da rocha fosfática. Isso prejudica

seriamente o desenvolvimento sustentável, pois o recurso mineral leva muitos anos para formar na natureza e a reciclagem do elemento pode ser considerada insignificante (CORDELL; WHITE, 2014, CORDELL, 2017).

Importante destacar que esse aumento acelerado foi acentuado a partir do fim da II guerra mundial na qual passaram a extrair grandes quantidades do minério das reservas, pois houve um salto população mundial, sendo assim foi necessário o aumento constante da produção de alimentos pela agricultura (CORDELL; WHITE, 2014, CORDELL, 2017).

Figura 1 – Fontes global de fósforo para a fertilização de culturas no período 1800-2000.



Fonte: Adaptado de (CORDELL; WHITE, 2014).

Através da alta de preços do minério ocorrida em 2008 foi obtido maior interesse geral sobre o tema que até então era bem tímida as pesquisas e o interesse dos governantes (CORDELL; WHITE, 2014, CORDELL, 2017).

As pesquisas não têm um consenso de quando exatamente deve ocorrer a depleção das jazidas ou quando a capacidade de produção mundial atingirá seu pico máximo, porém de acordo alguns autores como Cordell et al. (2009), Cordell & White (2011) estimam que em 2033 ocorrerá o pico máximo de produção e por volta de 2040 a produção mundial começará a decair.

Para Mohr; Evans (2013) afirmam que o pico de produção máxima ocorrerá em 2025 e por volta de 2033 o decaimento da produção mundial deve começar. Já Walan

(2013) em uma estimativa mais otimista afirma que o pico da produção mundial deve ocorrer por volta do ano de 2084, inclusive com uma produção maior, e que a depleção das jazidas ocorreria por volta do ano de 2100.

Com base nas previsões dos autores estima-se que no máximo em 100 anos a humanidade enfrentará graves problemas de escassez de fósforo devido à queda de produção mundial e aumento de demanda em razão do aumento da população (CORDELL, 2017).

3.2 Esgoto

O esgoto doméstico é um despejo líquido proveniente do uso da água potável nas residências, estando contaminado com as necessidades fisiológicas humanas, águas de lavagem de pias e higiene humana. Possui cerca de 99,9 % de água em sua composição, a necessidade do tratamento resulta do potencial poluidor dos 0,1 % restantes, constituído de sólidos orgânicos, inorgânicos, dissolvidos e suspensos, além de microrganismos patogênicos (VON SPERLING, 1996; NBR 9648, 1986).

Os esgotos que contribuem à vazão de uma ETE são divididos em 3 grupos:

- Esgotos domésticos de residências e comércios
- Esgotos provenientes de despejos industriais
- Águas de infiltração na rede coletora devido às chuvas e más condições das tubulações.

As características poluentes do esgoto afluído à uma ETE está diretamente relacionada ao uso submetido do mesmo, influenciando por exemplo, a parcela de esgoto industrial contribuinte e suas especificidades de cada indústria, além de por exemplo, o nível social da população, tipo de clima e hábitos (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

3.2.1 Sólidos nos esgotos

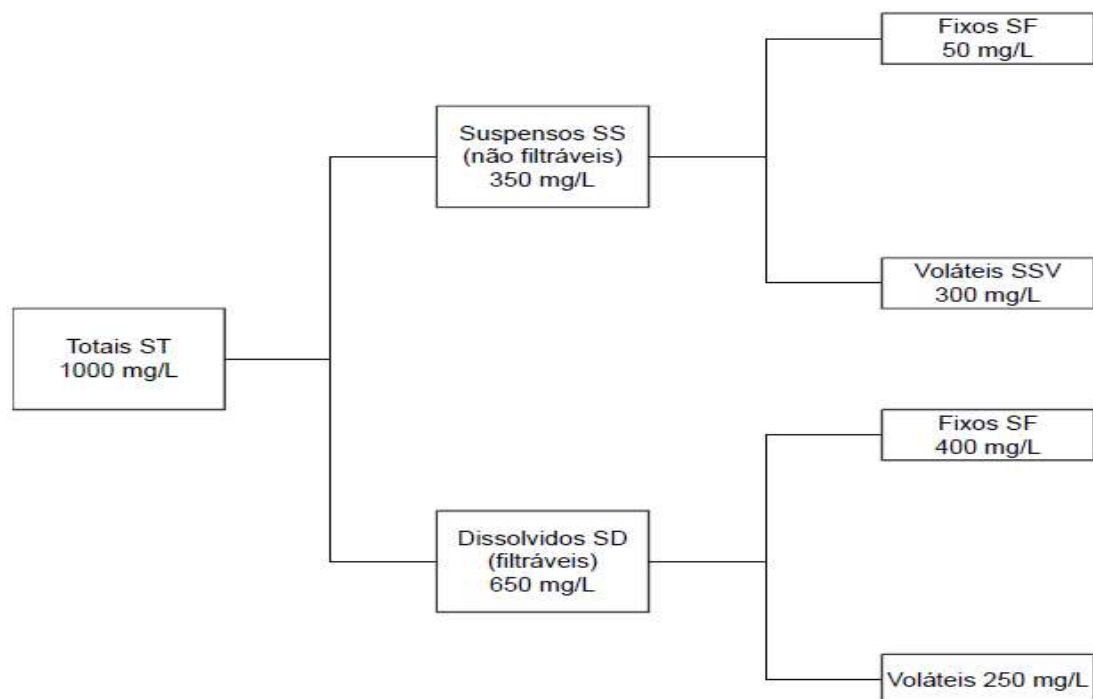
Todos os poluentes encontrados no esgoto contribuem para a quantidade de sólidos presentes, salvo os gases solubilizados. Os sólidos dos esgotos podem ser classificados em três grupos distintos, sendo quanto ao estado, características químicas e decantabilidade conforme, Figura 2 (VON SPERLING, 1996).

Quanto ao estado, há os sólidos suspensos e dissolvidos, os suspensos são partículas de diâmetro da ordem de 10^{-3} mm e como o nome sugere estão em suspensão, também conhecido como resíduo não filtrável. Já os sólidos dissolvidos, são partículas menores que estão solubilizadas no esgoto sendo conhecidas também como resíduo filtrável (VON SPERLING, 1996).

Quanto às características químicas, ao expor os sólidos a uma temperatura de 550 °C, uma parte é volatilizada sendo essa fração os sólidos voláteis ou matéria orgânica. O resíduo não volatilizado são os sólidos fixos, sendo a fração mineral ou inerte dos sólidos (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Quanto à decantabilidade tem-se que os sólidos sedimentáveis são aqueles que decantam em 1 hora em cone imhoff, os sólidos que não decantam são conhecidos como sólidos não sedimentáveis (VON SPERLING, 1996).

Figura 2– Exemplo de distribuição de sólidos no esgoto bruto.



Fonte: (Von Sperling, 1996).

3.3 Fósforo nos esgotos

O fósforo se apresenta nos esgotos nas formas orgânica (quimicamente ligado a proteínas e aminoácidos) e inorgânica sendo divididas em polifosfato e ortofosfato

ou simplesmente fosfato. Essa presença do elemento ocorre principalmente devido às excreções humanas o qual as quantidades variam de acordo aos hábitos alimentares da população onde o esgoto é coletado (APHA, 1999; QUEVEDO; PIVELI; PAGANINI, 2017).

Outra importante contribuição de P ao esgoto afluyente de uma ETE são os detergentes em pó utilizados para a lavagem de roupas, que usualmente sempre utilizaram em suas formulações componentes à base de fósforo. Embora esses componentes à base de fósforo tenham sido proibidos em alguns países devido a questão da degradação ambiental dos cursos d'água e reservatórios, no Brasil ainda não foi proibido a utilização (QUEVEDO; PIVELI; PAGANINI, 2017).

A importância do tratamento de esgotos relacionado ao fósforo ocorre devido as florações de cianobactérias no fenômeno conhecido como eutrofização, pois o lançamento de esgotos *in natura* em corpos hídricos estimula o surgimento de tal, já que o esgoto sem tratamento é rico em fósforo e nitrogênio, nos quais são os agentes limitantes das florações. Isso infere na queda da qualidade da água para usos múltiplos além da queda da biodiversidade aquática (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

3.4 Tratamento de esgotos domésticos

O tratamento de esgotos domésticos realiza-se majoritariamente por meios biológicos e físicos em uma estação de tratamento de esgotos (ETE). Tal premissa acontece devido à composição predominante de material orgânico, medida conhecida como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e nutrientes como N e P que são essenciais ao desenvolvimento microbiano da biomassa/ lodo responsável pela oxidação da matéria orgânica carbonácea e nitrogenada a compostos mais simples, assim os custos de tratamento são infinitamente menores (ANDRADE, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011; VON SPERLING, 1996).

O processo biológico que ocorre no tratamento, seja aeróbio (com oxigênio) ou anaeróbio (sem oxigênio) são executados pela natureza na chamada autodepuração de corpos hídricos (JORDÃO; PESSOA, 1995; ANDRADE, 2010).

Como o processo na natureza é lento, acaba por haver a degradação da qualidade dos corpos hídricos em razão do lançamento indiscriminado de efluentes sem tratamento. Com auxílio de tecnologias é possível reproduzir o processo de autodepuração da natureza em uma ETE em tempos infinitamente menores e com altíssima eficiência (JORDÃO; PESSOA, 1995; ANDRADE, 2010).

O tratamento normalmente é feito em vários níveis para obtenção do efluente tratado em conformidade à resolução CONAMA 430 2011, que dispõe sobre o padrão de lançamento de efluentes. Os níveis de tratamento são:

- a) Tratamento preliminar
- b) Tratamento primário
- c) Tratamento secundário
- d) Tratamento Terciário

Usualmente as ETE(s) do Brasil existentes não possuem o tratamento terciário, uma vez que o efluente do tratamento secundário já possui condições para atender com excesso a legislação CONAMA 430 2011 para efluentes domésticos ou até mesmo misturas compostas, onde haja parcela pequena de esgoto industrial contida no efluente doméstico (ANDRADE, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011; VON SPERLING, 1996).

3.4.1 Tratamento preliminar

No tratamento preliminar objetiva-se a remoção de sólidos grosseiros e de menores granulometria para principalmente proteger os equipamentos da estação para maior vida útil e também proteger de obstruções as tubulações do tratamento na ETE (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

3.4.1.1 Gradeamento

O gradeamento é normalmente constituído por barras metálicas com espaçamento definido para retenção de sólidos grosseiros como galhos, folhas e qualquer tipo de objeto estranho que venha a ser descartado indevidamente no esgoto doméstico (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

A limpeza da grade pode ser manual ou automatizada, sendo que sendo projetadas para limpeza manual, possuem espaçamento maior entre as barras para que possa ser limpa a cada determinado tempo pelo funcionário. Já as automatizadas possuem capacidade de retenção de sólidos grosseiros maior devido o espaçamento sempre menor, pois nesse caso não há a necessidade do funcionário para a limpeza manual (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Há também o uso de peneiras mecanizadas rotativas conforme Figura 3 ou ainda escalar que possuem espaçamento extremamente pequenos da ordem de 3 mm para maior remoção de sólidos estranhos do esgoto afluente, trazendo mais proteção aos equipamentos da estação (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Figura 3 – Vista dos 3 canais de entrada do afluente na ETE- Pítico. No canal central há a grade fixa, à esquerda a peneira rotativa recém instalada na reforma e ampliação da ETE, assim como à direita a peneira antiga bastante deteriorada pelo uso.



Fonte: Assessoria de imprensa SAAE- Sorocaba (SP).

3.4.1.2 Caixa de areia

As caixas de areia - ou desarenadores - possuem a função da remoção de sólidos rapidamente sedimentáveis como as partículas argilosas da areia. Isso é necessário para evitar a abrasividade nas tubulações e bombas, bem como evitar o assoreamento dos tanques subsequentes e/ou ainda evitar o aumento da produção de lodo devido uma maior incorporação das partículas argilosas aos flocos (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

O processo ocorre por meio da passagem do esgoto afluyente por tanques onde a velocidade de escoamento do esgoto permita a sedimentação das partículas argilosas. Conforme Figura 4 há um raspador de fundo mecanizado que arrasta vagarosamente o material sedimentado até o parafuso classificador, que por meio do motor que o faz girar a areia desloca-se e cai na caçamba apropriada para posterior disposição em aterro sanitário (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Figura 4 – Vista do sistema de desarenação com raspador e parafuso classificador da ETE Pitico SAAE – Sorocaba SP.



Fonte: Assessoria de imprensa SAAE - Sorocaba (SP).

Legenda: A) Desarenador antigo em operação, ao centro o raspador e no canto superior direito o parafuso classificador. B) Desarenador vazio recém construído e pronto para operação com destaque para o raspador de fundo .

3.4.2 Tratamento Primário

Após a remoção das partículas argilosas na etapa anterior, o tratamento primário objetiva principalmente a remoção dos sólidos orgânicos e inorgânicos de diâmetros menores que não ficaram retidos na caixa de areia devido a velocidade de

escoamento elevada do líquido, ou seja, a DBO suspensa (ou particulada) (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011 VON SPERLING, 1996).

Utiliza-se para essa função normalmente os tanques chamados decantadores circulares ou retangulares, os quais possuem tamanho bastante elevados em comparação aos tanques dos desarenadores, pois é necessário menor velocidade de passagem do esgoto afluente para que possa haver a sedimentação das partículas orgânicas sedimentáveis (principalmente) (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011 VON SPERLING, 1996).

Usualmente os tanques possuem mecanismo de raspagem dos sólidos sedimentados no fundo conforme Figura 4 (conhecido como lodo primário), para facilitar que o material sedimentado deixe o decantador normalmente usa-se bomba de sucção ou gravidade mesmo para enviar até o reservatório de lodo conhecido como “pulmão” (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011 VON SPERLING, 1996).

O mencionado processo acima retorna uma média de remoção de 25 a 35% da DBO e sólidos orgânicos da ordem de 40 a 60 %, o que diminui bastante a carga orgânica do esgoto que é enviado a etapa seguinte de remoção biológica, inferindo em redução de custos (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011 VON SPERLING, 1996).

O procedimento de tratamento primário também era utilizado nas antigas fossas básicas que costumava-se fazer em locais não atendidos pela coleta e tratamento de esgotos do município como alternativa descentralizada de tratamento de esgotos domésticos (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; NUVOLARI, 2011 VON SPERLING, 1996).

Figura 5 – Vista dos decantadores na ETE Pitico do SAAE – Sorocaba SP.



Fonte: Assessoria de imprensa SAAE-Sorocaba (SP).

Legenda: A) Decantador antigo em operação. B) Decantador recém construído na ampliação da ETE ainda vazio, com enfoque para a ponte rolante / raspador de fundo.

3.4.3 Tratamento secundário

O tratamento secundário visa a remoção da matéria orgânica dissolvida (DBO dissolvida) e o restante da matéria orgânica suspensa (DBO particulada). A matéria orgânica dissolvida não é passível de remoção por processos meramente físicos, portanto somente nesta etapa é possível a remoção. Com relação a matéria orgânica suspensa grande parte já ficou retida no tratamento primário, sendo que nesta etapa é removido somente o residual conhecido como finamente particulada (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

No tratamento secundário predomina-se o processo biológico, onde por meio de reações bioquímicas há a remoção da matéria orgânica, executado principalmente por bactérias no floco de lodo biológico (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

O sistema de tratamento secundário pode ser anaeróbio (ausência de oxigênio) ou aeróbio (com oxigênio), assim no caso do anaeróbio há o desenvolvimento de microrganismos depuradores anaeróbios no lodo, o aeróbio a formação microrganismos aeróbios. Há sistemas mistos onde há a predominância dos dois tipos de microrganismos no mesmo tanque, ou ainda quando há 2 reatores em sequência, um anaeróbio e outro facultativo (misto) (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

Dentre uma infinidade de sistemas possíveis de tratamento secundário anaeróbio e aeróbio ainda há várias configurações possíveis de tanques, por exemplo

com a presença de decantador secundário, recirculação de lodo ou ainda com ausência de decantador primário (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

3.4.3.1 Lagoas de estabilização facultativas

As lagoas de estabilização constituem um dos sistemas de tratamento de esgotos mais antigos, além de ser de fácil concepção e operação. Como se pode ver na Figura 6, o tratamento decorre de fenômenos naturais sem necessidade de equipamentos, sendo assim, a estabilização da matéria orgânica é mais lenta e leva a necessidade de lagoas de tamanhos maiores para que haja tempos de detenção hidráulica elevados da ordem de 20 dias (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

O processo se baseia na entrada do esgoto afluyente na lagoa após o desarenador e saída do efluente tratado na extremidade oposta. Há o desenvolvimento de 3 zonas na lagoa: aeróbia na parte superior, facultativa aproximadamente no meio e anaeróbia na inferior (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

No lodo de fundo ocorre a proliferação de bactérias decompositoras anaeróbias que realizam a oxidação da matéria orgânica sedimentável (DBO suspensa). Na parte superior da lagoa existe a zona aeróbia que decorre da difusão de oxigênio do ar no meio líquido pelos ventos e da fotossíntese de algas que se formam na superfície (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

Como a incidência de raios solares ocorre somente durante o dia, à noite o nível de oxigênio é bastante baixo mesmo na camada mais externa do líquido, dessa forma prevalece nessa zona do tanque majoritariamente bactérias facultativas as quais decompõe a matéria orgânica (DBO solúvel e finamente particulada) tanto com oxigênio ou na ausência (DAVIS, 2010; VON SPERLING, 1996).

Figura 6 – Esquema de tratamento lagoa facultativa.



Fonte: (Von Sperling;1996)

3.4.3.2 Lagoa anaeróbia e lagoa facultativa

Sistema também conhecido como australiano e funciona com mais um tanque anaeróbio de alta profundidade antecedendo a lagoa facultativa, assim não há necessidade do tamanho aumentado dela, pois uma parcela da matéria orgânica é degradada ainda no primeiro tanque. É utilizado normalmente em situações onde não há grande disponibilidade de área, sendo assim há uma economia de área da ordem de 1/3 se comparado ao sistema de lagoa facultativa única (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

3.4.3.3 Lagoa aerada facultativa e lagoa de mistura completa

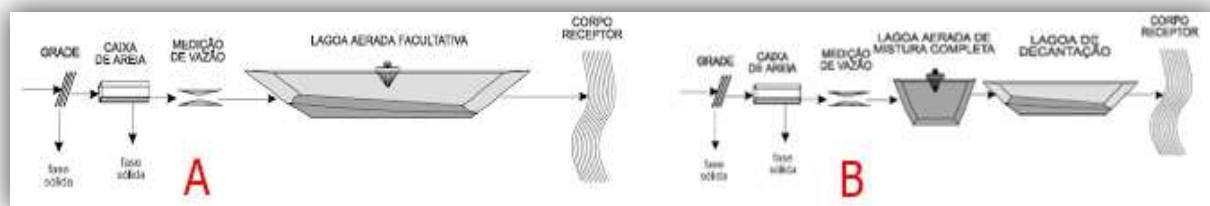
Sistema em que há necessidade de certa mecanização, posto que não depende da fotossíntese das algas para a produção de oxigênio.

Consoante Figura 7, na lagoa aerada facultativa há aeradores mecânicos na superfície que cumprem esta função, dessa forma há a predominância de um sistema aeróbio no tanque, porém ainda havendo a zona facultativa mais ao meio e anaeróbia no fundo do tanque. Nessa sistematização consegue-se uma redução ainda maior do tamanho da lagoa e tempos de detenção hidráulicos bem menores, da ordem de 5 a 10 dias (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Na lagoa de mistura completa a diferença principal é que o nível de aeração acaba sendo tão alto, que se promove a suspensão total da matéria orgânica a ser depurada juntamente a biomassa de bactérias, causando uma alta eficiência de mistura que colabora para uma depuração mais rápida. Porém há necessidade de uma lagoa de decantação à jusante para que possa ser feito a separação do lodo com a fase líquida (efluente tratado) (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Nesse sistema é possível uma redução ainda maior do tanque devido a melhor mistura do efluente com a biomassa e melhores tores de oxigênio dissolvido, que justifica um tempo de detenção hidráulico mais reduzido ainda, da ordem de 2 a 4 dias (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Figura 7 – Esquema de tratamento por lagoa facultativa aerada e de mistura completa.



Fonte: (Von Sperling;1996).

Legenda: A) lagoa aerada facultativa B) lagoa aerada de mistura completa

3.4.3.4 Lodos ativados convencional

O sistema de lodos ativados convencional se assemelha a uma lagoa de mistura completa, porém as principais diferenças residem na presença do decantador primário, sistema de estabilização e recirculação do lodo como podem ser vistas na Figura 8 (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

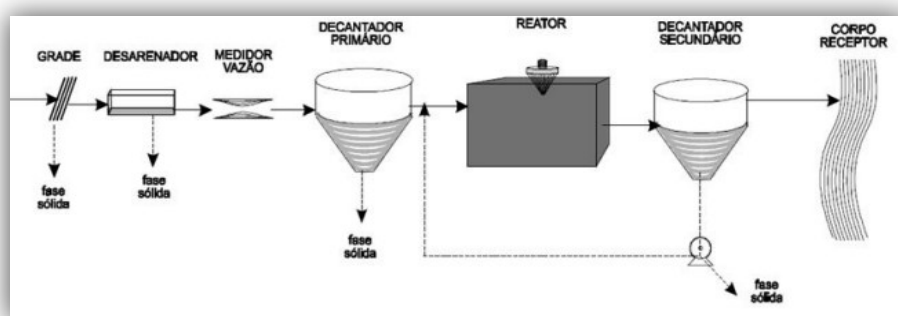
Esse sistema permite que o reator biológico seja de tamanho muito menor em comparação à lagoa de mistura completa, pois como boa parte do lodo biológico que sedimenta no decantador secundário ainda se constitui de bactérias ávidas por alimento, uma parcela é recirculada ao reator para manter a concentração das mesmas elevadas e consequentemente aumentar a eficiência depurativa. Conjuntamente devido à presença do decantador primário, grande parte da DBO particulada acaba ficando retida no lodo de fundo, consequentemente colaborando para a redução da carga orgânica e tamanho do reator no processo seguinte (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Costuma-se trabalhar com tempos de detenção hidráulicos muito reduzidos nesse tipo de sistema devido aos fatores elencados, sendo tais da ordem de 6 a 8 horas apenas (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Ainda nessa modalidade há grande importância no tempo que uma partícula de lodo biológico permanece no sistema, tal parâmetro é conhecido como idade do lodo em dias, sendo rigorosamente mantido dentro do intervalo de 4 a 10 para a permanência de microrganismos adequados ao tratamento de esgotos no reator (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Em razão da presença do decantador primário há a necessidade da estabilização do lodo nessa modalidade de lodos ativados, pois o material do decantador primário é altamente putrescível e rico em microrganismos patogênicos, sendo assim há a necessidade de mais uma etapa para o tratamento do lodo, o que é considerado uma grande desvantagem (JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Figura 8 – Esquema do sistema de lodos ativados convencional.



Fonte: (Von Sperling;1996).

3.4.3.5 Lodos ativados aeração prolongada

A principal diferença em relação ao sistema anterior é ausência de decantador primário, sendo o esgoto afluente direcionado diretamente ao reator biológico após o desarenador conforme Figura 9 (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Devido a isso a carga orgânica que entra no reator é maior, sendo realizado a digestão aeróbia de todas frações da DBO (dissolvida, particulada e finamente particulada) no tanque de aeração. Nessa modalidade os reatores são muito maiores em relação ao convencional, pois o objetivo é também estabilizar o lodo biológico dentro do próprio reator para que não haja necessidade de mais um processo nesse tipo na planta (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Logo, devido ao volume elevado do tanque aumenta-se a idade do lodo para cerca de 18 a 30 dias, e também acaba provocando um estresse nutricional nas células das bactérias, uma vez que existe menos alimento por unidade de volume. Tal situação obriga as bactérias a degradarem suas reservas energéticas na forma de parte do próprio material celular para continuar sobrevivendo, seguindo apenas

utilizando o oxigênio para a respiração celular (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Desta forma o lodo excedente retirado do sistema se encontra estabilizado, sendo uma das grandes vantagens desse tipo de processo de tratamento de esgotos, a desvantagem fica por conta da necessidade de maior gasto de energia para obtenção de aeração adequada para o volume do tanque aumentado (DAVIS, 2010; JORDÃO; PESSOA, 1995; VON SPERLING, 1996).

Figura 9 – Vista do reator (ou tanque de aeração) na ETE – Pitico.



Fonte: Assessoria de imprensa SAAE – Sorocaba (SP).

Legenda: A) Tanque em operação de oxigenação-mistura da biomassa ao afluyente de entrada B) Tanque de aeração recém construído ainda inoperante com enfoque ao sistema de aeração por ar difuso.

3.5 Lodo de esgotos

O lodo é a fase sólida do processo de tratamento de esgotos que é removida e/ou recirculada do sistema no tratamento secundário, o qual é também conhecido como lodo biológico devido à alta concentração de microrganismos vivos (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; GERARDI, 2006; JORDÃO; PESSOA, 1995; PROSAB, 2001; VON SPERLING, 1996).

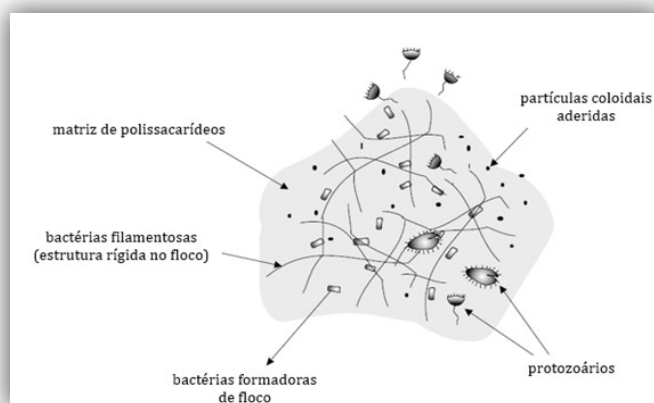
Em conformidade com a Figura 10, o floco de lodo ativado, por exemplo, é composto principalmente de uma matriz gelatinosa de polissacarídeos que através da adsorção de microrganismos vivos (bactérias, fungos e protozoários), partículas coloidais de argila e matéria orgânica a ser digerida há sua formação (ANDREOLI;

VON SPERLING; FERNANDES, 2014; GERARDI, 2006; JORDÃO; PESSOA, 1995; PROSAB, 2001; VON SPERLING, 1996).

Os microrganismos como bactérias e fungos desenvolvem às custas do alimento assimilado e nutrientes essenciais como nitrogênio e fósforo, já os protozoários exercem grande importância no controle da população de bactérias e também como microrganismos indicadores da saúde do lodo (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; GERARDI, 2006; JORDÃO; PESSOA, 1995; PROSAB, 2001; VON SPERLING, 1996).

Com um bom controle de processo em parâmetros como teor de oxigênio dissolvido (para o tratamento aeróbio), pH, alcalinidade, substâncias tóxicas, idade do lodo, teor de nutrientes entre outros; se estimula o crescimento de bactérias ótimas para o tratamento de esgotos no lodo biológico (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; GERARDI, 2006; JORDÃO; PESSOA, 1995; PROSAB, 2001; VON SPERLING, 1996).

Figura 10 – Exemplo de floco de lodo ativado.



Fonte: (Von Sperling, 2016).

Em razão da capacidade do lodo de incorporar elementos químicos, a concentração de fósforo no lodo, por exemplo, não pode ser negligenciada para fins de potencial agrônomo e consequente reciclagem do elemento (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; GERARDI, 2006; JORDÃO; PESSOA, 1995; PROSAB, 2001; VON SPERLING, 1996).

Grande parte da carga de fósforo removida no tratamento em uma ETE concentra-se no lodo de esgoto responsável pela depuração da matéria orgânica, pois em razão de ser nutriente essencial constitutivo para as células dos microrganismos, não há um bom desenvolvimento da microbiota sem o nutriente em quantidades adequadas, assim por exemplo, normalmente tem-se que uma proporção adequada para o tratamento de esgotos na modalidade aeróbia por aeração prolongada que seja DBO:N:P é igual a 100:5:1 visando o bom desenvolvimento da microbiota, já que em uma célula bacteriana entre 2 a 5% é fósforo (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; GERARDI, 2006; JORDÃO; PESSOA, 1995; PROSAB, 2001; VON SPERLING, 1996).

3.6 Contaminantes presentes no lodo de esgoto

O lodo de esgoto gerado nas ETE(s) tende a ter alto teores de contaminantes em sua composição, esses contaminantes podem trazer riscos à saúde humana e ao meio ambiente, além de eventualmente queda da produtividade na agricultura devido a toxicidade do lodo de esgoto contaminados (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

3.6.1 Metais potencialmente tóxicos

Em termos ambientais todo elemento químico que em determinada concentração e tempo de exposição pode causar efeitos deletérios a saúde humana e ao meio ambiente é classificado como metal tóxico, dentre eles Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Zn. Já As, Co, Cr, Cu, Se e Zn são conhecidos como micronutrientes, pois são necessários em pequenas quantidades aos organismos vivos (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; MALAVOLTA *et al.*, 2006)

A presença de metais potencialmente tóxicos no lodo é devido a afluência de efluentes industriais à estação de tratamento de esgotos, como a maioria de impurezas presente no esgoto, os metais tóxicos também possuem a tendência de incorporar-se no lodo durante o tratamento (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014).

Apesar da existência da NBR 9800 (ABNT, 1987) que versa sobre os critérios para o lançamento de efluentes industriais no sistema coletor público de esgoto

sanitário, tal norma existe unicamente para o bom funcionamento e segurança da rede coletora de esgotos e ETE, não se contempla o risco de inibição do tratamento biológico das estações devido a possíveis níveis elevados de metais tóxicos e tampouco objetiva um efluente industrial já tratado com baixos teores dos mesmos. Se assim fosse, praticamente qualquer lodo de ETE após tratamento estaria apto a reciclagem agrícola, porém nesse caso as companhias de saneamento necessitam impor regras com limites de lançamento mais restritivos para tais metais. No Quadro 1 é possível observar a variação nas quantidades encontradas de metais potencialmente tóxicos, além dos micronutrientes (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; MALAVOLTA *et al.*, 2006; PROSAB, 2001).

Quadro 1 – Teores de metais potencialmente tóxicos em algumas ETE(s) brasileiras.

Elemento químico	Concentração em mg/kg base seca		
	ETE Franca- SP (lodos ativados convencional)	ETE Belém- PR (lodos ativados aeração prolongada)	ETE Norte - Londrina – PR (Manto de lodo)
As	0,006	ND	ND
Cd	0,06	ND	0,01
Pb	2,94	123	101
Cu	6,19	439	282
Hg	4,0	1	ND
Mo	0,02	ND	ND
Ni	0,38	73	29
Se	0,06	ND	ND
Zn	4,43	824	1041

Legenda: ND não detectado.

Fonte: Adaptado de (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014).

3.6.2 Microrganismos patogênicos

Os microrganismos patogênicos encontrados no lodo são helmintos, protozoários, fungos, vírus e bactérias. Sua procedência é devida a contaminação fecal humana, dejetos de animais domésticos e além de roedores presentes na

tubulação de esgoto (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

O nível de contaminação de agentes patogênicos do esgoto afluyente de uma ETE está intimamente relacionado à saúde e nível de saneamento básico da população local. Esses agentes patogênicos acabam sendo removidos da fase líquida e incorporado no lodo biológico durante os processos de separação das ETE(s) causando grande concentração (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Devido a resistência a agentes desinfetantes e tempo de sobrevivência em ambientes externos elevados, se torna de grande preocupação a presença de ovos de helmintos e cistos de protozoários no lodo de esgotos em virtude dos potenciais riscos de contaminação ao homem e animais causados por tais, uma vez que a dose infectante é extremamente baixa, somente um cisto de protozoário ou ovo de helmintos é possível contaminar o hospedeiro (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Como exemplo de helmintos destaca-se a *Taenia solium* que tem os suínos como hospedeiros intermediários e o homem como final podendo alojar-se no cérebro, músculos ou olhos. Já para cistos de protozoário a *Giardia lamblia* e *Entamoeba histolytica* merecem atenção devido os graves distúrbios intestinais possíveis de se causar ao hospedeiro. Para as bactérias patogênicas há preocupação maior com a *Salmonella* causadora da febre tifoide e paratifoide e *Escherichia coli* que causa potentes gastroenterites, inclusive são as únicas bactérias com restrições previstas na legislação de reaproveitamento de lodo para reciclagem agrícola (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

3.6.3 Poluentes orgânicos variados

Existe a presença de diversos compostos orgânicos considerados poluentes no lodo de esgoto. Muitos deles possuem potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico e só recentemente o interesse por eles se tem aumentado no Brasil (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Os compostos orgânicos normalmente são solventes, pesticidas e bifenilos policlorados, entre os solventes há uma infinidade de compostos orgânicos como

hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, álcoois, cetonas, ésteres e éter (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Como o tratamento de esgotos é um sistema biológico projetado para remoção de DBO, DQO, SS e organismos patogênicos muita das vezes alguns poluentes orgânicos sequer ficam adsorvidos no lodo, passam direto pelo tratamento indo para o corpo receptor. Alguns compostos orgânicos são biodegradáveis, já outros não, acabam simplesmente permanecendo no lodo excedente removido da ETE (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Ainda há a preocupação com a inibição do processo biológico do tratamento de esgotos em si, uma vez que vários poluentes orgânicos são extremamente tóxicos a microfauna do lodo em determinadas concentrações (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Embora diversos países como Suécia, Dinamarca e Alemanha já tenham legislações pelo menos tímidas de alguns poluentes citados para o lodo de esgoto, a legislação Brasileira CONAMA 375 2006 que dispõe sobre o lodo como biossólido na agricultura não contempla absolutamente nenhum parâmetro máximo para o lodo de esgoto a ser utilizado, apenas a análise de tais substâncias. No caso é somente contemplado o monitoramento do solo onde foi aplicado o lodo com o intuito de verificar se os poluentes orgânicos não estão aumentando a concentração e eventualmente ultrapassando as quantidades máximas previstas na lei (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; MALAVOLTA *et al.*, 2006; PROSAB, 2001).

3.7 Tratamento lodo de esgoto e uso agrícola

O lodo de esgoto é rico em nitrogênio e fósforo, após a farinha de ossos o lodo é o resíduo mais rico do elemento fósforo, porém a quantidade de farinha de ossos produzida é ínfima em comparação ao lodo de esgoto. Segundo a legislação brasileira da resolução CONAMA nº 375 de 2006 e a norma técnica CETESB P4.230 de 2021, a aplicação de lodo de esgoto para este fim é permitida desde que se atenda os limites propostos pelas legislações conforme Quadro 2.

Atualmente só é permitido a aplicação de lodo de esgoto classe A, até 2011 permitia-se a aplicação de lodo de esgoto classe B onde havia um controle de agentes

patogênicos mais brando, assim era monitorado somente os níveis de coliformes termotolerantes e ovos viáveis de helmintos (CONAMA 375, 2006).

A resolução do CONAMA anteriormente citada especifica que a partir da data da sua publicação o lodo classe B poderia ser utilizado por prazo máximo de 5 anos, sendo vedado seu uso após extinto o prazo, o que ocorreu em 2011 (CONAMA 375, 2006).

Quadro 2 - Teores máximos de contaminantes permitidos na resolução CONAMA nº 375 de 2006, legislação brasileira que versa quanto a aplicação de lodo de esgoto classe A para fins de fertilização de culturas.

Contaminantes Inorgânicos e patogênicos	Concentração máxima permitida (mg.kg ⁻¹)
As	41
Ba	1300
Cd	39
Pb	300
Cu	1500
Cr	1000
Hg	17
Mo	50
Ni	420
Se	100
Zn	2800
Coliformes termotolerantes	< 10 ³ NMP.g ⁻¹ de ST
Ovos viáveis de helmintos	< 0,25 ovo.g ⁻¹ de ST
<i>Salmonella</i>	Ausente em 10 g de ST
Vírus	< 0,25 UFP ou UFF.g ⁻¹ de ST

Legenda: NMP número mais provável, ST sólidos totais, UFP unidade formadora de placa e UFF unidade formadora de floco.

Fonte: (CONAMA 375, 2006; CETESB P4.230, 2021).

Baseado nos critérios de qualidade, a aplicação é permitida sem restrições somente em áreas degradadas em reflorestamento, produção florestal, produtos

alimentícios que não tem contato com o solo e produtos que não são consumidos crus. Outros tipos de colheitas que possuem contato do fruto com solo, pastagens e forrageiras, há tempos mínimos de 1 a 2 meses a ser aguardado entre a última aplicação e posterior colheita (CONAMA 375, 2006; CETESB P4.230, 2021).

Sempre é necessária uma estabilização eficaz no lodo de esgoto resultante do tratamento que nada mais é do que atenuar a quantidade de microrganismos patogênicos, e diminuir o potencial de putrefação da matéria orgânica presente. Sem a estabilização o lodo não há condições nem mesmo de se depositar nos aterros sanitários, muito menos ser reaproveitado na agricultura devido a quantidade de patógenos, pois quanto mais fresco o lodo menos estabilizado se encontra (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; HAVUKAINEN *et al.*, 2016; SILVA, 2017; PROSAB, 2001).

Nessa situação mais organismos patogênicos estarão presentes e mais putrescível será implicando na liberação de fortes odores de gases provenientes da oxidação da matéria orgânica pelos microrganismos, além disso haverá maior atratividade de vetores de doenças (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; HAVUKAINEN *et al.*, 2016; SILVA, 2017; PROSAB, 2001).

O lodo fresco é característico de decantadores primários e tanques de aeração do sistema de lodos ativados convencional, tais resíduos retirados do sistema necessitam de estabilização adicional, os mais utilizados são por exemplo a digestão aeróbia ou anaeróbica (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; HAVUKAINEN *et al.*, 2016; SILVA, 2017; PROSAB, 2001).

Para a disposição em aterros e/ou para uso em agricultura ainda são necessários mais 2 processos complementares conhecidos como higienização e desidratação (ou desaguamento) (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; HAVUKAINEN *et al.*, 2016; SILVA, 2017; PROSAB, 2001).

O desaguamento é necessário para diminuir o teor de água elevado do resíduo e facilitar seu transporte até a disposição final, a retirada do excesso de água é feita por centrífugas, filtro prensa, leitos de secagem e prensa desaguadora. O lodo de descarte já concentrado no adensamento sem a desidratação, ainda possui uma consistência densa, porém ainda líquida, após o processo realizado eficientemente é

obtido um produto sólido pastoso, o qual facilita muito o transporte e a disposição final (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; SILVA, 2017; PROSAB, 2001).

A higienização torna-se indispensável para reduzir ainda mais o número de organismos patogênicos e possibilitar o reuso agrícola. Dentre várias possibilidades de se fazer a higienização do lodo os três mais utilizados são caleação, calor e compostagem. (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; CONAMA 375, 2006; CETESB P4.230, 2021; HAVUKAINEN *et al.*, 2016; SILVA, 2017; PROSAB, 2001).

3.7.1 Tipos de higienização

3.7.1.1 Caleação

A caleação é nada mais do que a adição de CaO virgem ao lodo em proporções de 30 a 50% de peso do lodo seco, a reação química de hidratação da cal virgem, a partir da água contida no lodo, produz Ca(OH)_2 e causa a elevação da temperatura, do pH e a formação de amônia nessas condições (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

Embora seja necessário um bom controle das quantidades utilizadas para que se obtenha o efeito desejado de elevação de pH até pelo menos 12 e consequente higienização eficiente e possa ocorrer ainda uma certa indisponibilização parcial de nitrogênio e fósforo do lodo, o processo ainda é viável devido ao baixo custo e alcalinização do lodo, pois como a maioria dos solos brasileiros são ácidos o reuso agrícola proporciona condicionamento, nutrientes e elevação do pH do solo. Desta forma, em razão dos benefícios da grande eliminação dos agentes patogênicos, o reuso na agricultura se torna possível (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001).

3.7.1.2 Secagem térmica

A higienização de lodos utilizando exclusivamente o calor pode ser utilizada de diversas maneiras, o efeito benéfico do calor é causado reduzindo a disponibilidade de água para os agentes patogênicos com a evaporação parcial da água e também pela inativação de processos importantes nas células dos mesmos causando a sua morte (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001; RIBEIRO, 2018).

Há várias maneiras de se proporcionar calor, entre elas a queima do biogás da estabilização anaeróbia do próprio lodo (processo anterior), também por exemplo estufas para incidência de raios solares (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001; RIBEIRO, 2018).

3.7.1.3 Compostagem

A compostagem baseia-se no princípio de misturar o lodo desaguado a uma fonte de carbono, normalmente resíduos como casca de arroz, eucalipto ou bagaço de cana que com a biodegradação dessa fonte de carbono há uma elevação grande da temperatura do meio que causa a morte de muitos agentes patogênicos presentes no lodo. O grau de efetividade da higienização realizada com a compostagem está diretamente relacionado a temperatura ótima para a atividade dos microrganismos que é em torno de 60 °C além do tempo de compostagem, que é inclusive da ordem de dias nos processos menos tecnológicos (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; PROSAB, 2001; RIBEIRO, 2018).

3.8 Incineração e coprocessamento de lodo de esgoto

Em razão da falta de espaço em aterros sanitários e o alto teor de contaminantes presentes no lodo de esgoto, cada vez mais se populariza pelo mundo a técnica de incineração do resíduo para posterior disposição final. A incineração é a combustão do lodo em excesso de oxigênio atmosférico que causa a eliminação total de microrganismos, microplásticos, poluentes orgânicos e matéria orgânica (BAIRQ *et al.* 2018; CIESLIK; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

Quanto menos estabilizado estiver o lodo de esgoto maior é o poder calorífico, pois há presença acentuada de elementos combustíveis na forma carbono, enxofre e hidrogênio. Tais elementos apresentam-se no lodo na forma de gordura, carboidratos e proteínas (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; CIESLIK; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

Contudo como pode se verificar no Quadro 3 lodos estabilizados de forma aeróbia e anaeróbia, em etapa exclusiva de estabilização de lodo na planta possuem poder calorífico ainda mais reduzido, pois o grau de estabilização é elevadíssimo

(ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; CIESLIK; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

Na condição de poder calorífico mais elevado implica redução de combustível auxiliar na queima do lodo, embora também seja necessário um teor de ST mínimo na torta centrifugada de 35% para que o processo seja autógeno. Quando o ST está em torno de 20 a 35% a incineração é ainda possível, porém nesse caso é mandatório o uso de combustível auxiliar, normalmente óleo de caldeira, o que deverá aumentar os custos do processo (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014).

Quadro 3: Poder calorífico de diferentes tipos de lodo de esgotos.

Tipo do lodo	Poder calorífico (kJ/kgST)
Lodo bruto primário	23.300 – 29.000
Lodo estabilizado anaeróbio	12.793
Lodo Ativado	19.770 – 23.300

Fonte: (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014).

No processo de combustão completa do lodo os produtos são vapor d'água, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e a cinza. Há também a necessidade de cuidado elevado na questão das emissões gasosas poluentes, pois o processo de combustão do lodo costuma liberar óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis tais como; tolueno e solventes clorados, produtos de combustão incompleta entre eles; monóxido de carbono, dioxinas e furanos. Ainda há as emissões de sólidos finamente divididos à atmosfera, normalmente evitada com o uso de precipitadores eletrostáticos para sua remoção (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; BAIRQ *et al.* 2018; CORDELL, 2017; CIESLIK; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

Atualmente a combustão de lodo de esgoto é normalmente feita por incineradores do tipo múltiplas câmaras e leito fluidizado (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; BAIRQ *et al.* 2018; CIESLIK; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

O primeiro constitui-se de 3 zonas de combustão; a superior onde se processa a remoção final da umidade, a intermediária onde há a combustão e a inferior onde é conhecida como zona de resfriamento. Quando há a necessidade de fonte adicional

de combustível é colocado queimadores a óleo e a gás nas câmaras das zonas intermediárias (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; BAIRQ *et al.* 2018; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

O segundo constitui-se de um vaso cilíndrico de câmara única com paredes refratárias, nesse processo há a formação de um leito fluidizado de areia devido a passagem de ar quente o qual retém as partículas do lodo até a completa queima. Há uma certa tendência mundial para maior uso do incinerador do tipo leito fluidizado, pois há menor custo de operação e normalmente um sistema de purificação de ar mais eficiente (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; BAIRQ *et al.* 2018; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

No intento de recuperar energia na forma de calor proveniente da queima, é ainda mais interessante a questão da maior quantidade de ST na torta centrifugada, pois quanto maior for o valor, maior a energia disponível em MJ/tonST que pode ser usado para a geração de vapor, aquecimento de óleo e água, por exemplo (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014).

A incineração concentra o fósforo nas cinzas, além de outros metais nutrientes ou tóxicos de maiores pontos de ebulição, essa concentração de fósforo torna-se interessante nas cinzas como potencial fertilizante à agricultura ou matéria prima para a extração de P, na indústria de fertilizantes fosfatados. Tais alternativas deverão ganhar cada vez mais atenção, à medida que as reservas fosfáticas se exaurirem ou devido ao alto teor de metais tóxicos e o beneficiamento se torne muito dispendioso (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2014; BAIRQ *et al.* 2018; CORDELL, 2017; CIESLIK; KONIECZKA, 2017; LAW e PAGILLA, 2021).

Uma outra alternativa de disposição similar a incineração é o coprocessamento de lodo em fornos de clínquer em fábricas de cimento, nesse caso o lodo é utilizado para reduzir o consumo de combustíveis do forno e também reduzir o consumo de matéria prima, como combustível utiliza-se normalmente o coque de petróleo devido ao alto poder calorífico (CAO, 2016; HAIBING, 2015; PRIES, 2018).

No coprocessamento de fornos de cimenteiras também é necessário um teor máximo de umidade da ordem de 65%, ou 35% de ST. Quanto menor a umidade do lodo maior é seu poder calorífico, implicando em maior economia do combustível que

abastece o forno para uma mesma quantidade de lodo adicionada (CAO, 2016; HAIBING, 2015; PRIES, 2018).

Em um experimento Pries (2018) demonstrou que para cada 2 toneladas de um lodo seco previamente contendo apenas 5% de umidade era possível substituir 1 tonelada de coque de petróleo no forno. Haibing (2015) também verificou que adicionando lodo de esgoto como combustível auxiliar as características do clínquer obtidos no forno não se alteram (CAO, 2016; HAIBING, 2015; PRIES, 2018).

O coprocessamento de resíduos como o lodo de esgoto já é amplamente realizado em cimenteiras dos países como China, Estados Unidos, Alemanha e Japão em larga escala, chegando a altos índices de economia de combustíveis o qual é conhecido como substituição térmica (CAO, 2016; HAIBING, 2015; PRIES, 2018).

Além da economia de combustíveis há melhora na qualidade das emissões, uma vez que o nitrogênio da amônia presente no lodo pode reduzir a emissão de NO_x no forno, além de que o resfriamento rápido do combustível usual causado pela adição do lodo reduz a emissão de dioxinas e furanos (CAO, 2016; HAIBING, 2015; PRIES, 2018).

Apesar das diversas vantagens citadas do coprocessamento, é necessário o atendimento das legislações de emissões do país ou estado no quesito de substâncias orgânicas e metais potencialmente tóxicos, uma vez que se o lodo estiver com concentrações elevadas vai extrapolar tais limites nas emissões, principalmente, no caso de metais tóxicos como o mercúrio, de baixo ponto de ebulição (CAO, 2016; HAIBING, 2015; PRIES, 2018).

4- METODOLOGIA

4.1 Local de trabalho

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Bioenergia e Tratamento de Efluentes da Universidade Estadual Paulista (Unesp-Sorocaba). A análise de MEV EDS (EDX) foi realizada com a colaboração do Instituto Politécnico de Viana de Castelo (IPVC-Portugal).

4.2 Coleta de Lodo utilizado nos experimentos

O lodo utilizado nos experimentos foi coletado na última semana do mês de abril de 2021 na ETE-Pitico do SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto) de Sorocaba (SP), sob as coordenadas geográficas de 23° 25' 25.164" S e 47° 29' 54.879" W. A ETE-Pitico trata majoritariamente esgoto doméstico com uma vazão máxima de projeto provisória de 251 L s⁻¹ (estação em reforma e ampliação), o tratamento é realizado por meio do sistema de lodos ativados por aeração prolongada.

Figura 11 – Vista área ETE – Pitico passando por reforma na estrutura atual e construção de mais 3 linhas de tratamento.



Fonte: Assessoria de imprensa SAAE Sorocaba (SP).

As amostras foram retiradas na centrifugação conforme a Figura 12, tal etapa é o último processo que o lodo passa na estação que visa a diminuição do teor de água do lodo antes de ser depositado em aterro sanitário. Foram coletados vários potes de cerca de 2 litros direto na rosca transportadora, antes da bica de lodo da carreta. Visando interromper a atividade microbiológica, os potes foram congelados na geladeira do laboratório de Bioenergia e tratamento de efluentes da UNESP até o momento dos experimentos.

Figura 12 - Coleta das amostras de lodo na centrifugação.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: A) início da coleta do lodo com auxílio de uma pazinha de jardinagem; B) pote contendo amostra de lodo centrifugado; C) local da coleta na saída da centrífuga na rosca que empurra lodo à carreta; D) carreta quase completa de lodo através do enchimento pela bica.

4.3 Teor de umidade

Foi analisado com o determinador de umidade da marca Quimis, modelo Q533M seguindo a sugestão de parâmetros de acordo ao tipo de amostra conforme consta no manual do equipamento. Os parâmetros sugeridos para o lodo foram os seguintes; tempo 7 minutos, quantidade de amostra cerca de 10 g e temperatura de 150 °C.

Figura 13 - Determinador de umidade com a tampa aberta após término do teste.



Fonte: Acervo pessoal.

4.4 Secagem do lodo

O lodo foi descongelado por cerca de 12 horas à temperatura ambiente e colocado em assadeiras de alumínio retangulares e bem espalhado para uma secagem homogênea. A assadeira contendo a amostra foi inserida na estufa de secagem e esterilização por 48 horas à 105 °C para eliminação da água presente no lodo. Após secagem o lodo foi armazenado em dessecador para evitar a reabsorção de umidade (Li *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017).

Figura 14 – Lodo descongelado e seco.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: A) lodo úmido; B) lodo seco.

4.5 Preparo das amostras e calcinação

O lodo retirado do dessecador foi triturado em almofariz com auxílio do pistilo e peneirado em uma peneira granulométrica de 500 μm . Em seguida foi pesado em torno de 6 a 15 gramas de lodo em cadinhos de porcelana e calcinado em forno mufla da marca Quimis nas temperaturas escolhidas com e sem aditivo cal virgem comercial.

Para a calcinação sem cal foram escolhidas temperaturas de 650 °C à 1050 °C, já no tratamento com cal foram utilizadas 2 temperaturas, sendo uma baixa e outra intermediária alta em relação aos tratamentos sem cal virgem comercial, as temperaturas de calcinação estão exemplificadas no Quadro 1.

As amostras com cal foram bem homogeneizadas para garantir uma boa área de contato do lodo seco com o aditivo. Foram escolhidas as proporções de peso de cal em relação ao peso de lodo 3, 6 e 12% para investigar a taxa de conversão de NAIP (fósforo não apatita) em AP (fósforo apatita).

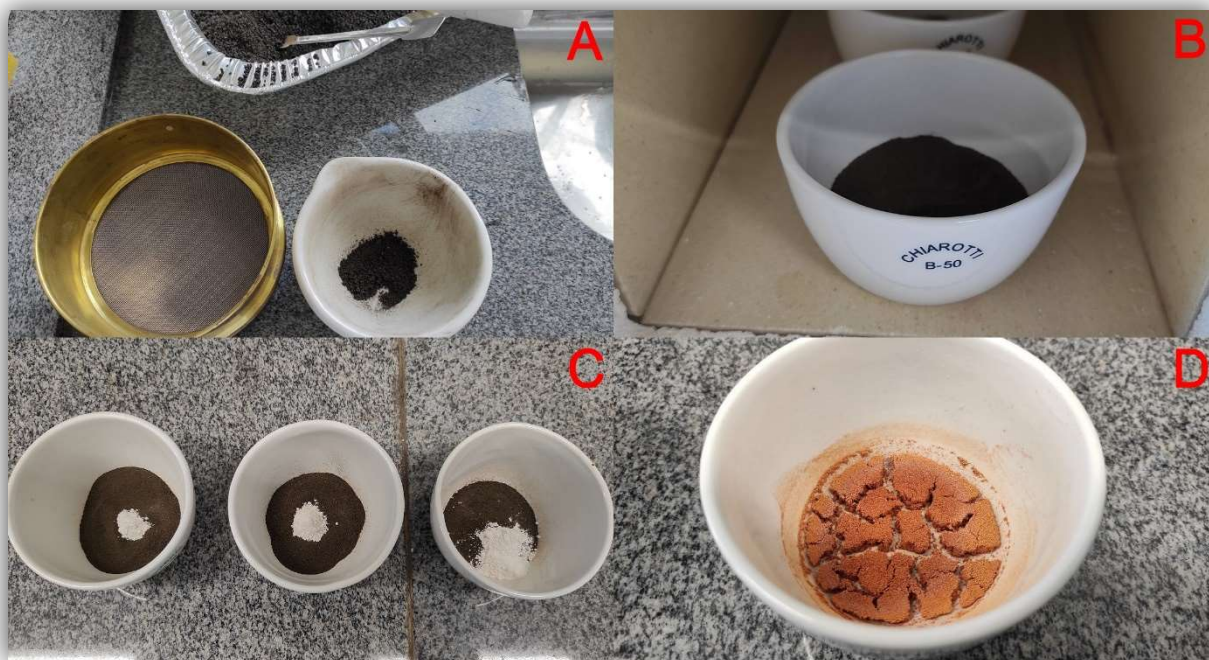
Quadro 4 - Temperaturas em °C utilizadas na calcinação do lodo e % cal por peso de amostra.

Temperatura Calcinação °C	Aditivo Cal Virgem Comercial
650	não
700	não
750	não
800	não
850	não
900	não
950	não
1000	não
1050	não
650 3%	sim
650 6%	sim
650 12%	sim
750 3%	sim
750 6%	sim
750 12%	sim
950 3%	sim
950 6%	sim
950 12%	sim

Fonte: Autoria própria.

As amostras foram deixadas por 1 h em mufla Quimis na temperatura escolhida após a temperatura ser atingida. A mufla não há regulação da taxa de aquecimento, porém de acordo ao manual do fabricante do equipamento, a mesma inicia com uma taxa de aquecimento de $22,8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 0 a 10 minutos e $4,8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 90 à 100 minutos, porém como neste experimento a temperatura máxima trabalhada foi 1050 °C a taxa de aquecimento mínima atingida foi de $5,8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ considerando o intervalo de tempo de 70 a 80 minutos.

Figura 15 – Trituramento e calcinação das amostras.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: A) lodo triturado e peneira granulométrica; B) cadinhos no interior da mufla antes da calcinação; C) lodo com cal nas proporções de peso 3, 6 e 12% antes da homogeneização e calcinação.; D) cinzas produzidas após 1 h em 950 °C sem aditivo.

4.6 Perda de massa após calcinação

Durante os experimentos de calcinação do lodo para obtenção das cinzas contendo P, foi calculado por diferença de massa inicial e final dos cadinhos a perda de massa que as amostras apresentaram, de acordo com a temperatura do tratamento térmico.

4.7 Caracterização das amostras

O lodo seco e o calcinado com / sem aditivo foram analisados quanto a quantidade de P sob as formas AP (fósforo apatita), NAIP (fósforo não apatita) e TP (fósforo total) com o método colorimétrico de espectrofotômetro, além disso foi realizado os ensaios de MEV-EDX (microscopia eletrônica de varredura), e ICP-OES (espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente).

4.8 Análise de Fósforo como PO_4^{3-}

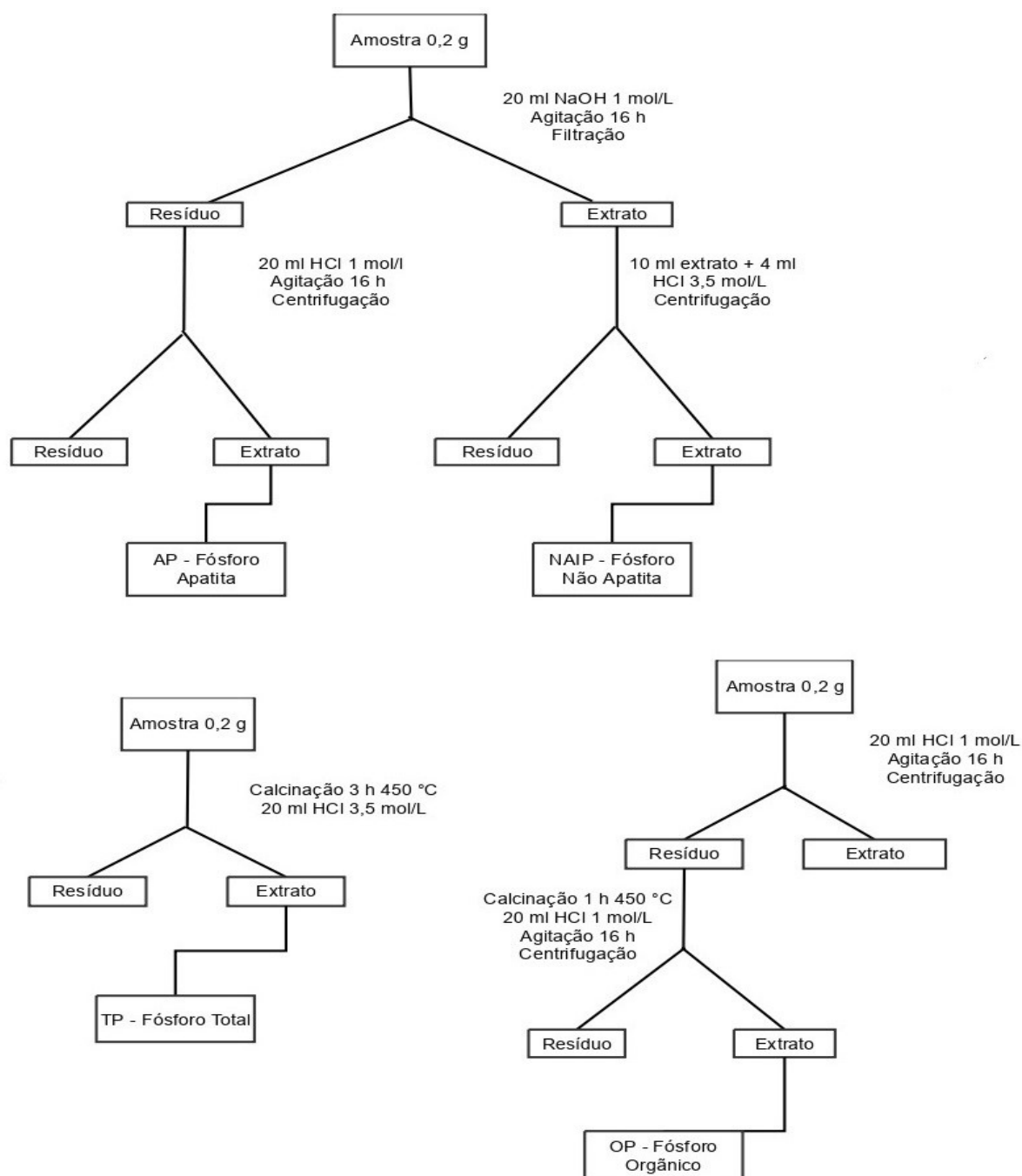
4.8.1 Extração

As amostras de lodo e cinzas foram trituradas com auxílio de pistilo e almofariz, em seguida foram peneiradas em peneira granulométrica de 250 μm para maior área de contato com a solução extratora durante a extração.

Para obtenção das frações de P de interesse (NAIP, AP e TP), as amostras pulverizadas de lodo seco, cinzas com/sem aditivo foram submetidas ao processo de extração ácida e básica. Para a amostra de lodo seco foi analisada também a fração OP (fósforo orgânico), ou seja, quimicamente ligado a compostos orgânicos. A fração fósforo inorgânico não apatita (NAIP) compreende os compostos Mn/Al/Fe-P, a fração fósforo apatita (AP) os compostos Ca/Mg-P e de fósforo total a soma de todas as frações. O método utilizado foi o Protocolo SMT harmonizado conforme resumido na Figura 16 (PARDO; SÁNCHEZ; RAURET, 2003; RÚBAN et al., 2001).

Não foi realizada a pré-digestão no item TP do protocolo harmonizado para análise do lodo calcinado (cinzas), sendo feita a extração direta com 20 mL de HCl 3,5 mol L⁻¹ uma vez que não há matéria orgânica para digerir nas cinzas.

Figura 16 – Fluxograma do protocolo SMT harmonizado.



Fonte: (PARDO; SÁNCHEZ; RAURET, 2003; RÚBAN *et al.*, 2001).

Foi utilizado o equipamento banho Dubnoff 304 TPA da Ethik Technology com agitação recíproca para as extrações ácidas / básicas do P, o qual é recuperado na forma de PO_4^{3-} (fosfato). Foram utilizados Erlenmeyer de 125 mL para pesar a amostra e adição da solução extratora em seguida. O tempo de extração foi 20 horas com a temperatura ajustada para 25 °C, já a velocidade de agitação escolhida foi 220 RPM

(rotações por minuto) pois como o equipamento possuía ajuste de velocidade analógico somente na velocidade máxima (220 RPM) é possível afirmar com exatidão a velocidade de agitação escolhida.

Figura 17 - Amostras em agitação durante a extração de P.



Fonte: Acervo pessoal.

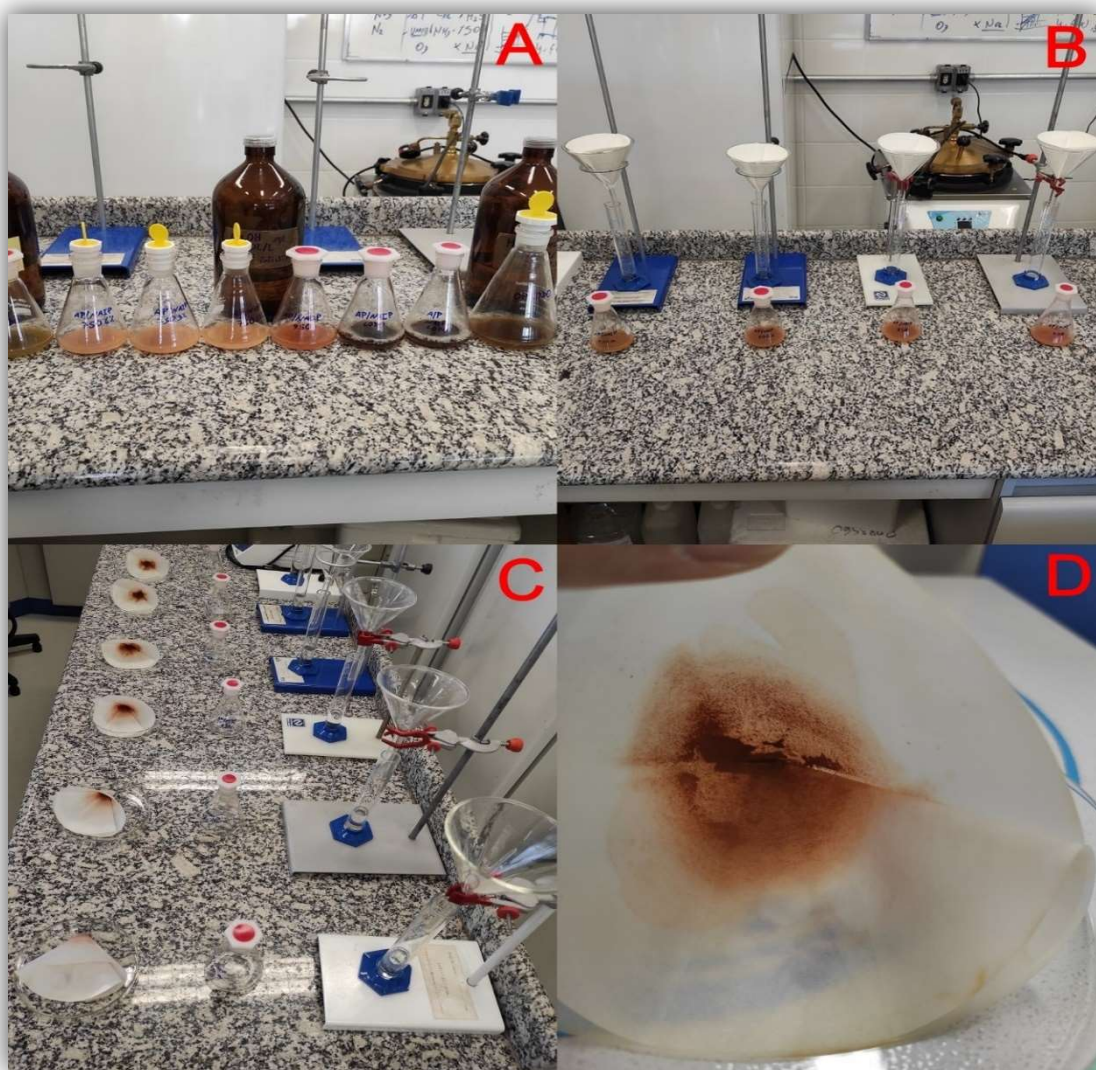
Fósforo total - O extrato ácido de TP ($\text{HCl } 3,5 \text{ mol L}^{-1}$) + resíduo foi colocado em tubos Falcon para centrifugação de 12 min à 3000 RPM na centrífuga Quimis para separar o resíduo do extrato e possibilitar a análise de cor em espectrofotômetro da fase líquida (TP) (PARDO; SÁNCHEZ; RAURET, 2003; RÚBAN et al., 2001).

Fósforo não Apatita - O extrato básico de NAIP ($\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$) + resíduo foram separados por filtração em papel de filtragem média, sendo o resíduo portador da fração AP retido no filtro e o líquido coletado na proveta, o extrato NAIP. Foi desprezado 10 mL do extrato NAIP e neutralizado os 10 mL restantes com 4 mL de $\text{HCl } 3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida o extrato NAIP foi centrifugado na centrífuga Quimis para possibilitar a micropipetagem do sobrenadante para análise de cor no espectrofotômetro (PARDO; SÁNCHEZ; RAURET, 2003; RÚBAN et al., 2001).

O filtro de papel + resíduo contendo AP foram secos à 105 °C até peso constante para possibilitar nova pesagem para e extração de AP (PARDO; SÁNCHEZ; RAURET, 2003; RÚBAN et al., 2001).

Fósforo Apatita - O extrato ácido de AP ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) + resíduo foi colocado em tubos Falcon e centrifugados por 12 min à 3000 RPM na centrífuga Quimis e coletado o sobrenadante para análise de cor (PARDO; SÁNCHEZ; RAURET, 2003; RÚBAN et al., 2001).

Figura 18 - Amostras de lodo e cinzas extraídas.



Fonte: Acervo pessoal.

Legenda: A) amostras após extração, sendo a de cor laranja referente às cinzas e marrom ao lodo seco; B) Aparato preparado para a filtração em papel para separação do NAIP do AP; C) Filtração já realizada, sendo o líquido nas provetas o extrato básico NAIP e no filtro de papel o resíduo que contém a fração AP; D) resíduo das cinzas retido no filtro para posterior extração da fração AP.

4.8.2 Análise colorimétrica

A quantificação de P foi realizada pelo método espectrofotométrico do Ácido Vanadomolibdofosfórico que consta no item 2.2 do manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos do Ministério da Agricultura, Abastecimento e Pecuária (MAPA) através do espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 (MAPA, 2017; APHA, 1999).

Conforme item 2.2.3 do manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos da MAPA foi preparada a solução Vanadomolibdica ácida (responsável pela formação de cor amarela) e a solução padrão de estoque de KH_2PO_4 na concentração de 500 mg L^{-1} após secagem em estufa por 2 horas à 105°C (MAPA, 2017; APHA, 1999).

A partir da solução concentrada de 500 mg L^{-1} de KH_2PO_4 foram feitas diluições para confecção da curva analítica da concentração x ABS, sendo escolhidos 10 pontos para maior precisão do método. Os pontos escolhidos foram 0, 3, 6, 9, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 mg L^{-1} de KH_2PO_4 em balões de 50 mL, sendo adicionado em todos 10 mL da solução Vanadomolibdica, micropipetada a quantidade da solução padrão de estoque previamente calculada para as concentrações da curva e completado o volume com água deionizada. O balão que era o ponto de concentração 0 da curva não foi adicionando quantidade alguma de solução padrão de estoque, apenas 10 mL de solução Vanadomolibdica e água deionizada (MAPA, 2017; APHA, 1999).

Figura 19 - Curva de calibração do método espectrofotométrico.



Fonte: Acervo pessoal.

Com o intuito de evitar que as leituras de ABS x concentração retornassem valores acima do último ponto de concentração máxima da curva calibração, foi realizado diluições de praticamente todos extratos das fases NAIP, AP e TP, sendo o valor máximo utilizado de diluição igual a 20x.

4.8.3 Lodo Seco e Calcinado

Na realização da análise no espectrofotômetro, a partir do extrato do lodo seco/calcinado obteve-se a concentração de PO_4^{3-} (mg L^{-1}) e em seguida transformou-se os valores para P (mg g^{-1}). A concentração de P elementar foi obtida pela divisão do valor de PO_4^{3-} (mg L^{-1}) obtido no espectro por 3,06 devido ao íon fosfato ser aproximadamente 3,06 vezes mais pesado que o fósforo isoladamente. A concentração m/m foi obtida pela fórmula abaixo:

$$T = \frac{\frac{C \times 50}{1000}}{m} \quad (1)$$

Onde:

T: Teor de P em mg g^{-1} ;

C: Concentração P em mg L^{-1} ;

50: volume do balão em mL;

1000: Volume em ml de 1 litro referente à concentração em mg L^{-1} ;

m: massa da amostra em gramas utilizada para a extração.

Figura 20 – Desenvolvimento do complexo de ácido Vanadomolibdofosfórico de coloração amarela após 10 minutos.



Fonte: Acervo pessoal.

4.8.4 Porcentagem P_2O_5

Com os resultados obtidos das frações em mg/g é possível chegar no teor de pentóxido de fósforo (P_2O_5) em % que é uma medida utilizada no Brasil e em vários locais do mundo para expressar o conteúdo de fósforo nos fertilizantes fosfatados, de acordo a instrução normativa N° 39 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2018) sendo assim a partir da divisão do valor de P elementar por 0,436 pode-se calcular a porcentagem por unidade mássica conforme equação 2 abaixo:

$$\% P_2O_5 = (PE \div 0,436) \times \frac{100}{1000} \quad (2)$$

Onde:

% P₂O₅ : teor de pentóxido de fósforo em % de massa;

PE: fósforo elementar em mg g⁻¹;

0,436: constante fornecida MAPA;

100: porcentagem;

1000: 1000 mg ou 1 g referente a unidade m m⁻¹ utilizada no teor de fósforo elementar.

4.9 Análise de Metais

4.9.1 Preparação e digestão das amostras

O método utilizado para digestão e extração foi o descrito por Melo e Silva (2008), sendo o escolhido o DMU (digestão em forno mufla) com ajustes. A etapa de pré-digestão à 550 °C por 2 horas foi eliminada para as amostras de cinzas, pois as mesmas foram calcinadas à uma temperatura mínima de 650 °C.

As amostras de lodo seco e cinzas foram trituradas com pistilo / almofariz e peneiradas em peneira granulométrica de 250 micras para maior área de contato na solubilização.

4.9.2 Solubilização das amostras

Foi pesado cerca de 0,100 g de amostras de lodo seco pré-digerido em forno mufla Quimis e cinzas em balões de 10 mL para lodo seco e 25 mL para cinzas e em seguida adicionado 5 mL de HNO₃ P.A concentrado. Os balões foram avolumados com água ultrapura de resistividade 18,2 MΩ·cm e seu conteúdo filtrado com filtro de seringa de 0,45 micras e transferidos para tubos Falcon sendo armazenados em geladeira para posterior análise multielementar.

4.9.3 Curva analítica

Foram preparadas 2 curvas analíticas para o ICP-OES, uma de baixa concentração e uma alta, sendo utilizado balões de 10 mL e água ultrapura para

avolumar após micropipetagem da quantidade calculada do padrão Specsol multielementar 100 mg L⁻¹. Foram escolhidos 7 pontos para cada curva de calibração.

Para a realização da análise multielementar de 15 metais (potencialmente tóxicos e nutrientes) por ICP-OES, foi realizado as leituras dos padrões multielementares conforme linhas espectrais (Apêndice B) e confeccionado a respectiva curva analítica de análise para cada um, sendo necessário em alguns metais a união de pontos da curva de concentração baixa e alta para a obtenção da equação da reta com um R² mais próximo de 1 e também para que a leitura das amostras não retornasse valores acima do último ponto da curva de calibração. Isso foi necessário muito provavelmente devido a ocorrência de fenômenos de auto absorção em algumas concentrações mais altas da curva de alguns metais, tal fenômeno será explicado mais adiante.

Confrontando os dados do R² verificou-se que a grande maioria apresentou valores muito próximos a 1, indicando boa linearidade do método desenvolvido. A exceção fica para os metais Al, Ca, Mg, Zn e Ba que retornaram valores um pouco mais baixos do R², porém ainda bem acima do mínimo preconizado de 0,90 pelo Inmetro na instrução normativa DOQ-CGCRE-008 de 2003 que trata das orientações sobre a validação de métodos de ensaios químicos.

Nos metais na qual obteve-se o valor de R² menor, como os citados, observou-se que apresentaram intensidades de sinal muito maiores em relação ao outros, mesmo nos pontos da curva de calibração de baixa concentração o sinal emitido pelos elementos eram extremamente altos, causando que vários pontos superiores da curva de concentração alta necessitassem ser excluídos, pois os sinais emitidos estabilizaram nas concentrações mais altas produzindo um desvio na curva de calibração na direção do eixo horizontal das concentrações. Esse fenômeno pode ser atribuído a auto absorção dos elementos, isto é, devido as altas concentrações dos pontos superiores da curva de concentração alta o plasma não consegue excitar todos os átomos fazendo com que parte do sinal de saída seja absorvido por átomos não excitados reduzindo o sinal captado (COLZATO; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Ao realizar a análise multielementar para cada amostra foi utilizado o sinal de emissão captado pelo equipamento para cada metal para inserir na equação na variável y e obter a concentração em mg/l de cada metal analisado para cada amostra,

sendo assim, a partir da massa inicial utilizada para a solubilização ácida em HNO_3 concentrado e o volume do balão, foi possível transformar os valores de m/v para m/m e depois mg kg^{-1} através da equação 3:

$$T = \left(\frac{C.V}{1000a} \right) \times \left(\frac{1000b}{m} \right) \times (1000c) \quad (3)$$

Onde:

T: teor em mg kg^{-1} ;

C: Concentração em mg.L^{-1} ;

V: volume do balão em mL;

1000a: mL em 1 L de solução;

1000b: quantidade mg em 1 g de amostra;

m: massa utilizada para a extração;

1000c: quantidade g em 1 kg de amostra.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de umidade do lodo

Após ensaio no determinador de umidade identificou-se 79,5% de teor de umidade no lodo coletado na saída da centrífuga (vide Tabela 1). Sendo assim, indiretamente infere-se que há cerca 20,5% de ST na torta resultante centrifugada.

Tabela 1 – Resultado obtido no ensaio de umidade.

Umidade Lodo		
Peso Inicial g	Peso Final g	% de água
10,02	2,05	79,5

Fonte: Autoria própria.

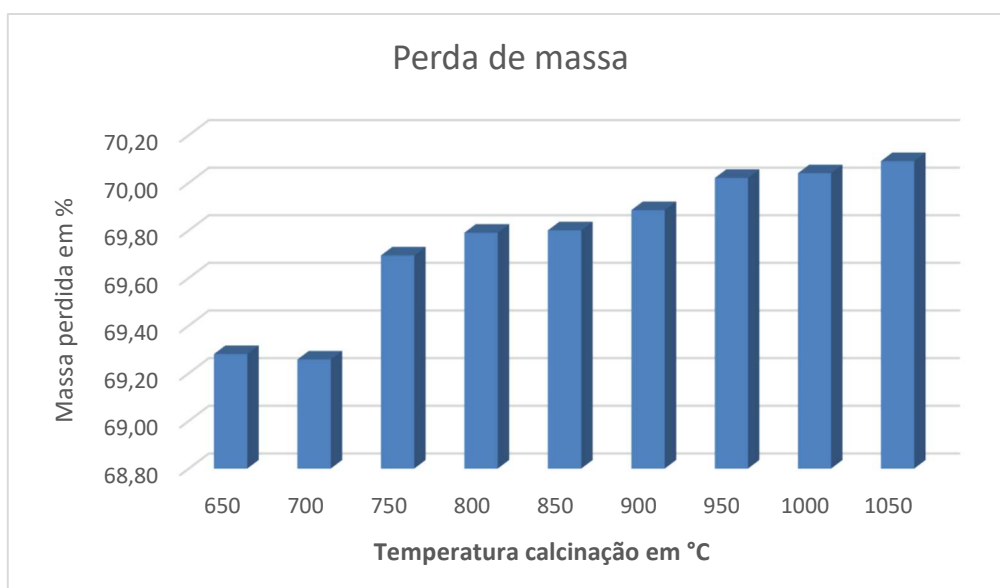
O teor de umidade encontrado no lodo centrifugado da ETE-Pitico está dentro do esperado pela literatura que prevê 77,5 a 81,5% de água e 18 a 22,5% de ST para lodos ativados por aeração prolongada com método de remoção de umidade de

centrífugas de eixo horizontal (ANDREOLI; PINTO, 2001; VON SPERLING; ANDREOLI; FERNANDES, 2014).

5.2 Perda de massa após calcinação

A Figura 21 apresenta que os valores de perda de massa médios de cada temperatura de calcinação estiveram na faixa de 70%, porém a partir de 750 °C percebe-se ligeiro incremento da perda de massa, o que indica possível aumento de perdas por volatilização de compostos.

Figura 21 – Porcentagem de massa perdida no lodo durante o processo de calcinação em função da temperatura.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Análise de P

Ao verificar a curva de calibração do método (apêndice A) nota-se que o método desenvolvido tem alta linearidade apresentando valor de coeficiente de correlação muito próximo de 1, sendo R^2 0,9999. O valor obtido de R^2 atende suficientemente o valor mínimo de 0,90 preconizado pelo INMETRO na instrução normativa DOQ-CGCRE-008 de 2003 que trata das orientações sobre a validação de métodos de ensaios químicos.

5.3.1 Lodo seco

Conforme demonstra a Tabela 2 a quantidade de TP encontrada de 25,66 mg g⁻¹ no lodo seco é bastante similar às quantidades que Bairq *et al.* (2018) e Li *et al.* (2017) encontraram, sendo tais 25,29 e 25,68 mg.g⁻¹, respectivamente.

Os valores obtidos nas frações de fósforo demonstram que mais da metade do conteúdo de fósforo do lodo está na forma de compostos NAIP (Al/Fe/Mn-P) e OP (fósforo orgânico) que possuem baixa biodisponibilidade para as plantas, já a fração AP (Ca/Mg-P) a mais importante devido a possibilidade de ser diretamente absorvida pelas plantas está presente em quantidade pequena.

Os autores Li *et al.* (2017) e Li *et al.* (2015) também comprovaram essa tendência de valores baixos de AP no lodo de esgoto analisado, sendo aproximadamente 2,5 mg g⁻¹ da fração AP, ainda cerca de 1/3 menor do valor encontrado neste estudo (ADAM *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2015).

Tabela 2 – Resultados de P obtidos no espectrofotômetro.

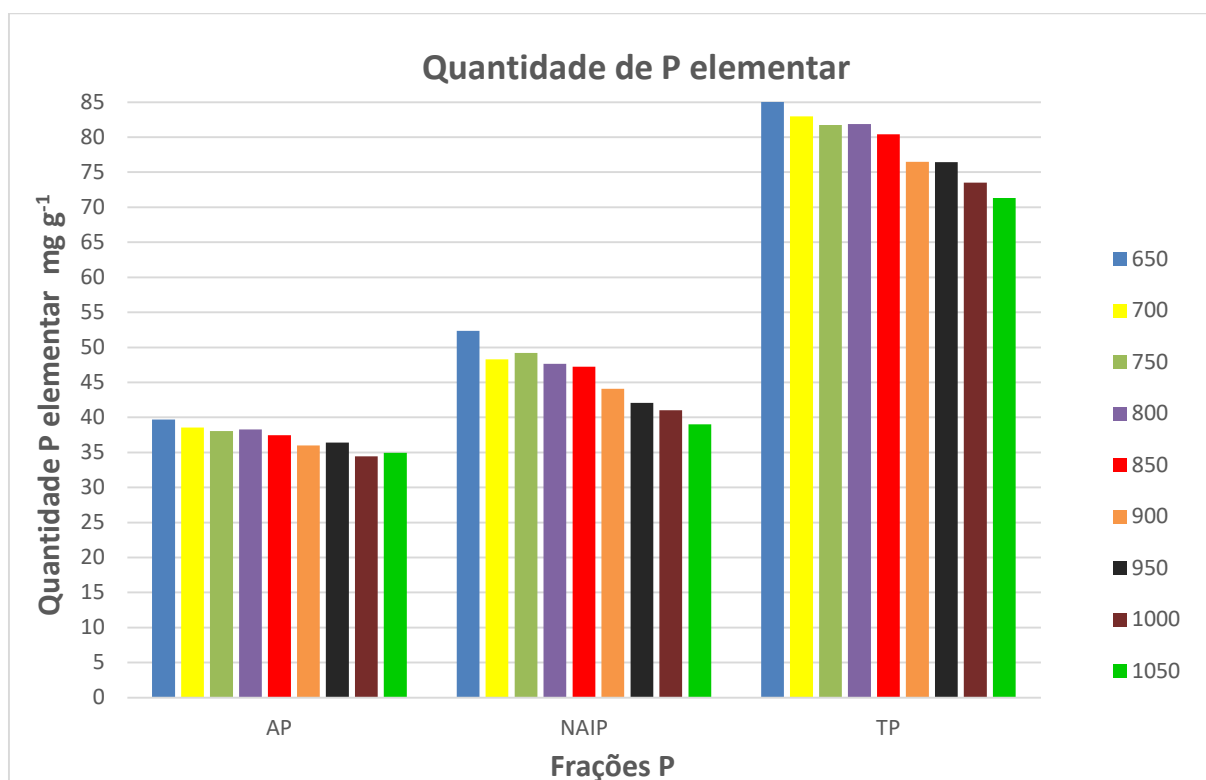
Fração	Teor médio mg.g ⁻¹
TP	25,66
NAIP	11,43
AP	7,54
OP	3,39

Fonte: autoria própria.

5.3.2 Lodo calcinado

Após realização da análise no espectrofotômetro, obteve-se os resultados de P elementar nas cinzas conforme a Figura 23 nas temperaturas estudadas.

Figura 23 – Quantidade em (mg g^{-1}) de P elementar recuperado das frações em função da temperatura do tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Analisando os dados referentes às frações de P nas cinzas é possível verificar que conforme a temperatura de calcinação aumenta, tem-se uma perda substancial de recuperação da fração NAIP e uma ligeira perda da AP implicando na redução da fração TP, porém tal comportamento torna-se mais vertiginoso a partir de 850 °C nas amostras analisadas. É perceptível também que a fração AP possui tendência muito menor em volatilizar-se durante o processo de queima do lodo nas diversas temperaturas estudadas conforme relatado por vários autores, o que é altamente desejável no ponto de vista do reaproveitamento das cinzas na agricultura (Bairq *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2015).

Os resultados obtidos referentes as frações apresentaram uma certa discordância com os achados de Li *et al.* (2017), Li *et al.* (2015) e Bairq *et al.* (2018) que argumentam que em altas temperaturas, semelhantes ao utilizado nesse trabalho, existe a conversão de boa parte da fração NAIP em AP e que também conforme se aumenta a temperatura até o limite de 900 °C há um ligeiro aumento da fração TP nas cinzas.

A diferença com o trabalho de Li *et al.* (2017) pode residir, por exemplo, nos autores terem utilizado um forno de leito fluidizado, que possui uma atmosfera altamente oxidante causada pela abundância do gás oxigênio. Diferentemente do forno Mufla de laboratório utilizado que não há um sistema de injeção de ar extra além da quantidade aprisionada ao fechar a portinhola. Dessa forma, tende-se a ter a uma atmosfera menos oxidante.

Han, Fururuchi e Kanchanaplya (2009) testaram em seus experimentos de tratamento térmico do lodo tanto a atmosfera inerte de nitrogênio quanto a oxidante de ar e descobriram que a atmosfera inerte favorece bastante a perda do fósforo por volatilização em comparação com a oxidante.

Sendo assim, pressupõe que quanto mais oxidante a atmosfera dentro do forno, maiores quantidades de fósforo conseguem-se reter nas cinzas. Também no experimento de Li *et al.* (2017) não houve perda das cinzas flutuantes (fly ashes) devido ao sistema de captação e retenção do forno, o qual encontraram cerca de 6% de fósforo total da amostra retido nessa porção das cinzas.

A respeito das descobertas de Li *et al.* (2015), apesar de utilizarem um forno mufla de laboratório nas calcinações, igual a essa pesquisa, eles trabalharam com amostras de lodo seco finamente pulverizadas em moinho de bolas e peneiradas em peneira de 150 μm , ao contrário desse trabalho que foi utilizado o diâmetro máximo de 500 μm .

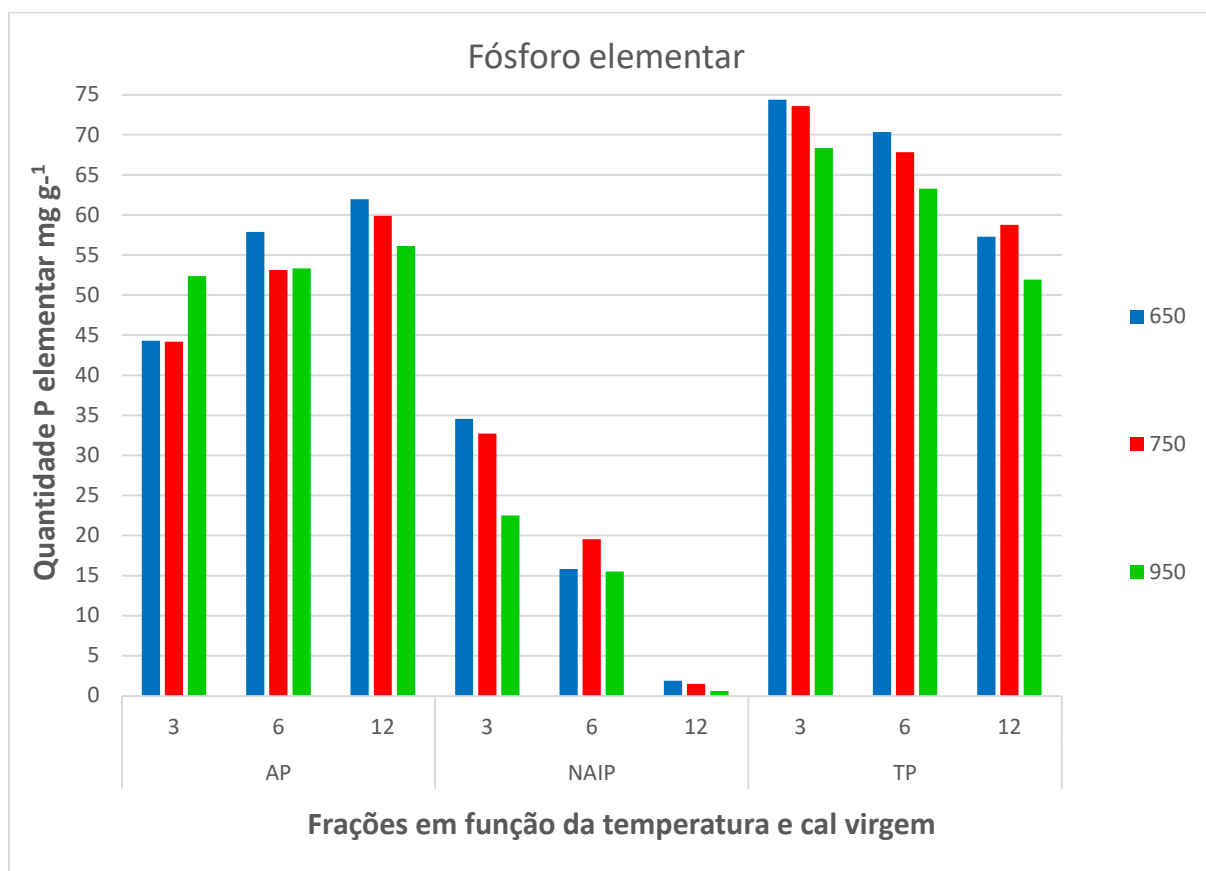
De acordo de Li *et al.* (2017) quanto menor o tamanho das partículas na calcinação, maior o favorecimento do mecanismo de transformação de NAIP em AP devido a maior área de contato entre as partículas.

No caso do trabalho de Bairq *et al.* (2018), os autores usaram 120 micras como diâmetro máximo de partícula para a combustão, além disso usaram um forno mufla do tipo tubular, sendo assim o compartimento de combustão das amostras é diferente do equipamento utilizado nessa pesquisa que é retangular, podendo ainda haver mais eventuais diferenças não mencionadas pelos autores no processo de combustão.

5.3.4 Lodo calcinado com cal comercial

Após realização das análises no espectrofotômetro obteve-se os resultados de fósforo elementar para cada temperatura e sua respectiva quantidade de cal conforme Figura 24.

Figura 24 – Quantidade em (mg g^{-1}) de P elementar das frações em função da temperatura e quantidade de aditivo cal virgem.



Fonte: Autoria própria.

Ao verificar os dados do gráfico percebe-se claramente a capacidade do CaO comercial em causar a transformação da fase NAIP em AP mesmo na temperatura mais baixa de 650 °C com 3% de aditivo investigada nessa pesquisa.

O conteúdo de AP recuperado nessa temperatura sem a adição do aditivo foi cerca de 40 mg g^{-1} e com 3% quase 45 mg g^{-1} , ou seja, há um ganho de aproximadamente 11% de conteúdo das apatitas de fósforo na primeira condição estudada. Li *et al.* (2017) e Li *et al.* (2015) observaram tendência idêntica em seus experimentos, porém com o uso do aditivo CaO de pureza analítica.

O maior conteúdo das AP observado foi na temperatura de 650 °C com 12% de aditivo, sendo o valor obtido aproximadamente 62 mg g⁻¹, assim há enriquecimento de aproximadamente 35 % da fração nas cinzas, já nas temperaturas de 750 e 950 °C é notável uma pequena redução da fração AP, demonstrando que é realmente mais estável e menos sujeita às perdas por volatilização conforme descrito por Li *et al.* (2017), contudo numa extensão menor que observado, pois no experimento dos autores não notaram ligeira diminuição do teor da fase mineral AP conforme se aumentou a temperatura e manteve-se a proporção de aditivo, pelo contrário, notaram aumento do teor AP.

Essas divergências nos resultados podem ser explicadas pelas razões citadas no tópico anterior e também principalmente pelo uso de CaO de pureza analítica, que ao contrário desse experimento foi utilizado de pureza comercial tendo em sua composição 37% de MgO e 54% de CaO.

E igualmente perceptível que a conversão do NAIP em AP é dependente da temperatura e quantidade de aditivo adicionada, porém essa dependência demonstrou-se ser mais elevada no quesito quantidade de aditivo do que temperatura. Por exemplo, com 650 °C constante e variando a (%) de aditivo entre 3, 6, e 12% o teor de AP recuperado inicia-se em cerca de 45 mg g⁻¹ em 3%, indo até aproximadamente 62 mg g⁻¹ em 12%.

Agora na temperatura de 950 °C percebe-se que com 3% de aditivo a fase AP está aproximadamente 7 mg g⁻¹ mais enriquecida que em 650 °C com a mesma porcentagem em peso de aditivo, tal comportamento observado justifica também a importância da temperatura no favorecimento das reações químicas de formação das apatitas de fósforo.

Ademais, demonstra que em temperaturas elevadas como 950 °C não é possível obter as mesmas quantidades de AP de temperaturas inferiores nas mesmas condições do experimento, mesmo aumentando-se a quantidade de aditivo o incremento do teor de AP não é tão intenso condizente observado nas temperaturas de 650 e 750 °C respectivamente. Tal comportamento sugere maior volatilização da fase AP em 950 °C, provavelmente devido à alta concentração de MgO no aditivo.

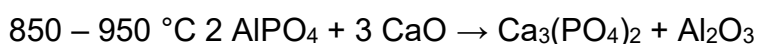
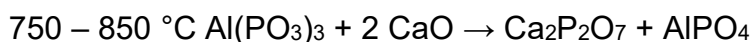
Na fração NAIP observa-se com clareza a alta dependência do aditivo para a conversão em AP, analisando a temperatura constante de 650 °C e variando a

porcentagem de peso de CaO comercial em 3, 6 e 12 verifica-se que o teor de NAIP parte de cerca de 35 mg g⁻¹ com 3% até cerca de 2 mg g⁻¹ em 12%, isso pode demonstrar 2 coisas, a alta conversão de NAIP em AP e também a maior volatilização do NAIP conforme citado por Li *et al.* (2017) e Li *et al.* (2015).

Analisando a situação de porcentagem em peso de aditivo constante e a temperatura de tratamento variando da menor para a maior verifica-se que a influência da temperatura na conversão de NAIP em AP é reduzida nas condições desse experimento, corroborando os resultados de formação da fase AP. Observa-se também que houve diminuição muito grande e benéfica da fase NAIP, tanto que nos experimentos de 3, 6 e 12% em porcentagem de peso de CaO comercial resta muito pouco da fase NAIP, os valores não ultrapassam 2 mg g⁻¹ demonstrando a adição da cal comercial ser extremamente viável no quesito de conversão de fase NAIP em AP.

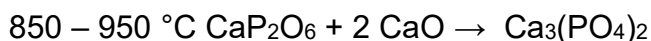
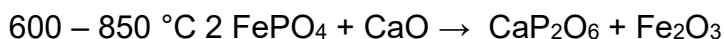
Segundo Li *et al.* (2015) as reações químicas que se processam na transformação das fases NAIP em AP e suas respectivas temperaturas de ocorrência são as seguintes:

NAIP de alumínio em AP de cálcio



Nas reações acima observa-se a formação de pirofosfato de cálcio e fosfato de cálcio nos produtos, que são AP de cálcio e o consumo das NAIP de fosfato e fosfito de alumínio.

NAIP de ferro em AP de cálcio.



Nas reações acima fica evidente o consumo de NAIP de ferro e produção de fosfato e hipofosfato de cálcio que são AP.

Para a fase TP houve o inconveniente observado da maximização da queda do conteúdo TP em relação à condição sem aditivo, proporcional à porcentagem de peso de cal comercial adicionado ao lodo antes da calcinação, tal queda apresentou valores da ordem até 30% para as três temperaturas investigadas com a porcentagem máxima de 12% de cal adicionada. Tais intercorrências podem estar ligadas ao uso da cal comercial e consequente maior volatilização das fases AP e NAIP, contribuindo para a diminuição da TP. Essa perda do ponto de vista do uso agronômico não é desejável em razão do menor conteúdo de P por unidade de massa de cinzas.

Após realização dos cálculos para obtenção da % de P_2O_5 obteve-se teores da ordem de 12 a 17% nas temperaturas e proporções de aditivo estudadas conforme Tabela 3, tais valores estão ligeiramente inferiores ao proposto pela literatura de 14 a 25% conforme citado por LI *et al.* (2017).

Tabela 3 - Teor em % de pentóxido de fósforo em função da temperatura e quantidade em % de CaO comercial.

Temperatura em °C	Fração	% CaO	% P_2O_5
650	TP	3	17,06
650	TP	6	16,13
650	TP	12	13,14
750	TP	3	16,88
750	TP	6	15,55
750	TP	12	13,48
950	TP	3	15,67
950	TP	6	14,51
950	TP	12	11,91

Fonte: Autoria própria.

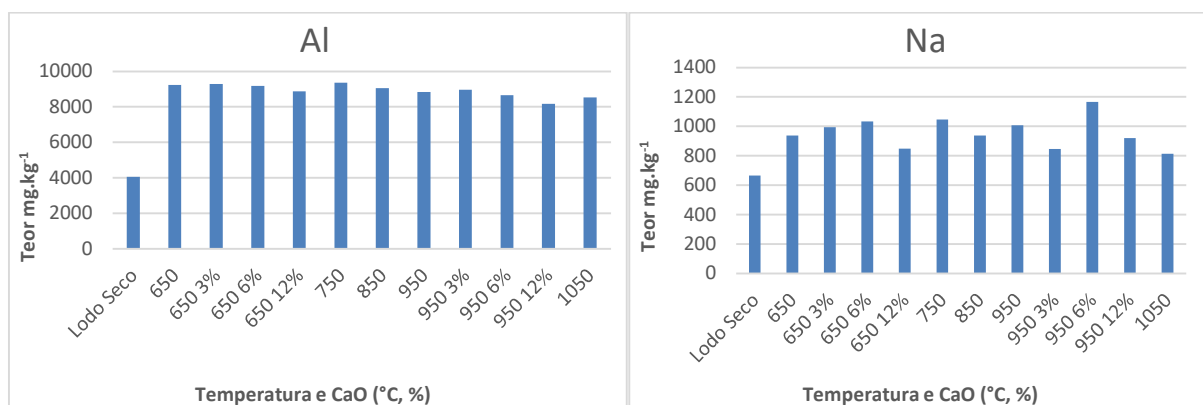
Os valores de P_2O_5 seguem exatamente a mesma tendência já demonstrada anteriormente em $mg\ g^{-1}$ de P elementar, verificando por exemplo em uma (%) de cal constante quanto mais se aumenta a temperatura menor a (% P_2O_5), da mesma forma com a temperatura constante e variando a (%) em peso de CaO comercial.

De acordo com o Anexo 1 da instrução normativa nº 39 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2018) que versa sobre os parâmetros mínimos de fertilizantes fosfatados, sendo um deles o teor de P_2O_5 , os valores encontrados nessa pesquisa são superiores a vários tipos de fertilizantes a base de fósforo, por exemplo, na condição de menor teor 11,91% de P_2O_5 a cinza é mais rica que farinha de osso autoclavado, fosfato natural da rocha e fosfato precipitado. Na condição de maior teor de P_2O_5 encontrado nessa pesquisa, sendo 17,06%, o teor de P_2O_5 é superior ou muito próximo a farinha de osso calcinada, fosfato acidulado sulfúrico, fosfato calcinado, multifosfato magnésiano, super fosfato simples e os outros já citados na condição da cinza com menor teor de P_2O_5 .

5.4 Análise de metais potencialmente tóxicos e nutrientes

Com os teores obtidos dos metais para cada faixa de temperatura de calcinação e porcentagem de aditivo CaO comercial foi possível elaborar os gráficos como se segue a partir da figura 25 a 32.

Figura 25 - Teor de alumínio e sódio recuperados em $mg\ kg^{-1}$ em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Para o metal alumínio percebe-se que devido a temperatura de 650 °C houve eliminação de boa parte da massa inicial do lodo por volatilização e causou a concentração do elemento nas cinzas resultantes, ainda na condição sem aditivo uma ligeira queda do teor conforme tem-se o incremento da temperatura, isso sugere, a real maior suscetibilidade da possível fase NAIP (P-Al) presente à volatilização conforme relatado por Li et al. (2017), Li et al. (2015) e Bairq et al. (2018). Já para a

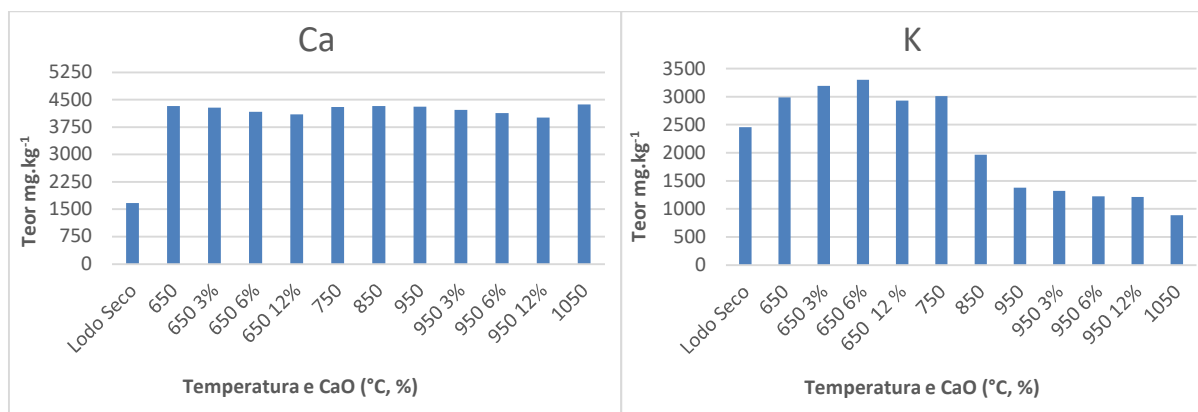
condição de variação da temperatura de 650 e 950 °C dentre as porcentagens em peso do aditivo 3, 6, e 12% esse processo é mais acentuado, corroborando que possivelmente uma parte do alumínio está sendo substituída por Ca e/ou Mg na AP e o residual possivelmente volatizado.

A respeito dos teores recuperados, nesse metal houve o fenômeno de auto absorção, sendo assim foi necessário utilizar a curva baixa de calibração + os pontos da curva alta até o limite que houvesse linearidade, nesse caso 10 mg L⁻¹, que após os cálculos utilizando a fórmula 3 resulta em um teor é 990 mg kg⁻¹, assim é mais preciso considerar que há no mínimo esse teor de Al presente em qualquer situação de variação de temperatura e quantidade de aditivo para as amostras. Para o alumínio não há limite definido na legislação brasileira e tampouco da união europeia no quesito aplicação de lodo de esgoto no solo para fins de fertilização.

Para o sódio observou-se a mesma tendência de concentração nas cinzas após a incineração do lodo, porém em uma pequena intensidade. Na condição sem aditivo observa-se que até 750 °C a quantidade de sódio aumenta, provavelmente devido a formação compostos mais solúveis no ácido utilizado na solubilização e/ou eventuais átomos de sódio ainda ligados a compostos orgânicos que são liberados após a combustão da matéria orgânica. Após essa temperatura verifica-se o decréscimo do teor muito provavelmente devido às perdas por volatilização, uma vez que o sódio possui ponto de ebulição de aproximadamente 883 °C, dentro da amplitude das temperaturas trabalhadas nesta pesquisa.

Na condição com aditivo, o mesmo favoreceu a maior fixação do sódio e posteriormente maior recuperação das cinzas nas 2 temperaturas estudadas, em 750 °C e 950 °C nas duas porcentagens de peso 3 e 6%. Para a condição de maior quantidade de aditivo estudada nessa pesquisa (12%) esse efeito não foi observado, demonstrando com essa quantidade de cal há menos sódio nas duas temperaturas estudadas em comparação a condição sem aditivo. O sódio é considerado parâmetro de potencial agrônômico na aplicação do lodo no solo para fins de fertilização devido aos benefícios comprovados para as culturas, sendo considerado um elemento altamente benéfico para agricultura (CETESB, 2021; CONAMA, 2006; MALAVOLTA *et al.*, 2006).

Figura 26 - Teor de Cálcio e Potássio recuperados em mg kg^{-1} em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que os dados de teor do cálcio houve grande concentração do metal nas cinzas resultantes a partir de 650 °C, bem que com a elevação da temperatura o teor de cálcio variou pouco, praticamente se mantendo constante.

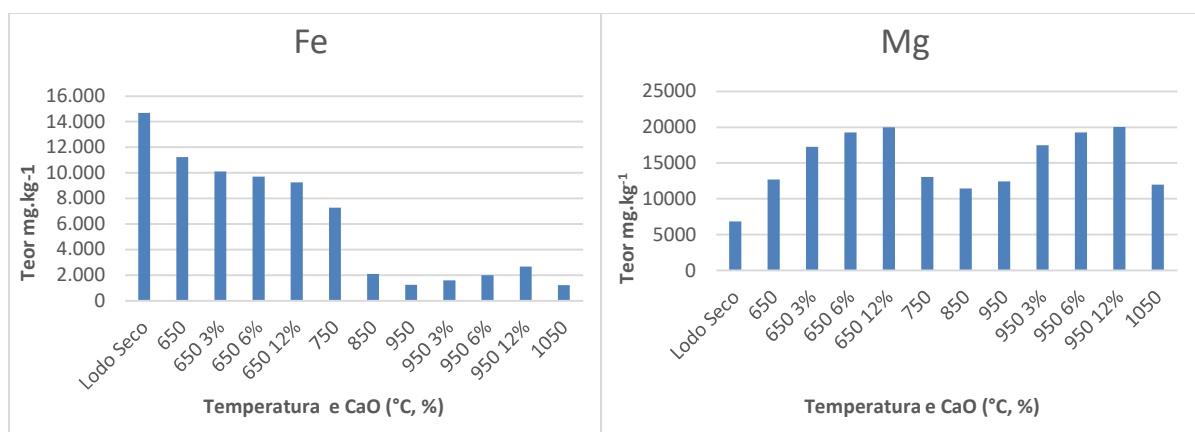
Com relação a condição com aditivo CaO comercial para as 2 faixas de temperatura, denota-se quanto mais aumentou a porcentagem em peso do aditivo, recuperou um pouco menos de cálcio, assim é possível que a apatita de Ca recém formada seja menos solúvel no ácido nítrico concentrado nas condições desse experimento, recuperando assim um pouco menos à medida que aumentou o aditivo, e não o contrário conforme seria de se esperar devido inserção de cálcio no meio.

Com relação ao potássio houve uma ligeira concentração de teor na calcinação à 650 °C em relação ao lodo seco, e em 750 °C manteve-se constante. A partir de 850 °C é notável um grande decréscimo no teor que se perpetua até a última temperatura avaliada nessa pesquisa, tal queda de teor se justifica possivelmente às perdas por volatilização do metal, uma vez que possui 758 °C como seu ponto de ebulição.

Na condição com aditivo é notável a capacidade que o mesmo apresentou de aumentar a recuperação do potássio em baixas temperaturas, sendo 650 °C e 12% a condição que houve maior recuperação do metal. Porém isso não foi observado em altas temperaturas, pois em 950 °C conforme se aumentou a porcentagem do aditivo houve uma pequena diminuição do teor. O cálcio e o potássio também são considerados parâmetros de potencial agrônômico na aplicação do lodo no solo para

fins de fertilização face aos benefícios comprovados para as culturas (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Figura 27 - Teor de Ferro e Magnésio recuperados em mg.kg^{-1} em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

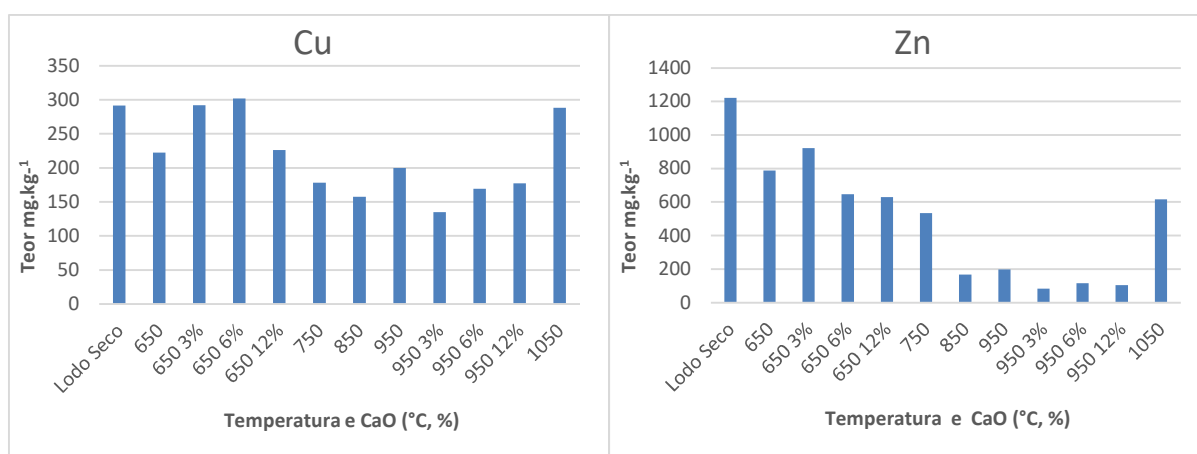
A respeito do ferro não houve efeito de concentração do metal após calcinação na temperatura mais baixa, pelo contrário, há o decréscimo da quantidade recuperada de ferro conforme se aumentou a temperatura, tendo uma diminuição abrupta em 850 $^{\circ}\text{C}$ e após menos acentuada.

Como os compostos de ferro normalmente possuem pontos de ebulição bastante acima das temperaturas estudadas nessa pesquisa, não é esperado que a queda de recuperação seja devido a perdas por volatilização, e sim possivelmente à formação de óxidos menos solúveis no ácido usado na solubilização. Sobre a condição com aditivo percebe-se que na temperatura mais baixa de 650 $^{\circ}\text{C}$ variando a porcentagem de aditivo diminui-se o teor de ferro recuperado. Já em 950 $^{\circ}\text{C}$ observa-se efeito contrário onde há ligeiro aumento de teor conforme aumentou a quantidade de aditivo.

Para o magnésio nota-se ligeira concentração de teor na temperatura de calcinação de 650 $^{\circ}\text{C}$ em relação à condição de lodo seco, em seguida nas temperaturas seguintes os teores variaram pouco tendendo mais ao decréscimo da quantidade recuperada. Na condição com aditivo percebe-se que nas 2 temperaturas acima trabalhadas quanto mais se aumentou a porcentagem em peso do CaO comercial mais recuperou de magnésio, isso é de certa forma esperado pois o CaO

comercial possui em sua composição 37 % de MgO, além disso é possível que as apatitas de Mg formadas possuam maior solubilidade no ácido utilizado para a solubilização. O Mg também é considerado parâmetro de potencial agrônomo na aplicação do lodo no solo para fins de fertilização face aos benefícios comprovados para as culturas (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Figura 28 - Teor de cobre e zinco recuperados em mg kg⁻¹ em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Para o cobre não foi verificado a concentração do teor após a calcinação do lodo seco à 650 °C, na realidade identificou um pequeno decréscimo da quantidade de cobre recuperada nessa temperatura, que continua diminuindo em 750 e 850 °C, porém em 950 e 1050 °C tal efeito inverte-se sugerindo a formação de compostos de cobre mais facilmente recuperáveis pelo ácido. Na condição com aditivo nota-se que conforme se aumenta o aditivo há um ligeiro aumento do teor recuperado nas duas temperaturas estudadas de 650 e 950 °C em relação à condição ausente.

No metal zinco também não foi observado a concentração do teor na primeira temperatura de calcinação em relação ao lodo seco, e sim que a partir dessa temperatura, e até 950 °C há uma diminuição grande da quantidade recuperada.

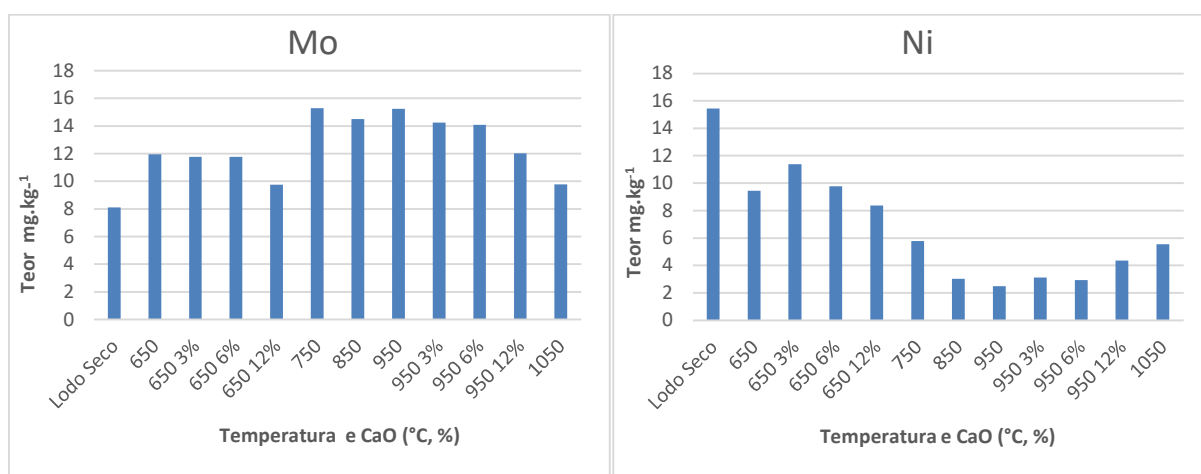
Quando em 1050 °C aumenta novamente a uma quantidade um pouco menor que em 650 °C, sugerindo que uma parte do zinco metálico e/ou seus compostos podem ter se perdido por volatilização devido ao ponto de ebulição de cerca de 907 °C

do metal isolado e também ocorrido a formação de compostos mais solúveis no ácido utilizado na solubilização em 1050 °C.

Sobre a condição com aditivo, é perceptível que nas duas temperaturas de estudo quanto mais adicionou aditivo menos se recuperou de zinco, sendo assim pode-se dizer que houve favorecimento de volatilização ou formação de compostos menos solúveis no ácido.

Cobre e o zinco possuem limite máximo 1500 e 2800 mg kg⁻¹ respectivamente no lodo de esgoto para aplicação no solo para fins de fertilização de culturas, sendo assim os teores encontrados nas cinzas estão abaixo do limite da legislação brasileira (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Figura 29 - Teor de Molibdênio e Níquel recuperados em mg kg⁻¹ em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Para o metal molibdênio observa-se que houve concentração do metal após a calcinação em 650 °C, e em 750 °C há um aumento acentuado sugerindo que possivelmente eliminou-se algum resto de matéria orgânica ligada diretamente ao metal, ou ainda houve o favorecimento da formação de compostos do metal mais solúveis no ácido.

Os teores mantêm relativamente constantes nas temperaturas seguintes, até que em 1050 °C a quantidade recuperada diminui bastante a níveis próximos do lodo seco, o que sugere possivelmente a formação de compostos menos solúveis no ácido da solubilização. Sobre a condição com 3 e 6% de aditivo verifica-se que o mesmo

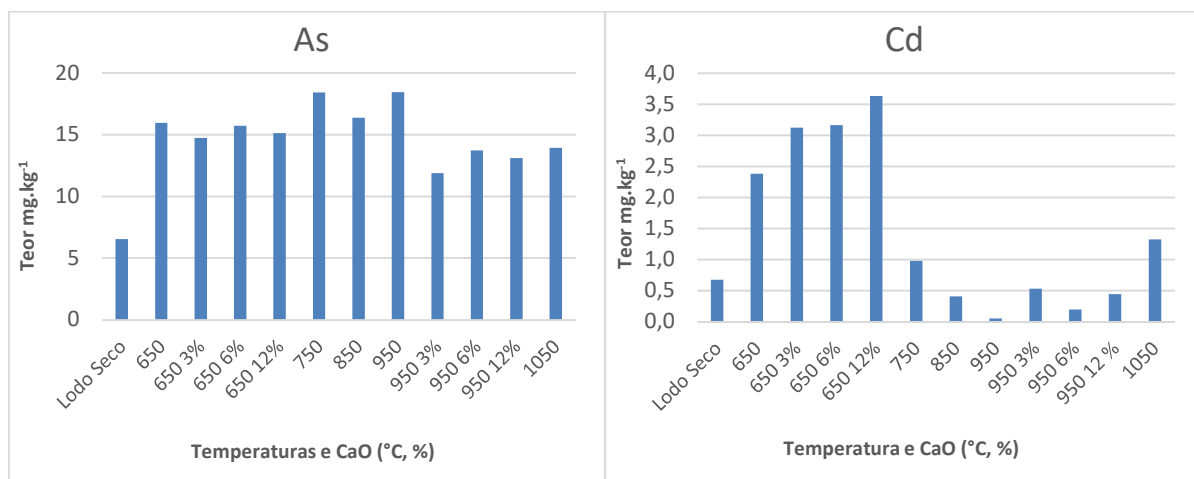
não apresentou impacto no teor recuperado do metal em comparação as temperaturas ausentes. No entanto com 12% de aditivo há diminuição da quantidade recuperada indicando que altas quantidades do aditivo pode causar aumento da insolubilidade do metal ou formação de compostos mais voláteis.

No metal níquel não constatou-se a concentração do teor após a calcinação em 650 °C, pelo contrário a quantidade recuperada do metal diminui quase pela metade em relação ao lodo seco e nas temperaturas seguintes até 950 °C o teor recuperado segue diminuindo, o que sugere a formação de compostos do metal pouco solúveis no ácido uma vez que o níquel e seus compostos tendem a ter pontos de ebulição bem mais altos que as temperaturas trabalhadas nesta pesquisa, o que diminui muito a possibilidade de perdas por volatilização.

Na condição de 1050 °C há um aumento considerável da quantidade recuperada, praticamente igualando-se ao nível de 750 °C indicando a formação de compostos do metal mais solúveis no ácido da solubilização. No estado com aditivo, observa-se que em 650 °C quanto mais aumenta a porcentagem do aditivo menos se recupera em relação a condição sem.

Assim conclui que nessa temperatura a adição do aditivo favorece a formação de compostos menos solúveis no ácido, entretanto na condição de 950 °C há um ligeiro aumento da quantidade recuperada conforme se aumenta a porcentagem do aditivo, implicando possivelmente na formação de compostos do metal com maior solubilidade no ácido da extração. O Molibdênio e o Níquel possuem limite máximo de 50 e 420 mg kg⁻¹ respectivamente no lodo de esgoto na aplicação no solo para fins de fertilização de culturas, sendo assim os teores encontrados nas cinzas estão abaixo do limite da legislação brasileira (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Figura 30 - Teor de Arsênio e Cádmio recuperados em mg kg^{-1} em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Para o metal arsênio é possível identificar a concentração do teor bastante considerável a partir de 650 °C até 950 °C. Percebe-se também um pequeno incremento de teor em relação a primeira condição de calcinação o que sugere a formação de compostos mais solúveis no ácido. Em 1050 °C há um decréscimo considerável de teor recuperado em relação à primeira condição.

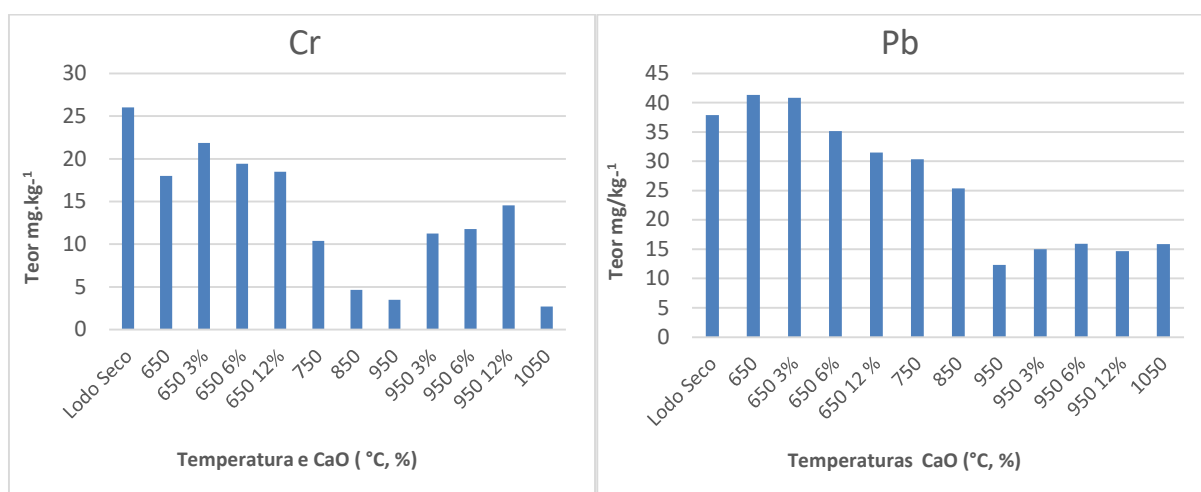
Justifica essas análises possivelmente em virtude ao baixo ponto de ebulição do metal isoladamente, da ordem de 613 °C, assim há possibilidade de haver compostos do metal com ponto de ebulição na ordem da última temperatura trabalhada e/ou a formação de compostos menos solúveis.

Sobre a condição com aditivo, evidencia-se que em 650 °C mesmo variando as porcentagens em peso não há alterações significativas nos teores recuperados, já em 950 °C percebe-se que o aditivo causou redução considerável do teor recuperado em 3%, o qual diminui em 6 e 12% em relação a condição ausente.

Para o cádmio também constata grande concentração do teor já na primeira temperatura de calcinação em relação ao lodo seco. Tal concentração de teor advém da perda de massa da ordem de 70% que ocorre na calcinação-incineração do lodo. Nas temperaturas de 750, 850 e 950 °C percebe-se grande diminuição decrescente da quantidade recuperada do metal, o qual volta a aumentar um pouco em 1050 °C à valores semelhantes ao do lodo seco.

Esse comportamento sugere que conforme a temperatura vai aumentando está havendo volatilização de uma parte do cádmio presente na amostra inicial devido ao ponto de ebulição baixo do metal isolado, da ordem de 767 °C, e que também uma parte está formando cada vez mais compostos menos solúveis no ácido, o qual em 1050 °C há um efeito contrário de favorecimento para a formação de compostos do metal mais solúveis. O arsênio e cádmio possuem limite máximo de 41 e 39 mg kg⁻¹ respectivamente no lodo de esgoto na aplicação no solo para fins de fertilização de culturas, sendo assim os teores encontrados nas cinzas estão abaixo do limite da legislação brasileira (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Figura 31 - Teor de cromo e chumbo recuperados em mg kg⁻¹ em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Analisando os dados de recuperação do cromo verifica-se que não houve concentração do teor em 650 °C, pelo contrário houve uma ligeira diminuição da quantidade recuperada do metal, sugerindo a formação de compostos menos solúveis no ácido após eliminação de boa parcela da matéria orgânica.

Conforme aumenta a temperatura até 1050 °C observa-se que essa tendência segue persistindo, inferindo em um teor bem baixo do metal recuperado na última temperatura de calcinação. Essa tendência de formação de compostos do metal menos solúveis é mais provável do que a hipótese de ter havido grandes perdas por volatilização, uma vez que o metal isoladamente e seus compostos possuem pontos de ebulição altos, bem acima do intervalo trabalhado nessa pesquisa.

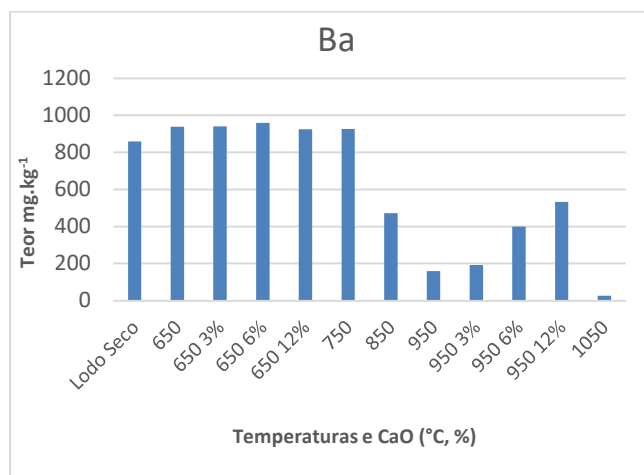
Sobre a condição com aditivo, nota-se que em 650 °C e 3% aumenta-se o teor recuperado, depois diminui em 6 e 12% em relação a condição ausente de aditivo. Em relação à condição 950 °C com aditivo observa-se que desde a porcentagem menor de 3% já há um grande aumento no teor do metal recuperado, em 6% e 12% essa propensão continua, porém em menor intensidade. Isso sugere que o aditivo promove a formação de compostos de cromo mais solúveis no ácido nessa temperatura estudada.

Para o metal chumbo há pequena concentração do teor na primeira temperatura estudada de 650 °C, nas temperaturas subsequentes até o limite de 950 °C há decréscimo grande do teor recuperado, que se justifica possivelmente devido ao aumento da temperatura favorecer a formação de compostos menos solúveis no ácido da extração, uma vez que uma possível perda por volatilização deve ser muito pequena ou inexistente pois o chumbo e seus compostos possuem também altos pontos de ebulição, acima das temperaturas trabalhadas nessa pesquisa.

Sobre a condição com aditivo, observa-se que em 650 °C e 3% não há efeito algum no teor recuperado em relação à condição sem, porém, conforme se aumenta para 6 e 12% há a diminuição da quantidade recuperada, sugerindo a formação de compostos menos solúveis do metal.

Na condição 950 °C e 3% observa-se aumento do teor recuperado, porém desprezível, que se mantém praticamente constantes conforme se aumenta a porcentagem do aditivo para 6 e 12%, o que sugere que nessa temperatura o aditivo influencia muito pouco ou nada na formação de compostos mais ou menos solúveis no ácido da extração. O cromo e chumbo possuem limite máximo de 1000 e 300 mg kg⁻¹ respectivamente no lodo de esgoto na aplicação no solo para fins de fertilização de culturas, sendo assim os teores encontrados nas cinzas estão abaixo do limite da legislação brasileira (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Figura 32 - Teor de Bário recuperados em mg.kg^{-1} em função da variação da temperatura e porcentagem em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Para o metal bário observa-se ligeira concentração do teor na condição de 650 °C, após eliminação de grande parte da matéria orgânica. Em 750 °C o teor recuperado se mantém constante até que a partir de 850 °C há grande diminuição do teor recuperado que se segue até 1050 °C.

Quanto mais eleva a temperatura menos se recupera do metal, esse comportamento pode estar intimamente ligado a formação de compostos menos solúveis no ácido da extração, uma vez que o bário e seus compostos possuem ponto de ebulição bem mais altos que o intervalo trabalhado nesta pesquisa, reduzindo a possibilidade de perdas por volatilização. Na condição com aditivo é notável que em 650 °C há pouca interferência nas quantidades recuperadas do metal, não importado a proporção utilizada os valores recuperados ficaram próximos à condição de aditivo ausente.

Na temperatura de 950 °C é identificável grande interferência da adição do aditivo no teor recuperado do metal, uma vez que quanto mais aumenta a proporção do aditivo na calcinação mais se recupera do metal, assim evidencia a formação de compostos de maior solubilidade no ácido da extração. O bário possui limite máximo de 1300 mg.kg^{-1} no lodo de esgoto na aplicação no solo para fins de fertilização de culturas, sendo assim os teores encontrados nas cinzas estão abaixo do limite da legislação brasileira (CETESB, 2021; CONAMA, 2006).

Referente aos dados obtidos de teor de metais nessa pesquisa, constata-se que o aditivo CaO comercial no geral causou uma maior quantidade recuperada dos metais pesados tóxicos como Ba, Pb, Cr, e Cd nas porcentagens em peso utilizadas.

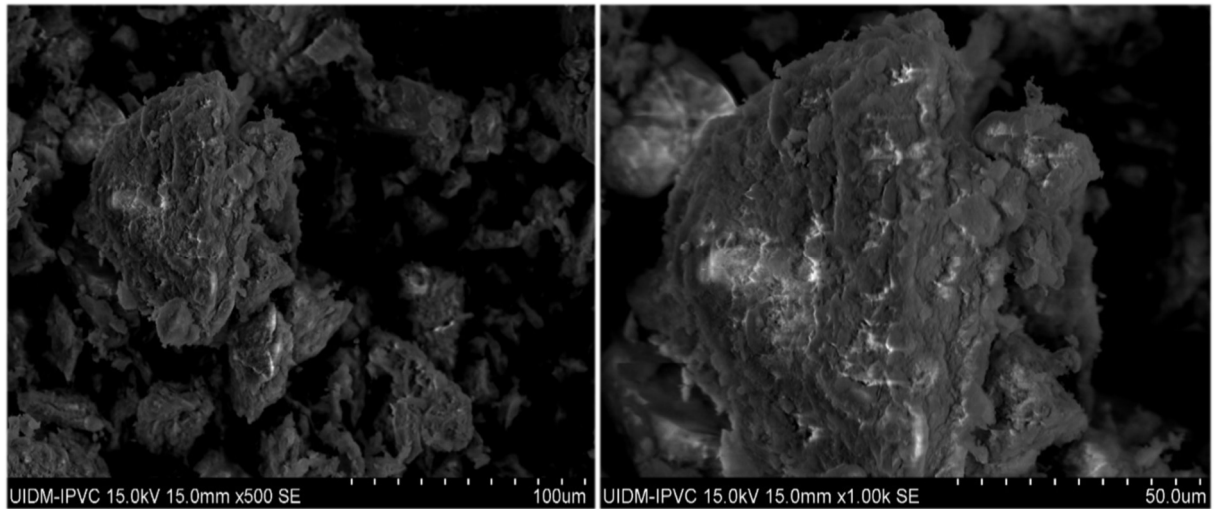
Os resultados estão de acordo ao reportado por Han, Fururuchi e Kanchanaplya (2009) em vários metais que afirmam que o CaO faz com que os metais fiquem retidos nas cinzas no processo de combustão. Porém devido aos altos pontos de ebulição dos metais e compostos, a possibilidade de CaO estar promovendo apenas a maior solubilidade e disponibilidade dos metais é grande, pois perdas por volatilização seriam somente para os cloretos dos metais, os quais possuem pontos de ebulição bem abaixo da temperatura máxima trabalhada nesta pesquisa. Para os metais potencialmente tóxicos considerados micronutrientes como Ni, Cu, Mg e Fe também se observa o mesmo efeito, principalmente em 950 °C com aditivo, o que não acontece para os metais Mo, Zn, K e Ca, Na e Al (ADAM *et al.*, 2009; LUYCKX; CANEGHEM, 2022).

5.5 MEV- EDX (EDS)

5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

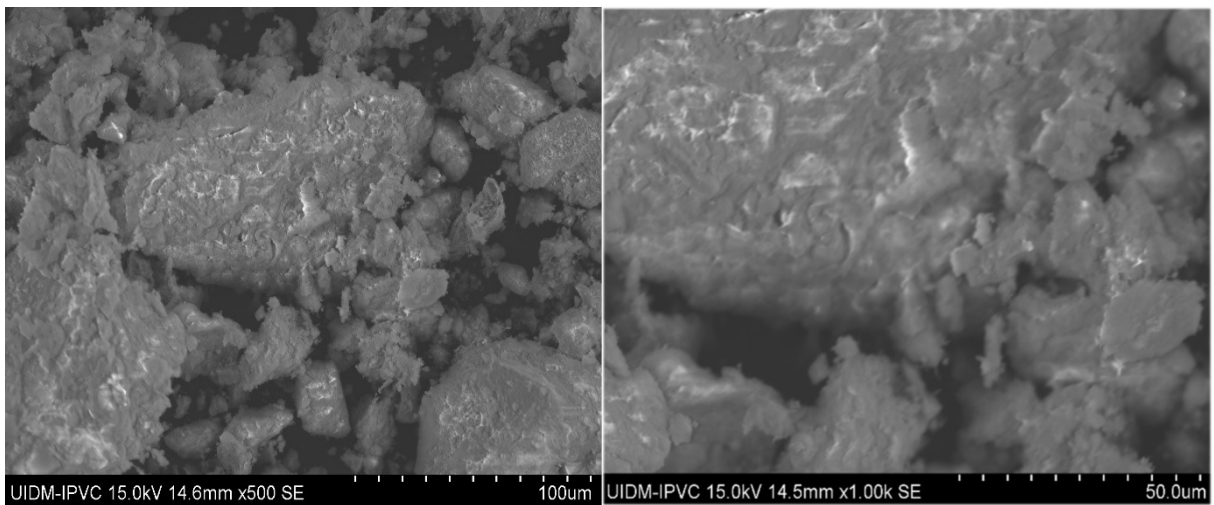
A partir das Figuras 33 a 43, observou-se através do microscópio eletrônico de varredura a superfície do lodo calcinado com aumento de 500x e 1000x nas diversas temperaturas estudadas e proporções de aditivo CaO comercial.

Figura 33 – Micrografias das cinzas após calcinação em 650°C por 1 h.



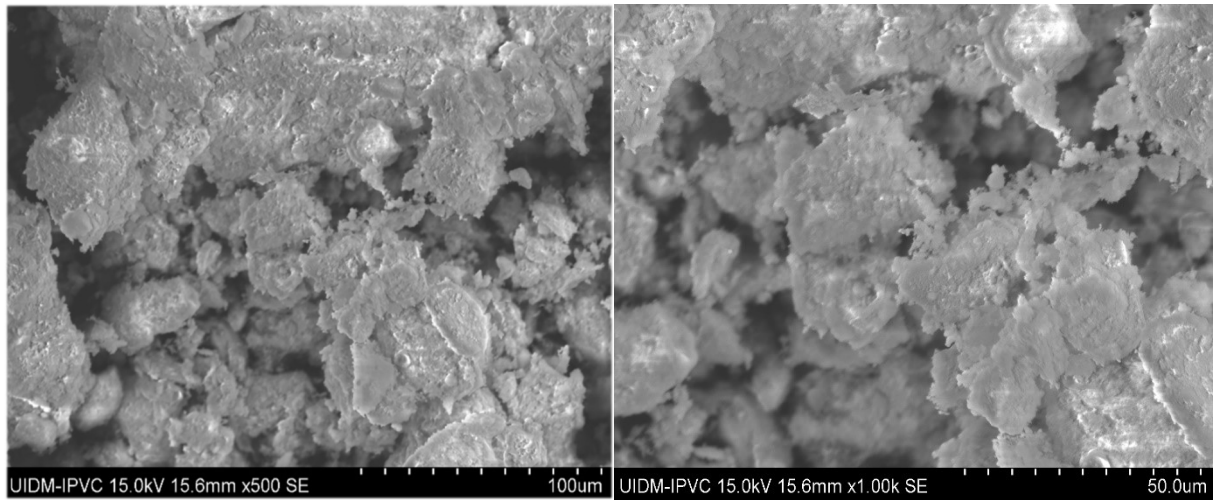
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Micrografias das cinzas após calcinação em 650°C por 1 h e 3% de aditivo CaO comercial.



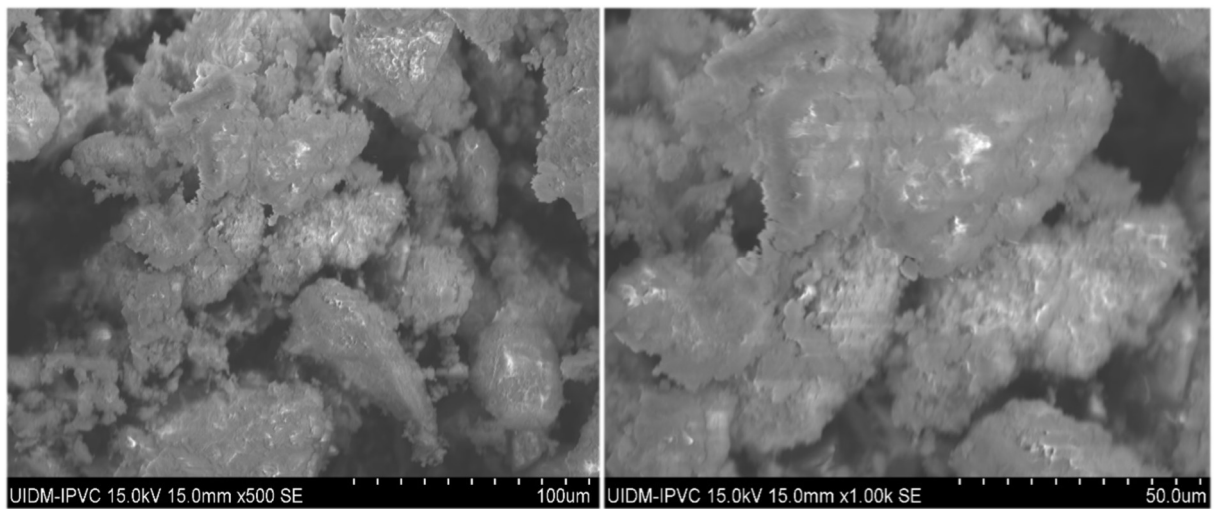
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Micrografias das cinzas após calcinação em 650 °C por 1 h e 6% de aditivo CaO comercial.



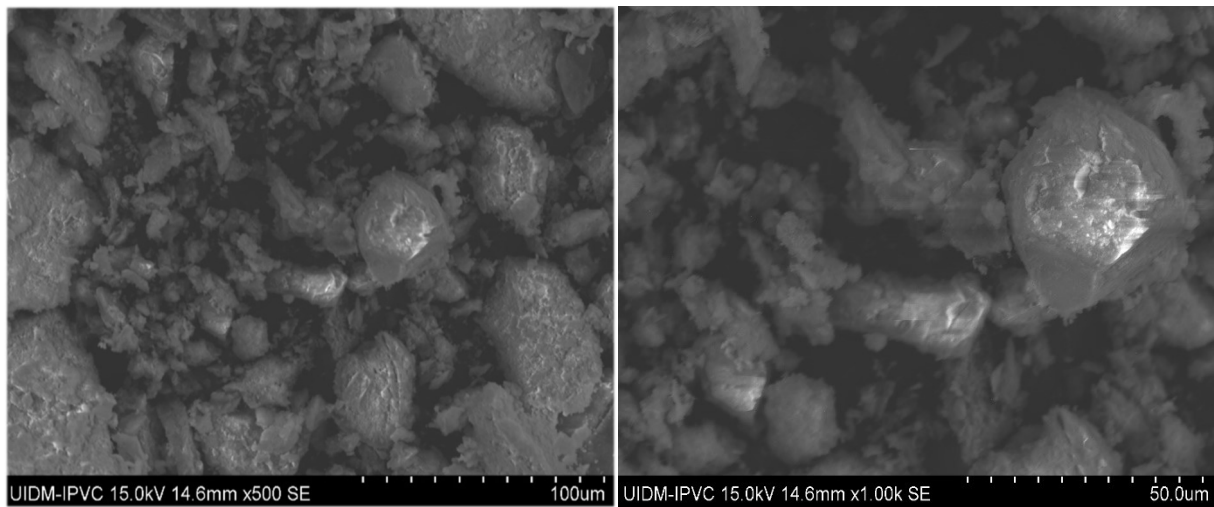
Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Micrografias das cinzas após calcinação em 650°C por 1 h e 12% de aditivo CaO comercial.



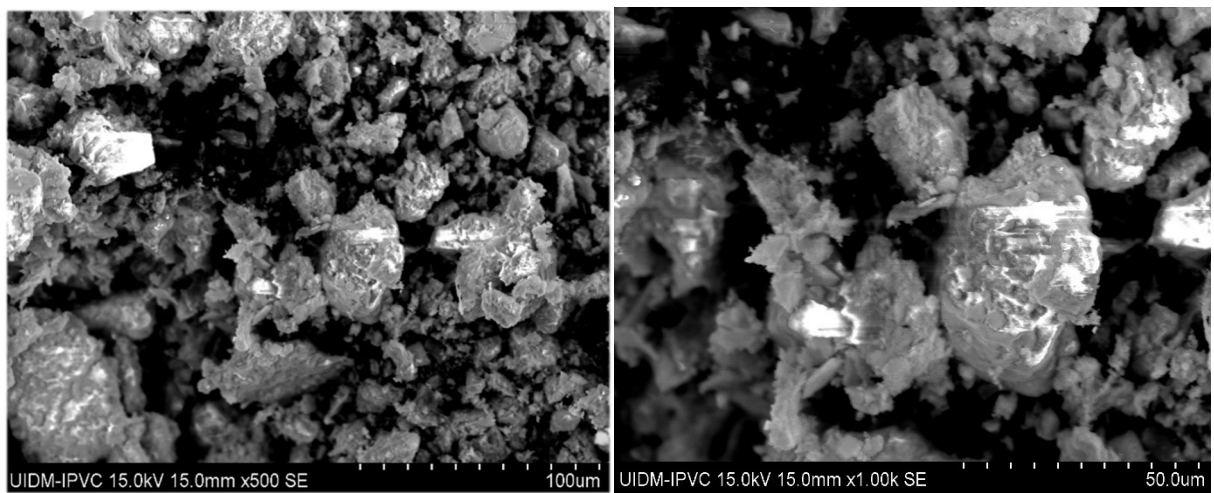
Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Micrografias das cinzas após calcinação em 750 °C por 1 h.



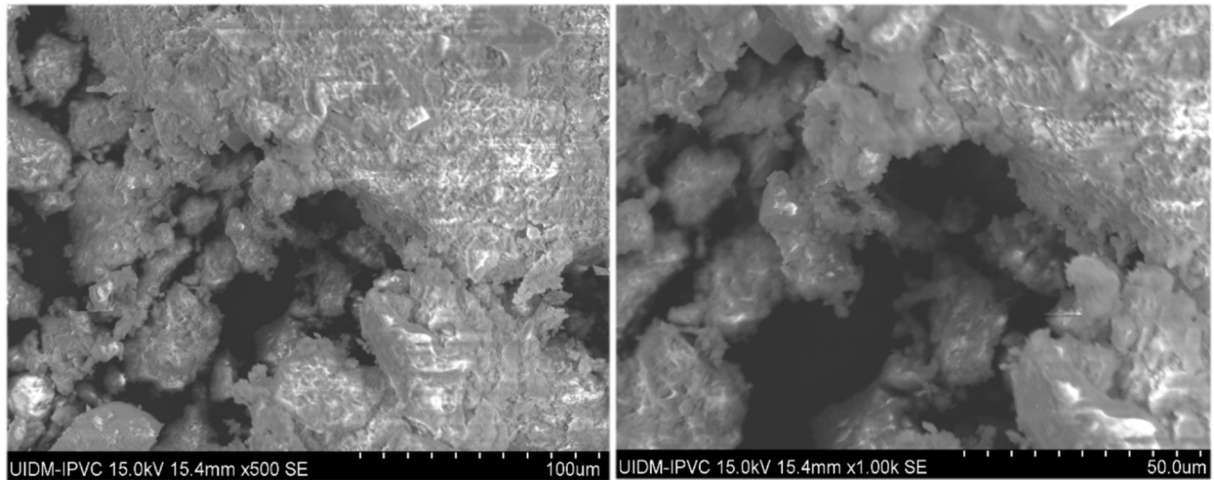
Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Micrografias das cinzas após calcinação em 850 °C por 1 h.



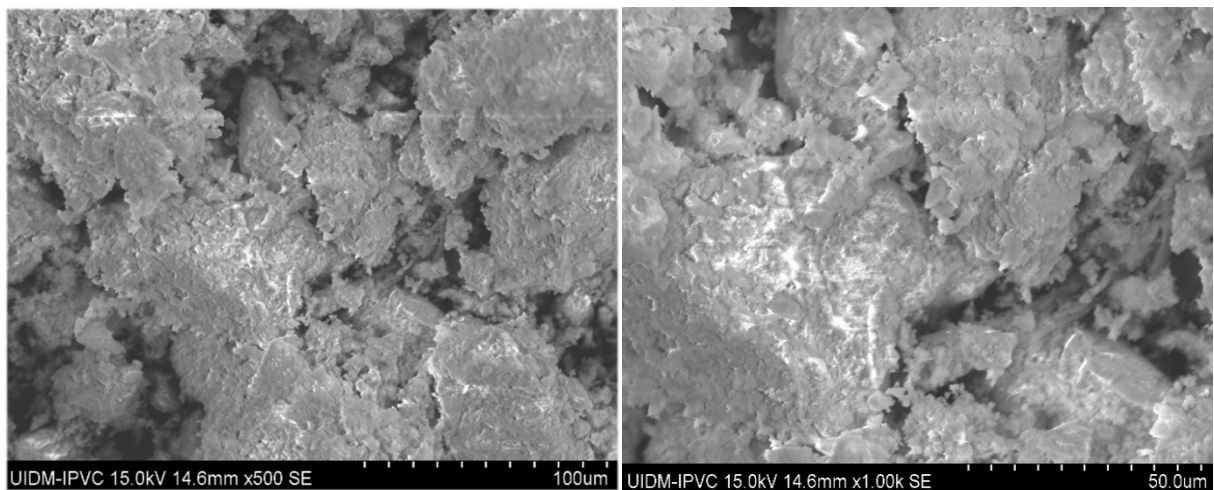
Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Micrografias das cinzas após calcinação em 950 °C por 1 h.



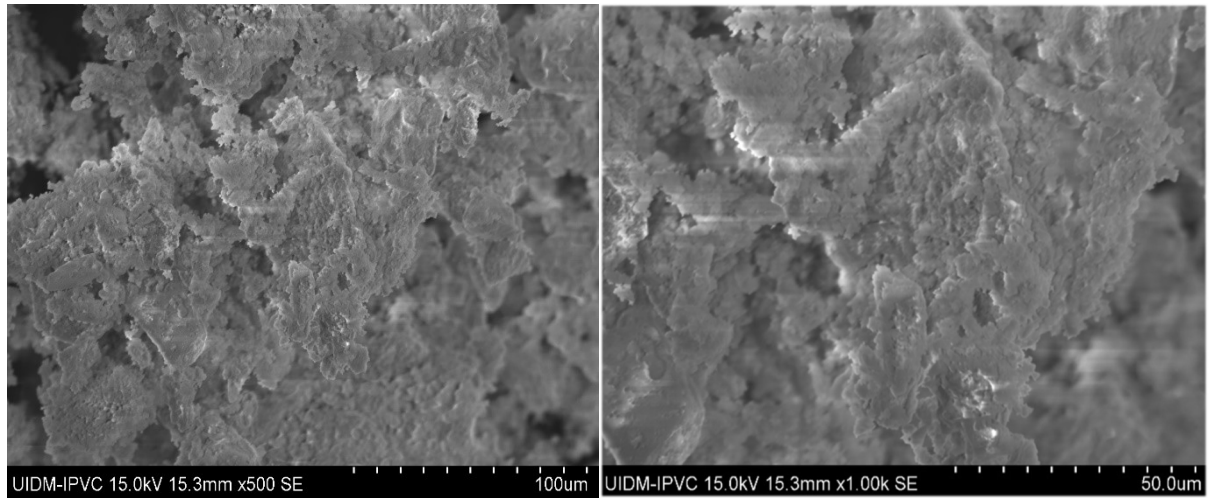
Fonte: Autoria própria.

Figura 40 – Micrografias das cinzas após calcinação em 950°C por 1 h com 3% em peso de aditivo CaO comercial.



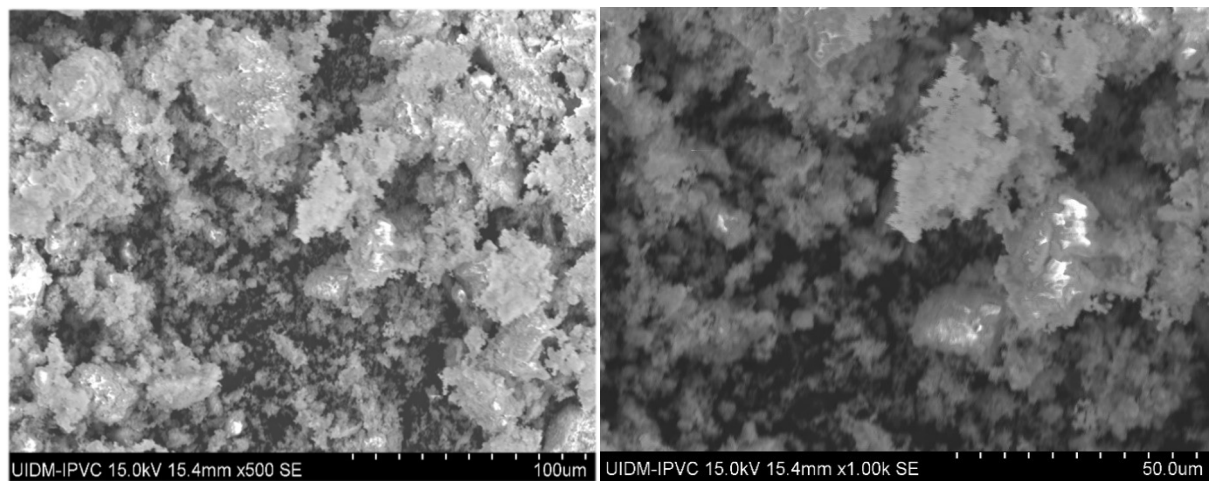
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Micrografias das cinzas após calcinação em 950°C por 1 h com 6% em peso de aditivo CaO comercial.



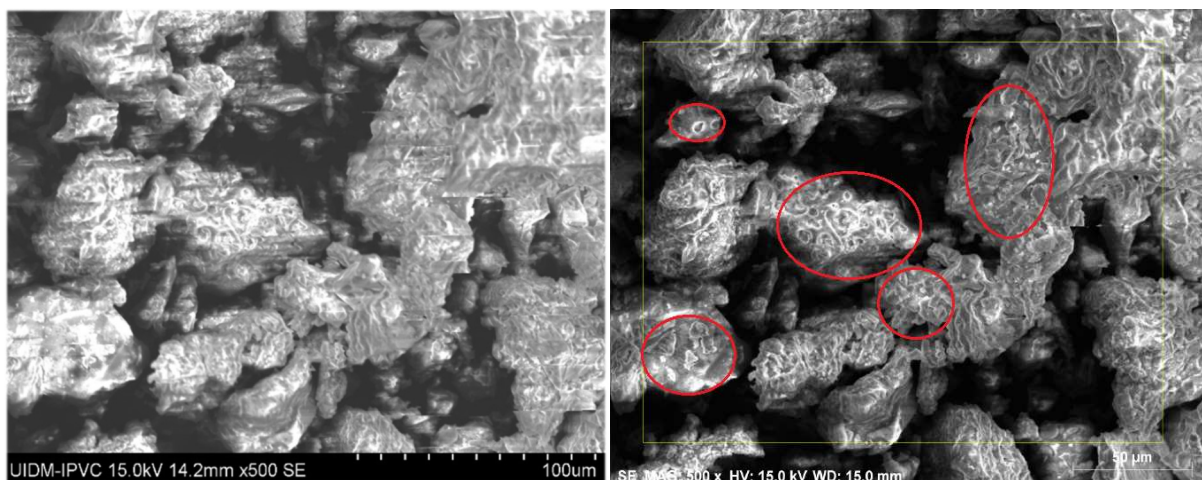
Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Micrografias das cinzas após calcinação em 950°C por 1 h com 12% em peso de aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Micrografias das cinzas após calcinação em 1050°C por 1 h com áreas circuladas em vermelho indicando pequenos cristais formados.



Fonte: Autoria própria.

Ao verificar a condição sem aditivo percebe-se que em 650 °C na Figura 25 há bastante poros na superfície do grão do material calcinado e que conforme aumenta-se a temperatura de tratamento diminui-se gradativamente a quantidade dos mesmos até que em 1050 °C na Figura 35 observa-se que os grãos estão mais arredondados, mais aglomerados, e menos porosos.

As mudanças observadas são provavelmente devidas a eliminação gradativa de matéria orgânica à medida que se aumenta a temperatura, volatilização de metais e seus compostos de ponto de ebulição mais baixos. Além disso provavelmente ocorre eliminação de hidratos, desidroxilação e decomposição de carbonatos em óxidos, por isso nota-se que há uma certa densificação dos grãos do lodo calcinado (LUZ; FRANÇA; BRAGA, 2018).

Também em 1050 °C observa-se o efeito de possível sinterização nas cinzas, pois além da porosidade reduzida já citada, ao observar com cuidado percebe-se a formação de cristais praticamente sem porosidade. Moraes (2006) verificou também este efeito, porém com maior clareza provavelmente devido a 2 situações, a primeira seria o grau máximo de aumento da imagem utilizado de 5000x em sua análise do lodo calcinado em 1050 °C. No caso desta pesquisa o grau máximo de aproximação foi 1000x. A segunda seria que o tempo de calcinação desta pesquisa foi 1 hora, já na

do autor foi de 3 horas, podendo assim o tempo de calcinação influenciar na quantidade de cristais formados.

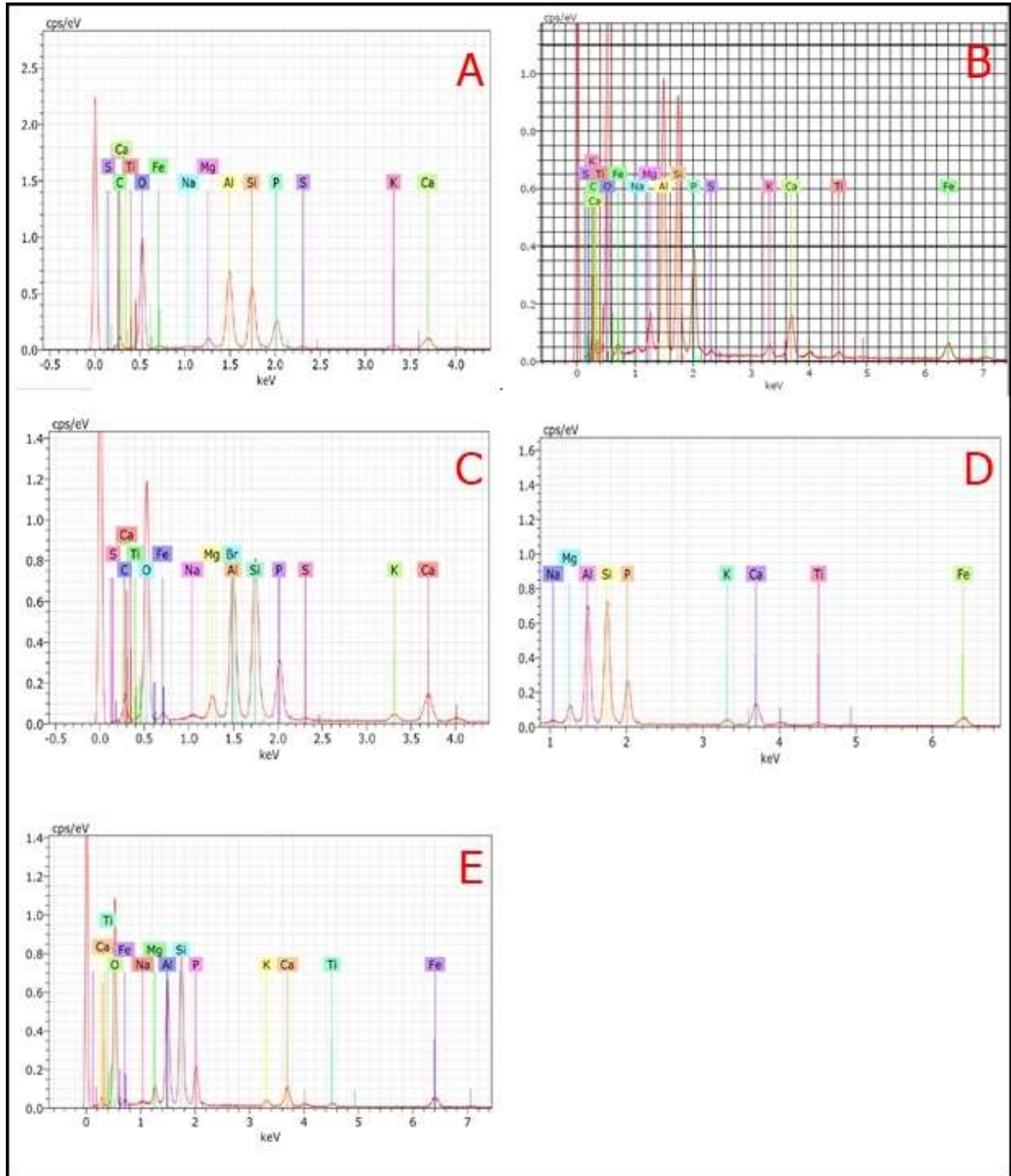
Na condição de 650 °C variando as proporções de aditivo percebe-se o mesmo efeito de diminuição de poros e aparente densificação em 3, 6 e 12% em relação a condição ausente, já em 950 °C esse mesmo efeito é observado somente em 3 e 6% de aditivo, em 12% o material calcinado tem uma aparência de finamente pulverizado com grãos com bastante poros.

Devido a presença de partículas de CaO e MgO não reagidas na formação das AP é possível que esse excesso esteja aderido nos poros das cinzas causando a mudança no relevo superfície aparentando estar mais lisa conforme se aumenta a porcentagem do aditivo, em 12% pode ser que o excesso não reagido já tenha preenchido praticamente todos os poros, causando a aparência de que nessa proporção de aditivo e temperatura tem-se o aumento de poros na partícula do grão.

5.5.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

Na análise de espectroscopia de energia dispersiva acoplada ao MEV obteve-se resultados qualitativos e semiquantitativos dos elementos presentes nas amostras calcinadas conforme Figuras 44 a 46 e Tabelas 4 a 6.

Figura 44 - Espectros de Energia Dispersiva por Raios-X das amostras calcinadas sem aditivo CaO comercial.



Fonte: Autoria própria

Legenda: A) 650 °C B) 750 °C C) 850 °C D) 950 °C E) 1050 °C

Tabela 4 - porcentagens atômicas elementares encontradas nas cinzas do lodo calcinado.

Elementos	Porcentagem Atômica				
	650 °C	750 °C	850 °C	950 °C	1050 °C
Na	0,41	0,43	0,42	0,43	0,59
Mg	1,28	1,41	1,36	1,69	1,88
Al	8,63	8,18	8,44	9,29	10,43
Si	7,51	8,23	9,20	10,08	13,63
P	3,68	3,63	3,70	3,94	3,91
S	0,19	0,17	0,14	N/D	N/D
K	0,43	0,38	0,45	0,52	0,60
Ca	1,82	1,84	2,14	2,58	2,40
Ti	0,29	0,30	0,26	0,38	0,49
Fe	1,58	1,43	1,59	1,89	2,29
Br	N/D	N/D	2,24	N/D	N/D

Fonte: Autoria própria.

Legenda: N/D não detectado.

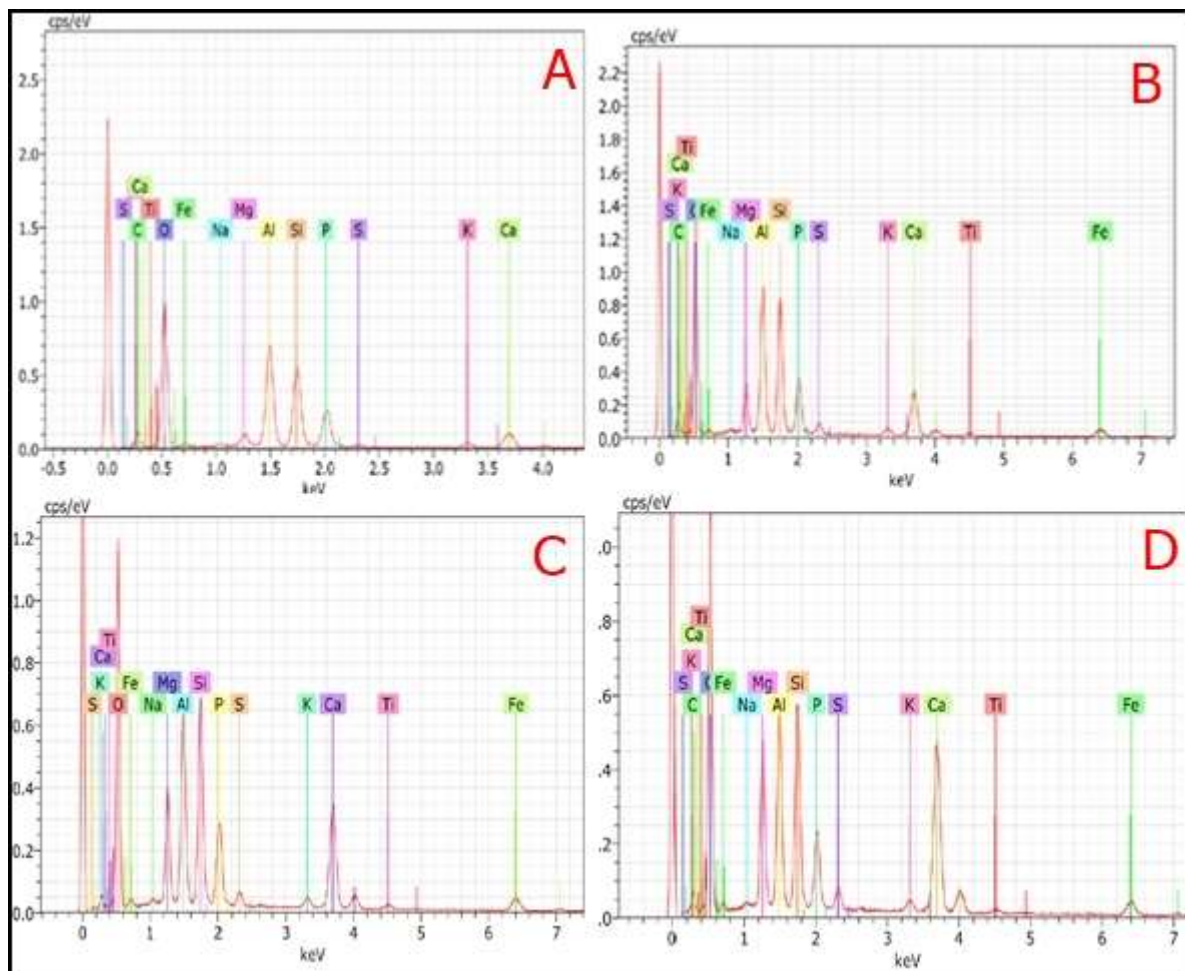
Ao analisar as porcentagens atômicas detectadas percebe-se que dos elementos detectados há pouca variação dos valores encontrados conforme aumenta a temperatura de calcinação, porém existe um pequeno incremento das quantidades detectadas quanto mais próximo de 1050 °C, tal comportamento é mais acentuado para Si e Al.

Essa tendência de encontrar maiores porcentagens atômicas conforme se aumenta a temperatura é provavelmente devido uma maior eliminação da matéria orgânica proporcional ao aumento da temperatura, assim concentrando os elementos em uma área menor.

Morais (2006) demonstrou que o lodo calcinado da ETE - Barueri apresentava 0,236% de carbono em 550 °C, já em 1010 °C encontrou 0,152% sendo que o teor só chegou próximo de zero em 1050 °C. O autor ainda apontou que o enxofre começa a volatilizar-se somente a partir de 550 °C e que em temperaturas próximas de 1000 °C os teores em porcentagem quase zeram, o que corrobora que em 950 °C e 1050 °C desta pesquisa não houve a detecção do elemento. Porém é provável que se tenha

ainda uma pequena porcentagem do elemento devido a análise de EDX ser na superfície do grão assim eventuais átomos dentro do grão não foi detectado. O enxofre é considerado parâmetro de potencial agrônômico na aplicação do lodo no solo para fins de fertilização devido aos benefícios comprovados para as culturas e ser macronutriente secundário (CETESB, 2021; CONAMA, 2006; MALAVOLTA *et al.*, 2006; LAZOTA PAZ, 1996).

Figura 45 – Comparativo espectro de energia dispersiva por raios-x das amostras em 650 °C com e sem aditivo.



Fonte: Autoria Própria

Legenda: A) 650 °C B) 650 °C 3% C) 650 °C 6% D) 650 °C 12 %

Tabela 5 - porcentagens atômicas elementares encontradas nas cinzas do lodo calcinado com adição de CaO comercial.

Elementos	Porcentagem Atômica			
	650°C	650°C - 3%	650°C - 6%	650°C - 12%
Na	0,41	0,32	0,35	0,27
Mg	1,28	2,67	5,19	5,67
Al	8,63	8,04	7,11	6,15
Si	7,51	6,84	8,60	6,24
P	3,68	3,52	2,97	2,52
S	0,19	0,60	0,57	0,67
K	0,43	0,43	0,56	0,48
Ca	1,82	3,44	6,74	8,31
Ti	0,29	0,28	0,35	0,27
Fe	1,58	1,30	1,70	1,26

Fonte: Autoria própria.

Na condição com aditivo em 650 °C percebe-se à medida que aumenta a porcentagem CaO comercial, a maioria dos elementos tem a porcentagem atômica ligeiramente reduzida, provavelmente devido ao mascaramento promovido pela grande quantidade de CaO adicionada e não consumida na formação das apatitas de fósforo.

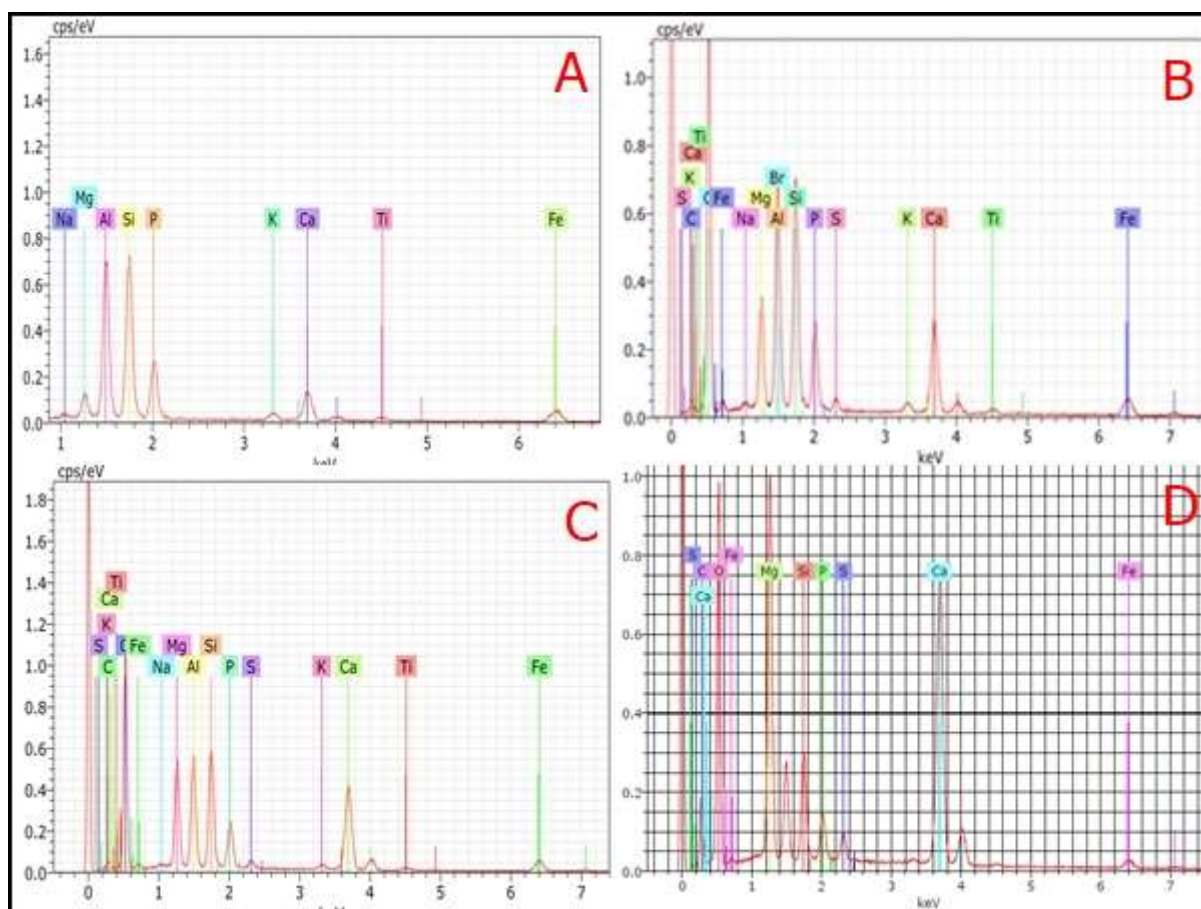
No entanto para o alumínio há uma pequena redução da porcentagem atômica, que de certa forma é esperado devido a volatilização de uma parte da fase NAIP de alumínio conforme discutido no tópico 5.3 Análise de P em espectrofotômetro.

Para o enxofre nota-se que quanto maior é a porcentagem CaO comercial adicionado antes da calcinação mais ocorre um pequeno incremento da porcentagem atômica de enxofre detectada, isso se dá provavelmente devido a capacidade de fixação do elemento nas cinzas com a adição do CaO, pois não há a presença de enxofre no CaO comercial utilizado nesse experimento de acordo com a San Francisco fabricante do produto.

Sobre o aumento considerável de cálcio e magnésio quando se aumentou a quantidade de cal também é esperado uma vez que a cal comercial é composta de

37% de MgO e 54% de CaO. Para o fósforo observa-se que quanto mais CaO é adicionado também se reduz a porcentagem atômica detectada, isso corrobora as perdas por volatilização causada pelo uso de CaO comercial discutido no item 5.3 Análise de fósforo em espectrofotômetro.

Figura 46 – Comparativo espectro de energia dispersiva por raios-x para as amostras de 950 °C com e sem aditivo.



Fonte: Autoria própria

Legenda: A) 950 °C B) 950 °C 3% C) 950 6 % D) 950 12 %.

Tabela 6 - porcentagens atômicas elementares encontradas nas cinzas do lodo calcinado com adição de CaO comercial.

Elementos	Porcentagem Atômica			
	950°C	950°C - 3 %	950°C - 6%	950°C - 12%
Na	0,43	0,45	0,34	N/D
Mg	1,69	4,50	7,17	9,55
Al	9,29	4,17	6,64	N/D
Si	10,08	9,19	7,24	2,40
P	3,94	3,75	2,92	1,09
S	N/D	0,54	0,49	0,70
K	0,52	0,49	0,38	N/D
Ca	2,58	5,16	7,60	12,53
Ti	0,38	0,32	0,29	N/D
Fe	1,89	1,86	1,89	0,77
Br	N/D	2,57	N/D	N/D

Fonte: Autoria própria.

Para a condição de 950 °C, variando as quantidades de aditivo é possível constatar a mesma tendência discutida no tópico anterior, à medida que se aumenta o CaO comercial a porcentagem atômica dos elementos diminui, provavelmente causado pelo efeito de mascaramento do CaO não consumido da formação de apatitas de Ca e Mg. Tal efeito é mais acentuado para o Ti, K e Na que não foi detectado porcentagem atômica alguma em 12%, o que não necessariamente quer dizer que não tenha os elementos, pois mesmo nas porcentagens de 12% de CaO em 950 °C da análise do ICP-OES foi encontrado Na e K, o que justifica que a análise EDX é realmente superficial.

Para o Ca e Mg foi observado grande concentração dos elementos à medida que se aumentou a porcentagem de CaO adicionada, esperado uma vez que são os componentes majoritários do produto. No elemento fósforo foi encontrado a mesma tendência que em 650 °C com aditivo, quanto mais aditivo menor a porcentagem atômica do elemento encontrada.

Contudo devido a temperatura alta de calcinação a redução é maior que na condição de menor temperatura, principalmente em 950 °C com 12% onde essa redução da porcentagem atômica é bastante acentuada. Esse comportamento é totalmente esperado pois, no item 5.3 Análise de P no espectrofotômetro ficou demonstrado que há perda considerável do teor de fósforo nesta temperatura e proporção de aditivo.

6 - CONCLUSÕES

Nesta pesquisa observou-se que a calcinação com adição CaO de pureza comercial igualmente possui a capacidade de induzir o mecanismo de conversão das frações NAIP em AP tornando a cinza resultante mais interessante do ponto de vista agrônomo para reciclagem do elemento, ou ainda a extração do fósforo para a produção de fertilizantes fosfatados.

As cinzas do lodo da ETE – Pitico apresentaram baixas concentrações de metais potencialmente tóxicos, inclusive abaixo do limite da legislação brasileira que versa sobre a aplicação de lodo de esgoto no solo para fins agrônômicos, sendo assim poderiam ser aplicadas diretamente no solo para este fim sem demandar tratamento algum adicional.

Verificou-se que as cinzas possuem teores consideráveis de macronutrientes primários (P e K), para o fósforo expresso em teor de P_2O_5 sendo de 12 a 17 % além de secundários (Ca, Mg e S) e ainda micronutrientes importantes para as culturas como Cu, Zn, Mo e Ni.

Observou-se que na incineração em altas temperaturas da ordem de 1050°C (sem aditivo) ocorre o fenômeno de sinterização nos grãos do material, ou seja, pode dificultar bastante a liberação dos nutrientes no solo.

A reciclagem de fósforo a partir das cinzas do lodo de esgoto apresentou-se bastante promissora, pois com a expansão do saneamento no Brasil a tendência é que haja um crescimento muito grande na geração de lodo de esgoto por novas ETE(s). Seguindo a premissa atual de depositar a maioria desse lodo em aterro sanitário não haverá espaço suficiente nos aterros, ademais se está descartando

grande quantidade de nutrientes, principalmente o fósforo que possui escassez anunciada para o futuro.

Ao olhar para a agenda global das 17 metas para o desenvolvimento sustentável (17 ODS), a recuperação de fósforo nos moldes dessa pesquisa impacta diretamente na ODS 2 e 11. No primeiro item ODS 2; fome zero e agricultura sustentável, é perceptível que diminuiria a dependência das importações de fertilizantes brasileiras e podendo levar a diminuição dos preços dos alimentos além de tornar a agricultura menos nociva na questão de consumo exacerbado de fertilizantes não renováveis, como o fosfato da rocha. Na ODS 11; cidades e comunidades sustentáveis, haveria diminuição do resíduo dispostos em aterro sanitário devido o reaproveitamento na agricultura, o que tornaria as cidades mais sustentáveis, pois ainda vale salientar que o aumento da reciclagem de resíduos é um dos objetivos da política nacional de resíduos sólidos (Lei N° 12.305 de 2010).

ESTUDOS FUTUROS

É necessário investigar o uso das cinzas diretamente no solo em ensaios em casa de vegetação, podendo realizar um comparativo do potencial de fertilização das cinzas x fertilizante fosfatado, inclusive é interessante verificar as diversas solubilidades do material em relação ao fertilizante industrializado nos moldes da instrução normativa nº 39 do ministério da agricultura pecuária e abastecimento (MAPA, 2018).

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. NBR 9800, 1986.

ABRAM, M. B; CUNHA, I. A; ALMEIDA, R.C. Principais avanços no conhecimento do fosfato no Brasil considerando o período 2010-2015, projeto fosfato Brasil. CPRM, p.27-108, 2016.

ADAM, Christian *et al.*; **Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery**. Waste Management, v. 29, p. 1122-1128, 2009.

ANDRADE, Larice Nogueira. Autodepuração dos corpos d'água. Revista da Biologia. P16-19, 2010.

ANDREOLI, Cleverson Vítório *et al.*; **Resíduos Sólidos do saneamento: Processamento, reciclagem e disposição final**. PROSAB. 1 ° ed. Curitiba. ABES, 2001.

American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. 4500-p phosphorus: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1999.

BAIRQ, Z. A. S. *et al.*; **New advancement perspectives of chloride additives on enhanced heavy metals removal and phosphorus fixation during thermal processing of sewage sludge**. Journal of Cleaner Production, v.188, p.185-194, 2018.

BATISTA, Lucilene Ferreira. **Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no distrito federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final**. Dissertação de Mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

BRASIL. Decreto lei nº 4.954, 14 de janeiro de 2004. Aprova o regulamento da lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências.

CAO, H, Liu, J. et al.; **The Property of Lime Sewage Sludge and its Influence on Co-Processing in Cement Kilns**. Pol. J. Environ. Stud. Vol. 25, No. 3, p.959-971, 2016.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Aplicação de lodo de sistemas de tratamento biológico de efluentes líquidos sanitários em solo - diretrizes e critérios para projeto e operação. Norma técnica P4.230. Cetesb, 2º ed. maio de 2021.

CIESLIK, B.; KONIECZKA, P.; **A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods**. Journal of Cleaner Production, v. 142, p. 1728-1740, 2017.

CHRISPIM, M.C.; SCHOLZ.M.; NOLASCO, M.A.; **Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries**. Journal of Environmental Management, v.248, p. 1-18, 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE; Resolução no 375. CONAMA, 29 de agosto de 2006.

CORDELL. D.; **Global phosphorus scarcity: a food secure future**. Journal of International Nutrition & Metabolism, v.8, p. 61-62, 2017.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.; WHITE, S.; **The story of phosphorus: Global food security and food for thought**. Global Environmental Change, v.19, p 292-305, 2009.

CORDELL, D.; WHITE, S.; **Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system**. Food Secur 7, p.337–350, 2015.

CORDELL, D.; WHITE, S.; **Life’s Bottleneck: Sustaining the world’s Phosphorus for a food secure future**. Annual Review of Environment and resources, p.161-183, 2014.

COLZATO, MARINA. Fundamentos de espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado (ICP OES). ESALQ-USP. Disponível em: <<https://cmaa.esalq.usp.br/fundamentos-icp-oes/>>. Acesso em: 07 de julho de 2022.

CUSTODIO, M. M.; VIEIRA, E. G. **O desenvolvimento sustentável à luz do direito fundamental ao meio ambiente ecologicamente equilibrado**. Meritum, n. 31, p. 159–197, 2015.

DAVIS, Mackenzie Leo. **Water and wastewater engineering – design principles and practice**. New York. McGraw-Hill, 2010.

EAGLE, C *et al.*; **Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies**. Science of Total Environment, v. 571, p. 522-544, 2016.

GERARDI, MICHAEL H.; **Wastewater Bacteria**. Wiley-Interscience. Nova Jersey, 2006.

GONZÁLEZ-PONCE, R.; LÓPEZ-DE-SÁ, E. G.; PLAZA.C.; **Lettuce response to phosphorus fertilization with struvite recovered from municipal wastewater**. HortScience, v. 44, n. 2, p. 426-430, 2009.

HAIBING, L. *et al.*; **Industrial Practice of Sewage Sludge Pump directly into Cement Kiln**. International Conference on Advances in Energy and Environmental Science, p.877-880, 2015.

HAN, J.; FURURUCHI, M.; KANCHANAPLYA, P.; **The behavior of phosphorus and heavy metals in sewage sludge ashes**. International Journal of Environment and Pollution, v.37, n.4, p.357-367, 2009.

HUDCOVÁ, H.; VYMAZAL, J.; ROZKOSNÝ, M; **Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union**. Soil Water Res. 14, p.104-120, 2019.

HUSEK, M.; MOSKO, J.; POHORELÝ, M.; **Sewage sludge treatment methods and P-recovery possibilities: current state-of-the-art**. Journal of Environmental Management, v.315, 2022.

HAVUKAINEN, J. *et al.*; **Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment**. Waste Management, v.49, p. 221-229, 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA.
Orientações sobre a validação de métodos de ensaios químicos. Inmetro, março de 2003. (DOQ-CGCRE-008)

JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSOA, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos.** 6° ed. Rio de Janeiro. ABES, 1995.

KULAIF, YARA. Relatório técnico 53 : Perfil fosfato. Ministério de minas e energia, agosto de 2009.

LAW, K.P.; PAGILLA. K.R.; **A solution to the limited global phosphorus supply: Regionalization of phosphorus recovery from sewage sludge ash.** Journal of cleaning production, v.290, 2021.

LI, R. *et al*; **Potential recovery of phosphorus during the fluidized bed incineration of sewage sludge.** Journal of Cleaner Production, v. 140, p 964-970, 2017.

LI, R. *et al*; **Transformation of apatite phosphorus and non-apatite inorganic phosphorus during incineration of sewage sludge.** Chemosphere, v. 141, p 57-61, 2015.

LUYCKX, L.; CANEGHEM, J.V.; **Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of chemical addition prior to incineration on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v.10, p.1-12, 2022.

LUZ, A.B; FRANÇA, S.C.A; BRAGA, P.F.A.; Tratamento de minérios. CETEM, 6°ed. p.727-749, 2018.

LIMA, RAFAEL DOS SANTOS. **Avaliação de macrófitas lemnáceas no polimento de águas residuárias e seu uso na cultura do feijão.** Dissertação de mestrado em agronomia (irrigação e drenagem) – Faculdade de ciências agronômicas da Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

MACHADO, R.; **Apesar de ser potência no agronegócio, Brasil importa 75% dos fertilizantes que usa.** Jornal Estado de Minas 2016. Disponível em: <https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2016/02/22/interna_agropecuario,736370/apesar-de-forte-no-agronegocio-brasil-importa-75-dos-fertilizantes.shtml>. Acesso em: 22 de maio de 2020.

MALAVOLTA, E. *et al.* Ciência, agricultura e sociedade. Empresa Brasileira de Informação Agropecuária. p 119-15, Brasília 2006.

MATTENBERGER, H *et al.*; **Sewage sludge ash to phosphorus fertilizer: Variables influencing heavy metal removal during thermochemical treatment.** *Waste Management*, v. 28, p. 2709-2722, 2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução normativa número 39, MAPA agosto de 2018.

MELO, L.C.A; SILVA,C.A; **Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos.** *Química Nova*, v.31, p 556-561, 2008.

MORAIS, LEANDRO CARDOSO. **Caracterização, em escala de laboratório, do produto proveniente da calcinação do lodo de esgoto resultante do tratamento de águas residuárias.** Tese de doutorado em engenharia química – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MORH, S.; EVANS, G.; **Projections of future phosphorus production.** PHILICA.COM, artigo 380, 2013.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. Fome zero e agricultura sustentável. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/2>>. Acesso em 19 de Dezembro de 2022.

NUVOLARI, ARIIVALDO; **Esgoto sanitário – Coleta, transporte e tratamento e reúso agrícola.** 2º ed. São Paulo. Blucher, 2011.

PARDO, P.; SÁNCHEZ, J.F.L; **Relationships between phosphorus fractionation and major components in sediments using the SMT harmonized extraction procedure.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 376, p 248-254, 2003.

PEREIRA DOS SANTOS, M. T.; FERREIRA, E. J.; FREITAS FERREIRA, M. F. **Estudo de caso da degradação ambiental do rio Gorutuba no município de Francisco Sá.** *Revista Cerrados*, v. 15, n. 1, p. 265–284, 2017.

PORTAL DBO. Nutrientes e suas funções na planta. Revista Agro DBO. Disponível em: <<https://www.portaldbo.com.br/nutrientes-e-suas-funcoes-na-planta/>>. Acesso em 07 de agosto de 2022.

PRIES, Rejane Terezinha Afonso. **Uso de lodo de esgoto para coprocessamento em fornos de clínquer**. Dissertação de Mestrado em meio ambiente urbano e industrial. Setor de tecnologia Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. ABES, Curitiba, 2001.

QUEVEDO, C. M. G.; PIVELI, R. P.; PAGANINI, W. S.; **A contribuição das frações de fósforo nos esgotos sanitários**. ABES. FENASAN, 2017.

RIBEIRO, Livia Cristina. Compostagem de lodo de esgoto: caracterização e bioestabilização. Dissertação de mestrado em agronomia. Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp, Botucatu, 2018.

ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; CARLOS. V. M. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**. 1º ed. São Paulo: Grupo A, 2012.

RUBAN, V *et al.*; **Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwaters sediments**. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v 370, p 224-228, 2001.

SILVA, DIOGO ANDRÉ PINHEIRO. **Mineralização da matéria orgânica de lodo aplicado no solo e produtividade do capim Tifton 85**. Dissertação de Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos, Escola de Engenharia da UFMJ, Belo Horizonte, 2017.

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

SOUZA, A. E.; FONSECA, D.S. **Fósforo**. Agência Nacional de Mineração. p. 546-568.

VON SEPERLING, M; ANDREOLI, C.V; FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte. Editora da UFMG, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. Belo Horizonte. Editora da UFMG, 1996.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 4 ed. Belo Horizonte. Editora da UFMG, 2016.

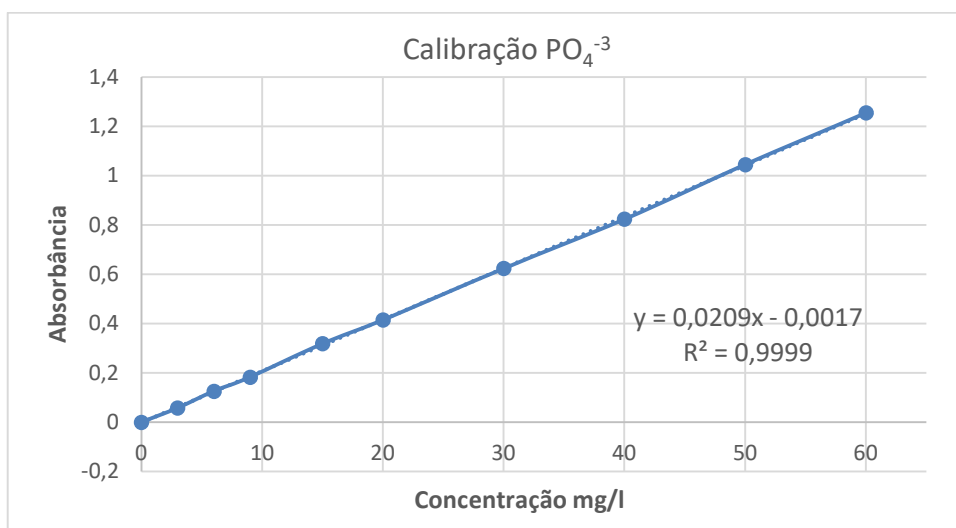
WALAN P. 2013. **Modeling of peak phosphorus a study of bottlenecks and implications**. Dissertação de mestrado, Departamento de Ciências da terra, Universidade de Uppsala, Suécia 2013.

YANG, F. *et al.*; **Phosphorus recovery from sewage sludge via incineration with chlorine-based additives**. Waste Management, v.95, p. 644-651, 2019.

YE, Y. *et al.*; **Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater**. Science of Total Environment, v.576, p 159-171, 2017.

APÊNDICES

Apêndice A - Curva analítica do método do ácido Vanadomolibdofosfórico para a quantificação de fosfato pelo espectrofotômetro.



Fonte: Autoria própria.

Apêndice B - Linhas espectrais utilizadas e respectivos limites de detecção de cada linha para análise de cada metal.

Metal	Linha Espectral nm	Limite de detecção da linha mg L ⁻¹
Al	167,019	1,0E-03
Na	589,592	5,0E-04
Ca	396,847	2,0E-06
K	766,491	5,0E-03
Fe	238,204	1,0E-03
Mg	279,553	3,0E-06
Cu	327,395	2,0E-03
Zn	213,857	9,0E-04
Mo	202,032	4,0E-03
Ni	231,604	2,0E-03
As	188,980	5,0E-03
Cd	214,439	3,0E-04
Cr	267,716	1,0E-03
Pb	220,353	1,4E-03
Ba	455,403	1,0E-04

Fonte: Quimlab.Specsol