

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Campus Araraquara**

DENISE DARÉ

**Estudo térmico, caracterização e análise de
compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto
das cidade de São Carlos-SP e Jaú-SP.**

Araraquara
2013

DENISE DARÉ

Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidade de São Carlos-SP e Jaú-SP.

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Marisa Spirandeli Crespi
Co-Orientadora: Dr^a. Sonia de Almeida

Araraquara
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

| | |
|-------|---|
| D217e | <p>Daré, Denise</p> <p>Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidades de São Carlos-SP e Jaú-SP. / Denise Daré. – Araraquara : [s.n], 2013 85 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Marisa Spirandeli Crespi Coorientador: Sonia de Almeida</p> <p>1. Química analítica. 2. Resíduo sólido. 3. Lodo de esgoto. 4. Caracterização química. I. Título.</p> |
|-------|---|

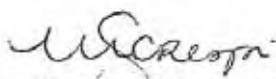
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DENISE DARÉ

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

Araraquara, 22 de fevereiro de 2013.

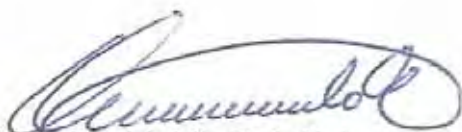
BANCA EXAMINADORA



Prof^a Dr^a Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Wellington Cyro de Almeida Leite
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá - SP



Prof. Dr. Valdir Schälch
Escola de Engenharia – USP, São Carlos - SP

Denise Daré

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Denise Daré
Nome em citações bibliográficas DARÉ, D.
Sexo Feminino
Nascimento 31/10/1987 - Araçatuba/SP - Brasil
Endereço eletrônico E-mail para contato : denise_dare@hotmail.com

Formação acadêmica/titulação

- 2010** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidades de São Carlos - SP e Jaú - SP.
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Áreas do conhecimento : Análise de Traços e Química Ambiental
Setores de atividade : Esgoto e atividades relacionadas
- 2006 - 2010** Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Relatório de Estágio Supervisionado. BIO ANÁLISE – Análises, Pesquisas e Assessorias de Águas, Veterinária e Meio Ambiente LTDA
Orientador: Prof. Dr. Ossamu Hojo
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2003 - 2005** Ensino Médio (2o grau) .
Colégio Cidade Araçatuba, ANGLO, Brasil
- 1995 - 2002** Ensino Fundamental (1o grau) .
Colégio Nossa Senhora Aparecida, CNSA, Brasil
-

Formação complementar

- 2006 - 2008** Extensão universitária em Química Júnior Projetos e Consultoria.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Biocombustíveis.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Fluxo de caixa: como administrar.
Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo, SEBRAE/SP, Sao Paulo, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Química Verde.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Revelação fotográfica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Química dos alimentos.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Rotinas de um laboratório de cervejaria.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Administração do tempo.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Química forense.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Marketing Pessoal.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Empreendedorismo.
Centro Universitário Senac, SENAC/SP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Corew Draw.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Motivação.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

Atuação profissional

1. Bio Análise - BIO ANÁLISE

Vínculo institucional

- 2009 - 2010 Vínculo: Estágário , Enquadramento funcional: Estágário , Carga horária: 30, Regime: Parcial

2. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP

Vínculo institucional

- 2008 - 2009 Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 12, Regime: Parcial
Outras informações:
Obtenção de nanoestruturas alinhadas 1D de ZnO pelo método pirosol. Instituto de Química - UNESP, bolsista pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Áreas de atuação

1. Cinética Química e Catálise
2. Análise de Traços e Química Ambiental

Prêmios e títulos

- 2008 Honra ao Mérito pelas contribuições à EMPREDOQUI - JR, Instituto de Química - Unesp Araraquara
- 2007 Honra ao Mérito pelas contribuições à EMPREDOQUI - JR, Instituto de Química - Unesp Araraquara

Eventos

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**

III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012. (Congresso)
CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO PROVENIENTE DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE SÃO CARLOS-SP E JAÚ-SP.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **Fourth International Symposium on Energy from Biomass and Waste**, 2012. (Simpósio)

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

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas**, 2011. (Encontro)

CARACTERIZAÇÃO DO LODO DE ESGOTO PROVENIENTE DA CIDADE DE SÃO CARLOS-SP.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **IX Simpósio Latino-Americano de Química Analítica Ambiental e Sanitária**, 2011. (Simpósio)

Caracterização do lodo de esgoto proveniente da ETE Monjolinho da cidade de São Carlos-SP.

5. **XXXVIII Semana da Química**, 2008. (Encontro)

6. **II Comemoração do Dia do Químico**, 2007. (Encontro)

7. **VII Encontro de Empresas Juniores da UNESP**, 2007. (Encontro)

8. **XXXVII Semana da Química**, 2007. (Encontro)

9. Apresentação Oral no(a) **Programa de Visita Monitorada**, 2006. (Outra)
Monitoria.

10. **XXXVI Semana da Química**, 2006. (Encontro)

11. **I Comemoração do Dia do Químico**, 2006. (Encontro)

Outras informações relevantes

1 Estágio supervisionado com carga horária de 240 horas na empresa BIO-ANÁLISE, ANÁLISES, PESQUISAS E ASSESSORIAS DE ÁGUAS, VETERINÁRIAS E MEIO AMBIENTE LTDA, Birigui - SP.

Aos meus pais, Flávio e Helena,
pela vida, pela oportunidade de estudar,
por tudo que tenho hoje.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Flávio e Helena, por simplesmente tudo.

À Professora Marisa e Sonia, pelo maravilhoso período de aprendizagem, pela ajuda, disponibilidade e carinho.

Ao Rafael, o noivo, pelo amor, carinho e muita paciência.

Aos irmãos Renato e Tati, pela cumplicidade e diversão garantida.

Aos amigos, de faculdade, de infância e de trabalho.

A todos do laboratório, pela ajuda e momentos de descontração.

À SANEJ e SAAE, por gentilmente terem cedido amostras que possibilitaram este estudo.

À todos os profissionais e alunos do Insituto que colaboraram para a realização das análises.

Ao Insituto de Química, pela formação.

À Capes, pelo apoio financeiro.

À UNESP, por me receber não somente como aluna mas também como servidora.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos.”

Marcel Proust

RESUMO

Com a crescente preocupação em preservação do meio ambiente e qualidade de vida da população, observa-se um aumento de 95% na quantidade de esgoto tratado no Brasil entre 2000 e 2008. Entretanto, tal evento acarreta na geração de um resíduo denominado lodo de esgoto que é geralmente disposto em aterros sanitários licenciados para este fim. A problemática atual é o fato de que tais aterros já não comportam mais tanto lodo, e é necessária uma alternativa viável de descarte desse resíduo. Para tanto, torna-se imprescindível a caracterização química e comportamento térmico do lodo de esgoto para futuros estudos de reaproveitamento e alocação. Neste estudo, apresentam-se a caracterização química e estudo de decomposição térmica dos lodos das estações de tratamento das cidades de Jaú e São Carlos, ambas no estado de São Paulo. As amostras foram coletadas e tratadas de acordo com cada técnica de análise. O lodo de Jáu apresentou 70% de sua massa de matéria orgânica, enquanto que o lodo de São Carlos apresentou 55%, segundo a análise termogravimétrica. A presença de matéria orgânica nos lodos foi confirmada através das técnicas de demanda química de oxigênio, difratometria de Raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Houve diferença no tamanho de partículas dos lodos, enquanto Jaú apresentou partículas maiores, com cerca de 860nm, São Carlos possui partículas em torno de 310nm. A partir da análise de espectroscopia de absorção atômica, obteve-se a concentração de metais nos lodos e observou-se que esta encontra-se dentro do limite máximo permitido pela legislação vigente no Brasil para reuso como fertilizante agrícola, de acordo somente com este parâmetro. Entretanto, a análise de compostos orgânicos através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas indicou a presença de inúmeros compostos que não são citados por esta legislação e são potencialmente nocivos ao meio ambiente. A avaliação cinética constatou o efeito de compensação cinética na reação de degradação da matéria orgânica, indicando que durante a decomposição térmica, há componentes com a mesma composição orgânica. A análise termogravimétrica, juntamente com a termogravimetria derivada e a análise térmica diferencial dos lodos demonstrou que ocorre principalmente dois eventos durante o aquecimento da amostra, a perda da umidade e a degradação da matéria orgânica. Esta última se dá em duas etapas, sendo a primeira a degradação de moléculas menores e a segunda de compostos lignocelulósicos.

Palavras-chave: Resíduo sólido, Lodo de esgoto, Caracterização química, Análise térmica.

ABSTRACT

With the growing concern for environmental preservation and quality of life, there is increase of 95% in the amount of treated sewage in Brazil between 2000 and 2008. However, it leads in the generation of a residue named sewage sludge which is generally disposed in sanitary landfills licensed to this application. The current problem is the fact of such landfills no longer can storage much more sludge, and it is required a viable alternative for disposal of this waste. Therefore, chemical characterization and thermal behavior of sewage sludge becomes essential for posterior reuse studies and storage. This study presents the chemical characterization and study of thermal decomposition of sewage sludge from treatment plants of the cities of São Carlos and Jaú, both in the São Paulo state. The samples were collected and handled according to each analysis technique requirements. The amount of organic matter, in mass fraction, in the sludge of Jau was 70%, while the sludge of São Carlos was 55%, according to the thermal analysis. The presence of organic matter in the sludge was confirmed by the techniques of chemical oxygen demand, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The size of the sludge particles of Jaú was around 860nm, while the sludge of São Carlos was around 310nm. The analysis of atomic absorption spectroscopy showed that the concentrations of metals in the sludge samples were according the Brazilian law for reuse as agricultural fertilizer, according only to this parameter. However, the analysis of organic compounds by gas chromatography mass spectrometry indicated the presence of numerous compounds which are not cited in the law and are potentially harmful to the environment. The kinetic evaluation showed the effect of kinetics compensation on the reaction of degradation of organic matter, indicating that during the thermal decomposition, there are components with the same organic composition. The thermogravimetric analysis, together with the derivative thermogravimetry and differential thermal analysis showed that two main events occur during heating of the sample: the loss of humidity and organic matter degradation. The last one occurs in two stages: the first, degradation of smaller molecules and the second, lignocellulosic compounds.

Keywords: Solid residue, Sewage sludge, Chemical characterization, Thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário - Brasil - 2000/2008 (BRASIL, 2010)..... | 18 |
| Figura 2 – Localização da ETE Monjolinho em São Carlos-SP. Em destaque, vista aérea ampliada da ETE. | 24 |
| Figura 3 - Maquete do projeto da ETE Monjolinho, em São Carlos-SP. | 25 |
| Figura 4 – Localização da ETE SANEJ em Jaú – SP. Em destaque, a vista aérea ampliada da ETE. | 26 |
| Figura 5 - Foto aérea da ETE de Jaú-SP..... | 27 |
| Figura 6 – Esquema do analisador de partícula por difração de laser | 29 |
| Figura 7 – Difração de Raios-X por um cristal..... | 30 |
| Figura 8 – Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica..... | 31 |
| Figura 9 – Esquema de equipamento genérico para análise térmica diferencial | 33 |
| Figura 10 – Etapas da determinação da demanda química de oxigênio: 1 – amostra com ácido sulfúrico e água; 2 – filtração da solução; 3 – solução já filtrada com coloração amarelada; 4 – soluções filtradas adicionadas dos reagentes 1 e 2; 5 – Aquecimento das soluções a 150°C; 6 – Soluções após aquecimento, as amostras apresentaram coloração verde enquanto o branco continuou com coloração amarelada. | 41 |
| Figura 11 – Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de São Carlos UASB..... | 43 |
| Figura 12 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de São Carlos Flotador..... | 43 |
| Figura 13 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de São Carlos Final..... | 44 |
| Figura 14 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de Jaú não centrifugado..... | 44 |
| Figura 15 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de Jaú centrifugado..... | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 16 – Distribuição do tamanho de partícula em função do volume estatístico para a amostra do lodo final de São Carlos..... | 46 |
| Figura 17 – Distribuição do tamanho de partícula em função do volume estatístico para a amostra do lodo já centrifugado de Jaú..... | 46 |
| Figura 18 – Difrátogramas de Raios-X para as amostras de lodo: 1- São Carlos UASB; 2- São Carlos flotador; 3- São Carlos final; 4- Jaú não centrifugado e 5- Jaú centrifugado..... | 47 |
| Figura 19 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de lodo provenientes da ETE de São Carlos..... | 48 |
| Figura 20 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de lodo provenientes da ETE de Jaú..... | 49 |
| Figura 21 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do reator UASB – ETE São Carlos (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina)..... | 55 |
| Figura 22 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do reator UASB – ETE São Carlos (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina)..... | 56 |
| Figura 23 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do flotador – ETE São Carlos (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina)..... | 57 |
| Figura 24 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do flotador – ETE São Carlos (20 °C min ⁻¹ , atmosfera nitrogênio, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina)..... | 58 |
| Figura 25 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE São Carlos (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina)..... | 59 |
| Figura 26 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE São Carlos (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina). | 60 |
| Figura 27 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo não centrifugado – ETE Jaú (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina). | 61 |
| Figura 28 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo não centrifugado – ETE Jaú (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina)..... | 62 |

| | |
|---|----|
| Figura 29 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE Jaú (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina). | 63 |
| Figura 30 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE Jaú (20 °C min ⁻¹ , atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min ⁻¹ , cadinho de alumina). | 64 |
| Figura 31 – Curvas TG do lodo de São Carlos, nas razões de aquecimento de 5, 15 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina..... | 65 |
| Figura 32 – Curvas TG do lodo de Jaú, nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina..... | 65 |
| Figura 33 – Curvas DTG do lodo de São Carlos, nas razões de aquecimento de 5, 15 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina..... | 66 |
| Figura 34 – Curvas DTG do lodo de Jaú, nas razões de de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina..... | 66 |
| Figura 35 – Gráfico de E vs α para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de São Carlos..... | 69 |
| Figura 36 – Gráfico de E vs α para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de Jaú..... | 69 |
| Figura 37 – Gráfico de LnA vs E para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de São Carlos..... | 70 |
| Figura 38 – Gráfico de LnA vs E para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de Jaú..... | 70 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Principais metais presentes na composição de diversos produtos de uso doméstico ou comercial. | 21 |
| Tabela 2 – Condições do cromatógrafo para as análises dos extratos. | 40 |
| Tabela 3 – Dados da Demanda Química de Oxigênio para o lodo da ETE de São Carlos-SP..... | 42 |
| Tabela 4 – Dados da Demanda Química de Oxigênio para o lodo da ETE de Jaú-SP. | 42 |
| Tabela 5 – Funções orgânicas e seus respectivos números de onda. | 49 |
| Tabela 6 - Lâmpadas utilizadas para cada metal empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst 300 | 50 |
| Tabela 7 - Concentração de metais em mg.kg^{-1} para as amostras de São Carlos..... | 50 |
| Tabela 8 - Concentração de metais em mg.kg^{-1} para as amostras de Jaú..... | 51 |
| Tabela 9 - Comparação da concentração (mg.kg^{-1}) de metais em lodo de esgoto em diferentes cidades do mundo..... | 51 |
| Tabela 10 - Concentrações máximas permitidas no lodo de esgoto para uso agrícola (em mg.kg^{-1} , base seca) | 52 |
| Tabela 11 – Resultados obtidos pela fluorescência de Raios-X em % para as amostras de São Carlos | 53 |
| Tabela 12 – Resultados obtidos pela fluorescência de Raios-X em % para as amostras de Jaú. | 54 |
| Tabela 13 – Porcentagens de perda de massa de água e matéria orgânica para cada amostra..... | 64 |
| Tabela 14 – Valores de energia de ativação e de LnA para a primeira etapa de decomposição do lodo de São Carlos. | 67 |
| Tabela 15 – Valores de energia de ativação e de LnA para a primeira etapa de decomposição do lodo de Jaú. | 68 |
| Tabela 16 – Compostos identificados pelo CG-MS nos extratos em isooctano. | 72 |
| Tabela 17 – Compostos identificados pelo CG-MS nos extratos em metanol..... | 73 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Fator Pré-Exponencial de Arrhenius

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Ag₂SO₄ – Sulfato de Prata

Al – Alumínio

ATR – Refletância Total Atenuada

C – Concentração

CASS – Sistema Cíclico de Lodo Ativado

Cd – Cádmio

Cr – Cromo

Cu – Cobre

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

E – Energia de Ativação

EPA – Environmental Protection Agency

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

Fe – Ferro

Hg – Mercúrio

HgSO₄ – Sulfato de Mercúrio II

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDH – Índice de Desenvolvimento Humana

K – Constante de Velocidade

m/z – Razão Massa/Carga

MMA – Ministério do Meio Ambiente

Mn – Manganês

NBR – Norma Brasileira Registrada

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

PCB – Bifenil Policlorinado

PIB – Produto Interno Bruto

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

R – Constante dos Gases

SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto

SANEJ – Saneamento de Jaú Ltda.

T – Temperatura

t – Tempo

t_0 – Tempo Inicial

t_∞ - Tempo Final

TG – Termogravimetria

Ti – Titânio

UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

UFC – Unidades Formadoras de Colônia

Ufscar – Universidade Federal de São Carlos

USP – Universidade de São Paulo

Zn – Zinco

α – Fração Conversional

β – Razão de Aquecimento

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

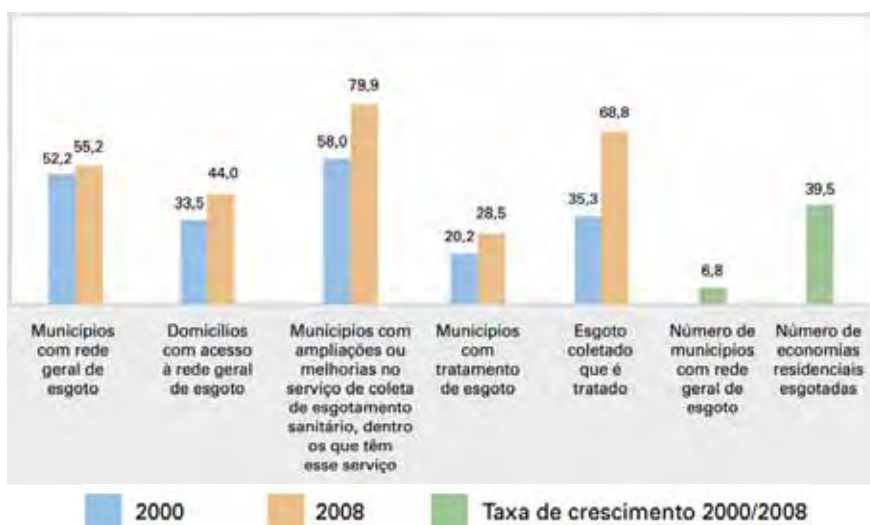
| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | São Carlos | 22 |
| 1.1.1 | ETE Monjolinho – São Carlos | 23 |
| 1.2 | Jaú | 25 |
| 1.2.1 | Saneamento de Jaú Ltda | 25 |
| 1.3 | Técnicas Empregadas para caracterização do lodo de esgoto | 27 |
| 1.3.1 | Demanda Química de Oxigênio | 28 |
| 1.3.2 | Análise de tamanho de partícula | 28 |
| 1.3.3 | Difratometria de Raios-X | 29 |
| 1.3.4 | Espectroscopia na região do Infravermelho | 30 |
| 1.3.5 | Espectroscopia de absorção atômica | 31 |
| 1.3.6 | Fluorescência de Raios-X | 32 |
| 1.3.7 | Análise Termogravimétrica | 32 |
| 1.3.7.1 | Avaliação Cinética | 33 |
| 1.3.7.2 | Efeito de Compensação Cinética | 34 |
| 1.3.8 | Cromatografia gasosa | 34 |
| 2 | OBJETIVO | 35 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 | Coleta das amostras | 35 |
| 3.2 | Determinação da Demanda Química de Oxigênio | 36 |
| 3.3 | Microscopia eletrônica de varredura | 37 |
| 3.4 | Análise Morfológica | 37 |
| 3.5 | Difratometria de Raios-X | 37 |
| 3.6 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho | 37 |
| 3.7 | Espectroscopia de absorção atômica | 38 |
| 3.8 | Fluorescência de Raios-X | 38 |
| 3.9 | Análise Térmica | 38 |
| 3.9.1 | Estudo cinético | 38 |
| 3.10 | Análise Cromatográfica | 39 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 4.1 | Determinação da Demanda Química de Oxigênio | 40 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2 | Microscopia eletrônica de varredura | 43 |
| 4.3 | Análise de tamanho de partícula | 45 |
| 4.4 | Difratometria de raios-X | 47 |
| 4.5 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho | 48 |
| 4.6 | Espectroscopia de absorção atômica | 50 |
| 4.7 | Fluorescência de Raios-X | 52 |
| 4.8 | Análise Térmica | 55 |
| 4.8.1 | Cinética | 65 |
| 4.9 | Análise Cromatográfica | 71 |
| 5 | CONCLUSÕES | 76 |
| 6 | SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS | 78 |
| | REFERÊNCIAS | 79 |

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a maior conscientização de saúde e higiene acarretaram demandas cada vez maiores de recursos naturais, em especial a água. Além do consumo desenfreado destes insumos, um problema secundário é a geração proporcional de esgoto e poluição que retornam aos rios, lagos e aquíferos. Atualmente a população mundial produz em média cerca de 300 milhões de toneladas de resíduos por ano, sendo os Estados Unidos o maior produtor deste total, seguido por países desenvolvidos como Japão, Alemanha, Inglaterra, França e Espanha. No Brasil, cerca de 10 bilhões de litros de esgoto residencial e industrial são lançados nos rios sem passar antes por algum tipo de tratamento, gerando graves problemas ambientais e de saúde (CAPANA, 2009). A necessidade de tratamento e disposição de águas residuais é reconhecida, mas, por falta de recursos, essas ações costumam ser relegadas.

Figura 1 - Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário - Brasil - 2000/2008 (BRASIL, 2010).



A etapa inicial do controle da poluição das águas passa pelo tratamento de esgotos gerados pela comunidade. De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em apenas oito anos, a porcentagem de esgoto tratado no Brasil cresceu de 35,3 para 68,8, um aumento de 95%. Apesar do avanço neste quesito, o tratamento gera um problema secundário que é o descarte do resíduo denominado lodo de esgoto.

O lodo de esgoto pode ser classificado de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Norma Brasileira Registrada (NBR) 10004/2004 como

resíduo sólido, já que este é definido como resíduo nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

O artigo 13º da lei 12.305/2010, regulamentada pelo Decreto 7.404 em 23/12/2010, sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) classifica os resíduos sólidos em função de sua origem: domiciliares; de limpeza urbana; sólidos urbanos; de estabelecimentos comerciais ou prestadores de serviços; de serviços públicos de saneamento básico; industriais; de serviços de saúde; de construção civil; agrossilvopastoris; de serviços de transportes e de mineração, ou sua periculosidade: resíduos perigosos ou não perigosos. Sendo assim, o lodo de esgoto é classificado como resíduo sólido originado de serviços públicos de saneamento básico.

A maior preocupação quanto ao lodo é o aumento constante de sua geração. Aterros sanitários que antes recebiam este produto estão sendo esgotados devido ao grande volume já acomodado, surgem então soluções alternativas como o reaproveitamento na forma de fertilizante, a incineração, o reuso industrial, a disposição oceânica e a recuperação de áreas degradadas.

Tais alternativas podem ser uma boa solução para o descarte a curto prazo. Entretanto, quando despejado em áreas não licenciadas, o lodo, juntamente com o lixo é simplesmente coberto com terra, mas o solo, geralmente, não é impermeabilizado e nem sempre possui sistema de drenagem dos líquidos percolados, podendo causar infiltrações e vindo a poluir águas subterrâneas (MUÑOZ, 2002).

Pelo fato do lodo possuir alto teor de matéria orgânica, além de fósforo e nitrogênio, seu uso como fertilizante agrícola está sendo cada vez mais refletido, pois amenizaria o problema de descarte deste resíduo e ainda reciclaria nutrientes melhorando as propriedades do solo. A grande preocupação em torno desta prática está no fato de que os variados contaminantes presentes podem se transferir para o solo e conseqüentemente para a cadeia alimentar. Isto porque o lodo pode conter microorganismos patogênicos, metais pesados e contaminantes orgânicos como hormônios, pesticidas e compostos cancerígenos altamente tóxicos ao meio ambiente.

Ao contrário dos patógenos e dos compostos orgânicos, os metais tóxicos tendem a permanecer no solo por um período indeterminado (BETTIOL; CAMARGO, 2000).

Tais metais são introduzidos no esgoto sanitário através de atividades comerciais como oficinas de veículos, farmácias de manipulação, hospitais, consultórios dentários, dentre outras. Porém, a crescente utilização de produtos de limpeza, cosméticos, medicamentos, tintas e vernizes, pesticidas e produtos automotivos, tanto no âmbito doméstico quanto no comercial, tem contribuído para a liberação de metais no ambiente.

Além de produtos comercializados, uma outra fonte antropogênica de metais no esgoto sanitário são as fezes humanas. As concentrações típicas de metais presentes nas fezes humanas, em base seca são: 250 mg.kg⁻¹; cobre (Cu), 68 mg.kg⁻¹; chumbo (Pb), 11 mg.kg⁻¹; níquel (Ni), 4,7 mg.kg⁻¹; e cádmio (Cd), 2 mg.kg⁻¹. (VILLAR, 2003)

Alguns fenômenos naturais, aliados ou não à atividade humana, também contribuem para o aumento da concentração de metais no lodo. Assim, a percolação de águas pluviais por solos contendo elevadas concentrações de metais pode ocasionar a lixiviação de metais, os quais são carregados para as águas subterrâneas. A infiltração dessas águas na rede coletora de esgoto contribui para o aumento da concentração de metais no esgoto sanitário. Deve-se destacar, entretanto, que a ocorrência e significância dessa forma de contaminação são bastante limitadas.

A Tabela 1 apresenta algumas das classes de produtos utilizados no âmbito doméstico e comercial, juntamente com os principais metais contidos nesses produtos, como manganês (Mn) e cromo (Cr). Produtos de uso diário, tais como cosméticos e produtos de limpeza, podem apresentar em sua composição pelo menos um dos seguintes metais: alumínio (Al), cobre, ferro, (Fe) mercúrio (Hg), titânio (Ti) e zinco (Zn), sendo que os cosméticos podem apresentar ainda diversos outros metais.

Tabela 1 – Principais metais presentes na composição de diversos produtos de uso doméstico ou comercial.

| Metais | Cosméticos | Produtos de limpeza | Medicamentos e produtos odontológicos | Pesticidas | Tintas e pigmentos | Produtos fotográficos | Produtos automotivos |
|---------------|------------|---------------------|---------------------------------------|------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| Zn | X | X | X | X | X | | X |
| Ni | X | | | | X | | |
| Fe | X | X | X | X | X | X | X |
| Mn | X | | | X | X | | |
| Cu | X | X | X | X | X | | X |
| Cr | | X | | X | X | X | X |
| Cd | X | | | X | X | | |

Fonte - (VILLAR, 2003)

Criou-se recentemente uma categoria de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino, chamados de Disruptores ou Desreguladores Endócrinos. Esses poluentes são encontrados no meio ambiente em concentrações da ordem de μg e ng por litro e são definidos como qualquer composto ou agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos organismos (BILA; DEZOTTI, 2007).

A única legislação vigente do Brasil é a resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006 do Ministério do Meio Ambiente que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário. Nela, as concentrações de apenas seis classes de compostos orgânicos são estipuladas, além dos metais pesados. Nos Estados Unidos, de acordo com a *Environmental Protection Agency* (EPA), 1994 a única regulamentação existente para o uso de lodo na agricultura é em relação aos metais pesados e a quantidade anual máxima de aplicações destes metais no solo em um período de 10 anos (ENVIRONMENTAL..., 1994).

Sem estudos preliminares no Brasil, a busca por contaminantes orgânicos em lodos que podem ocasionar desregulação endócrina já se iniciou no Canadá. Um estudo envolvendo lodos de duas regiões de Ontario com amostragens cuidadosamente controladas e protocolos analíticos, rendeu dados altamente reprodutíveis com hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, pesticidas organoclorados

e bifenil policlorinado ou *polychlorinated biphenyls* (PCB) durante um período de cinco meses (WEBBER et al., 1996).

Na Espanha, o lodo é incinerado e o grande acúmulo de cinzas com alta concentração de ferro é o motivo de estudos para alternativas de utilização, como argamassa de cimento, concreto, asfalto, materiais cerâmicos (MERINO; AREVALO; ROMERO, 2005). Na Europa, na década de 1970, muitas estações de tratamento públicas secavam anaerobicamente biossólidos em camas de areia, e estes eram freqüentemente doados a qualquer um que quisesse levá-los. Pesquisas posteriores encontraram amostras altamente contaminadas com PCB sendo entregues para uso em terrenos, jardins e fazendas (RUFUS; JAMES; GEORGE, 1996).

Tendo em vista as conseqüências da má disposição final do lodo de esgoto e o constante aumento da geração deste resíduo, um estudo sobre sua composição e estabilidade térmica é fundamental para posteriores ações a serem tomadas, a fim de não agredir o meio ambiente e ser economicamente viável.

As amostras foram coletadas das estações de tratamento de esgoto das cidades de São Carlos e Jaú, ambas no estado de São Paulo. Tal escolha se deve ao fato de que ambas localizam-se próximas à cidade de realização do estudo, Araraquara. A seguir são apresentadas informações sobre as cidades e as estações de tratamento.

1.1 São Carlos

Localizada no centro geográfico do Estado de São Paulo, o município de São Carlos foi fundado em 4 de novembro de 1857. A cidade passou a ser povoada devido a abertura de uma trilha que levava às minas de ouro em Cuiabá e Goiás. Logo em seguida, as fazendas de café começaram a surgir e em 1884 a construção de uma ferrovia impulsionou o desenvolvimento da região. Com a vinda de imigrantes alemães e italianos, o comércio e a indústria se fortaleceram e a necessidade de pesquisas trouxe a Universidade de São Paulo (USP) em 1953 e a Universidade Federal de São Carlos (Ufscar) em 1970. Já a atividade industrial é marcada pela presença de grandes indústrias: Volkswagen (motores), Tecumseh (compressores), Faber Castell (lápiz), Electrolux (geladeiras e fogões), além de empresas têxteis, de embalagens, de máquinas, tintas, lavadoras, equipamentos ópticos e uma grande quantidade de indústrias médias e pequenas dos mais diversos setores de produção.

O vigor acadêmico, tecnológico e industrial conferiu à cidade o título de Capital da Tecnologia. Hoje em dia, possui uma população de 221,9 mil habitantes segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) 2010, índice de desenvolvimento humano (IDH) de 0,841 e produto interno bruto (PIB) de 3,5 milhões de reais. Apresenta uma área total de 1.141km², sendo apenas 6% (67,2km²) de área urbana. (SÃO CARLOS, 2010a)

1.1.1 ETE Monjolinho – São Carlos

Localizada na Estrada Cônego Washington José Pêra, no município de São Carlos e inaugurada em 1º de dezembro de 2008, a estação de tratamento de esgoto (ETE) Monjolinho foi projetada para captação e tratamento de 100% do esgoto municipal. Desenvolvida por pesquisadores da Escola de Engenharia de São Carlos da USP e realizada pelo consórcio Delta Araguaia, teve um custo de R\$ 48 milhões, e recebeu um prêmio de R\$ 21 milhões do Programa de Despoluição das Bacias Hidrográficas da Agência Nacional de Águas pela qualidade do efluente tratado. É gerenciada pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), que é uma empresa pública e responsável pela gestão de águas e esgoto do município de São Carlos. (SÃO CARLOS AGORA, 2008)

Figura 2 – Localização da ETE Monjolinho em São Carlos-SP. Em destaque, vista aérea ampliada da ETE.



Fonte – (Adaptado de GOOGLE, 2010a.)

As primeiras obras de canalização de esgotos foram iniciadas em 1890, e dez anos depois foi contratada a construção da rede de esgotos da cidade, que já incluía o tratamento dos despejos por processo denominado filtros. Com o crescimento da cidade os filtros foram abandonados e as águas residuárias passaram a ser lançadas nos cursos d'água "in natura". Após, tentou-se implementar o tratamento de esgoto sanitário em 1995. No entanto, devido à restrições por leis ambientais e topografia geográfica, as lagoas anaeróbias não poderiam ser implementadas. Em substituição, um sistema de tratamento mais avançado, reator tipo anaeróbio de fluxo ascendente ou *upflow anaerobic sludge blanket* (UASB) foi escolhido como sistema de digestão anaeróbia.

Hoje o sistema de coleta possui aproximadamente 1300km de extensão e é formado basicamente por redes coletoras, coletores troncos e interceptores, além de estações elevatórias e sifões invertidos.

No segundo semestre de 2008 a quantidade de coliformes fecais nas águas do Monjolinho, rio onde o esgoto era despejado diretamente, era de $4,5 \times 10^8$ de unidades formadoras de colônia (UFC). Já em abril de 2009, depois de 60 dias de operação da ETE a quantidade caiu para 10 mil UFC. (SÃO CARLOS EM REDE, 2009)

Figura 3 - Maquete do projeto da ETE Monjolinho, em São Carlos-SP.



Fonte – (SÃO CARLOS, 2010b)

1.2 Jaú

Fundada em 15 de agosto de 1853, quando moradores da região se organizaram e ergueram um povoado na área de 40 alqueires. Possui este nome pela presença do grande peixe denominado Jaú. Localiza-se na região central do Estado, a 296km da capital. Atualmente, possui população de 121,3 mil habitantes, uma área total de 688,34km² sendo apenas 16,33km² de área urbana e PIB de 1,4 milhão de reais.

O município é banhado pelo rio Tietê e possui excelente solo para agricultura, destacando-se a produção de cana-de-açúcar, café, frutas e algodão. É nacionalmente conhecida pela atividade da indústria calçadista. As ruas do município são 99% pavimentadas e iluminadas. O transporte coletivo chega a todos os lugares. 100% das residências são abastecidas com água tratada e 99% tem o esgoto coletado e cerca de 80% tratado. (JAHU, 2010)

1.2.1 Saneamento de Jaú Ltda

Pertencente ao grupo Águas do Brasil, a Saneamento de Jaú LTDA (SANEJ), é a responsável pelo projeto, financiamento, construção e operação do sistema de interceptação e tratamento do esgoto sanitário urbano da cidade de Jaú, no interior do estado de São Paulo e obteve 25 anos de concessão do município para o tratamento de esgoto.

Figura 4 – Localização da ETE SANEJ em Jaú – SP. Em destaque, a vista aérea ampliada da ETE.



Fonte – (Adaptado de GOOGLE, 2010b)

Inaugurada em 4 de outubro de 2003, a ETE utiliza o Sistema Cíclico de Lodos Ativados ou *Cyclic Activated Sludge System (CASS)*, por batelada. Este sistema reduz consideravelmente a área necessária para o tratamento e ainda minimiza a emissão de odores, reduzindo até 95% da carga biológica inicial do esgoto. Antes do início das operações, o esgoto era retirado das residências pela empresa responsável pelo tratamento de água municipal e descartado ao longo dos 12km do rio Jaú que cortam a cidade. A SANEJ interceptou esta retirada de esgoto residencial e agora leva-o até a ETE.

A SANEJ conta ainda com oito estações elevatórias de esgoto distribuídas pela cidade, 9,8 mil metros de interceptores, 2,6 mil metros de linhas de recalque e 3,1 mil metros de emissários. (ÁGUAS DO BRASIL, 2010)

Figura 5 - Foto aérea da ETE de Jaú-SP.



Fonte – (ÁGUAS DO BRASIL, 2010)

Ao chegar à ETE, o esgoto bruto passa por grades para que resíduos maiores sejam retidos logo no início. Tais resíduos seguem para aterro sanitário. Após este tratamento inicial, o esgoto passa por caixas de areia e em seguida vai para um dos três tanques, onde ficará por quatro horas. Cada tanque trabalha independentemente do outro.

Nas primeira e segunda hora de tratamento ocorre a aeração. Tubulações que se encontram na parte inferior do tanque liberam oxigênio a fim de homogeneizar o meio. É nesta etapa que ocorre a degradação da matéria orgânica pelos microorganismos presente no lodo. Na terceira hora, a liberação de oxigênio se encerra e começa o processo de decantação. Aqui o lodo precipitará e a água tratada poderá ser retirada. Na quarta e última hora, acontece a retirada da fase líquida, a água tratada que poderá ser descartada no rio Jaú.

O lodo, quando esgotada sua atividade biológica, é retirado por bombas e alojado em um segundo tanque, no qual sofrerá tratamento anaeróbio. Após este tratamento, é adicionado polímero poliacrilamida catiônica para desidratação e em seguida ocorre a centrifugação. O lodo centrifugado é armazenado em caçambas que são retiradas diariamente e enviado para aterro sanitário. Cerca de cinco toneladas de lodo seco são retiradas por dia.

1.3 Técnicas Empregadas para caracterização do lodo de esgoto

A caracterização do lodo de esgoto será feita através de análises químicas como difração de Raios-X, análise termogravimétrica e térmica diferencial, avaliação cinética,

espectroscopia na região do infravermelho e de absorção atômica, análise morfológica e demanda química de oxigênio. A seguir, uma breve descrição de cada técnica.

1.3.1 Demanda Química de Oxigênio

Demanda química de oxigênio (DQO) é a medida da quantidade de oxidante químico energético necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra expressa em unidades equivalentes a mg de O₂ por litro. (ASSOCIAÇÃO..., 1993).

As matérias orgânicas e inorgânicas da amostra são oxidadas em meio ácido por uma quantidade conhecida de um reagente oxidante forte. A quantidade da matéria oxidada é proporcional à quantidade do reagente oxidante consumido. A concentração do oxidante remanescente pode ser calculada através da medida de absorbância da amostra final.

Os compostos alifáticos de cadeia reta não são oxidados de forma apreciável, portanto, adiciona-se sulfato de prata (Ag₂SO₄) como catalisador. Entretanto o Ag₂SO₄ reage com cloreto, brometo e iodeto, produzindo precipitados que se oxidam somente parcialmente. As dificuldades causadas pela presença de haletos podem ser parcialmente contornadas pela complexação com sulfato de mercúrio II (HgSO₄), antes do procedimento de refluxo.

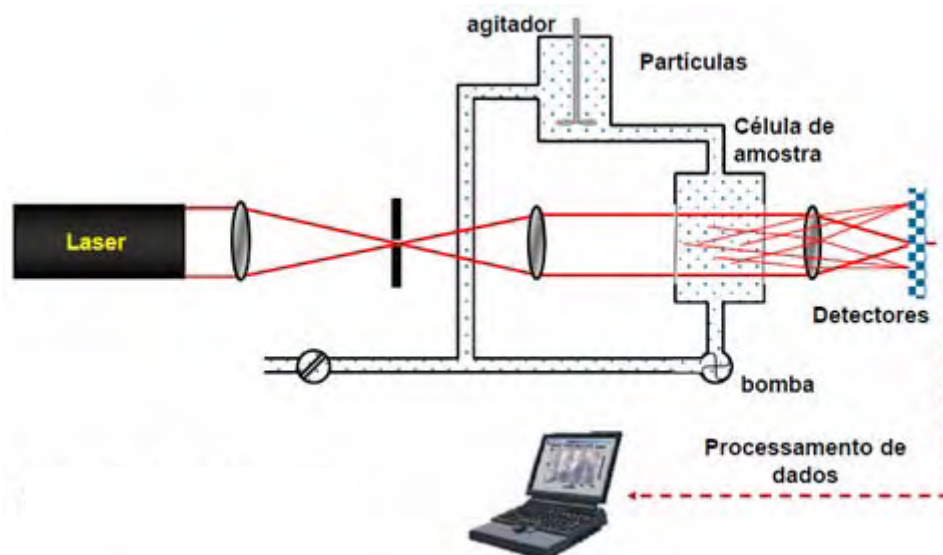
1.3.2 Análise de tamanho de partícula

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser é muito utilizada em diversos ramos industriais devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Por este método, as partículas são dispersas num fluido em movimento, causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção), formando um invólucro tridimensional de luz. O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula.

Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (PAPINI; NETO, 2006). Com

os resultados poderá ser identificada a microestrutura da partícula da amostra, que é importante por influenciar diretamente em suas propriedades térmicas.

Figura 6 – Esquema do analisador de partícula por difração de laser



Fonte - (ENGENHAMENTOS, s.d.)

1.3.3 Difratometria de Raios-X

Desde sua descoberta em 1912, a difração de raios-X tem fornecido informações muito importantes para a ciência e para a indústria. Esta técnica permite uma melhor compreensão das propriedades físicas dos metais, materiais poliméricos e outros solos. Para a amostra de lodo de esgoto, tal técnica tem sido utilizada para determinação e até quantificação de cristais como o dióxido de silício ou caracterizá-lo como amorfo, devido à grande quantidade de matéria orgânica.

Quando os raios-X são espalhados pelo ambiente ordenado em um cristal, ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, pois as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação.

Lei de Bragg

Quando um feixe de raios-X incide sobre uma superfície de um cristal a um ângulo θ , parte dele é espalhado pelos átomos superficiais. A parte que não foi espalhada penetra na camada mais interna de átomos e é novamente espalhada, assim sucessivamente. O efeito cumulativo desses espalhamentos regulados é a difração de raios-X.

Os requisitos para que ocorra a difração são:

- O espaçamento entre camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação
- Os centros de espalhamento devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular.

W. L. Bragg observou em 1912 que na figura 6 um feixe de radiação incide na superfície do cristal em um ângulo θ , o espalhamento ocorre devido à interação da radiação com os átomos localizados em O e C. Se a distância

$$AC + CB = n\lambda \quad (1)$$

onde n é um valor inteiro, a parte espalhada estará em fase em OC e parecerá que a o cristal reflete a radiação. Mas

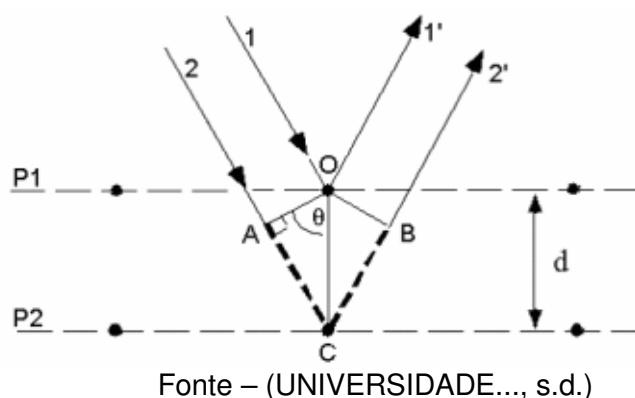
$$AC = CB = d \operatorname{sen}\theta \quad (2)$$

onde d é a distância interplanar do cristal. Sendo assim, o requisito para que haja interferência construtiva do feixe no ângulo θ é:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

Para todos os demais ângulos que não respeitarem tal condição, a interferência será destrutiva. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009)

Figura 7 – Difração de Raios-X por um cristal.



1.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde a uma região do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A região entre 14.000 e 4.000 cm^{-1} é denominada infravermelho próximo ou *near infrared* (NIR), A situada entre 4000 e 400 cm^{-1} , denomina-se infravermelho médio ou *middle infrared* (Mid-IR) e a região entre 700 e 200 cm^{-1} é denominada infravermelho distante ou *far infrared* (FIR).

A espectroscopia no infravermelho mede as energias de transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho. Os diferentes grupos funcionais e suas ligações têm frequências e intensidades de absorção diferentes no infravermelho.

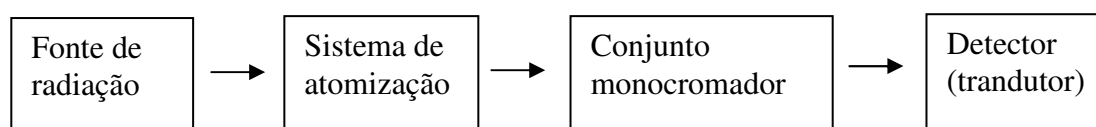
Os espectros de Mid-IR consistem de várias bandas de absorção que são sensíveis aos estados físicos e químicos de cada constituinte, estas bandas são características das transições vibracionais das diferentes ligações e diferentes grupos funcionais. Conseqüentemente, o espectro no Mid-IR é altamente característico, e tem sido muito utilizado para identificação estrutural e atualmente para análises quantitativas (HATANAKA, 2010)

1.3.5 Espectroscopia de absorção atômica

A análise de espectroscopia de absorção atômica ou *atomic absorption spectroscopy* (AAS) é o método mais utilizado para determinação de elementos individuais em amostras analíticas há aproximadamente meio século. Baseia-se no princípio de que átomos no estado gasoso (livres), gerados em um atomizador, podem absorver radiação de frequência específica, que é emitida por uma fonte espectral. Assim, a quantificação obedece à Lei de Beer, que relaciona a absorbância medida com a concentração do analito.

Em instrumentos convencionais, usualmente uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte. (BORGES, et al.,2005)

Figura 8 – Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica.



A Figura 8 representa os componentes de um espectrofotômetro de absorção atômica. As três principais fontes de radiação são: lâmpada de cátodo oco, fontes de espectros contínuos e lâmpadas de descargas sem eletrodos. Já o monocromador tem a função de separar a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, através de um prisma ou rede de difração. O sistema de atomização é constituído por um nebulizador que forma um aerossol da solução aquosa de interesse

e pelo queimador, que transforma íons e moléculas em átomos no estado fundametal. O detector consiste de um amperímetro analítico interfaceado a um computador que registra o sinal em absorbância ou concentração. (WELZ; SPERLING, 1999)

1.3.6 Fluorescência de Raios-X

Muito utilizada na determinação de vários elementos, desde Na, Mg e Al até elementos traços como Cr, Ni e Cu, a fluorescência de raios-X têm sido utilizada na determinação semi-quantitativa e quantitativa de elementos em amostras de lodo de esgoto. (MORAES, 2003) (WEST; CAWLEY; WILLS, 1995). Tal técnica oferece vantagens pelo fato de não requerer dissolução da amostra, dispensa o uso de reagentes químicos e apresenta limites de detecção para a maior parte dos elementos metálicos, muito útil no caso de caracterização do lodo.

O princípio da técnica é a irradiação da amostra por raios-X primários com posterior emissão de raios X secundários. A interação de fótons de raios-X com átomos da amostra causa ionização por deslocamento de elétrons. Como neste estado o átomo é instável, elétrons de níveis superiores decaem rapidamente para ocupar as vacâncias criadas. Esta transição de elétrons nos átomos da amostra gera os raios fluorescentes (secundários). Cada elemento emite uma radiação característica, de intensidade diretamente proporcional à concentração. Cristais são utilizados para separação dos diversos comprimentos de onda (λ) provenientes de cada elemento. A separação dos λ é feita por difração obedecendo à lei de Bragg. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009) (MORAES, 2003)

1.3.7 Análise Termogravimétrica

Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada ou *derivative thermogravimetry* (DTG) e análise térmica diferencial ou *differential thermal analysis* (DTA) são técnicas ainda pouco utilizadas para caracterizar os vários tipos de resíuos de interesse ambiental. No entanto, estudos recentes demonstram o crescente uso das mesmas na caracterização da matéria orgânica produzida no processo de estabilização térmica. (GOMEZ et al., 2002)

Estudos anteriores demonstraram uma alta quantidade de matéria orgânica no lodo de esgoto através da DTA. (CAPANA, 2009) (CALVO et al., 2004) Neste sentido, a utilização das técnicas termoanalíticas na caracterização térmica de amostras de lodo

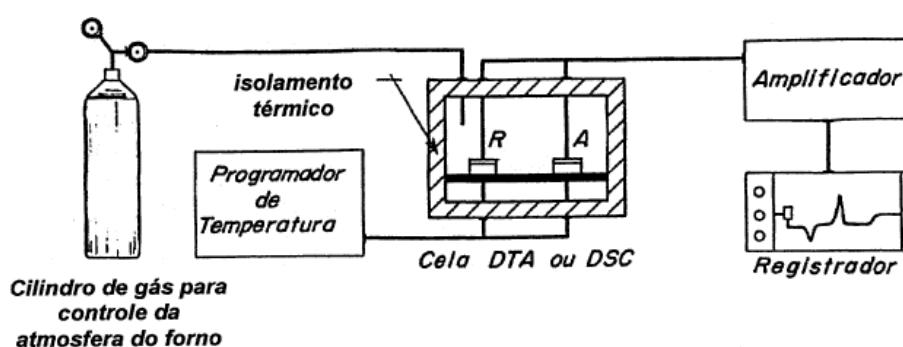
de esgoto mostra-se eficaz na obtenção de informações que elucidaram o comportamento térmico dessa matriz de grande interesse ambiental.

Em uma TG, registra-se a continuamente massa de uma amostra em uma atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada. Um gráfico de porcentagem de massa em função do tempo é chamado de curva termogravimétrica ou curva TG.

Como a TG monitora a massa do analito em função da temperatura, a informação fornecida é quantitativa, mas limitada às reações de decomposição e oxidação e aos processos físicos, como vaporização, sublimação e dessorção. Entre as aplicações mais importantes da TG estão as análises de composição e os perfis de decomposição de sistemas complexos.

A DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura controlada. O programa de temperatura envolve o aquecimento da amostra e do material de referência, assim, a temperatura da amostra T_a aumenta linearmente com o tempo. A diferença de temperatura da amostra e temperatura da referência T_r ($\Delta T = T_a - T_r$) é monitorada e registrada em função da temperatura da amostra para fornecer um gráfico diferencial. (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009)

Figura 9 – Esquema de equipamento genérico para análise térmica diferencial



Fonte - (BERNAL et al, 2002)

1.3.7.1 Avaliação Cinética

A determinação dos parâmetros cinéticos foi obtida por procedimentos não isotérmicos a partir das curvas TG. Tais procedimentos podem ser matematicamente

descritos em termos de: energia de ativação (E), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e modelo cinético (f(α)) de reações no estado sólido em uma única etapa.

O método utilizado foi o isoconversional de Flynn-Wall e Osawa, que utiliza a equação 4 para expressar o fator pré-exponencial de Arrhenius.

$$A = \frac{\beta E}{RT^2} \exp\left[\frac{E}{RT}\right] \quad (4)$$

1.3.7.2 Efeito de Compensação Cinética

Quando um gráfico de LnA versus E é construído e uma relação linear é observada, tal efeito é denominado de compensação cinética. Para explicar isso foi sugerido que o fator pré-exponencial A varie com a energia de ativação E de acordo com a equação de Arrhenius: $\text{Ln}A = a E + b$, onde a e b são parâmetros de compensação e característicos de cada sistema. No efeito de compensação cinética, uma mudança em um parâmetro de Arrhenius é compensada por uma mudança correspondente no outro.

Em sistemas heterogêneos (estado sólido) os conceitos de ordem de reação e concentração não são aplicáveis, entretanto, os parâmetros E e LnA são utilizados para o estudo cinético. Nesses casos, a energia de ativação depende da razão de aquecimento, do tamanho da partícula, da distribuição da amostra, da presença de impurezas e da atmosfera (PRASAD, 1992).

1.3.8 Cromatografia gasosa

Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dele sendo, por isto, denominada fase móvel.

Na cromatografia em fase gasosa a fase móvel é denominada de gás de arraste ou gás portador, uma vez que trata-se de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas, através da coluna.

A fase estacionária encontra-se dentro de uma coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão distribuir-se ao equilibrar-se

entre o gás de arraste e a fase estacionária. As espécies mais solúveis na fase estacionária permanecerão menos tempo no gás de arraste em movimento e, como consequência, irão deslocar-se mais lentamente através da coluna. Cada espécie deixa a coluna em um tempo (tempo de retenção), e ao deixarem a coluna, as mesmas são reveladas pelos diferentes tipos de detectores (LANÇAS, 1993).

A cromatografia gasosa pode ser acoplada à espectrometria de massas, a qual pode ser considerada como uma das técnicas analíticas de maior importância por permitir a elucidação estrutural de compostos desconhecidos pelos espectros de massas característicos.

Os detectores por espectrometria de massas são usados para a produção de íons (positivos ou negativos) das substâncias que são separadas anteriormente na coluna cromatográfica, e a subsequente separação desses íons de acordo com a relação entre suas massas/cargas (m/z) (PITTELLA, 2009). Possibilitando a identificação individual das substâncias em uma mistura complexa, como por exemplo, um extrato de lodo de esgoto.

2 OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo a caracterização do lodo de esgoto de das cidades de Jaú e São Carlos, ambas do estado de São Paulo, e análise de compostos orgânicos por métodos cromatográficos. Caracterização esta que será feita através de análises químicas como difração de raios-X, análise termogravimétrica e térmica diferencial, avaliação cinética, espectroscopia na região do infravermelho e de absorção atômica, análise morfológica e demanda química de oxigênio. Com os resultados será possível conhecer a composição dos resíduos e sua estabilidade no meio ambiente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta das amostras

São Carlos

Amostras foram coletadas de todos os pontos em que o lodo é retirado, no reator UASB, no flutador e após centrifugação, depois de todo o processo. Um funcionário da estação coletou cerca de três litros em cada ponto. Os recipientes de plástico foram

trazidos envoltos em sacos plásticos até o Instituto de Química e imediatamente transferiu-se o conteúdo para bandejas de vidro que foram submetidas ao tratamento em estufa a 70°C por 48 horas. Após a secagem, triturou-se o sólido restante em almofariz e peneirou-se em Peneira Granutest ABNT 35, abertura 0,5mm, Telastem Peneiras para Análise Ltda. Após essa etapa os resíduos foram acondicionados em vidros, e armazenados em congelador para as posteriores análises.

Jaú

Amostras foram coletadas antes e após a adição de polímero e centrifugação do lodo com o auxílio de um funcionário da ETE. Os frascos de coleta foram embalados em sacos plásticos e armazenados em isopores. Imediatamente foram transportados até a UNESP Araraquara para tratamento idêntico ao lodo de São Carlos.

3.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio

Os resíduos foram secos em placas de Petri por 24 horas, a 105°C. Triturou-se em almofariz e peneirou-se em Peneira Granutest ABNT 35, abertura 0,5mm, Telastem Peneiras para Análise Ltda. Pesou-se 1g de cada amostra e adicionaram-se 20mL de ácido sulfúrico concentrado e 5mL de água destilada. Após o resfriamento das soluções, estas foram transferidas para balão volumétrico de 250mL e o volume completado com água destilada. Em seguida, filtrou-se as soluções das amostras e observou-se uma coloração amarela. O branco foi preparado com 20mL de ácido sulfúrico diluído a 250mL com água destilada.

Para a reação, 2,5mL de cada amostra foram misturados com 3,5mL do reagente 1 e 1,5mL do reagente 2.

Reagente 1: ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato de mercúrio.

Reagente 2: ácido sulfúrico e sulfato de prata.

As soluções resultantes foram levadas para um termo reator BIOTHEC a 150°C, inclusive o branco onde permaneceram durante duas horas, tempo necessário para a digestão da matéria orgânica presente nos resíduos. Deixou-se esfriar por uma hora. As medidas de absorbância foram realizadas em Espectrofotômetro BOECO S-22 UV/Vis - Germany, empregando $\lambda_{\text{máximo}} = 600\text{nm}$.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Em um porta amostra circular de aço, colou-se pequenas tiras de fitas de carbono. Sobre estas, placas de mica do mesmo tamanho da fita. Pingou-se uma gota de querosene para uma maior aderência da amostra seca de lodo. Com uma espátula, adicionou-se pequena quantidade de amostra e logo em seguida recobriu-se a placa com ouro em aparelho BALTEC SCD 050. A análise foi realizada em microscópio TOP COM SM-300 Scanning electron microscope.

3.4 Análise Morfológica

10g de amostra foram suspensas em 1mL de água destilada e deionizada em um *ependorf* e analisadas por espalhamento dinâmico de luz ou *Dynamic Light Scattering* (DLS), em equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano, empregando-se, sendo que para cada amostra foram empregadas cinco replicatas na obtenção das medidas.

3.5 Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos no Difratometro Siemens D-5000, empregando um tubo de cobre, submetido à tensão de 20kV e corrente de 20mA. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ ($\lambda = 1,541 \times 10^{-10}\text{m}$). A amostra calcinada foi colocada num suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

3.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Em equipamento Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR, depositou-se uma pequena quantidade de amostra sobre cristal de diamante e a mesma foi pressionada com ponta metálica para melhorar o contato com o cristal. A leitura foi feita por refletância total atenuada ou *attenuated total reflectance* (ATR) de 500 a 4000cm^{-1} . O espectro final é resultado de uma média de 32 leituras (scans) com resolução de 4cm^{-1} .

3.7 Espectroscopia de absorção atômica

Utilizou-se uma massa de 1g lodo de cada etapa do processo de São Carlos para análise de metais. Transferiram-se as massas para os tubos digestores e adicionaram-se 10mL de ácido nítrico concentrado. As misturas permaneceram em repouso, numa capela, à temperatura ambiente, durante quatorze horas e meia. A abertura das amostras foi realizada num Bloco Digestor Foss Tecator 2012.

Aqueceram-se as amostras à 140°C até a secura e novamente, foi adicionado ácido nítrico até um volume de 20mL. Adicionaram-se 6mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio 30% em volume, lentamente, até abertura das amostras. Filtrou-se em papel de filtro e a solução foi armazenada em balão de 100 mL e seu volume foi ajustado com água ultrapura.

Foram analisados os seguintes metais: zinco, níquel, ferro, manganês, cobre, cromo e cádmio nas amostras de lodo e as leituras foram obtidas empregando Espectrômetro de Absorção Atômica com chama, da Perken Elmer AAnalyst 300. Como fontes foram usadas lâmpadas individuais para cada metal.

3.8 Fluorescência de Raios-X

As amostras foram depositadas em porta amostras próprios do equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-800. Após a aquisição dos dados, foi feita uma quantificação relativa dos metais detectados.

3.9 Análise Térmica

As curvas TG/DTG e TG/DTA foram obtidas com a utilização do equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio, com vazão do gás de 100mL.min⁻¹. A razão de aquecimento usada foi de 20°C.min⁻¹. Foram utilizados cadinhos de alumina. As massas das amostras ficaram em torno de 7mg. As temperaturas inicial e final foram, respectivamente, 30°C e 1200°C.

3.9.1 Estudo cinético

Para realizar o estudo cinético foram obtidas três curvas TG em atmosfera de nitrogênio,

razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min (Figura 31). As condições experimentais foram: fluxo de nitrogênio de 100mL/min, temperatura inicial de 30 °C e temperatura final de 600 °C. Os parâmetros cinéticos $E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ e $A(\text{s}^{-1})$ para os lodos foram determinados pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa, considerando a equação para reação de primeira ordem.

3.10 Análise Cromatográfica

Para a análise cromatográfica, amostras foram coletadas em frascos de vidro e acondicionadas em caixas térmicas contendo gelo, até a chegada no Instituto de Química, onde foram armazenadas em congelador. Após três dias, as amostras foram liofilizadas e novamente armazenadas em congelador até a realização das extrações.

Realizaram-se duas extrações para análise cromatográfica. O procedimento adotado para extração de hormônios foi o seguinte: em um frasco de 20mL, adicionou-se 10mL de metanol a 2g de amostra já liofilizada e passada em peneira 250 μm . Homogeneizou-se em banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida, centrifugou-se a 2500g por 10 minutos. A fase aquosa foi reservada. Adicionou-se mais 10 mL de metanol e adotou-se o mesmo procedimento, 15 minutos de banho de ultrassom e 10 minutos de centrifuga. Os sobrenadantes foram misturados e reduzidos em rota evaporador até o volume de 1mL. O extrato final foi então filtrado e armazenado em frasco de 1,5mL e estocado em congelador até o momento da análise.

A segunda extração foi realizada visando a análise de pesticidas. Como as moléculas dos pesticidas comumente usados no Brasil têm média polaridade, utilizou-se uma solução de diclorometano:hexano (2:1) e repetiu-se o mesmo procedimento da extração para estrógenos, porém, ao invés de reduzir a 1mL o extrato final, secou-se completamente e depois redissolveu-se em 1mL de isooctano. As análises foram feitas no cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas ou gás chromatography/mass spectrometry (GC/MS) seguindo as condições apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 – Condições do cromatógrafo para as análises dos extratos.

| GC/MS | Shimadzu QP 2010 |
|----------------------------------|--|
| Modo | Scan |
| Injeção | split (1:100) |
| Volume de injeção | 1 μ L |
| Gás de arraste | Hélio (fluxo: 0,36 mL min ⁻¹) |
| Programa da temperatura do forno | 100 °C (3 min) até 200 °C (1 min) a 20 °C/min 250 °C a 4 °C/min 300 °C (30 min) a 8 °C/min |
| Temperatura do injetor | 280 °C |
| Temperatura da interface | 280 °C |

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio

Na figura 10 estão ilustradas as etapas na análise de DQO para uma amostra de lodo.

Figura 10 – Etapas da determinação da demanda química de oxigênio: 1 – amostra com ácido sulfúrico e água; 2 – filtração da solução; 3 – solução já filtrada com coloração amarelada; 4 – soluções filtradas adicionadas dos reagentes 1 e 2; 5 – Aquecimento das soluções a 150°C; 6 – Soluções após aquecimento, as amostras apresentaram coloração verde enquanto o branco continuou com coloração amarelada.



A partir de curva de calibração previamente realizada, obteve-se a equação de reta (5) e os resultados exibidos na tabela 1, de acordo com a diluição de dez vezes realizada.

$$Abs = -0,00465 + 0,0001465 \cdot [O_2] \quad (5)$$

Tabela 1 – Dados da Demanda Química de Oxigênio para o lodo da ETE de São Carlos-SP.

| Amostra | Absorbância (600nm) | DQO (mg/L O₂) | DQO (g/kg O₂) |
|----------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| UASB | 0,033 | 2570 | 643 |
| Flotador | 0,016 | 1410 | 355 |
| Final | 0,042 | 3180 | 795 |

Pode-se observar que a maior quantidade de matéria orgânica foi obtida no lodo final do processo, seguida pelo lodo do reator UASB e por fim a menor quantidade no lodo do flotador. Esta diminuição da quantidade de matéria orgânica encontrada no lodo da primeira etapa do processo para a segunda se deve ao fato de que o lodo do reator UASB é rico em matéria orgânica, pois é onde acontece a degradação da mesma por microorganismos presentes no lodo. Logo, a quantidade desta microfauna no lodo do reator é muito alta. Após esta etapa, o esgoto em fase de tratamento segue para o flotador, entretanto, o lodo rico em microorganismos continua concentrado na primeira etapa do tratamento. Este fato associado ainda com a degradação da matéria orgânica, que é de fato o objetivo de todo o tratamento, explica a diminuição do valor de demanda química de oxigênio para o flotador. Após todo o tratamento e centrifugação do lodo, a quantidade de matéria orgânica obtida para este material final é ainda maior que a quantidade do lodo inicial. Uma explicação para este fato é que o lodo centrifugado fica estocado em caçambas por várias horas e sob o sol, contribuindo para a proliferação dos microorganismos lá presentes, aumentando significativamente a quantidade de matéria orgânica.

Tabela 4 – Dados da Demanda Química de Oxigênio para o lodo da ETE de Jaú-SP.

| Amostra | Absorbância (600nm) | DQO (mg/L O₂) | DQO (g/kg O₂) |
|------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Não centrifugada | 0,042 | 3180 | 795 |
| Centrifugada | 0,079 | 5700 | 1425 |

Comparando-se o valor do lodo final de São Carlos, de 795g/kg O₂, e o lodo centrifugado de Jaú, com 1425g/kg O₂, verifica-se uma quantidade de matéria orgânica muito maior do lodo de Jaú, fato que será confrontado com as outras técnicas analíticas a seguir.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Figura 11 – Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de São Carlos UASB.

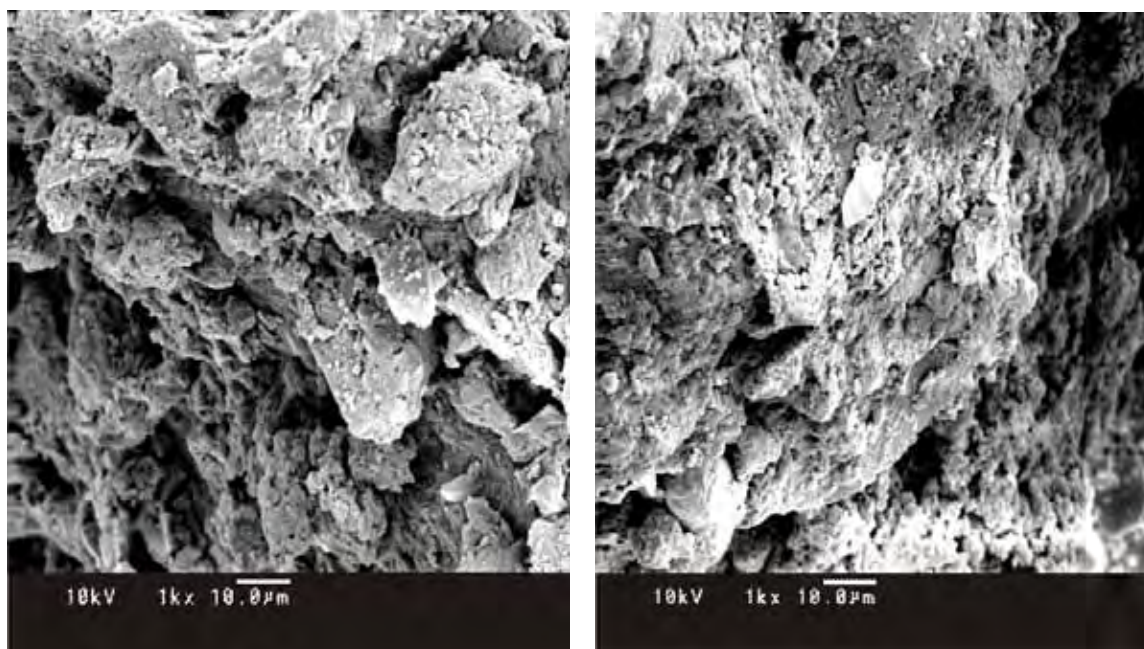


Figura 12 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de São Carlos Flotador.

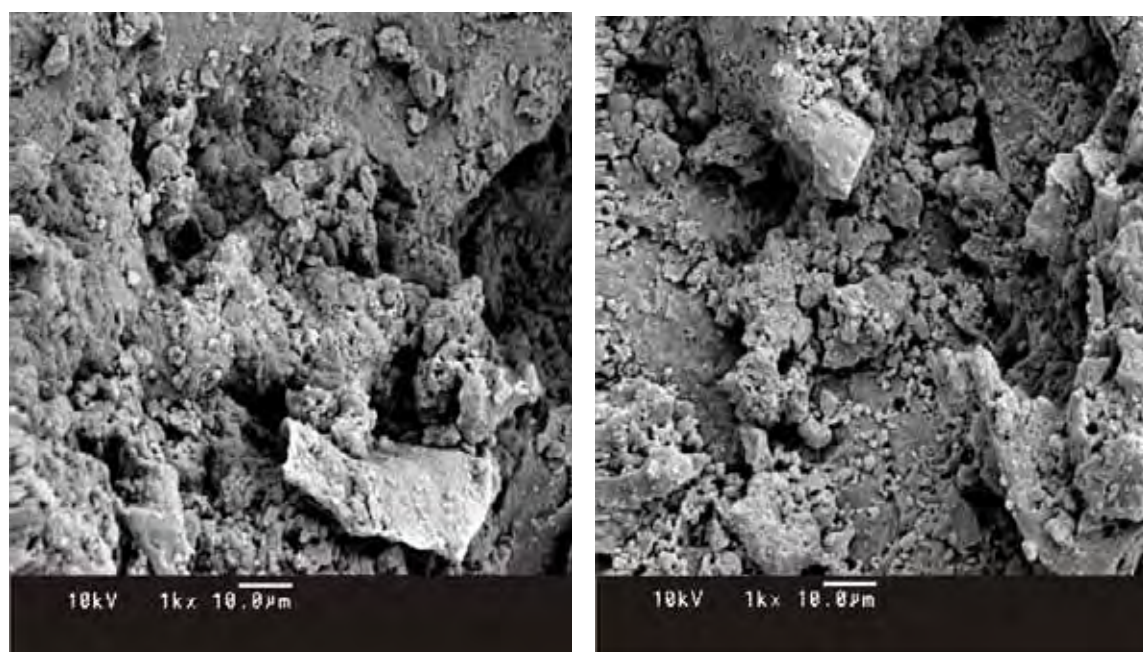


Figura 13 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de São Carlos Final.

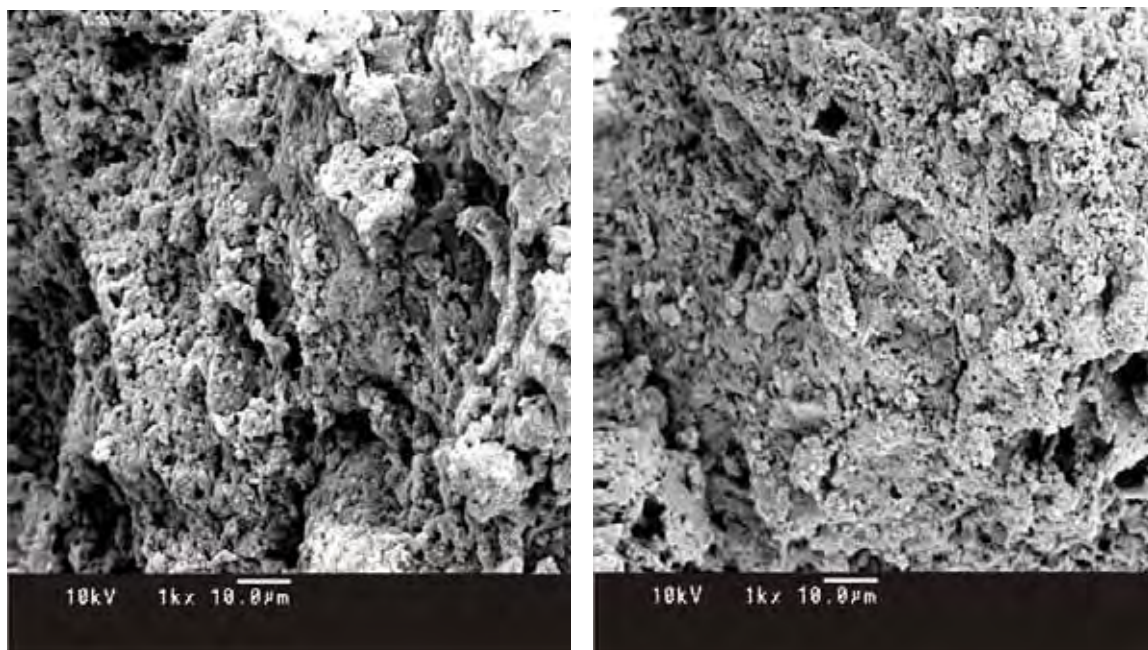


Figura 14 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de Jaú não centrifugado.

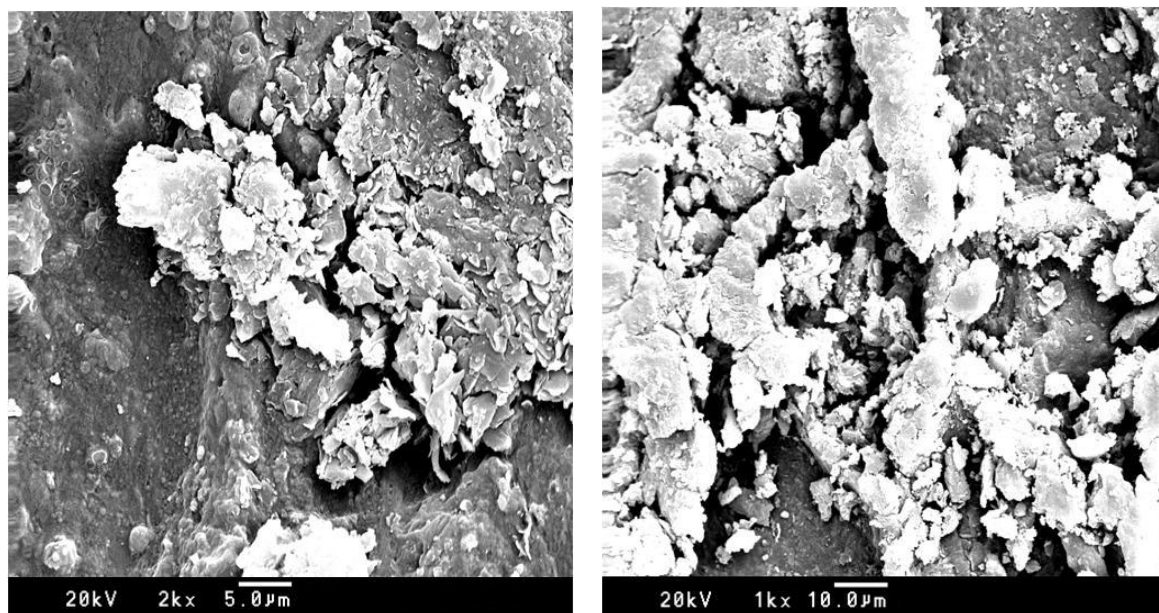
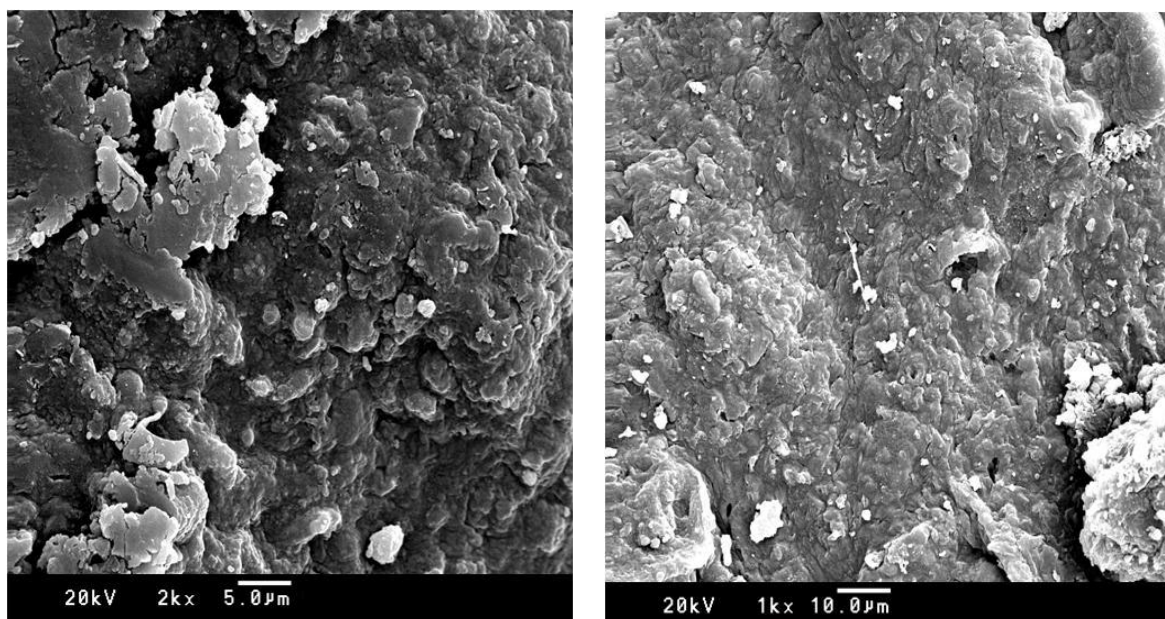


Figura 15 - Fotos da microscopia eletrônica de varredura para o lodo de Jaú centrifugado.



Com uma análise das microscopias obtidas, pode-se observar que as amostras são heterogêneas com superfícies não uniformes. Enquanto o lodo da cidade de Jaú possui conglomerados de partículas maiores, o lodo da cidade de São Carlos aparenta uma esponja, com partículas menores.

Todas as amostras apresentaram partículas muito diversificadas, o que pode ser explicado pelo fato de que se trata de uma mistura de vários produtos, como carbonatos, polímeros e óxidos metálicos. Tais resultados podem auxiliar no entendimento do comportamento térmico dos lodos.

4.3 Análise de tamanho de partícula

As figuras 16 e 17 apresentam a variação do tamanho de partícula em função do volume estatístico para os lodos de São Carlos e Jaú. O diâmetro médio de partícula do lodo de São Carlos foi de 311 nm e do lodo de Jaú foi de 859,7 nm.

Figura 16 – Distribuição do tamanho de partícula em função do volume estatístico para a amostra do lodo final de São Carlos.

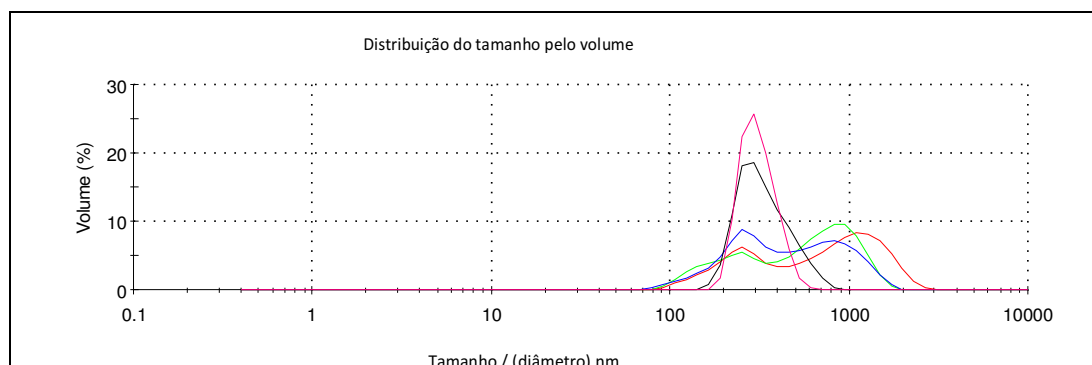
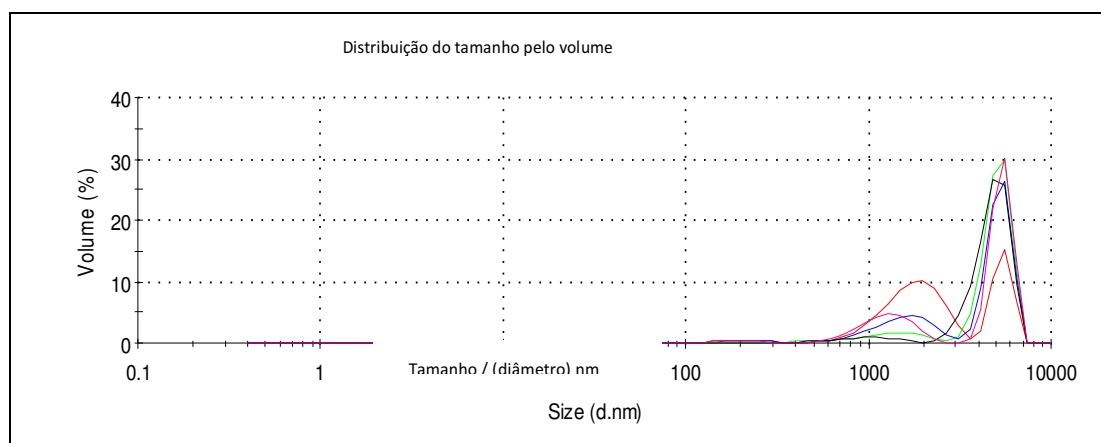


Figura 17 – Distribuição do tamanho de partícula em função do volume estatístico para a amostra do lodo já centrifugado de Jaú.



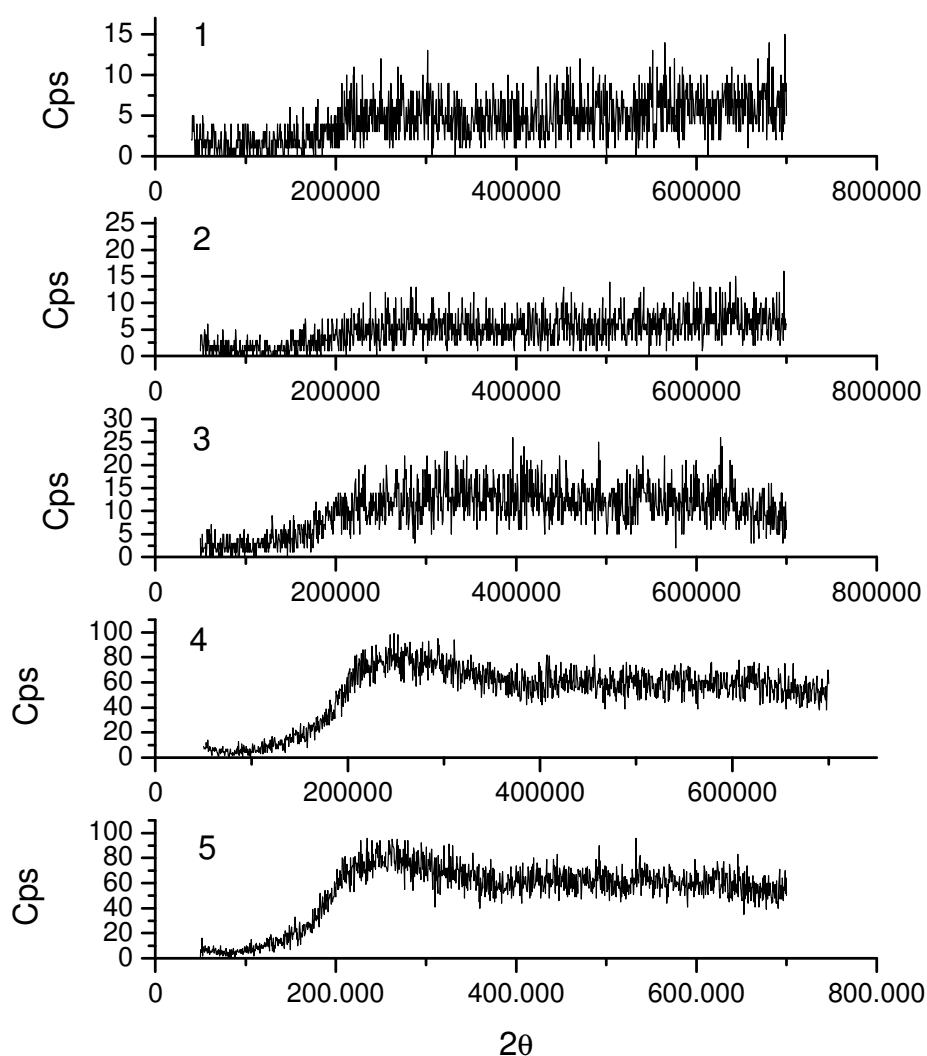
Pode-se observar um tamanho médio de partícula no lodo de esgoto da cidade de Jaú, com 860nm, maior que o tamanho de partícula da cidade de São Carlos, com 311nm. Um estudo realizado com amostras de Bailonggang em Shanghai demonstrou que o lodo no início do processo de degradação da matéria orgânica, apresentou um tamanho médio de partícula de 13 μ m. Já no fim do processo, este tamanho aumentou para 70 μ m. Este fenômeno está associado à um moderado assentamento do lodo no início do processo e à um rápido e eficiente assentamento no fim do processo. Conforme o processo de degradação avança, as substâncias finas são degradadas primeiro. Assim, partículas maiores são associadas a um menor conteúdo de água, maior degradação da matéria orgânica e maior quantidade de polímeros. (ZHU; YOUCAI, 2011)

Esta técnica confirma a constatação visual feita através da análise de microscopia eletrônica, em que as partículas de Jaú mostraram-se maiores em relação

à São Carlos. O tamanho médio de partícula pode auxiliar no entendimento do processo de degradação térmica, a ser realizado.

4.4 Difratometria de raios-X

Figura 18 – Difratogramas de raios-X para as amostras de lodo: 1- São Carlos UASB; 2- São Carlos flotador; 3- São Carlos final; 4- Jaú não centrifugado e 5- Jaú centrifugado.



Pelos difratogramas de raios-X obtidos para todas as amostras de lodo, independente de seu processo de tratamento, foi possível afirmar que o lodo não apresenta estrutura cristalina definida, sendo classificado como não cristalino. Este fato pode ser explicado devido à grande quantidade de matéria orgânica presente na

amostra, já que o lodo de ETE concentra todos os resíduos domiciliares, como restos de alimentos e fezes.

4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Figura 19 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de lodo provenientes da ETE de São Carlos

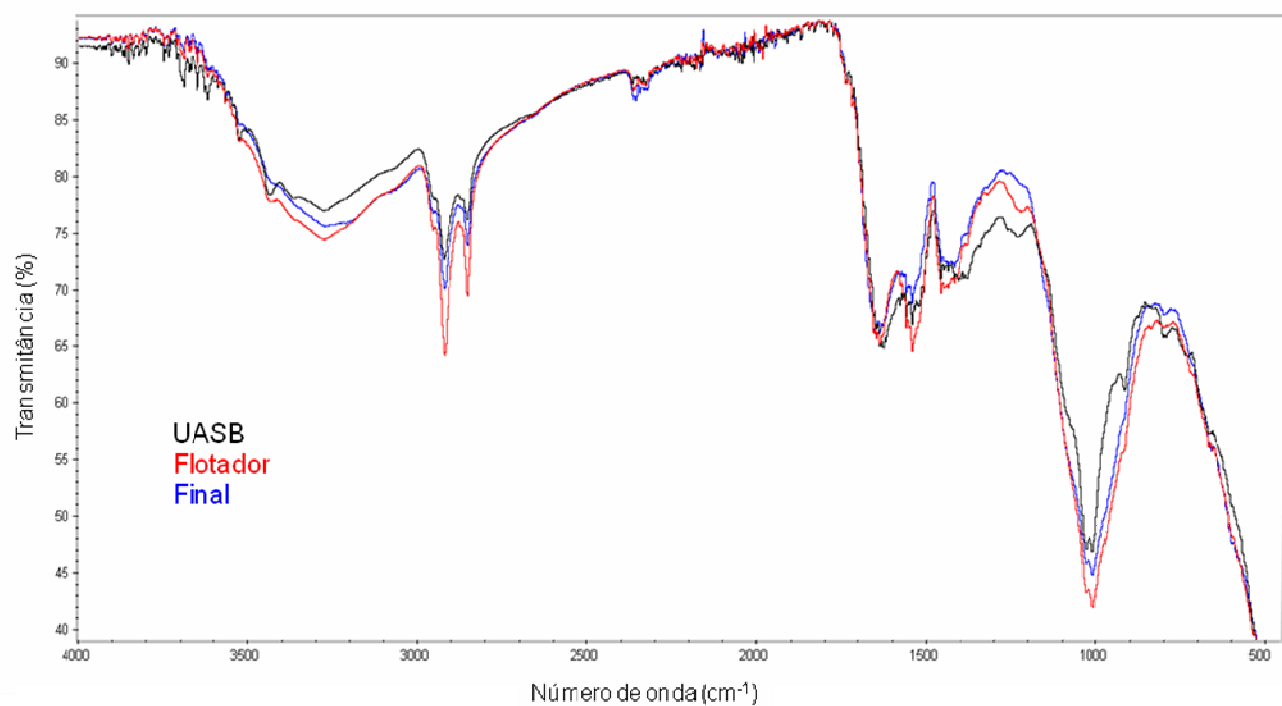


Figura 20 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de lodo provenientes da ETE de Jaú

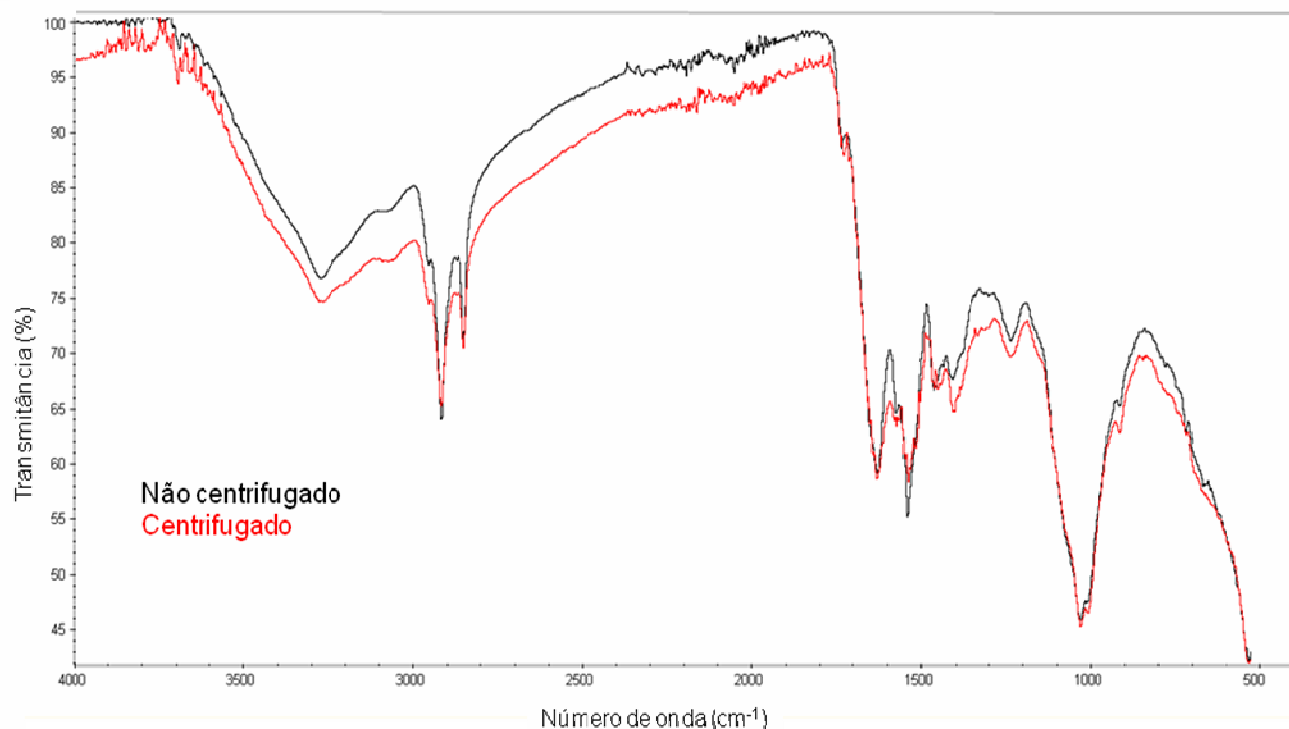


Tabela 5 – Funções orgânicas e seus respectivos números de onda.

| Número de onda | Função orgânica |
|----------------|--------------------------|
| 3200-3300 | O-H |
| 2820-3000 | C-H |
| 1500-1650 | C=C e C=O (carboxilatos) |
| 940-1100 | C-O, Si-O |

Em todas as amostras de lodo analisadas, tanto da cidade de Jaú quanto da cidade de São Carlos, os espectros de infravermelho apresentaram duas bandas bem definidas e com intensidades similares em 2820-3000 cm^{-1} , típicas de ligações C-C e C-H, possivelmente de grupos metílenos e em 3200-3300 cm^{-1} , atribuída às vibrações de ligações O-H de grupos hidroxilas ligados e não ligados e também da água. Observa-se também uma banda em 1500-1650 cm^{-1} comumente atribuída a ligações C=C e C=O de carboxilatos. O perfil espectroscópico das amostras foram similares devido à presença de matéria orgânica, que é composta pelos mais variados tipos de substâncias, como celulose, substâncias húmicas, lignina, carboidratos e ácidos

graxos. Tais resultados foram similares aos obtidos com o lodo da cidade de Toledo, na Espanha. (FERNÁNDEZ et al., 2012)

Em relação às diferentes etapas de tratamento durante o mesmo processo, verifica-se que não houve surgimento nem desaparecimento de picos, somente aumento ou diminuição da intensidade dos mesmos picos. Tal característica foi observada no lodo retirado da estação de tratamento de esgoto de Taipei, Ilha Formosa (Taiwan). (GRUBE et al., 2006)

4.6 Espectroscopia de absorção atômica

O comprimento de onda das lâmpadas utilizadas para cada metal estão demonstradas a seguir:

Tabela 6 - Lâmpadas utilizadas para cada metal empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst 300

| Metais | λ (lâmpada)nm |
|--------|-----------------------|
| Zn | 213,9 |
| Ni | 232,0 |
| Fe | 248,3 |
| Mn | 279,5 |
| Cu | 324,8 |
| Cr | 357,9 |
| Cd | 228,8 |

Tabela 7 - Concentração de metais em mg.kg⁻¹ para as amostras de São Carlos.

| Metais | UASB | Flotador | Final |
|--------|----------------|---------------|-----------------|
| Zn | 1997,0 ± 109,7 | 1920,0 ± 70,7 | 1310,0 ± 121,7 |
| Ni | 120,0 ± 6,2 | 17 ± 0 | 31,6 ± 5,5 |
| Fe | 3702,0 ± 550,8 | 41900,0 ± 0 | 41700,0 ± 608,3 |
| Mn | 150,4 ± 4,5 | 146,6 ± 0,7 | 168,6 ± 51,5 |
| Cu | 400,0 ± 21,0 | 222,0 ± 9,9 | 237,0 ± 29,6 |
| Cr | 148,0 ± 7,5 | 69,6 ± 12,0 | 78,0 ± 10,6 |
| Cd | <5 | <5 | <5 |

É possível observar que os metais apresentam comportamentos distintos ao longo do processo. No caso do ferro, o aumento na sua concentração entre as etapas do reator UASB e do flotor, deve-se à adição de cloreto férrico que atua como coagulante, facilitando o processo de decantação do lodo. Zn, Ni, Cu e Cr têm suas concentrações diminuídas conforme o tratamento avança, enquanto que o manganês se mantém estável. Comparando com a literatura, os valores estão próximos daqueles obtidos de lodos provenientes das cidades de Dresden na Alemanha (HOFFMAN; SCHINGNITZ; BILITEWISKI, 2010), Jundiaí – SP (MORAES, 2003) e Barueri – SP (MELO, G; MELO, V; MELO, W, 2010), sendo que nesta última, os valores de Cr, Cu e Ni estão acima dos resultados obtidos para o lodo de São Carlos.

De acordo com a resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006 do Ministério do Meio Ambiente que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário, cujos valores estão expressos na tabela 9, todos os parâmetros estão dentro do limite máximo permitido. Sendo assim, dentro desta legislação e utilizando somente os parâmetros analisados, o lodo proveniente da ETE da cidade de São Carlos pode ser aplicado como fertilizante na agricultura.

Tabela 8 - Concentração de metais em mg.kg^{-1} para as amostras de Jaú.

| Metais | Não centrifugado | Centrifugado |
|---------------|-------------------------|---------------------|
| Zn | 673 ± 39 | 687 ± 46 |
| Ni | 100 ± 6 | 98 ± 5 |
| Fe | 13500 ± 892 | 13592 ± 878 |
| Mn | 88 ± 2 | 86 ± 3 |
| Cu | 395 ± 23 | 392 ± 24 |
| Cr | 90 ± 5 | 80 ± 11 |
| Cd | <5 | <5 |

Tabela 9 - Comparação da concentração (mg.kg^{-1}) de metais em lodo de esgoto em diferentes cidades do mundo.

| Cidade | Zn | Ni | Fe | Mn | Cu | Cr | Cd |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Dresden, Alemanha (1) | 722 | 39 | | | 228 | 66 | 0,8 |

| | | | | | | | |
|-----------------------------|--------|-------|---------|-------|-------|--------|-------|
| Jundiaí, Brasil (2) | 1488 | 34 | 28000 | 573 | 200 | 133 | 7 |
| Franca, Brasil (3) | 533 | 15 | | | 116 | 627 | |
| Barueri, Brasil (4) | 1379 | 386 | | 153 | 738 | 1065 | 13 |
| Curitiba, Brasil (5) | 828 | 75 | | | 326 | 144 | nd |
| Ankara, Turquia (6) | 50,998 | 2,993 | 318,618 | 3,596 | 4,021 | 11,232 | 0,059 |
| Jaú, Brasil | 687 | 98 | 13592 | 86 | 392 | 80 | <5 |
| São Carlos, Brasil | 1310 | 32 | 41700 | 169 | 237 | 78 | <5 |

Fonte – 1 (HOFFMAN; SCHINGNITZ; BILITEWISKI, 2010). 2 (MORAES, 2003), 3 (VILLAR, 2003) , 4 (MELO, G; MELO, V; MELO, W, 2010), 5 (DAMASCENO; CAMPOS, 1998) 6 (UYSAL; YILMAZEL; DEMIRER, 2010)

Tabela 10 - Concentrações máximas permitidas no lodo de esgoto para uso agrícola (em mg.kg⁻¹, base seca)

| Substâncias inorgânicas | Zn | Ni | Fe | Mn | Cu | Cr | Cd |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Concentração máxima permitida | 2800 | 420 | - | - | 1500 | 1000 | 39 |

Fonte - (BRASIL, 2006)

4.7 Fluorescência de Raios-X

São Carlos

Com a análise de fluorescência de raios-x, pôde-se determinar a presença de vários elementos, inclusive alguns metais previamente determinados por espectrometria de absorção atômica. É importante ressaltar que nem todos os metais quantificados na absorção foram identificados na fluorescência, já que nesta última técnica a análise é realizada apenas na superfície da amostra. Trata-se também, de uma análise qualitativa, cujo resultado é uma porcentagem relativa dos metais detectados.

O ferro encontra-se presente não somente pelo fato do lodo conter descartes domésticos, mas também devido ao tratamento com cloreto férrico na ETE. É conhecido que o enxofre em lodo está vinculado a fezes e compostos de proteínas como a tiamina, que pode produzir gás sulfídrico. Além das proteínas, os detergentes possuem surfactante alquil-sulfonados-lineares (SÍGOLO; PINHEIRO, 2010). Quanto

aos elementos enxofre e fósforo detectados, é provável que estejam presentes na matéria orgânica na forma de fosfatos e sulfatos. Há ainda a presença de cálcio, titânio, potássio, zircônio e vanádio o que pode ser explicado pelo fato de que o lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgoto recebe todos os resíduos domésticos e até, impropriamente, industriais.

Tabela 11 – Resultados obtidos pela fluorescência de Raios-X em % para as amostras de São Carlos

| Analito | UASB | Flotador | Final |
|----------------|-------------|-----------------|--------------|
| Fe | 63,02 | 75,69 | 76,02 |
| S | 19,71 | 5,46 | 15,40 |
| P | - | 9,30 | - |
| Ca | 8,83 | 6,17 | 6,00 |
| Ti | 2,93 | 1,31 | 1,35 |
| Zn | 2,71 | 1,34 | 0,95 |
| K | 1,05 | 0,48 | - |
| Cu | 0,69 | 0,24 | 0,26 |
| Cr | 0,34 | - | - |
| Zr | 0,33 | - | - |
| Mn | 0,22 | - | - |
| V | 0,19 | - | - |

Jaú

O lodo de Jaú apresentou os mesmos metais encontrados no lodo de São Carlos, o que já era esperado devido ao fato de que ambos são resultantes de um esgoto sanitário. Em comparação à técnica de absorção atômica, a fluorescência de raios-X concorda no fato de que o elemento mais abundante em todas as amostras é o ferro.

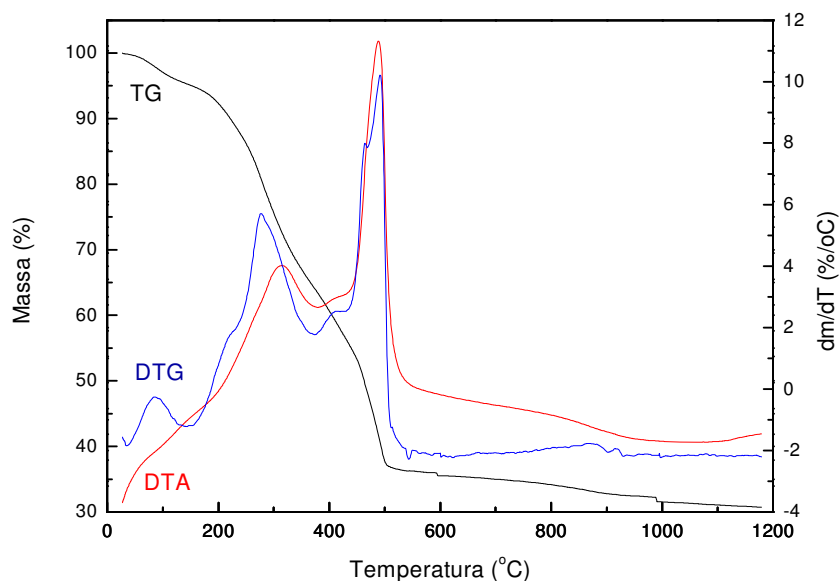
Tabela 12 – Resultados obtidos pela fluorescência de Raios-X em % para as amostras de Jaú.

| Analito | Não centrifugado | Centrifugado |
|----------------|-------------------------|---------------------|
| Fe | 39,69 | 37,18 |
| S | 6,88 | 25,95 |
| P | 14,19 | - |
| Ca | 19,75 | 15,88 |
| Ti | 5,20 | 4,84 |
| Zn | 3,70 | 3,28 |
| K | 6,93 | 2,77 |
| Cu | 1,76 | 1,49 |
| Ni | 0,45 | 0,42 |
| Cr | 0,35 | - |
| Zr | 0,26 | 0,14 |
| Mn | 0,42 | 0,39 |
| Sr | - | 0,18 |
| V | 0,23 | 0,15 |

4.8 Análise Térmica

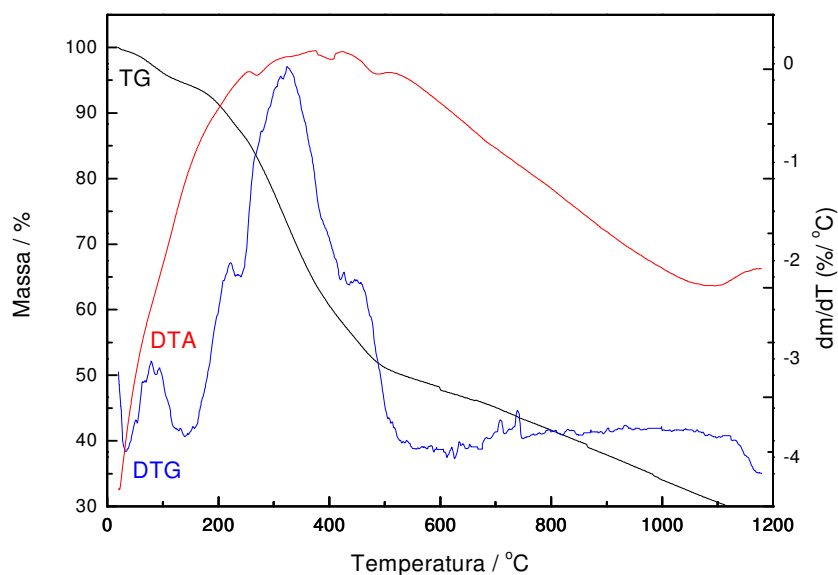
São Carlos UASB

Figura 21 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do reator UASB – ETE São Carlos ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina).



A curva TG, DTG e DTA (figura 21) para o lodo proveniente do reator UASB mostra uma perda de massa muito elevada, 69,7%. Deste total, 5,1% refere-se à perda de umidade da amostra em torno de 95°C , esta foi confirmada pelo primeiro pico endotérmico da curva DTA. Logo após, pode-se observar uma grande perda de massa de 58,6%, referente à decomposição da matéria orgânica. Pode-se observar que ocorrem dois eventos distintos durante o processo de combustão, o primeiro com início em 200°C com perda de 31,2% de massa, referente à degradação de moléculas orgânicas menores como monômeros de lignina, compostos fenólicos e carboidratos (CAPANA, 2009) outro em 375°C – 535°C , com uma perda de massa de 27,3%, atribuída à decomposição térmica de compostos lignocelulósicos presentes na matéria orgânica (ALMEIDA et al., 2008). Estes eventos foram acompanhados por picos exotérmicos da curva DTA, o que comprova a queima da matéria orgânica presente na amostra.

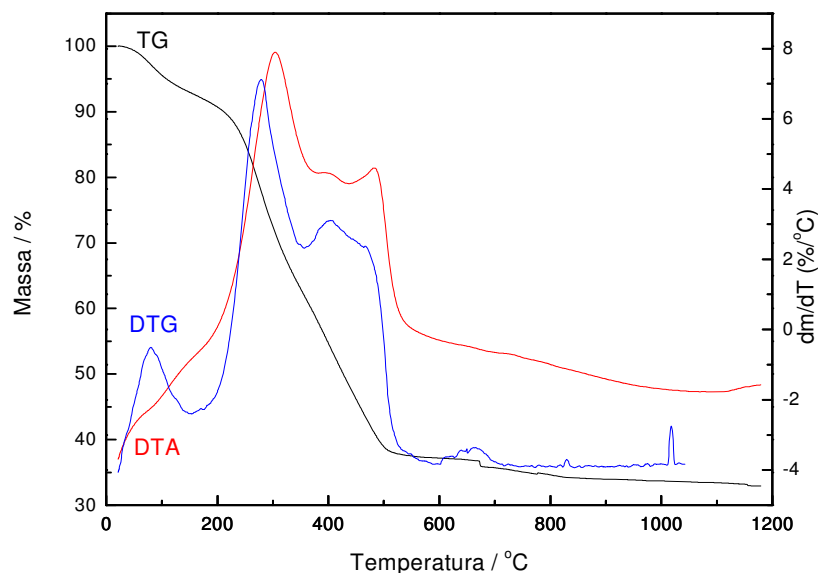
Figura 22 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do reator UASB – ETE São Carlos (20 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina).



A figura 22 mostra a curva TG, DTG e DTA para o lodo do reator UASB em atmosfera inerte (nitrogênio). Com esta curva pode-se observar que a primeira perda de massa referente a água se manteve, entretanto, a decomposição da matéria orgânica ocorreu em uma única etapa entre 150 °C e 500 °C. Isso devido ao fato de não ocorrer a oxidação da mesma. Pelo largo pico exotérmico da curva DTA, pode-se confirmar a complexidade e grande quantidade de matéria orgânica na amostra.

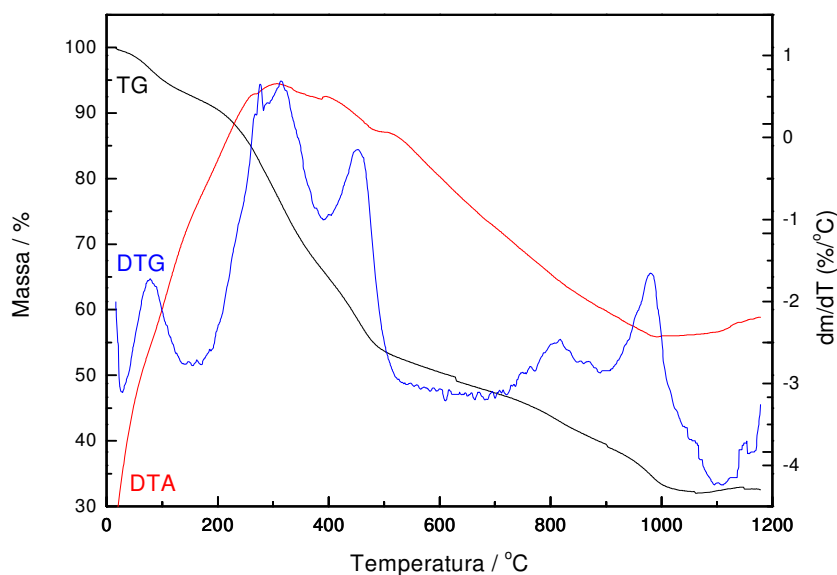
São Carlos Flotador

Figura 23 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do flotador – ETE São Carlos (20 °C min⁻¹, atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina).



Assim como o lodo proveniente do reator UASB, o lodo do flotador, cujas curvas TG, DTG e DTA são mostrada na figura 9, apresenta perda de umidade em torno de 60°C, com uma perda de massa de 7%, acompanhada do pico endotérmica característico na curva DTA. Já a decomposição da matéria orgânica inicia-se aos 160°C e termina aos 560°C, com perda de 55,3% de massa, sendo 31% correspondente ao primeiro evento de degradação das moléculas menores e 24,3% ao segundo evento. Tais eventos também são confirmados pelos picos exotérmicos da curva DTA.

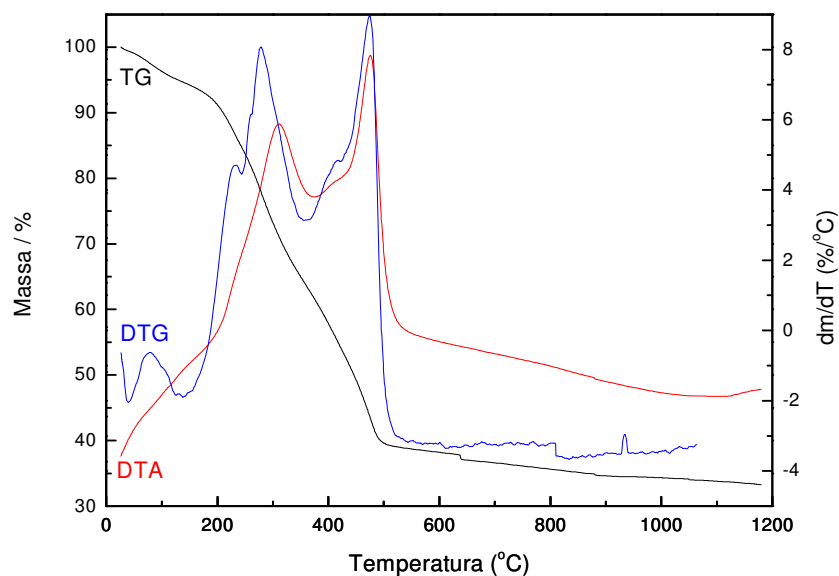
Figura 24 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo proveniente do flotador – ETE São Carlos (20 °C min⁻¹, atmosfera nitrogênio, vazão de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina).



Na curva obtida em atmosfera inerte (figura 24), o lodo do flotador apresenta o mesmo comportamento do lodo proveniente do reator UASB, com um pico característico de perda de água e em seguida, a perda de matéria orgânica. Embora não haja qualquer pico definido na curva DTA a partir da temperatura de 700 °C, pode-se observar pela curva DTG, a ocorrência de um evento, provavelmente, referente à decomposição de carbonatos existentes na amostra, cuja perda de massa corresponde a 15,2 %. (CAPANA, 2009)

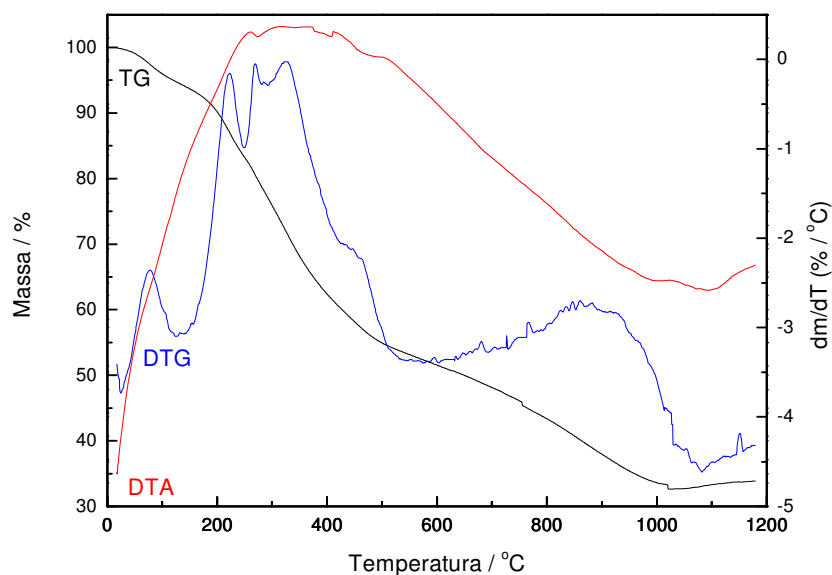
São Carlos Final

Figura 25 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE São Carlos ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina).



A figura 25 apresenta a curva TG, DTG e DTA para o lodo final já centrifugado. A perda de umidade foi de 6,4% da massa, em torno de 80°C , acompanhado do pico endotérmico na curva DTA. A etapa de decomposição da matéria orgânica também ocorreu em dois eventos distintos, tendo o primeiro apresentando uma perda de 30,6% de massa, no intervalo de 115 a 355°C e o segundo, entre 360 e 550°C , com uma perda de 24,5% de massa. Os picos exotérmicos na curva DTA também estão presentes.

Figura 26 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE São Carlos (20 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina).

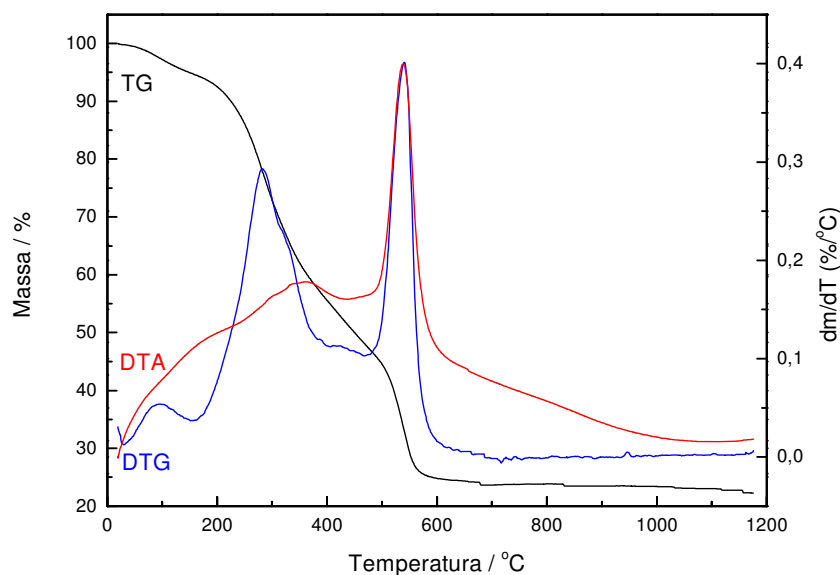


Na curva TG, DTG e DTA do lodo centrifugado final sob atmosfera inerte, apresentada na figura 26, o mesmo comportamento de perda de umidade e em seguida a decomposição da matéria orgânica em uma única etapa. Assim como o lodo proveniente do flotador, a perda de carbonatos a partir da temperatura de 600°C é claramente visualizada.

Jaú

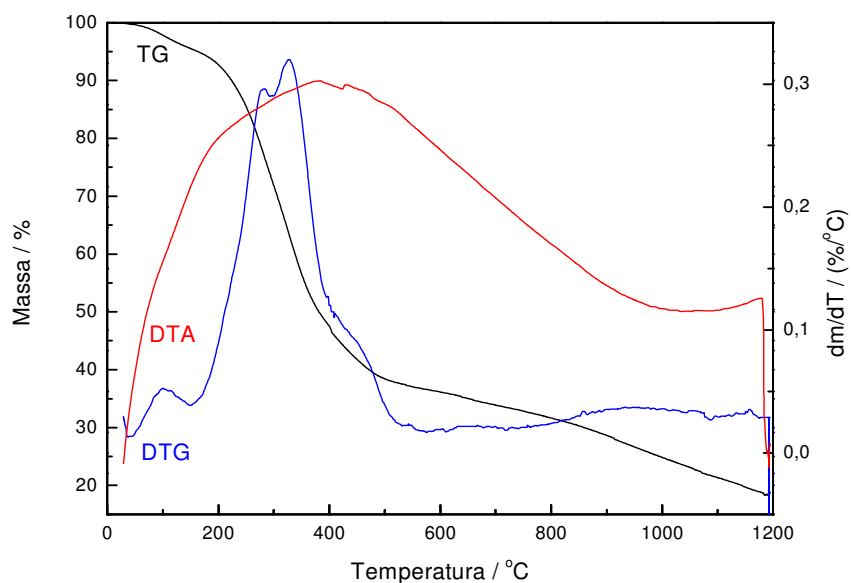
Não centrifugado

Figura 27 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo não centrifugado – ETE Jaú ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina).



As amostras de Jaú se comportaram de uma forma semelhante às de São Carlos. Uma desidratação, com perda de 4,5% de massa, seguida de decomposição da matéria orgânica com perda de 71,1% de massa. Novamente, a queima da matéria orgânica ocorre em duas etapas. Todas as etapas foram confirmadas pela DTG e pelo pico endotérmico para a desidratação e picos exotérmicos para a oxidação da matéria orgânica.

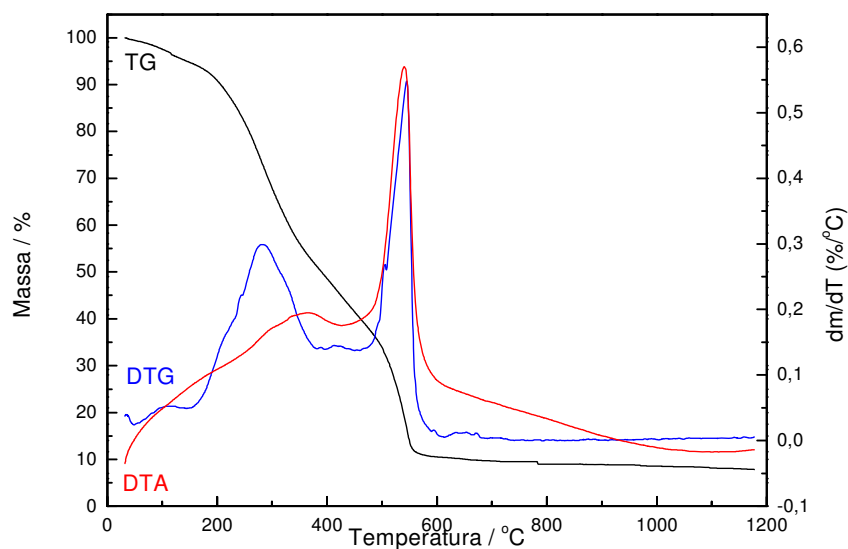
Figura 28 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo não centrifugado – ETE Jaú ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina).



A figura 28 mostra as curvas TG, DTG e DTA para o lodo do não centrifugado de Jaú em atmosfera inerte. Observa-se novamente a perda de umidade de 4,9% e uma única etapa de decomposição da matéria orgânica com perda de 58,5 % de massa entre $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $532\text{ }^{\circ}\text{C}$ confirmada pelo largo pico exotérmico na curva DTA.

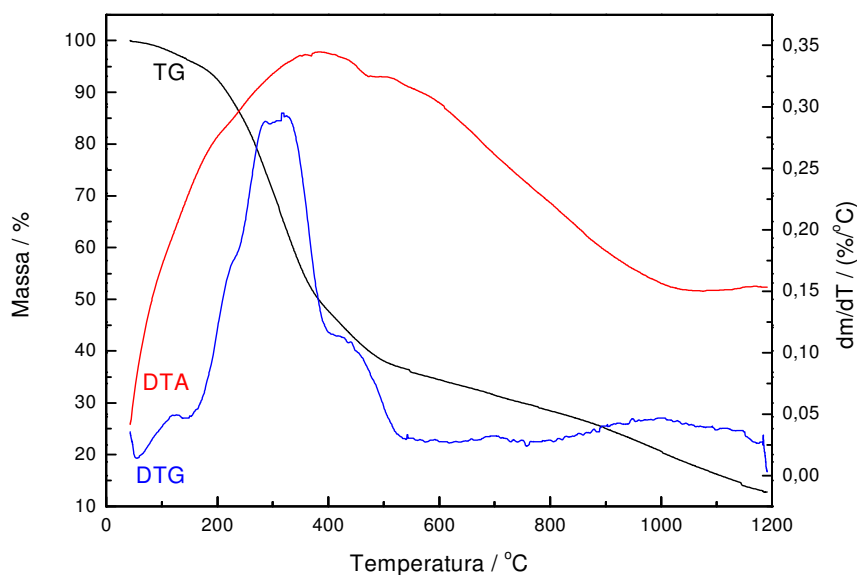
Centrifugado

Figura 29 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE Jaú ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, vazão de 100 mL min^{-1} , cadinho de alumina).



O lodo final de Jaú, centrifugado e adicionado de polímero, apresentou perda de 4,9% correspondente à água e o respectivo pico endotérmico na curva DTA. A primeira etapa de decomposição da matéria orgânica apresentou perda de massa de 41,4% e a segunda, uma perda de massa de 29,3%, totalizando uma perda de 70,7% de matéria orgânica. Tais eventos foram confirmados pelos picos exotérmicos na curva DTA.

Figura 30 - Curvas TG, DTG e DTA para lodo final centrifugado – ETE Jaú (20 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL min⁻¹, cadinho de alumina).



A amostra de lodo centrifugado em atmosfera de nitrogênio apresentou uma perda de 4,8% de massa referente a umidade e 59,3% de matéria orgânica entre 147°C e 548°C, acompanhada pelo largo pico exotérmico na curva DTA.

A tabela 13 reúne as porcentagens de perda de massa de água e matéria orgânica em cada amostra analisada.

Tabela 13 – Porcentagens de perda de massa de água e matéria orgânica para cada amostra.

| Amostra | Porcentagem de perda de massa | |
|----------------------|-------------------------------|------------------|
| | Água | Matéria Orgânica |
| São Carlos UASB | 5,1 | 58,6 |
| São Carlos flotador | 7,0 | 55,3 |
| São Carlos final | 6,4 | 55,1 |
| Jaú não centrifugado | 4,5 | 71,1 |
| Jaú centrifugado | 4,9 | 70,7 |

A maior quantidade de material orgânica no lodo de Jaú em comparação ao de São Carlos concorda com a DQO realizada anteriormente. Esta grande porcentagem de matéria orgânica nos lodos pode indicar uma possibilidade de reaproveitamento deste resíduo como fertilizante agrícola, ou mesmo reciclagem de nutrientes de solos danificados.

4.8.1 Cinética

A seguir estão as curvas utilizadas para a avaliação cinética das amostras de lodo.

Figura 31 – Curvas TG do lodo de São Carlos, nas razões de aquecimento de 5, 15 e 30°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina.

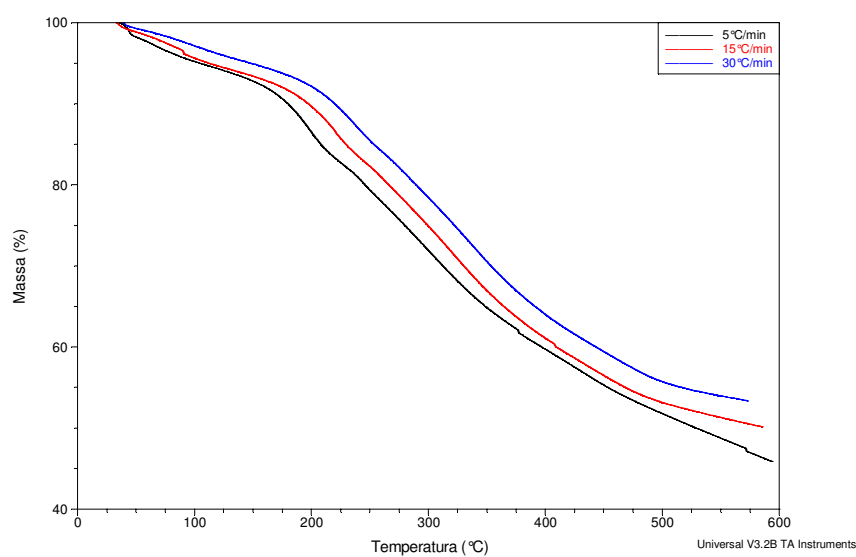
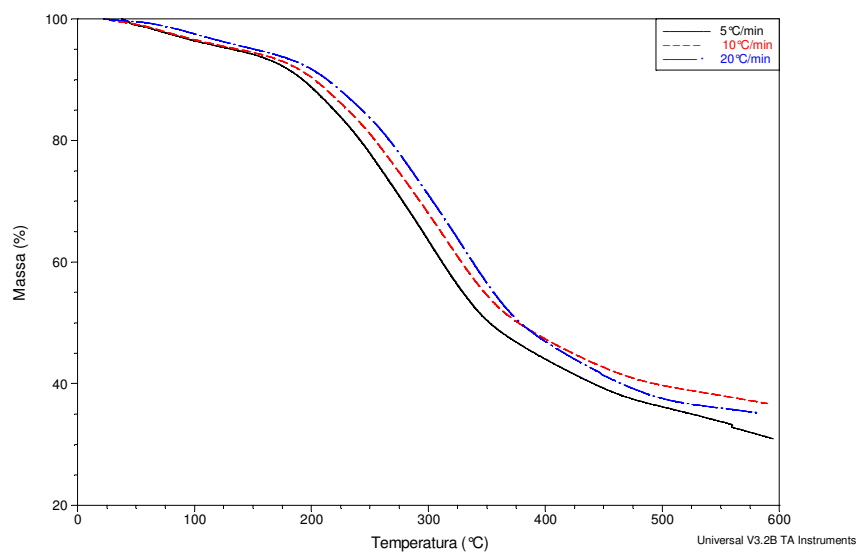


Figura 32 – Curvas TG do lodo de Jaú, nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina.



Para o estudo cinético realizado foram selecionados, para cada razão de aquecimento, picos da DTG na faixa de temperatura de 180 a 400°C. As curvas DTG para as amostras de lodo podem ser vistas a seguir nas figuras 33 e 34.

Figura 33 – Curvas DTG do lodo de São Carlos, nas razões de aquecimento de 5, 15 e 30°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina.

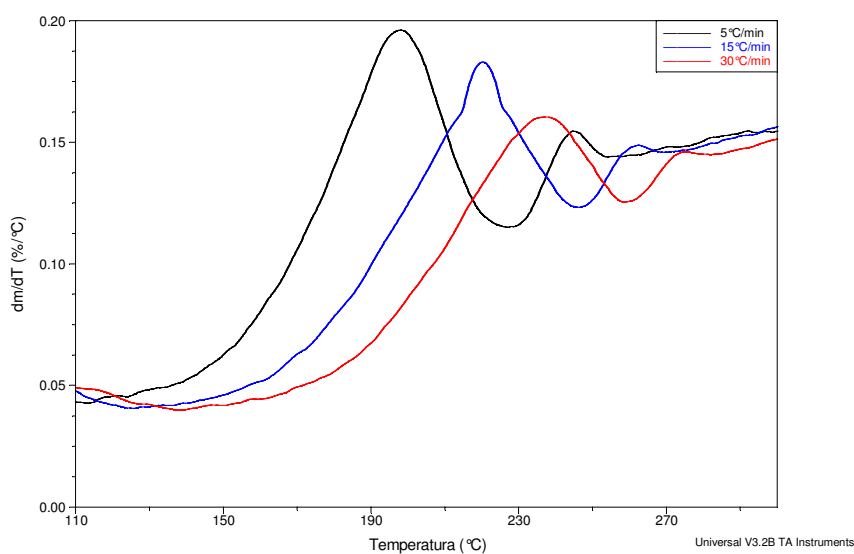
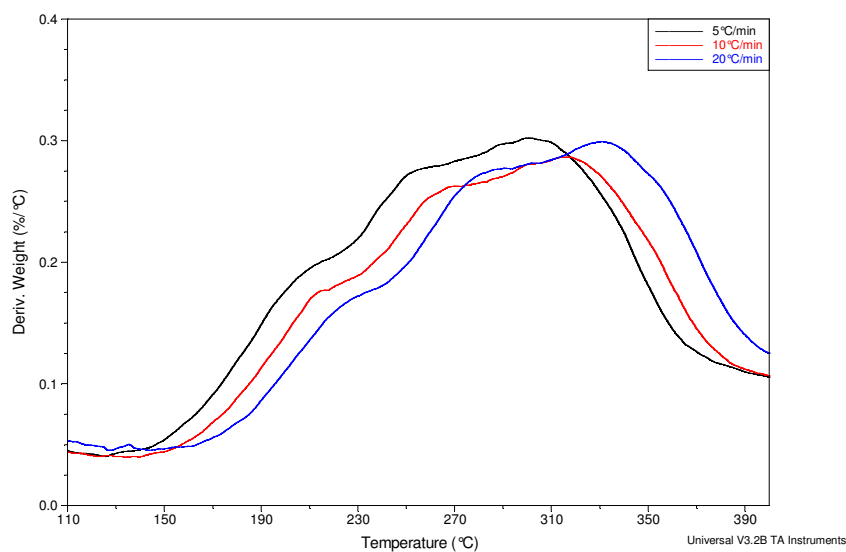


Figura 34 – Curvas DTG do lodo de Jaú, nas razões de de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, atmosfera de nitrogênio, vazão de 100 mL/min, cadinho de alumina.



A seguir, nas tabelas 14 e 15, estão apresentados os valores de energia de ativação e o LnA obtidos para cada valor de α , do lodo de São Carlos e Jaú, respectivamente.

Tabela 14 – Valores de energia de ativação e de LnA para a primeira etapa de decomposição do lodo de São Carlos.

| alfa/% | Ea kJ.mol⁻¹ | LnA(1/min) |
|---------------|-------------------------------|-------------------|
| 5,0 | 50,6 | 3,4 |
| 10,0 | 57,1 | 5,0 |
| 15,0 | 61,8 | 6,1 |
| 20,0 | 65,5 | 7,0 |
| 25,0 | 68,7 | 7,7 |
| 30,0 | 71,4 | 8,4 |
| 35,0 | 73,9 | 8,9 |
| 40,0 | 76,0 | 9,4 |
| 45,0 | 77,9 | 9,8 |
| 50,0 | 80,0 | 10,3 |
| 55,0 | 81,2 | 10,5 |
| 60,0 | 82,7 | 10,8 |
| 65,0 | 84,3 | 11,2 |
| 70,0 | 86,0 | 11,5 |
| 75,0 | 87,7 | 11,9 |
| 80,0 | 89,6 | 12,3 |
| 85,0 | 92,0 | 12,8 |
| 90,0 | 95,2 | 13,4 |

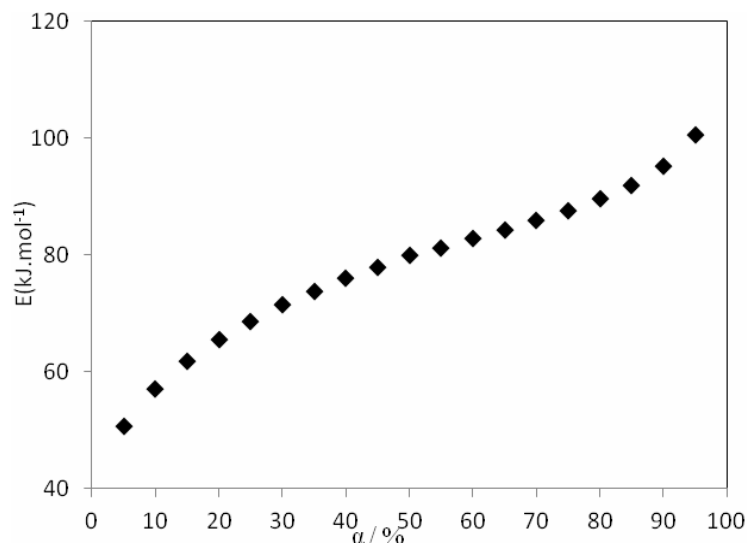
Tabela 15 – Valores de energia de ativação e de LnA para a primeira etapa de decomposição do lodo de Jaú.

| alfa/% | Ea kJ.mol ⁻¹ | LnA(1/min) |
|--------|-------------------------|------------|
| 5,0 | 164,5 | 3,4 |
| 10,0 | 167,1 | 5,0 |
| 15,0 | 165,4 | 6,1 |
| 20,0 | 160,4 | 7,0 |
| 25,0 | 154,1 | 7,7 |
| 30,0 | 147,5 | 8,4 |
| 35,0 | 140,9 | 8,9 |
| 40,0 | 134,7 | 9,4 |
| 45,0 | 128,7 | 9,8 |
| 50,0 | 122,3 | 10,3 |
| 55,0 | 117,5 | 10,5 |
| 60,0 | 109,5 | 10,8 |
| 65,0 | 103,6 | 11,2 |
| 70,0 | 97,9 | 11,5 |
| 75,0 | 92,1 | 11,9 |
| 80,0 | 86,3 | 12,3 |
| 85,0 | 80,3 | 12,8 |
| 90,0 | 74,3 | 13,4 |

O valor médio da energia de ativação do lodo de São Carlos foi de 76,8 kJ.mol⁻¹ e para o lodo de Jaú foi de 124,8 kJ.mol⁻¹. Tais valores são semelhantes aos encontrados em estudos anteriores em lodo de esgoto de Araraquara-SP (CAPANA, 2009) e Leon em Portugal, (OTERO et al., 2008), também em resíduo de usina de compostagem (LIMA et al., 2007) e resíduo sólido urbano (ALMEIDA, 2006).

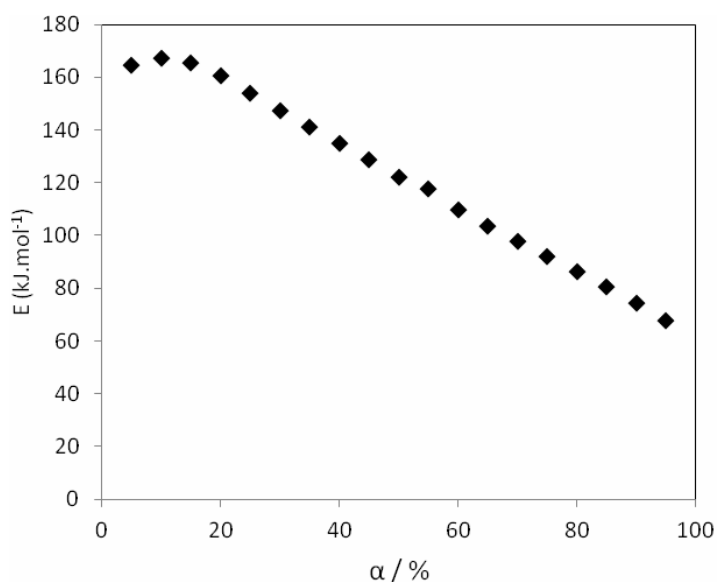
Comparando-se os valores médios de energia de ativação dos dois lodos, pode-se constatar que a reação de degradação no lodo de São Carlos ocorreu mais facilmente, indicando a presença de moléculas menores, como ácidos carboxílicos e aminoácidos. Tal constatação também foi evidenciada em estudo de avaliação cinética de chorume (ALMEIDA, 2006). A análise morfológica das amostras concorda com estes valores de energia de ativação, já que tanto na análise de tamanho de partícula quanto a microscopia indicaram moléculas menores no lodo de São Carlos.

Figura 35 – Gráfico de E vs α para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de São Carlos.



A figura 35 mostra um processo complexo, envolvendo reações paralelas. Com o aumento da temperatura há um acréscimo, uma contribuição na razão de uma reação com E maior para o valor da razão do processo global. A resultante é um aumento de E com a temperatura e, portanto, com o grau de conversão (VYAZOVKIN, 1990, 1996).

Figura 36 – Gráfico de E vs α para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de Jaú.



Através da figura 36, pode-se concluir que trata-se de um processo complexo segundo Vyazovkin em que a variação de E vs α é um processo que compreende uma reação química complicada por difusão, são reações consecutivas representando a formação da camada de superfície de produto e a difusão de produtos gasosos através desta camada. (VYAZOVKIN, 1993).

Figura 37 – Gráfico de $\ln A$ vs E para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de São Carlos.

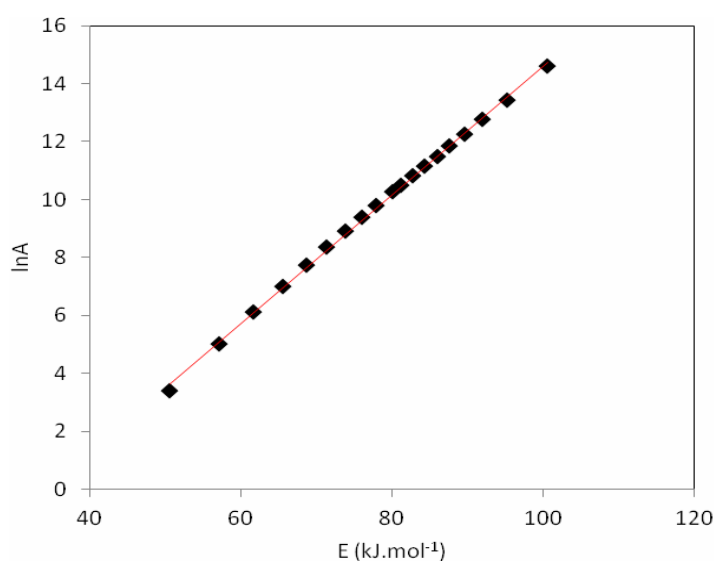
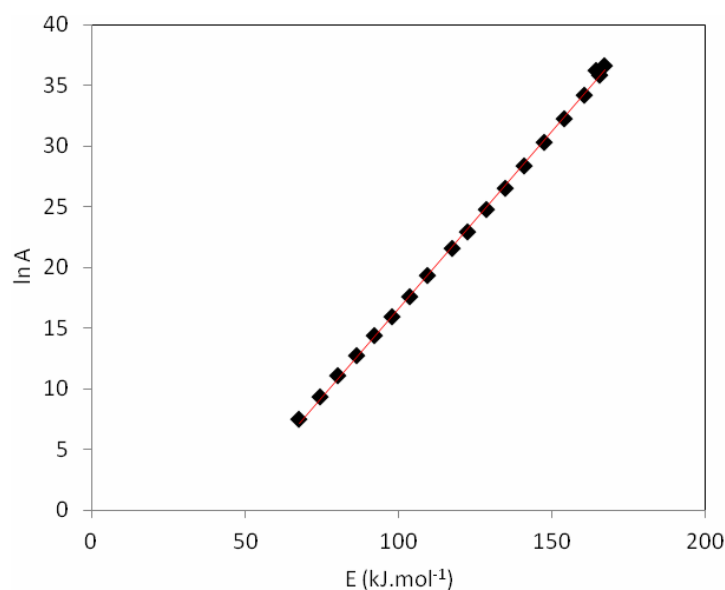


Figura 38 – Gráfico de $\ln A$ vs E para a primeira etapa de decomposição de matéria orgânica para o lodo de Jaú.



Traçando-se a curva de E_a vs. $\ln A$ para os dois lodos, verifica-se uma relação linear entre estes dois parâmetros, evidenciando o efeito de compensação cinética.

Assim, há indícios de que durante a reação de decomposição térmica, há componentes com a mesma composição orgânica básica, e a diferença da energia de ativação deve-se a presença de resíduos inorgânicos.

Estudos anteriores em matrizes ambientais relacionam o efeito de compensação cinética com a presença de elementos como o Zn e Al, pois podem agir como catalisadores. (CAPANA, 2009; LIMA et al, 2007; ALMEIDA et al., 2007)

4.9 Análise Cromatográfica

A seguir estão listadas as substâncias que foram identificadas pela biblioteca do sistema (NIST), encontradas nos extratos obtidos das amostras de Jaú e São Carlos, ambas do lodo final já centrifugado.

Extrato em isoctano

Tabela 16 – Compostos identificados pelo CG-MS nos extratos em isoctano.

| Área % | Nome | Uso/ Fonte | Jaú | São Carlos |
|--------|---|--|-----|------------|
| 0,11 | 1-Hexanol, 2-ethyl- | Plastificante | X | |
| 1,09 | Tridecane | Indústria de parafina, papel, borracha | X | |
| 0,17 | Nonadecane | Fragrância | X | |
| 0,04 | cyclohexane, 1,2,3-trimethyl- | Agente filmogênico | X | |
| 0,23 | Heptadecane | Fragrância | X | X |
| 0,14 | Benzoic acid, 4-ethoxy- | Obturação dentária | X | X |
| 0,06 | Pentadecanal- | Fragrância | X | X |
| 0,12 | Hexadecane, 1-chloro- | | X | |
| 0,08 | (R)-(-)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol | Ferormônio | X | |
| 0,07 | E-2-Tetradecen-1-ol | Fragrância | X | |
| 0,78 | n-Pentadecanol | Cosmético | X | |
| 0,07 | 7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin | Fragrância | X | X |
| 0,19 | 1-Octadecanamine, N,N-dimethyl- | Emulsionante/amaciador | X | X |
| 0,27 | l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate | Óleo essencial | X | |
| 1,01 | Oleyl Alcohol | Emoliente/surfactante | X | X |
| 1,84 | Squalene | Esteróide | X | X |
| 0,47 | beta,-Cholestan-3,alpha,-ol, methyl ether | Esteróide | X | X |
| 0,13 | Octadecane, 1-chloro- | VOC em tintas | X | |
| 0,48 | Cholest-5-en-3-ol (3,beta,-), carbonochloridate | Esteróide | X | X |
| 4,83 | Cholestan-3-ol, (3,beta,,5,beta,-)- | Esteróide | X | X |
| 3,61 | Cholesterol | Esteróide | X | X |
| 0,24 | E,E,Z-1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol | Óleo essencial | X | |
| 0,38 | Cholesterol | Esteróide | X | X |
| 0,56 | Phenol, 4,4'-(1,2-diethyl-1,2-ethanediyl)bis-, (R*,S*)- | Esteróide | | X |
| 0,68 | Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)- | Alquilfenol | | X |
| 0,16 | Octadecanal | Ferormônio | | X |
| 0,03 | 2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride | Agente dispersante | | X |
| 0,10 | Methoprene | Inseticida | | X |
| 0,05 | Urs-12-en-28-ol | Encontrado em plantas | | X |
| 0,22 | Vitamin E | | | X |
| 0,48 | 5.beta.-Pregnane-3.alpha.,20.alpha.-diol, bis(trifluoroacetate) | Hormônio | | X |
| 0,06 | Tigogenin tosylate | Esteróide | | X |
| 0,37 | Stigmastanol | fitoesterol | | X |

Extrato em metanol

Tabela 17 – Compostos identificados pelo CG-MS nos extratos em metanol.

| Área % | Nome | Uso/ Fonte | Jaú | São Carlos |
|--------|--|--|-----|------------|
| 0.94 | Propanoic acid | Conservante alimentício | X | |
| 0.08 | n-Propyl acetate | Agente de sabor | X | |
| 0.11 | Propanoic acid, 2-methyl- | Agente de sabor | X | |
| 0.26 | Benzenemethanol, alpha.- (ethoxymethyl)- | Agente de sabor | X | X |
| 0.10 | 3-Hexanone,5-hydroxy-2-methyl- | Agente de sabor | X | |
| 0.12 | Phenol, 4-methyl- | Desinfetante, perfumes, inseticidas | X | |
| 0.40 | Tetradecane | Fragrância | X | |
| 0.13 | Indole | Fragrância | X | |
| 0.44 | Tetradecanal | Fragrância | X | |
| 0.18 | Pentadecanal- | Fragrância | X | X |
| 0.58 | Methyl tetradecanoate | Emoliente | X | |
| 0.21 | Octadecanoic acid | Detergentes, lubrificantes | X | |
| 1.02 | 1-Hexadecanol | Emoliente | X | |
| 1.32 | Oleyl Alcohol | Emoliente | X | |
| 0.38 | n-Pentadecanol | Cosmético | X | |
| 0.46 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester | Plastificante | X | |
| 0.20 | Squalene | Esteróide | X | X |
| 1.59 | Cholestan-3-ol, (3.beta.,5.beta.)- | Esteróide | X | X |
| 0.47 | Cholesterol | Esteróide | X | X |
| 5.10 | Dibutyl tartrate | Plastificante | | X |
| 0.04 | Z-4-Dodecenol | Ferormônio | | X |
| 0.73 | Citalopram | Anti-depressivo | | X |
| 0.38 | Phenol, 4-(1,1-dimethylpropyl)- | Germicidas | | X |
| 0.34 | Phenol, 4,4'-(1,2-diethyl-1,2- ethanediy)bis-, (R*,S*)- | Cycloestrol/ Esteróide | | X |
| 0.19 | Phthalic acid, butyl undecyl ester | Plastificante | | X |
| 1.04 | Hexadecanal, 2-methyl- | Agente de sabor/ fragrância | | X |
| 0.56 | Di-n-octyl phthalate | Plastificante | | X |

Pela análise qualitativa da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, pode-se observar a grande quantidade de possíveis compostos orgânicos potencialmente prejudiciais ao ambiente. Dentre estes, apenas o 4-metilfenol tem sua concentração máxima estipulada pela legislação vigente no Brasil para uso agrícola de lodo de esgoto (BRASIL, 2006).

Em relação aos fármacos, apenas o antidepressivo Citalopram foi encontrado no lodo de São Carlos. A principal via de transferência de fármacos utilizados na medicina

humana para o meio ambiente é através de estações de tratamento de esgoto. Estudos recentes encontraram antibióticos em estações de tratamento de esgoto na Suécia, Suíça e Noruega (CLARKE; SMITH, 2011). Além da atividade alteradora endócrina, a grande preocupação em torno de fármacos descartados no meio ambiente é a resistência bacteriana, fenômeno observado em algumas espécies que sofrem mutações a fim de conservar sua linhagem.

Ésteres de ácidos ftálicos são usados em grandes quantidades em uma variedade imensa de produtos plásticos como cloreto de polivinila e resinas. Também possuem aplicação em tintas, produtos de borrachas e até alguns cosméticos. Os ésteres de ácidos ftálicos podem ser comumente encontrados no ambiente, dados de concentração de ftalatos em lodo foram reportados no Canadá, Alemanha, Finlândia, Espanha, Austrália e Estados Unidos (CLARKE; SMITH, 2011).

Cinco agentes plastificantes foram encontrados, sendo três em São Carlos e dois em Jaú. Dentre estes, a legislação brasileira não exige determinação da concentração de nenhum. Destaca-se o n-Dioctil ftalato, comumente utilizado na fabricação de esmaltes e outros cosméticos, foi definitivamente proibido para este fim na Europa e nos Estados Unidos.

Esteróides naturais e sintéticos foram encontrados em ambos os lodos estudados. Eles podem ser excretados por humanos e animais e a via principal de entrada no meio ambiente também são as estações de tratamento de esgoto. Podem apresentar atividade agônica ou antagônica. A atividade agonista é a capacidade de uma substância acoplar-se ao receptor de hormônios esteróides e elucidar uma resposta. Em contrapartida, a atividade antagonista é a habilidade de uma substância acoplar-se ao receptor de estrogênio e bloquear a ação do ligante natural e, assim, sua resposta não será elucidada. Essas substâncias podem ser identificadas por sua capacidade de ligar-se ao receptor de estrogênios e induzir ou atenuar uma resposta hormonal (ENVIRONMENTAL..., 1994).

Dentre as fragrâncias encontradas, a 7-acetil-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralina, ou comumente chamada de Versalide foi banida nos EUA e Europa, por ter seus efeitos adversos no sistema nervoso central comprovados. (BUTTERWORTH; MASO, 1981)

Apesar da análise cromatográfica ser apenas qualitativa, fornece subsídios para um possível questionamento da legislação vigente. Na literatura, um estudo sobre a composição de lodo de esgoto para fins agrícolas encontrou concentrações de compostos orgânicos voláteis acima do permitido pela resolução CONAMA nº 375,

além de muitos outros que não são citados e valores limites não são estipulados.
(GUALBERTO, 2009)

5 CONCLUSÕES

As amostras de lodos provenientes das ETEs de São Carlos e Jaú, ambas no estado de São Paulo, foram caracterizadas como materiais heterogêneos e ricos em matéria orgânica, constatação feita através das técnicas de DQO, difratometria de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica. Esta última indicou que o lodo de Jaú possui 70% em massa e o lodo de São Carlos 55% em massa de matéria orgânica.

Através da análise morfológica verificou-se que as partículas do lodo de São Carlos são menores e esponjosas, com tamanho médio menor do que a do lodo de Jaú. Todos os metais quantificados pela técnica de espectroscopia de absorção atômica apresentaram concentrações dentro dos limites estabelecidos pela legislação nacional vigente para uso com aditivo agrícola. Este fato combinado à grande quantidade de matéria orgânica, sugere que o reaproveitamento de seus nutrientes em solos e plantações seja uma alternativa viável para descarte deste resíduo.

Pelo estudo de degradação térmica verificou-se a ocorrência de dois eventos, a perda da umidade e a degradação da matéria orgânica, sendo que este último ocorre em duas etapas, primeiro as moléculas menores e depois as maiores. A avaliação cinética constatou que embora as amostras de lodo apresentem comportamento de processos complexos, foi verificado o efeito de compensação cinética que indica que a composição básica das moléculas, no início da etapa de degradação térmica da matéria orgânica, é similar.

Comparando-se os valores médios de energia de ativação dos dois lodos, pode-se constatar que a reação de degradação no lodo de São Carlos ocorreu mais facilmente, indicando a presença de moléculas menores, como ácidos carboxílicos e aminoácidos. Esta afirmação foi comprovada pela técnica de análise de tamanho de partículas, que demonstrou que o tamanho de partícula médio do lodo de Jaú é de 859,7nm e o de São Carlos de 311nm.

A análise cromatográfica indicou a presença de compostos bioacumulativos que não têm suas concentrações limitadas por nenhuma legislação vigente. Considerando este fato, o reaproveitamento como fertilizante agrícola não é recomendável, uma vez que são necessários estudos mais profundos em relação a estes componentes.

Concluindo, o objetivo do estudo foi alcançado e os lodos foram caracterizados. Espera-se que a partir dos dados aqui apresentados, futuros estudos sobre o

reaproveitamento de lodo de esgoto sejam realizados, auxiliando inclusive a atualização e criação de novas normas na legislação nacional.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo abre inúmeras possibilidades de continuação. Para uma caracterização mais completa, sugere-se a análise quantitativa de macronutrientes, a fim de indicar ou não o reuso como fertilizante, uma vez que se o lodo não possuir quantidades suficientes de nutrientes essenciais ao solo, este fim torna-se inviável.

Uma segunda sugestão é o estudo do poder calorífico do material, visto que a grande quantidade de matéria orgânica pode gerar energia suficiente para seu reaproveitamento em caldeiras e fornos.

Ainda, um estudo detalhado sobre os compostos orgânicos presentes. Uma análise quantitativa é necessária e em seguida, um acompanhamento desde compostos orgânicos ao longo da cadeia alimentar.

Por fim, adentrando à técnica da análise térmica, já existem métodos de estudos cinéticos que possibilitam a previsão do tempo de vida de substâncias em determinadas condições ambientais.

REFERÊNCIAS

ÁGUAS DO BRASIL. Saneamento de Jaú. **Empresa**. Disponível em: <<http://www.sanej.com.br/empresa.asp>>. Acesso em: 04 jul. 2010.

ALMEIDA, S. **Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos de aterros sanitários**. 2007. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; LIMA, E. N.; SCHALCH, V. Determination of organic matter present in urban waste residue from a sanitary landfill using thermogravimetric curves: the case of São Carlos. **HOLOS Environment**, v. 8, n. 1, p. 88-99, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9896**: glossário de poluição das águas. Rio de Janeiro, 1993. 94 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1004**: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5. p. 849-855, 2002.

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

BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 375, define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 ago. 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 10 out 2010.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Brasília, DF, 2010. 218 p.

BUTTERWORTH, K. R.; MASO, P. L. Acute toxicity of thioguaicol and of Versalide in rodents. **Food and Cosmetics Toxicological**, v. 19, p. 753-755, 1981.

CALVO, L. F.; SÁNCHEZ, M. E.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I. TG-MS as technique for a better monitoring of the pyrolysis, gasification and combustion of two kinds of sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 587-598, 2004.

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

CLARKE, B. O.; SMITH, S. R. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. **Environment International**, v. 37, p. 226-247, 2011.

DAMASCENO, S.; CAMPOS, J. R. Caracterização de lodo de estação de tratamento de esgotos sanitários para uso agrícola. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITÁRIA Y AMBIENTAL, 26., 1998, LIMA. **Anais...** Lima: APIS. 1998. p. 1-8.

ENGENHAMENTOS. **Granulometria por difração de laser**. Disponível em: <<http://engenhamentos.blogspot.com.br/2012/06/granulometria-por-difracao-de-laser.html>>. Acesso em: 22 nov. 2012.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Land application of sewage sludge. A guide for land appliers on the requirements of the federal standards for the use of disposal of sewage sludge**, 40 CFR Part 503. Washington, DC. 1994.

FERNÁNDEZ, J. M.; PLAZA, C.; POLO, A.; PLANTE, A. F. Use of thermal analysis techniques (TG–DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. **Waste Management**, v. 32, p.158-164, 2012.

GOMEZ, X.; CUESTOS, M. J.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. An evaluation of stability by thermogravimetric analysis of digestate obtained from different biowastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 97-105, 2007.

GOOGLE MAPS. **Jaú**. Disponível em <<https://maps.google.com.br/maps?q=ja%C3%BA&ie=UTF-8&hq=&hnear=0x94c757fe7f4b1465:0x3db82f2607983f4b,Ja%C3%BA+-S%C3%A3o+Paulo&gl=br&ei=ItD-UJLKAoq-9gSbmlHADA&ved=0CL0BELYD>> Acesso em: 10 jul. 2010a.

GOOGLE MAPS. **São Carlos**. Disponível em <https://maps.google.com.br/maps?q=s%C3%A3o+carlos&ie=UTF-8&hq=&hnear=0x94b86f6b8fb57d2f:0x7cf18ccdd4dc83e7,S%C3%A3o+Carlos+-S%C3%A3o+Paulo&gl=br&ei=Ds_-UNPgNIT68gS12oGwAQ&ved=0CLsBELYD>. Acesso em: 10 jul. 2010b.

GRUBE, M. T.; LIN, J. G.; LEE, P. H.; KOKOREVICH, S. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. **Geoderma**, v. 130. p. 324-333, 2006.

GUALBERTO, da S. M. **Avaliação de compostos orgânicos voláteis em lodos de esgotos para fins agrícolas**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HATANAKA, R. R. **Desenvolvimento de método analítico para determinação do teor de etanol em óleo lubrificante usado proveniente de motores ciclo Otto**. 2010. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

HOFFMANN, G.; SCHINGNITZ, D.; BILITEWISKI, B. Comparing different methods of analysing sewage sludge, dewatered sewage sludge and sewage sludge ash. **Desalination**, v. 250, p. 399-403, 2010.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

JAHU. Prefeitura municipal. **A cidade**. Disponível em: <http://www.jau.sp.gov.br/conhecajau_cidade.php>. Acesso em: 04 jul. 2010.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: ACTA. 1993.

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

MELO, G. M. P. de; MELO, V. P. de; MELO, W. J. de. **Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola**. Disponível em: <<http://www.ambientenet.eng.br/TEXTOS/PAL%20CONAMA.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2010.

MERINO, A.; ARÉVALO, L. F.; ROMERO, F. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. **Waste Management**, v. 5, p. 1046-1054, 2005.

MORAES, M. P. G. de. **Determinação de metais pesados em lodos de esgoto por espectrometria de fluorescência de Raio-X**. 2003. 65 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MUNÕZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados**. 2002. 158 f. Tese (Doutorado em Enfermagem) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

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

PAPINI, C. J.; LEAL NETO, R. M. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Resumos...** São Paulo: ABEM, 2006. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12576.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2012.

PITTELLA, C. M. **Determinação de resíduos de pesticidas em mel de abelhas (*Apis sp*) por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.** 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. Non Isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 503-514, 1992.

RUFUS, L. C.; JAMES, A. R.; GEORGE, A. O. Organic contaminants in municipal biosolids: risk assessment, quantitative pathways analysis, and current research priorities. **The Science of the Total Environment**, v.185, p. 187-216, 1996.

SÃO CARLOS. Prefeitura municipal. **A cidade de São Carlos**. Disponível em: <<http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/conheca-sao-carlos/115268-a-cidade-de-sao-carlos.html>>. Acesso em: 04 jul. 2010a.

SÃO CARLOS. Prefeitura Municipal. Serviço Autônomo de Água e Esgoto. **Estação de tratamento de esgoto**. Disponível em: <<http://www.saaesaocarlos.com.br/>>. Acesso em: 04 jul. 2010b.

SÃO CARLOS AGORA. **ETE será inaugurada na segunda-feira**. Disponível em: <<http://www.saocarlosagora.com.br/cidade/noticia/2008/11/29/2360/ete-sera-inaugurada-na-segunda-feira/>>. Acesso em: 11 nov. 2010.

SÃO CARLOS EM REDE. **Trabalho da ETE já despolui Monjolinho**. Disponível em: <<http://www.saocarlosemrede.com.br/noticias/item/1924-trabalho-da-ete-j%C3%A1-despolui-monjolinho>>. Acesso em: 11 nov. 2010.

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

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Central Analítica. **Difração de raio x: monocristais**. Disponível em: <<http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=30&alt=Raio+X+:+Monocristais&c=&pauid=16>>. Acesso em: 15. jul. 2011.

UYSAL, A.; YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. The determination of fertilizer quality formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 248-254, 2010.

VILLAR, L. D. **Estudo da lixiviação bacteriana de metais presentes em lodo de esgoto sanitário**. 2003. 142 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

VYAZOVKIN, S. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 4. Chemical reactions complicated by diffusion. **Thermochimica Acta**, v. 233, p. 201-206, 1993.

VYAZOVKIN, S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, p. 95-101, 1996.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A. I.; GORYACHKO, V. I. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves. **Thermochimica Acta**, v. 165, p. 273-280, 1990.

WEBBER, M. D.; ROGERS, H. R.; WATTS, C. D.; BOXALL, A. B. A.; DAVIS, R. D.; SCOFFM, R. Monitoring and prioritisation of organic contaminants in sewage sludges using specific chemical analysis and predictive, non-analytical methods. **The Science of the Total Environment**, v.185, p. 27-44, 1996.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd. ed. Weinheim: VCH, 1999.

WEST, H. M.; CAWLEY, J.; WILLS, R. Analysis and characterization of water treatment plant sludges by X-ray fluorescence spectrometry. **Analyst**, v. 120, p.1267-1271, 1995.

ZHU, Y.; YOUCAI, Z. Stabilization process within a sewage sludge landfill determined through both particle size distribution and content of humic substances as well as by FT-IR analysis. **Waste Management Resource**, v. 29, p. 379-385, 2011.