

WEVERTON CAMPOS NOZELA

**Caracterização do lodo de esgoto, após desaguamento e secagem térmica,
da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara/SP**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marisa Spirandeli Crespi

Coorientadoras: Dr^a. Sonia Almeida

Prof^a. Dr^a. Sandra Imaculada Maintinguer

Araraquara
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

N961c	<p>Nozela, Weverton Campos Caracterização do lodo de esgoto, após desaguamento e secagem térmica, da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara/SP / Weverton Campos Nozela. – Araraquara : [s.n], 2014 90 f. : il.</p>
	<p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Marisa Spirandeli Crespi Coorientador: Sonia Almeida Coorientador: Sandra Imaculada Maintinguer</p>
	<p>1. Química analítica. 2. Resíduos sólidos. 3. Biocombustíveis. 4. Resíduos orgânicos como fertilizantes. I. Título.</p>

Dados Curriculares

1 Dados Pessoais:

Nome: Weverton Campos Nozela

Data de Nascimento: 08/01/1982

Nacionalidade: Brasileiro

Estado Civil: Casado

2 Formação:

Graduação:

Licenciatura em Química pelo Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP/2005.

Pós-Graduação:

Mestrado:

Início: 01 de agosto de 2012

Término: 17 de julho de 2014

Instituto de Química da UNESP - Campus de Araraquara

Orientação: Prof^ª. Dr^ª Marisa Spirandeli Crespi

3 Curso de Extensão Universitária:

- “Curso Internacional de Técnicas em Tratamento de Esgotos Domésticos” – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Sabesp/Agência Brasileira de Cooperação – ABC/Agência de Cooperação Internacional do Japão - 11 a 25 de março de 2011, carga horária 96 horas.
- Participação na 44^a Assembleia Nacional da ASSEMAE, realizada de 04 a 09 de maio de 2014, em Uberlândia/MG, com carga horária de 40 horas.

4 Participação em congressos:

- VI Encontro Nacional dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas – 28 a 30 de julho de 2013 – São Carlos/SP
- Seminário “Energia e Biomassa” realizado na sede do CRQ-IV em São Paulo/SP, em 17 de setembro de 2013
- XXVII Congresso Brasileiro de Microbiologia. Natal/RN nos dias 29 de setembro e 03 de outubro de 2013. Apresentação em pôster do trabalho:
“Consórcios bacterianos produtores de H₂ em Sistemas Biológicos de Tratamento” de autoria de: Nozela, W.C., Almeida, P., Pachiega, R., Rodrigues, M., Sequinel, R., Maintinguer, S.I..
- XVII Encontro Nacional de Química Analítica. Belo Horizonte/MG, nos dias 06 e 09 de outubro de 2013. Apresentação em pôster do trabalho:
“Caracterização térmica de lodo de esgoto após desaguamento e secagem térmica da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara” de autoria de Weverton Campos Nozela, Marisa Spirandeli Crespi, Sonia de Almeida e Clóvis Augusto Ribeiro.

5 Experiência Profissional

- 2008 – 2014: Técnico em Serviços Públicos – Química – Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.
- 2010 – 2011: Coordenador Interino da Unidade de Tratamento de Esgoto do Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.
- 2013 – : Coordenador da Unidade de Tratamento de Esgoto do Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara/SP.

WEVERTON CAMPOS NOZELA

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

Araraquara, 17 de julho de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. MARISA SPIRANDELI CRESPI (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof^a. Dr^a. ENY MARIA VIEIRA
Instituto de Química de São Carlos / USP / São Carlos



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

Dedico à minha esposa, Carina, que compartilhou comigo cada etapa deste projeto e as etapas mais importantes da minha vida

Dedico aos meus pais, Jair e Sueli, que desde pequeno me incentivaram aos estudos.

Dedico ao meu irmão, William, que sempre me foi um espelho, uma referência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Professora Dra. Marisa Spirandeli Crespi, pela liberdade, paciência e confiança referente ao presente trabalho, além da indiscutível amizade e compreensão em momentos difíceis.

Às minhas coorientadoras, Dra Sonia Almeida e Professora Dra Sandra Imaculada Maintinguer, que acreditaram em meu potencial. Sempre disponíveis e dispostas a ajudar, contribuindo valiosamente por cada página deste trabalho.

Ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara por permitir meu crescimento profissional e intelectual e também pelo fornecimento de amostras para realização desta dissertação.

Aos senhores e amigos Luís Carlos de Matos e Rogério da Silva, servidores da Gerência de Tratamento de Esgoto do Departamento Autônomo de Água e Esgotos, pela ajuda na coleta da amostra de lodo da lagoa de sedimentação da ETE Araraquara. Que aventura!

Ao Grupo de Pesquisa de Química Analítica, em especial ao Cadu e a Lilian, por toda ajuda que me deram desde o início até o fim deste trabalho.

À todos os funcionários da Gerência de Tratamento de Esgoto do Departamento Autônomo de Água e Esgoto a começar pela gerente, a Sra Renata Lombardi, pelo valioso auxílio principalmente na revisão bibliográfica. Agradeço também a coordenadora da Unidade de Laboratório de Análises, a Sra Ilma Rosa dos Santos, além dos demais servidores: Adriano, Alfredo, Antenor, Celso, Daniel, Eduardo, Emerson, Franciela, Geraldo, Leandro, Márcia e Pascoal.

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

Ao Insituto de Química pela formação, desde a graduação até a pós. Por me permitir superar mais um desafio na minha vida, a Dissertação de Mestrado, proporcionando mais que a busca de conhecimento técnico e científico, mas uma lição de vida.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa Dissertação de Mestrado.

Agradeço

RESUMO

A desinfecção e disposição final do lodo de esgoto são as etapas de maior custo em uma estação de tratamento de esgoto. Em muitas cidades brasileiras, não há tratamento adequado de esgoto e, em grande parte das cidades que conta com algum sistema, não há tratamento para o lodo gerado no processo. O município de Araraquara/SP destaca-se no cenário nacional por possuir um sistema moderno de desaguamento e secagem térmica de lodo de esgoto. A disposição final do lodo geralmente é o aterro sanitário, após processo de desinfecção. Entretanto, o inadequado gerenciamento do lodo de esgoto pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados para estes sistemas. A possível presença de poluentes no lodo, como metais potencialmente tóxicos, patógenos e compostos orgânicos persistentes são fatores que podem provocar impactos ambientais negativos, o que inviabilizaria o uso desse resíduo em certas aplicações. Portanto, são necessários estudos que determinem se há riscos ambientais a curtos e longos prazos no uso desse lodo. Com este trabalho foi possível caracterizar o lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara, após processo de desaguamento e secagem térmica, e pode inferir que trata-se de uma matriz heterogênea, apresentando 48,7% de matéria orgânica, um potencial para geração de gás hidrogênio (H_2), e um poder calorífico superior de $12,12 \text{ MJkg}^{-1}$. além de possuir concentrações reduzidas de metais Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn, segundo legislação vigente no país para uso agrícola de lodo. Os resultados obtidos com esse trabalho indicam aplicações de práticas corretas de gestão e tratamento desses resíduos, bem como sua reutilização, principalmente como fertilizante. Adicionado a isso, o potencial energético verificado para o lodo e a presença de consórcios de bactérias geradoras de H_2 , abrem novas possibilidades de sua utilização.

Palavras-chave: Lodo de Esgoto, Poder Calorífico, Fertilizante, Gás Hidrogênio

ABSTRACT

Disinfection and final disposal of sewage sludge are the more expensive steps in a sewage treatment station. In many Brazilian cities, there is no proper treatment of the sewage. Besides, in a considerable part of the cities which has treatment system of sewage, the sludge generated in the process is not treated at all. Araraquara, a city in São Paulo's interior, nationally stands out for possessing a modern system of draining and thermal drying sewage sludge. The final disposal of its sludge, after being cleaned, is mostly by landfill. However, the inappropriate of the sewage sludge could compromise the environmental and sanitary benefits expected from the sewage treatment system. The possible presence of pollutants in the sludge, such as potentially toxic metals, pathogens and persistent organic compounds are factors that may cause negative environmental impacts, which could make the application of this waste not viable for certain purposes. Therefore, studies are necessary in order to determine if there are short and long-term environmental risks in the use of this sludge. In this research characterized the sludge produced by the Sewage Treatment Station of Araraquara (STSA), after the processes of draining and thermal drying, and may infer that it is a heterogeneous matrix presenting 48,7% organic matter in its composition that provides potential hydrogen gas (H₂) generation and calorific power superior to 12 MJkg⁻¹. STSA sludge also has low concentration of the metals Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni and Zn, according to the Brazilian legislation currently in force, which rules the agricultural use of sludge. The results obtained from this study indicate that appropriate practices of management and treatment of those residues are possible, as well as its reuse, especially as a fertilizer. or as an energetic source. Added to this, the energy potential for the sludge and the presence of bacteria consortia generating H₂, open new possibilities for their use.

Keywords: Sewage Sludge, Calorific Power, Fertilizer, Hydrogen Gas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Previsão de crescimento da população mundial.....	21
Figura 2. Ciclo hidrológico da água.....	22
Figura 3. Níveis de tratamento de esgoto.....	25
Figura 4. Fluxograma da ETE Araraquara.....	38
Figura 5. Gradeamento Grosso.....	39
Figura 6. Calha Parshall.....	39
Figura 7. Desarenador.....	40
Figura 8. Peneira Rotativa.....	40
Figura 9. Lagoa de Aeração.....	41
Figura 10. Lagoa de sedimentação.....	41
Figura 11. Lançamento do efluente no Ribeirão das Cruzes (Classe IV).....	42
Figura 12. Degradação da matéria orgânica por processos anaeróbios.....	43
Figura 13. Fluxograma do processo de secagem térmica do lodo.....	46
Figura 14. Lodo succionado pela draga.....	46
Figura 15. Flocculador.....	47
Figura 16. Flotador.....	48
Figura 17. Tanque de equalização de lodo flotado.....	48
Figura 18. Líquido clarificado.....	49
Figura 19. Centrífuga.....	49
Figura 20. Secador rotativo.....	50
Figura 21. Lodo seco ao final do processo.....	50
Figura 22. Pegador Ekma-Birge.....	52
Figura 23. Pontos da amostragem na Lagoa de Sedimentação.....	53
Figura 24. Curva de calibração para determinação da Demanda Química de Oxigênio das amostras de lodo.....	55
Figura 25. Reatores anaeróbios em batelada com inoculados com amostra de lodo anaeróbio da Lagoa de Sedimentação da ETE Araraquara.....	58
Figura 26. Área cromatográfica obtida a partir de volumes conhecidos de H ₂ injetados no cromatógrafo gasoso.....	59
Figura 27. Número de mols de H ₂ obtido a partir de área cromatográfica.....	60
Figura 28. Aplicação de choque térmico no lodo granular.....	60

Figura 29. Curvas TG, DTG e DTA do lodo bruto da ETE Araraquara (10°Cmin ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin ⁻¹ , cadinho de alumina).....	65
Figura 30. Curvas TG, DTG e DTA do lodo bruto (10 °Cmin ⁻¹ , atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás 100 mlmin ⁻¹ , cadinho de alumina).....	66
Figura 31. Curvas TG, DTG e DTA do biossólido (10°Cmin ⁻¹ , atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin ⁻¹ , cadinho de alumina).....	67
Figura 32. Curvas TG, DTG e DTA do biossólido (10°Cmin ⁻¹ , atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás 100 mlmin ⁻¹ , cadinho de alumina).....	69
Figura 33. Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.....	71
Figura 34. Microscopias ópticas de contraste de fase e luz comum após o pré-tratamento e enriquecimento celular.....	74
Figura 35. Difratomia de Raios X para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.....	76
Figura 36. Difratomia de Raios X para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.....	77
Figura 37. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.....	78
Figura 38. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.....	78
Figura 39. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.....	78
Figura 40. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.....	79
Figura 41. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.....	79

Figura 42. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.....	79
Figura 43. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.....	81
Figura 44. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas dos esgotos.....	23
Tabela 2. Concentrações de sólidos em esgotos.....	23
Tabela 3. Concentrações de organismos em esgotos.....	24
Tabela 4. Exemplos de alternativas de destino final, em percentual, para o lodo de esgoto praticadas em alguns países da Europa e dos Estados Unidos.....	26
Tabela 5. Características e quantidades de lodo produzido em vários sistemas de tratamento de esgotos.....	28
Tabela 6. Desempenho típico de centrífugas na desidratação de lodo.....	32
Tabela 7. Concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas presente em lodos de esgoto para uso agrícola.....	37
Tabela 8. Classes de lodo de esgoto ou produto derivado – agentes patogênicos.	37
Tabela 9. Composição do Meio de cultivo PYG.....	58
Tabela 10. Dados da Demanda Química de Oxigênio.....	64
Tabela 11. Dados da Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	64
Tabela 12. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o lodo bruto da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).....	65
Tabela 13. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o lodo bruto da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).....	67
Tabela 14. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o biossólido da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).....	68
Tabela 15. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o biossólido da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmim}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).....	69
Tabela 16. Análise Elementar, umidade e cinzas das amostras de lodo bruto e biossólido da ETE Araraquara.....	70
Tabela 17. Valores do Poder Calorífico Superior (MJkg^{-1}) Teórico e Experimental, com desvio padrão, para as amostras de lodo bruto e biossólido.....	70
Tabela 18. Poder Calorífico Superior para alguns combustíveis e biomassas.....	72

Tabela 19. Geração de gases após 72 h de operação nos reatores incubados a 37°C em pH 5,5.....	73
Tabela 20. Geração de gases, em percentual, após 72 h de operação nos reatores incubados a 37°C em pH 5,5.....	73
Tabela 21. Geração de gás hidrogênio com 168 h de operação nos reatores incubados após tratamento térmico e pH 5,5.....	73
Tabela 22. Geração de gás hidrogênio, em percentual, com 168 h de operação nos reatores incubados após tratamento térmico e pH 5,5.....	73
Tabela 23. Incerteza relativa, limite de quantificação e concentração dos metais de interesse por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da Perkin-Elmer, modelo Optima 8000.....	75
Tabela 24. Fluorescência de raios x para as amostras de lodo bruto e bio sólido da ETE Araraquara.....	80
Tabela 25. Grupos funcionais, vibrações e número de onda para as amostras de lodo bruto e bio sólido da ETE Araraquara.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DAAE - Departamento Autônomo de Água e Esgotos

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

EDL - Espalhamento Dinâmico de Luz

EDX - Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X

ETA - Estação de Tratamento de Água

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MO - Matéria Orgânica

NBR - Norma Brasileira

NMP - Número Mais Provável

OD - Oxigênio Dissolvido

ONU - Organização das Nações Unidas

PCS - Poder Calorífico Superior

PIB - Produto Interno Bruto

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

PNSB - Plano Nacional de Saneamento Básico

SS - Sólidos Suspensos

ST - Sólidos Totais

TG - Termogravimetria

UFP - Unidade Formadora de Foco

UFP - Unidade Formadora de Placa

UGRH - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

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

USDA - United States Department of Agriculture, sigla em inglês para Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1 Esgoto Sanitário.....	23
3.2 Tratamento de Esgoto.....	24
3.3 Lodo de esgoto.....	26
3.3.1 Produção de lodo.....	27
3.3.2 Etapas do processo de produção de biossólido.....	28
3.3.3 Principais contaminantes presente no lodo de esgoto.....	34
3.4 Legislações.....	35
3.5 ETE Araraquara.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1 Coleta e preparação das Amostras.....	52
4.2 Técnicas Analíticas.....	52
4.2.1 Demanda Química de Oxigênio.....	54
4.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	56
4.2.3 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	56
4.2.4 Análise Elementar.....	57
4.2.5 Calorimetria.....	57
4.2.6 Ensaio Complementar com Lodo Anaeróbico da Lagoa de Sedimentação.....	58
4.2.7 Espectroscopia de Emissão Atômica.....	61
4.2.8 Difração de Raios X.....	62
4.2.9 Granulometria.....	62
4.2.10 Fluorescência de Raios X.....	62
4.2.11 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
6 CONCLUSÃO.....	84
7 SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS.....	85
REFERÊNCIAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

Atualmente há uma grande discussão nas áreas de saneamento e ambiente no que confere a disposição final de lodo de esgoto, que é um coproduto sólido gerado no processo de todos os diferentes tipos de tratamento de esgoto. Os geradores deste resíduo costumam destiná-lo aos aterros sanitários, desde que devidamente tratado.

Cabe ressaltar que existe uma diferença entre destinação final ambientalmente adequada e disposição final ambientalmente adequada. Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) destinação final ambientalmente adequada é a destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético e disposição final ambientalmente adequada inclui distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos (BRASIL, 2010).

Ainda de acordo com a PNRS os rejeitos são resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentam outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada e os resíduos sólidos são material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

Há, no entanto, pesquisas que tratam da utilização de lodo de esgoto na agricultura, incorporado ao solo (OLIVEIRA et al, 1995; MELO e MARQUES, 2000; COLINO, 2006). Para tanto se torna importante a reformulação da nomenclatura desse resíduo para biossólido, que é o nome dado ao lodo de esgoto, tratado ou processado, com características químicas e biológicas que permitam sua reciclagem de maneira racional, produtiva e ambientalmente segura (BARBOSA; TAVARES FILHO, 2006).

Para utilização adequada do biossólido é necessário que o lodo de esgoto passe por um processo de desinfecção. Uma alternativa para esta questão é a secagem térmica, pois reduz significativamente o volume de lodo, conseqüentemente reduz o custo com transporte, o produto final é praticamente livre de patógenos e há preservação das propriedades fertilizantes

para uso agrícola do lodo (ANDREOLI, 2001). O lodo seco pode ser incinerado ou disposto em aterro sanitário (TSUTIYA, 2001).

Também existe a possibilidade de sua utilização como fonte de energia (biocombustível) (MAINTINGUER et al, 2011) ou ainda na construção civil (PAIVA, 2007). Cabe ressaltar que a aplicação deste do bio-sólido necessita de estudos mais aprofundados e que, para alguns casos, existe legislação própria, como a Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA que versa sobre critérios e procedimentos, para uso agrícola de lodo gerado em estações de tratamento de esgoto sanitários.

A utilização de lodo de esgoto como biocombustível, torna-se necessário e viável, pois é possível a geração de gás hidrogênio a partir desse inóculo. Além disso, o gás hidrogênio gerado é considerado o combustível do futuro que queima sem poluir o ar ou contribuir para o efeito estufa, pois a água é o único produto da combustão. Considerando que a grande maioria dos combustíveis usados atualmente são potencialmente poluidores e finitos e que o gás hidrogênio é renovável e sua matéria prima pode ser obtida a partir do resíduo gerado no tratamento de esgoto, o qual sempre será abundante e ainda visto a necessidade e obrigatoriedade legal de destinação deste resíduo.

Neste trabalho foi abordada a caracterização do lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Araraquara, após processo de desaguamento e secagem térmica, complementando trabalhos anteriores (ALMEIDA et al, 2008; CAPANA, 2009; TORQUATO, 2012; DARÉ, 2013), que tratam de resíduos gerados em outros sistemas de tratamento de esgoto de outros municípios, entre eles, Jaú, Ribeirão Preto, São Carlos, São José do Rio Preto e do próprio município de Araraquara, além de ensaios complementares visando sua recuperação energética.

Os objetivos deste trabalho estão apresentados na parte 2 e referem a caracterização do lodo de esgoto da ETE Araraquara bem como a investigação de novas possibilidades de gestão e gerenciamento deste resíduo.

Da parte 3 consta a revisão bibliográfica, contendo informações a respeito de esgoto sanitário, lodo de esgoto, legislações ambientais e do funcionamento da ETE Araraquara.

A parte 4 destina-se à parte experimental. Nele estão descritos desde a retirada das amostras do ambiente até a obtenção de uma amostra representativa utilizadas na pesquisa, as técnicas analíticas aplicadas, os métodos e os equipamentos utilizados para a obtenção dos dados.

Da parte 5 constam os resultados e discussões obtidos com os ensaios e comparações quando necessários com outros trabalhos.

Na parte 6, está a conclusão do trabalho e a parte 7 apresenta sugestões para pesquisas futuras.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Caracterizar o lodo da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do município de Araraquara/SP, após processo de desaguamento e secagem térmica, visando melhorar seu gerenciamento.

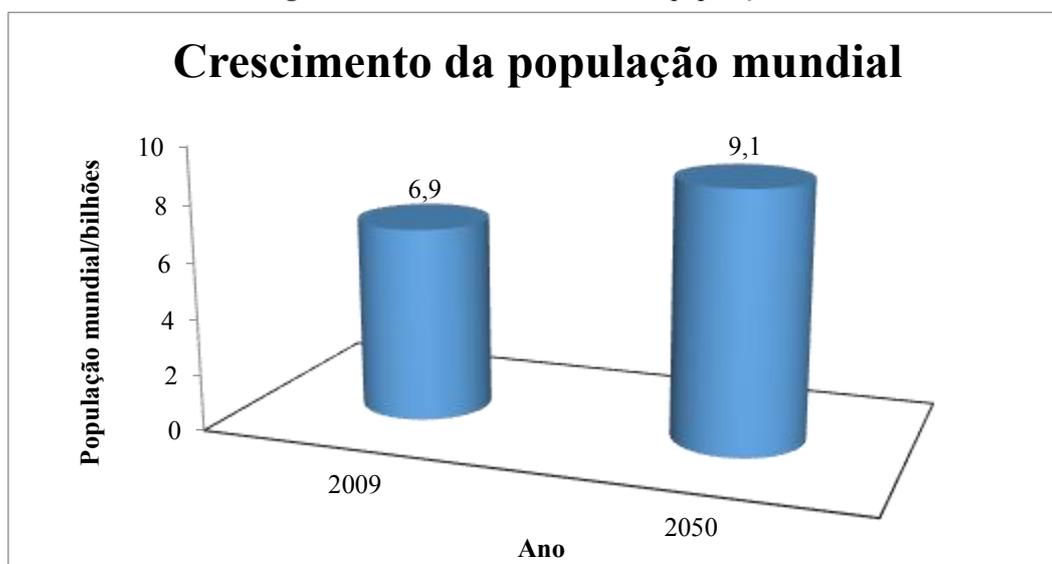
2.2 Específicos

- Testar o potencial do lodo anaeróbico para geração de gás hidrogênio.
- Testar o potencial energético do lodo desaguado e termicamente seco.
- Avaliar o potencial de reaproveitamento agrícola do lodo de esgoto.
- Contribuição para o Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos de Araraquara.

3 REVISÃO DA LITERATURA

O Relatório da ONU (Organização das Nações Unidas) intitulado “Perspectivas da População Mundial: Revisão de 2012” divulgado em 13 de junho de 2013 apontou para um crescimento da ordem de 30% para a população mundial em 2050, superando a incrível marca de 9,0 bilhões de pessoas. Este crescimento populacional é atribuído principalmente a países em desenvolvimento. O relatório também indica que a expectativa de vida deve aumentar para 76 anos no período de 2045-2050 e 82 anos em 2095-2100, o que contribui significativamente para o aumento populacional mundial (ORGANIZAÇÃO..., 2013). A Figura 1 ilustra a evolução do crescimento populacional até o ano de 2050.

Figura 1. Previsão de crescimento da população mundial.



Fonte: Autor

Com o aumento do número de habitantes a preocupação por espaço e alimento torna-se necessário, além destas variáveis, outra grande preocupação se dá na questão do saneamento básico, pois o esgotamento sanitário terá um aumento considerável.

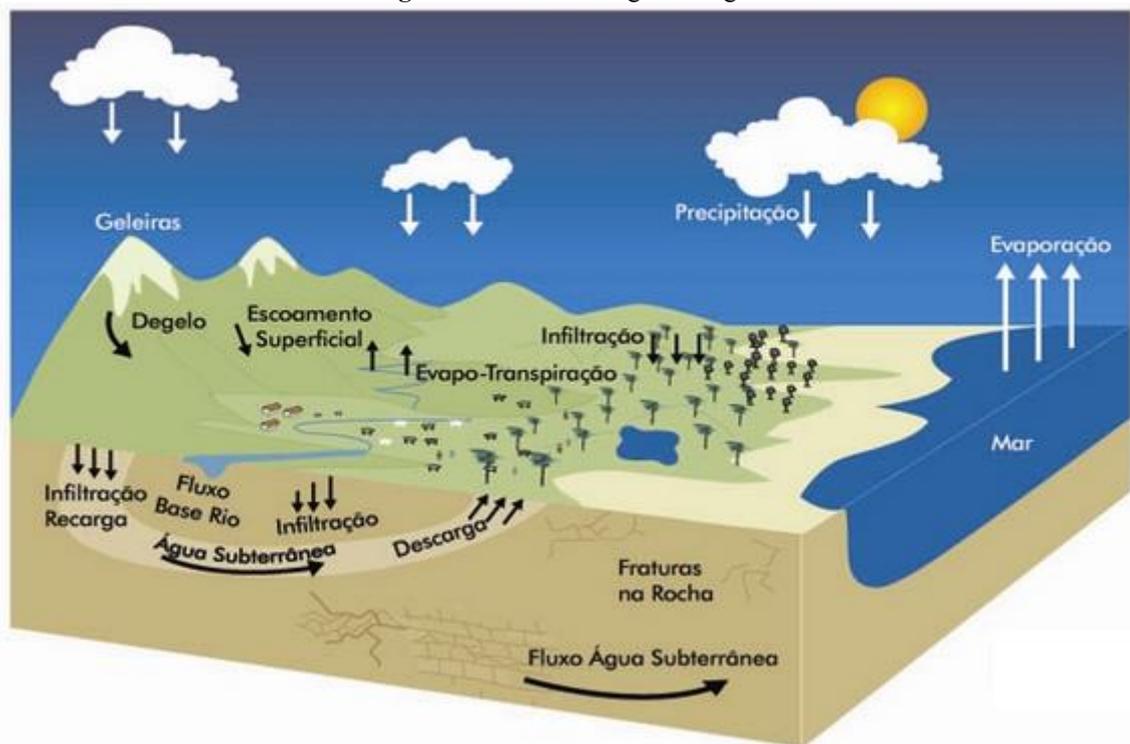
Aproximadamente 2,6 bilhões de pessoas no mundo não dispõem de serviços adequados de esgotamento sanitário (CARVALHO; SIMÕES; MARQUES, 2010). No Brasil em 2010, 35% da população brasileira contava com soluções inadequadas para o afastamento de seus esgotos (lançamento em fossa rudimentar, rio, lago ou mar, ou outro escoadouro, ou não tem banheiro ou sanitário). Além disso, dados da PNSB 2008 indicam que apenas 53% do volume de esgotos coletados recebiam algum tipo de tratamento, antes de sua disposição no ambiente (BRASIL, 2013) e que aproximadamente 75% de todo esgoto sanitário coletado nas

idades é despejado *in natura* poluindo os cursos d'água, segundo dados do Ministério das Cidades.

De acordo com Barlow (2009) o mundo não está ficando sem água, mas sim sem água limpa, 90% de toda água residual produzida no terceiro mundo é lançada nos corpos d'água sem tratamento.

Como se acreditava até o século passado, que a água era repostada na natureza por meio do ciclo hidrológico e que não teríamos problemas com a sua falta. A Figura 2 ilustra o ciclo hidrológico da água.

Figura 2. Ciclo hidrológico da água.



Fonte: Ministério do Meio Ambiente

A falta de saneamento básico com coleta e tratamento de esgoto é a principal causa da mortalidade infantil por diarreia e doenças parasitárias, sendo necessário aumentar o investimento anual em saneamento de 0,22% do PIB para 0,63% em 20 anos, segundo o Instituto Trata Brasil.

Por conta deste cenário, o tratamento de esgoto bem como o saneamento básico se torna motivos de grande preocupação ambiental. Além disso, com o aumento natural de esgoto ocorre outra iminente apreensão em virtude da geração e disposição do lodo de esgoto,

que é o subproduto sólido gerado no processo de tratamento de esgoto, pois a má disposição deste resíduo pode acarretar a poluição dos corpos hídricos.

3.1 Esgoto Sanitário

O esgoto sanitário, também corretamente denominado de água residual, é composto de mais de 99,9% de água e apenas 0,1% sólido, sendo que do total de sólidos, 70% são orgânicos, principalmente proteínas, carboidratos e gorduras e 30% inorgânicos, principalmente areia, sais e metais (FERNANDES, 2000).

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam, respectivamente, as características físico-químicas, concentrações de sólidos e concentrações de organismos presentes nos esgotos.

Tabela 1. Características físico-químicas dos esgotos.

Característica	Valor Médio
DBO _{5,20} (mgL ⁻¹)	220
DQO (mgL ⁻¹)	500
Carbono Orgânico Total (mgL ⁻¹)	160
Nitrogênio Total – NTK (mgL ⁻¹)	40
Nitrogênio Orgânico (mgL ⁻¹)	15
Nitrogênio Amoniacal (mgL ⁻¹)	25
Fósforo Total (mgL ⁻¹)	08
Óleos e Graxas (mgL ⁻¹)	100

Fonte: TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991

Tabela 2. Concentrações de sólidos em esgotos.

Característica	Valor Médio
Sólidos Totais (mgL ⁻¹)	720
Sólidos Dissolvidos (mgL ⁻¹)	500
Sólidos Dissolvidos Fixos (mgL ⁻¹)	500
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mgL ⁻¹)	300
Sólidos em Suspensão Totais (mgL ⁻¹)	220
Sólidos em Suspensão Fixos (mgL ⁻¹)	55
Sólidos em Suspensão Voláteis (mgL ⁻¹)	165
Sólidos Sedimentáveis (mgL ⁻¹)	10

Fonte: TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991

Tabela 3. Concentrações de organismos em esgotos.

Característica	Valor Médio
Bactérias Totais (/100 mL)	$10^9 - 10^{10}$
Coliformes Totais (NMP/100 mL)	$10^7 - 10^8$
Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	$10^6 - 10^7$
Streptococcus Fecais (NMP/100 mL)	$10^5 - 10^6$
Salmonella Typhosa (/100 mL)	$10^1 - 10^4$
Cistos de Protozoários (/100 mL)	$10^2 - 10^5$
Vírus (/100 mL)	$10^3 - 10^4$
Ovos de Helmintos (/100 mL)	$10^1 - 10^3$

Fonte: TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991

3.2. Tratamento de Esgoto

O tratamento de esgoto é feito associando processos de acordo com suas propriedades físicas de concentração e separação de sólidos com processos biológicos e químicos, sendo tecnicamente dividido em tratamento preliminar, tratamento primário, secundário e terciário.

O tratamento preliminar destina-se a remover por ação física o material grosseiro por grades e uma parcela das partículas maiores em suspensão por sedimentação em desarenadores no esgoto.

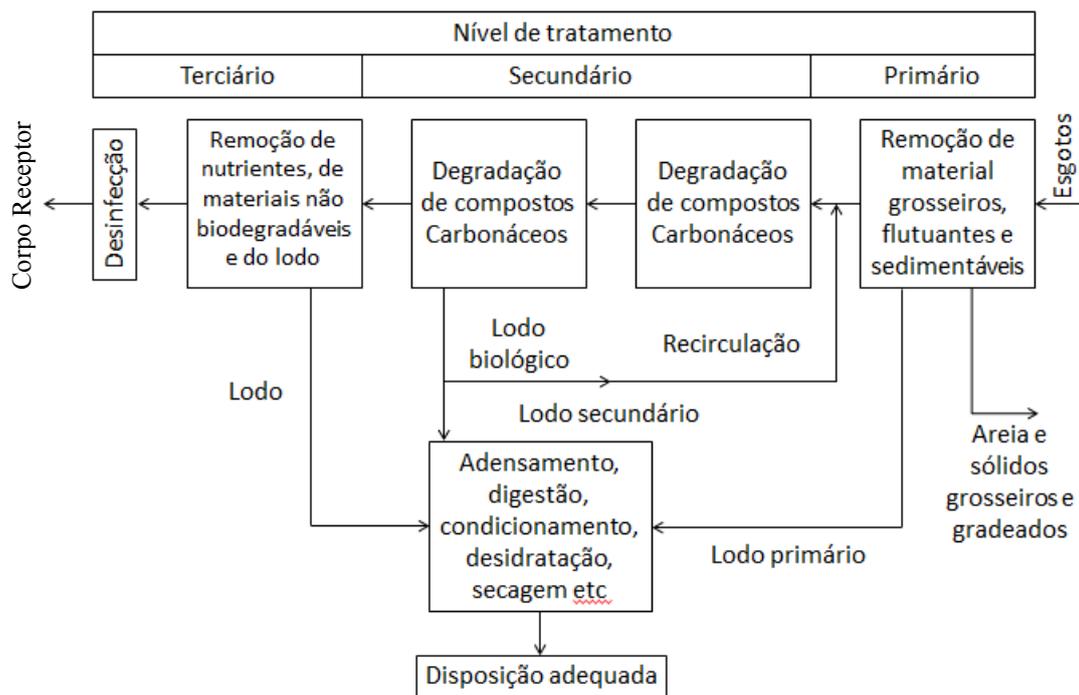
O tratamento primário remove por ação física uma parcela a mais das partículas em suspensão no esgoto através da passagem da fase líquida, em baixa velocidade, em um decantador, onde essas partículas depositam-se no fundo, constituindo assim o lodo primário. Este lodo primário por ser um lodo altamente instável, com grande potencial de fermentação e grande problema de odor. Sendo assim, o lodo primário pode passar por um processo de estabilização biológica, sendo a digestão anaeróbia a alternativa mais utilizada.

O tratamento secundário destina-se à degradação biológica de compostos carbonáceos, ocorrendo a decomposição de carboidratos, óleos e graxas e de proteínas a compostos mais simples, como: CO_2 , H_2O , NH_3 , H_2S , dependendo do tipo de processo predominante. As bactérias que efetuam o tratamento, por outro lado, se reproduzem e têm a sua massa total aumentada em função da quantidade de matéria degradada (ANDRADE NETO; CAMPOS, 1999). Esse tratamento secundário existe para todos os modelos de tratamento de esgotos sanitários e pode ser dividido em aeróbios e anaeróbios

O tratamento terciário tem por objetivo a redução das concentrações de nitrogênio e fósforo e é fundamentado em processos biológicos realizados em fases subsequentes denominadas nitrificação e desnitrificação. A remoção de fósforo pode também ser efetuada por meio de tratamento químico (ANDRADE NETO; CAMPOS, 1999).

Os tratamentos primário e terciário só existem para alguns modelos de tratamento de esgoto. A Figura 3 a seguir ilustra os níveis de tratamento de esgoto.

Figura 3. Níveis de tratamento de esgoto.



Fonte: CAMPOS, 1999

Para implantação do melhor modelo de tratamento de esgoto, fatores como localização geográfica, número de habitantes atendidos, área disponível para construção de estações de tratamento de esgoto, natureza e tipo do corpo receptor, recursos disponíveis para implantação do sistema e condições da rede coletora existentes devem ser levados em consideração.

Podemos citar diferentes sistemas de tratamento de esgotos são: lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa, lagoa de aeração seguida de lagoa de sedimentação, lodo ativado convencional, lodo ativado aeração prolongada, filtro biológico de alta carga e reator UASB.

Durante o processo de tratamento de esgoto, ocorre a formação de um resíduo, o lodo, razão de uma gama de estudos, pois sua disposição é motivo de grande preocupação devido

seu poder poluidor, carga orgânica elevada comprovadas por estudos no Grupo de Pesquisa do Instituto de Química de Araraquara (CAPANA et al., 2009).

3.3 Lodo de esgoto

O lodo de esgoto é um resíduo semi-sólido proveniente do processo de tratamento do tratamento de esgotos, sejam sanitários, industriais ou agroindustriais (GALLOWAY; JACOBS, 1977). Biossólido é o nome dado ao lodo de esgoto, tratado ou processado, com características químicas e biológicas que permitam sua reciclagem de maneira racional, produtiva e ambientalmente segura (BARBOSA; TAVARES FILHO, 2006).

Há vários estudos e modelos de disposição final para o lodo de esgoto. Nos Estados Unidos e na Europa, por exemplo, segue respectivamente as seguintes disposições: aterros sanitários (41% e 42%), uso agrícola (25% e 36%), incineração (16% e 11%), disposição oceânica (6% e 5%) e reflorestamento com recomposição de áreas degradadas (12% e 6%) (TSUTIYA, 2001). A Tabela 4 apresenta exemplos de alternativas para o destino final de lodo de esgoto em países da Europa e dos Estados Unidos.

Tabela 4. Exemplos de alternativas de destino final, em percentual, para o lodo de esgoto praticadas em alguns países da Europa e dos Estados Unidos.

País	Aterros Sanitários	Agricultura	Incineração	Disposição Oceânica
França	40	40	20	0
Dinamarca	27	37	28	8
Grã-Bretanha	19	46	5	30
Alemanha	65	25	10	0
Itália	55	34	11	0
Portugal	28	11	0	61
Bélgica	50	28	22	0
Estados Unidos	37	34	17	7

Fonte: CAMPOS, 1999

Como o lodo de esgoto contem elevado teor de matéria orgânica e nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, torna-se interessante sua reutilização como fertilizantes e condicionadores de solo em áreas agrícola e florestais, dependendo de sua origem e processo de produção. (COLINO, 2006).

Como fertilizante, o lodo de esgoto é um resíduo que altera as propriedades físicas do solo, melhorando sua densidade, sua porosidade e sua capacidade de retenção de água para um melhor desenvolvimento das plantas, pois melhora seu nível de fertilidade, eleva o pH, aumenta a capacidade de fornecer nutrientes para as plantas. Manejado de forma adequada, o

lodo de esgoto se trata de um excelente fertilizante orgânico (MELO; MARQUES, 2000). O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) reportou que um lodo de esgoto típico contém 4% de nitrogênio, 2% de fósforo, 0,4% de potássio e 25% de carbono (OLIVEIRA et al, 1995). Para uso agrícola é necessário verificar a presença de metais potencialmente tóxicos e agentes patogênicos.

Há ainda a possibilidade de reutilização na construção civil. Segundo Paiva (2007), “lodos proveniente de estações de tratamento de efluentes industriais tem grande potencial para aproveitamento em compósito cimentício para a construção civil em função da sua geração pontual, do grande volume e uniformidade de produção durante o ano”.

Para um melhor gerenciamento do lodo de esgoto é necessário que o mesmo siga um processo de tratamento independentemente da disposição final que se dará a este resíduo. Este tratamento é dividido basicamente nas seguintes etapas, adensamento, digestão ou estabilização, condicionamento, desaguamento ou desidratação, higienização e disposição final. A função do adensamento é remover umidade e reduzir o volume de lodo. A digestão ou estabilização deve remover matéria orgânica e reduzir sólidos voláteis. A etapa do condicionamento é tão e exclusivamente preparatória para a etapa seguinte de desidratação. O desaguamento ou desidratação tem a função de remover umidade e reduzir volume. A higienização remove os organismos patogênicos e a disposição final é a destinação final dos subprodutos do processo de tratamento de lodo (VON SPERLING; GONÇALVES, 2001).

3.3.1 Produção de lodo

De acordo Von Sperling e Gonçalves (2001) um sistema de tratamento de esgoto por lagoa de aeração seguida de lagoa de sedimentação gera um volume diário de 0,15 a 0,25 litros de lodo por habitante, com um teor de sólido seco da ordem de 5 a 8%. Um município do porte de Araraquara/SP com estimativa populacional para 2013 de 222.036 habitantes, segundo dados do IBGE (INSTITUTO..., 2013), produz, portanto, de 33,3 a 55,5 m³ de lodo por dia ou 1,67 a 4,44m³ em massa seca diariamente. A Tabela 5 ilustra as características e quantidades de lodo produzido em vários sistemas de tratamento de esgoto.

Tabela 5. Características e quantidades de lodo produzido em vários sistemas de tratamento de esgotos.

Sistema Características do lodo produzido e descartado da fase líquida (dirigido à etapa de tratamento do lodo)	Características do lodo produzido e descartado da fase líquida (dirigido à etapa de tratamento do lodo)		
	Teor de sólidos secos (%)	Massa de lodo (gSS/hab.dia)	Volume de lodo (L/hab.d)
Tratamento primário (convencional)	2 – 6	35 – 45	0,6 – 2,2
Lagoa Facultativa	5 – 15	12 – 32	0,1 – 0,25
Lagoa anaeróbia – lagoa facultativa	–	26 – 55	0,15 – 0,45
Lagoa aerada facultativa	6 – 10	8 – 13	0,08 – 0,22
Lagoa aerada mistura completa – lagoa sedimentação	5 – 8	11 – 13	0,15 – 0,25
Tanque séptico + filtro anaeróbio	1,4 – 5,4	27 – 39	0,5 – 2,8
Lodos ativados convencional	1 – 2	60 – 80	3,1 – 8,2
Lodos ativados aeração prolongada	0,8 – 1,2	40 – 45	3,3 – 5,6
Filtro biológico de alta carga	1,5 – 4,0	55 – 75	1,4 – 5,2
Biofiltro aerado submerso	1 – 2	60 – 80	3,1 – 8,2
Reator UASB	3 – 6	12 – 18	0,2 – 0,6
UASB + pós-tratamento aeróbio	3 – 4	20 – 32	0,5 – 1,1

SS: sólidos suspensos

Fonte: VON SPERLING; GONÇALVES adaptado, 2001

3.3.2 Etapas do processo de produção de biossólido

Adensamento

O adensamento do lodo proveniente das unidades de tratamento da fase líquida consiste no aumento da concentração de sólidos nele contidos, através da remoção parcial da quantidade de água que caracteriza o seu grau de umidade. Na maioria dos sistemas, é interessante que o lodo antes de ser desidratado passe pelo sistema de adensamento. É uma alternativa interessante como processo preliminar à desidratação. As alternativas de adensamento incluem o adensamento por gravidade e por flotação (FERREIRA; ANDREOLI, 1999).

Digestão ou estabilização

O lodo de esgoto em seu estado natural é rico em organismos patogênicos, facilmente putrescível e rapidamente desenvolve odores desagradáveis. Os processos de estabilização foram desenvolvidos com o objetivo de estabilizar a fração biodegradável da matéria orgânica presente no lodo, reduzindo o risco de putrefação, bem como diminuir a concentração de patógenos (LUDUVICE, 2001).

Os processos de estabilização, segundo Luduvic (2001) podem ser divididos em:

- Estabilização biológica: utiliza bactérias específicas para promover a estabilização da fração biodegradável da matéria orgânica e produz biossólido apto para ser utilizado com restrições na agricultura, como condicionador de solo e fertilizante orgânico.
- Estabilização química: é atingida mediante a oxidação química da matéria orgânica e o lodo pode ser utilizado na agricultura ou na cobertura diária de aterro sanitário.
- Estabilização térmica: obtida a partir da ação do calor sobre a fração volátil em recipientes hermeticamente fechados. Produto final com elevado teor de sólidos, significativa concentração de nitrogênio e livre de patógenos, sendo indicado para uso irrestrito na agricultura.

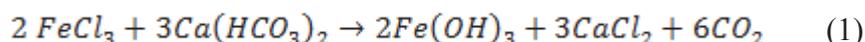
Condicionamento

O condicionamento é um processo composto por uma etapa de coagulação seguida de outra de floculação. A coagulação tem por objetivo desestabilizar as partículas por meio da diminuição das forças eletrostáticas de repulsão entre elas. Isto ocorre por intermédio da compressão da dupla camada elétrica que envolve superficialmente cada partícula, facilitando sua aproximação. A floculação permite a aglomeração dos colóides e dos sólidos finos por meio de baixos gradientes de agitação. (GONÇALVES et al., 2001). Dentre os condicionadores usualmente utilizados pode-se destacar o cloreto férrico e os polímeros orgânicos.

○ **Cloreto Férrico**

O cloreto férrico é usualmente utilizado como condicionador de lodo pois como é hidrolisado forma complexos de ferro com cargas positivas que neutralizam as cargas de superfície negativas dos sólidos do lodo, proporcionando sua agregação.

O cloreto férrico também reage com a alcalinidade de bicarbonatos do lodo, formando hidróxidos que atuam como floculantes, conforme reação (1) descrita a seguir:



As soluções de cloreto férrico geralmente são empregadas nas concentrações recebidas do fornecedor (30 a 40%), porque a diluição pode resultar em hidrólise e precipitação de hidróxido férrico.

○ **Polímeros Orgânicos (Polieletrólito)**

Os polímeros são compostos orgânicos sintéticos de alta massa molar que podem ser usados como coagulantes ou auxiliares de floculação. São classificados como catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Os polímeros mais usados são as poliacrilamidas.

Como os sólidos presentes no lodo apresentam cargas negativas, os polímeros mais utilizados são os de carga oposta, ou seja, catiônicos. Este fato limita muito o uso de polímeros aniônicos. Esses polímeros têm sido utilizados para lodos primários com adição de cloreto férrico, a fim de aumentar a sedimentabilidade.

Os polímeros apresentam diversas vantagens em relação aos condicionadores inorgânicos, podendo-se citar:

- O acréscimo na massa de lodo produzida é pequeno. Condicionadores químicos inorgânicos normalmente aumentam a massa produzida de 15% a 30%.
- Polímeros não reduzem a aptidão à combustão do lodo desidratado, caso este seja utilizado como combustível para incineração.
- As operações de manuseio de polímeros são mais limpas e seguras.
- Os polímeros reduzem problemas de operação e manutenção.

○ **Fatores Que Afetam o Condicionamento**

Segundo Gonçalves et al. (2001) os principais fatores que afetam o condicionamento do lodo são:

- **Tamanho das partículas:** É o principal fator de influência em sua desidratação. Devido ao atrito ou ao misturamento, o tamanho médio das partículas diminui, resultando em um crescimento exponencial da relação superfície/volume e em maior grau de hidratação, maior demanda de produtos químicos e aumento da resistência à desidratação.
- **Agitação excessiva:** A agitação deve fornecer energia apenas para a dispersão do floculante no lodo, permitir a aproximação das partículas em suspensão coloidais e manter a integridade dos flocos. Caso o lodo seja submetido a uma agitação excessiva, poderá ocorrer a quebra dos flocos.
- **Quantidade de condicionador:** O nível de hidratação e o conteúdo de partículas finas do lodo podem ser materialmente aumentados por meio de atrição, aquecimento ou estocagem. O transporte por tubulações até uma central de processamento, a estocagem durante um fim de semana e a estocagem por períodos prolongados

modificam as características do lodo e aumentam a demanda de condicionadores previamente à desidratação.

Desaguamento e desidratação

A desidratação de lodo é uma operação unitária que reduz o volume do lodo em excesso por meio da redução de seu teor de umidade. As principais razões para realizar a desidratação são:

- Redução do custo de transporte para o local de disposição final,
- Melhoria nas condições de manejo do lodo, já que o lodo desaguado é mais facilmente transportado,
- Aumento do poder calorífico do lodo por meio da redução da umidade com vistas à preparação para incineração,
- Redução do volume para disposição em aterro sanitário ou reuso na agricultura.

Os principais processos utilizados para a remoção da água natural ou mecânica em nosso país são:

- Leitões de secagem.
- Lagoas de lodos.
- Centrífugas.
- Prensas desaguadoras.
- Filtros-prensa.
- Secagem Térmica

○ **Centrífuga**

O processo de separação sólido-líquido através de centrífugas utilizam forças externas para separar o sólido da suspensão líquida. A força centrífuga aplicada é de 500 a 3.000 vezes superior à da força da gravidade.

As centrífugas atualmente utilizadas em ETE's são do tipo “decanter”, com as partes móveis consistindo em decantador cônico horizontal (tambor) e rosca transportadora, construídos em aço inoxidável ou aço carbono. Uma maior remoção de umidade é obtida quando o diferencial de velocidade entre o tambor e a rosca transportadora é reduzido.

A eficiência da centrífuga na remoção de umidade está vinculada à concentração de sólidos voláteis no lodo. Quanto maior for o grau de estabilização do lodo a ser desaguado, melhor será o desempenho da centrífuga e, conseqüentemente o teor de sólidos da torta

produzida, nome dado ao lodo após processo de desidratação. A Tabela 6 apresenta o desempenho típico de centrífugas na desidratação de lodo.

Tabela 6. Desempenho típico de centrífugas na desidratação de lodo.

Tipo de lodo	Concentração da torta (%)	Captura de sólidos (%)	Dosagem de polieletrólito (g/kg)
Lodo bruto primário	28 – 34	95	2 – 3
Lodo anaeróbio	35 – 40	95	2 – 3
Lodo ativado	14 – 18	95	6 – 10
Lodo misto* bruto	28 – 32	95	6 – 10
Lodo misto anaeróbio	26 – 30	95	4 – 6
Lodo aeróbio**	18 – 22	95	6 – 10

Nota: * lodo primário + ativado excedente

** aeração prolongada ou ativado excedente

Fonte: ANDREOLI, 2001

o **Secagem Térmica**

O processo de secagem térmica é uma das mais eficientes e flexíveis formas de redução do teor de umidade de “tortas” oriundas da desidratação de lodos orgânicos domésticos e industriais disponíveis atualmente em uso. Pode ser utilizado em diferentes tipos de lodo, primário ou digerido, sendo recomendável na alimentação um teor de sólido entre 15% e 30%, obtido por meio de desidratação mecânica. A redução da umidade a ser atingida pode ser controlada e o teor de sólido do produto final depende da rota de disposição escolhida.

Lodos destinados à incineração necessitam de teor de sólido entre 30% e 35% a fim de garantir a operação autotérmica do incinerador; para disposição em aterros sanitários é aconselhável um teor de sólidos em torno de 65%, enquanto o produto destinado ao mercado agrícola por intermédio de venda no varejo (utilização irrestrita) necessita de teores de sólido acima de 90%.

Em condições ideais são necessários 2.744 kJ (655 kcal) de energia para evaporar 1 kg de água presente no lodo; em condições operacionais normais este valor costuma ser acrescido em até 100%. A demanda total de energia dependerá da eficiência do equipamento escolhido e do tipo de lodo processado; parte desta energia deverá vir de fontes externas, como óleo combustível, gás natural. Os principais benefícios da secagem térmica do lodo são:

- Redução significativa no volume de lodo.
- Redução no custo de transporte e estocagem (quando for o caso).
- Produto estabilizado facilmente estocado, manuseado e transportado.
- Produto final praticamente livre de patógenos.

- Preservação das propriedades agrícolas do lodo.
- Não necessita de equipamento especial para ser utilizado na agricultura.
- Pode ser incinerado ou disposto em aterro sanitário.
- Produto pode ser ensacado e distribuído pelo comércio varejista.

A exclusão da etapa de estabilização biológica reduz de forma significativa o custo de implantação, além de propiciar a produção de material com maior teor de matéria orgânica e poder calorífico. Essas características agregam valor ao produto, favorecendo sua utilização na agricultura ou como combustível.

O processo consiste no aquecimento do lodo em ambiente hermeticamente fechado com a consequente evaporação da água presente. O lodo sai do secador em forma de “pellets”, com diâmetro médio entre 2-5 mm e teor de sólidos acima de 90% (quando destinado à agricultura). O líquido evaporado é condensado e retornado à entrada da ETE para tratamento. Devido ao efeito da temperatura, o “pellet” produzido é livre de patógenos, estando habilitado para uso na agricultura sem restrição. O processo é compacto e completamente fechado, não permitindo a liberação de odores desagradáveis para a atmosfera.

Desinfecção

A reciclagem agrícola do lodo de esgoto é uma prática muito utilizada entre os países desenvolvidos e representa uma alternativa particularmente interessante às regiões com agricultura intensiva e com extensas áreas de solos depauperados e baixos níveis de matéria orgânica, mas, para sua utilização com segurança, devem ser controlados alguns fatores que podem inviabilizar econômica, ambiental e agronomicamente sua disposição.

O lodo concentra a maioria dos organismos presentes no esgoto sanitário, constituindo significativa ameaça à saúde pública. A contaminação microbiológica do lodo é originada principalmente do material fecal contido no esgoto, portanto, dependente das características sanitárias da população que produz os efluentes lançados na rede coletora, refletindo dessa maneira o perfil de saúde da população atendida.

Os organismos existentes no esgoto se concentram no lodo durante o processo de sedimentação. Dentre os microrganismos do lodo são encontrados vírus, fungos, bactérias e parasitas (protozoários e helmintos), muitos deles patogênicos, representando risco à saúde humana e animal.

Os ovos de helmintos, cistos de protozoários e bactérias representam maiores riscos à saúde humana e/ou animal, pois esses organismos apresentam ampla distribuição geográfica, grande tempo de sobrevivência, além de frequência elevada de parasitismo na população.

Os agentes patogênicos constituem um importante elemento de limitação ao uso do lodo na agricultura, porém é fator facilmente controlado por meio da adoção de soluções técnicas de higienização que levem à eliminação do patógeno.

Dentre os agentes patogênicos, os helmintos são os que apresentam maior capacidade de resistência às condições do meio, portanto, uma vez realizado o controle desses patógenos, os demais estarão automaticamente em níveis admissíveis, compatíveis com o uso agrícola, não proporcionando riscos aos usuários do produto e ao ambiente.

O uso do lodo de esgoto na agricultura deve, portanto, considerar alternativas de desinfecção, de forma a reduzir a quantidade de agentes patogênicos e correlacionar restrições de uso segundo a qualidade alcançada, a fim de permitir que as condições do meio garantam o uso seguro desse material. A higienização busca, dessa forma, eliminar ou reduzir a densidade de microrganismos patogênicos, constituindo-se em importante ferramenta para a ampliação do leque de opções seguras para manuseio e disposição do lodo no solo (GONÇALVES; LUDUVICE, 2000).

O lodo não deve ser aplicado indiscriminadamente, mesmo apresentando o perfil sanitário prescrito pela norma. As características do solo, bem como as restrições de uso para determinadas culturas, devem ser respeitadas. Ainda devem ser observados os riscos associados ao transporte de elementos tóxicos por percolação e erosão, bem como à exposição de pessoas por contato direto ao lodo ou por águas contaminadas.

São muitos os processos disponíveis para a desinfecção do lodo. Entretanto, não há um processo universalmente aceito, que seja ideal para a maioria das situações, como há para a desinfecção da água ou do esgoto.

3.3.3 Principais contaminantes presente no lodo de esgoto

Assim como alguns componentes do esgoto, ao passarem pelo sistema de tratamento, concentram-se em proporções variáveis no lodo, conferindo características fertilizantes ao lodo, outros componentes, pelo seu risco sanitário e ambiental, são indesejáveis, tais como: metais potencialmente tóxicos, poluentes orgânicos variados e microrganismos patogênicos (SILVA et al., 2001).

Dentre os metais potencialmente tóxicos que o lodo de esgoto pode apresentar, destacam-se o cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, zinco, cobre, cromo, arsênio e boro.

Já para os organismos patogênicos presentes no lodo de esgoto, podem-se citar helmintos, protozoários, fungos, vírus e bactérias.

Em geral os poluentes orgânicos são mais comuns em efluentes industriais, mas devido ao lançamento inadequado de efluentes industriais na rede coletora de esgoto sanitário, podemos encontrar alguns desses poluentes, dentre eles: cianeto, fenol, tolueno, tricloroetileno, clorofórmio, naftaleno, xileno, acetofenona, difenilamina dentre outros (SILVA et al., 2001).

3.4 Legislações

Em 02 de agosto de 2010, o então presidente da República sancionou a Lei Federal 12.305/2010, aprovada pelo Congresso Nacional, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que dispõe entre outras coisas seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis e foi regulamentada pelo Decreto nº 7.404/2010 de 23 de dezembro de 2010.

Ambas, Lei e Decreto, foram precedidas pelo Projeto de Lei nº 203 de 1991, que versa sobre acondicionamento, a coleta, o tratamento, o transporte e a destinação final dos resíduos de serviços de saúde. Em 2005, a Lei nº 11.107/2005 (Lei dos Consórcios) e posteriormente em 2007 com a Lei nº 11.445/2007 (Lei do Saneamento Básico), às Políticas Nacionais de Meio Ambiente, de Educação Ambiental, de Recursos Hídricos, de Saúde Urbana, Industrial, Tecnologia e de Comércio Exterior culminaram com o processo Projeto de Lei nº 1991/2007 que instituiu a PNRS (CÓRDOBA, 2014).

Esta legislação proíbe a partir do quarto ano decorrido de sua sanção a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários, sendo permitida apenas a disposição final ambientalmente adequada para rejeitos.

A Norma Brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT NBR 10.004 de 2004 classifica resíduos sólidos “visando fornecer subsídios para o correto gerenciamento”, envolvendo “a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido”.

Segundo essa norma, citada anteriormente, os resíduos sólidos são classificados em dois grupos:

- Perigosos (classe I), de acordo com suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade.
- Não Perigosos (classe II), sendo ainda este grupo subdividido em:
 - Não Inerte (classe IIA) que podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustilidade ou solubilidade em água, onde é enquadrado o lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento de esgotos.
 - Inerte (classe IIB), que quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Esta norma ainda define resíduos sólidos como “resíduos 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..., 2004a).

Ainda do ponto de vista legislativo, a resolução CONAMA nº 375 do Ministério do Meio Ambiente, de 29 de agosto de 2006, define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Esta resolução permite uso agrícola de lodos provenientes de estações de tratamento de esgoto sanitário, respeitadas taxa e frequência de aplicação, desde que este resíduo não apresente, após processo de caracterização, agentes patogênicos e concentração superior a permitida de substâncias inorgânicas e orgânicas potencialmente perigosa, indicados respectivamente nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas presente em lodos de esgoto para uso agrícola.

Substâncias Inorgânicas	Concentração Máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mgkg ⁻¹ , base seca)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Crômio	1000
Mercúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Fonte: BRASIL, 2006

Tabela 8. Classes de lodo de esgoto ou produto derivado – agentes patogênicos.

Tipo de lodo de esgoto ou produto derivado	Concentração de patógenos
A	Coliformes Termotolerantes < 10 ³ NMP/g de ST Ovos viáveis de helmintos < 0,25 ovo/g de ST <i>Salmonella</i> ausência em 10 g de ST Vírus < 0,25 UFP ou UFF/g de ST
B	Coliformes Termotolerantes < 10 ⁶ NMP/g de ST Ovos viáveis de helmintos < 10 ovos/g de ST

ST: Sólidos Totais

NMP: Número Mais Provável

UFP: Unidade Formadora de Foco

UFF: Unidade Formadora de Placa

Fonte: BRASIL, 2006

3.5 ETE Araraquara

A ETE Araraquara, localizada à Rodovia Comendador João Ribeiro de Barros, km 88 + 300m (SP 255), iniciou as operações em outubro de 1999 com o objetivo de tratar e dispor com a melhor qualidade possível o esgoto gerado pela população do município, sendo Araraquara uma das primeiras cidades do interior do estado de São Paulo a ter uma estação de tratamento.

Atualmente a ETE Araraquara trata 99,6% do esgoto coletado na cidade, ou seja, trata o esgoto de uma população de aproximadamente 222 mil habitantes. A ETE ainda recebe chorume, por rede coletora, proveniente de aterro sanitário municipal desativado em 2009 e

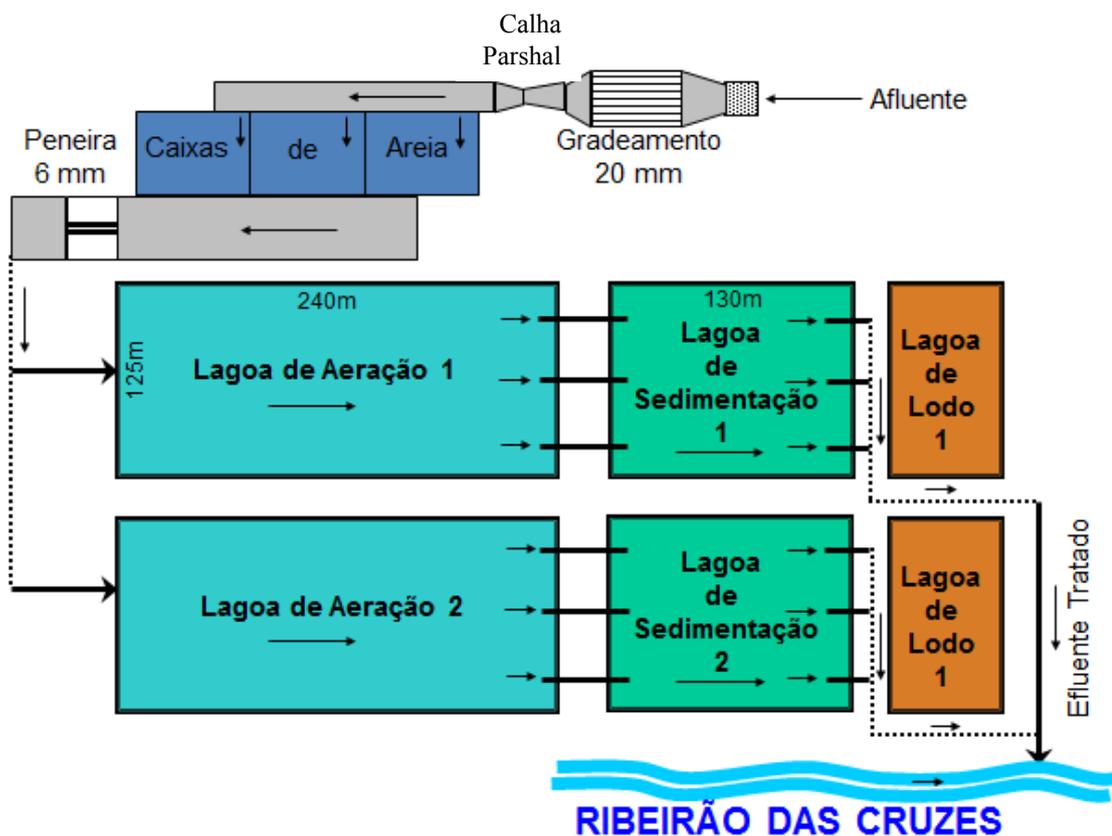
também desde maio deste mesmo ano é lançado na rede lodo proveniente da ETA (Estação de Tratamento de Água), que contribui com a presença de metais como ferro no esgoto.

Desde o início da operação da ETE o lodo gerado no processo de tratamento encontra-se depositado na lagoa de sedimentação, comprometendo a eficiência do tratamento, sendo, portanto necessário sua remoção a fim de melhorar a qualidade do efluente. Estima-se que em cada lagoa de sedimentação haja aproximadamente 35.000 m³ de lodo.

A Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara conta com um sistema para a tratamento de lodo, inaugurado em 22 de dezembro de 2011, onde o lodo de esgoto gerado na sua estação de tratamento passa pelo processo de desaguamento e secagem térmica, com auxílio de condicionadores inorgânicos e orgânicos além de um secador rotativo onde a temperatura atinge a marca de 300°C, removendo a umidade, reduzindo massa e volume do lodo.

O sistema de tratamento de esgoto da ETE Araraquara consiste em duas etapas o tratamento preliminar seguido do tratamento biológico, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Fluxograma da ETE Araraquara.



Fonte: DAAE

Ao chegar à ETE Araraquara, o esgoto bruto é submetido ao tratamento preliminar, onde há separação de sólidos grosseiros através de um gradeamento grosso, (Figura 5), calha Parshall (Figura 6), desarenador (Figura 7) e peneiras rotativas (Figura 8). O resíduo removido nesta etapa do tratamento é encaminhado ao aterro sanitário.

Figura 5. Gradeamento Grosso.



Foto: Autor

Figura 6. Calha Parshall.



Foto: Autor

Figura 7. Desarenador.

Foto: DAAE

Figura 8. Peneira Rotativa.

Foto: Autor

Após passar pela etapa preliminar, o esgoto é enviado às lagoas de aeração e posteriormente às lagoas de sedimentação. Na lagoa de aeração (Figura 9), as bactérias aeróbias presentes no esgoto degradam a matéria orgânica com o auxílio de oxigênio que é introduzido através de aeradores, com tempo de detenção de aproximadamente de três dias.

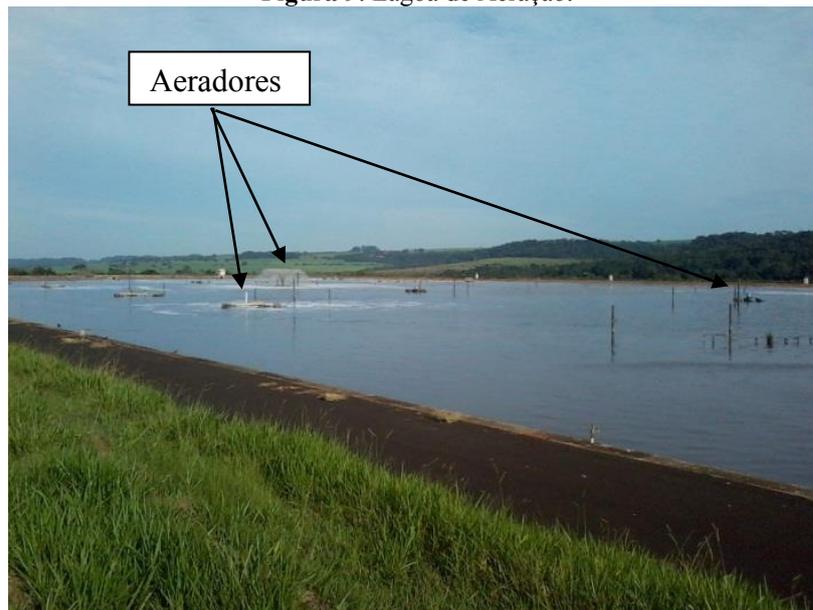
Figura 9. Lagoa de Aeração.

Foto: Autor

Na lagoa de sedimentação (Figura 10), cujas medidas são 130 metros de comprimento por 125 metros de largura e 4 metros de profundidade, ocorre a formação do lodo. Com um tempo de detenção de 1,7 dias, este resíduo é sedimentado e o efluente, já tratado, é disposto ao Ribeirão das Cruzes (Figura 11), que é um rio enquadrado como classe IV, destinada à navegação e à harmonia paisagística, segundo a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 e pertencente a Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRH – 13, Tietê/Jacaré).

Figura 10. Lagoa de sedimentação.

Foto: Autor

Figura 11. Lançamento do efluente no Ribeirão das Cruzes (Classe IV).

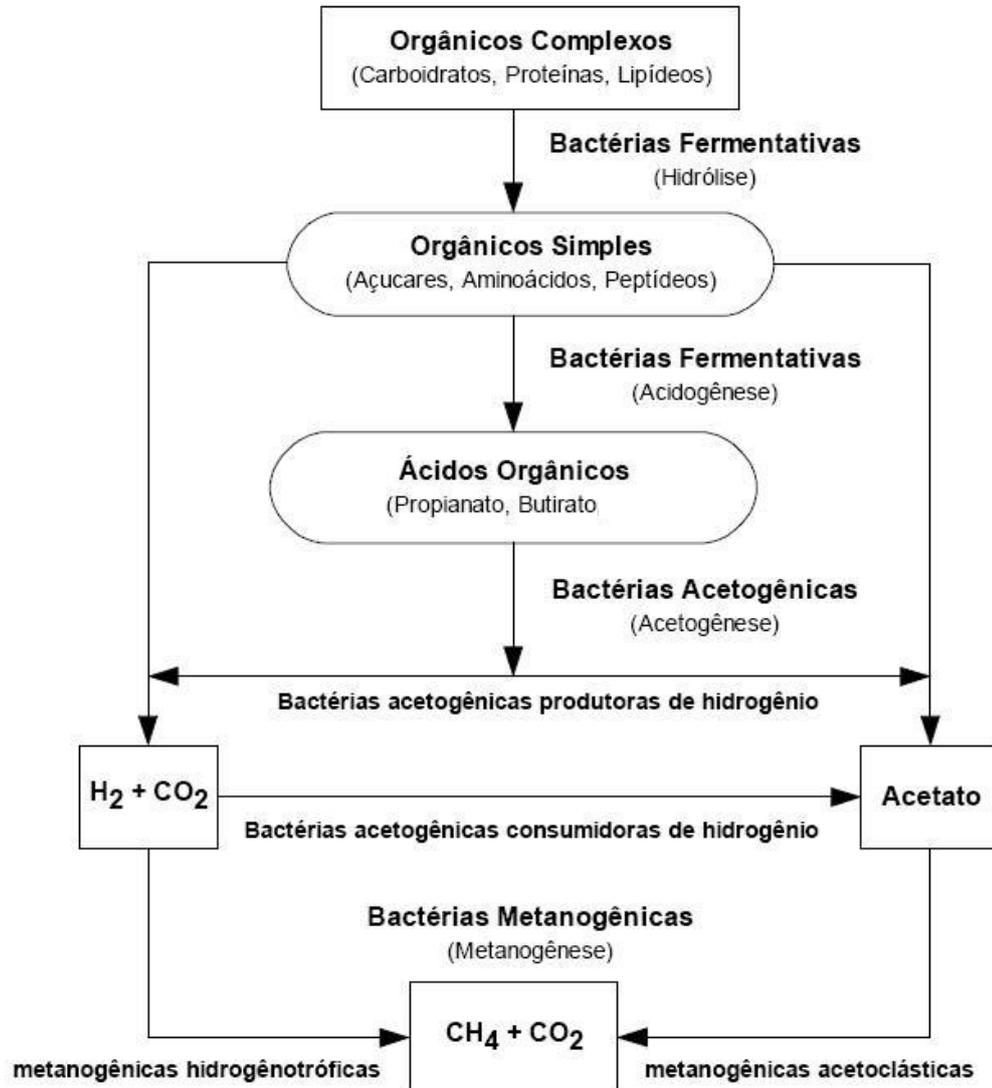


Foto: Autor

Em virtude do acúmulo de lodo na lagoa, parte da matéria orgânica presente neste resíduo geralmente é estabilizada através da digestão anaeróbia, um processo bioquímico de múltiplos estágios, capaz de estabilizar diferentes tipos de matéria orgânica (BROCK, 1994), conforme descrito a seguir.

O processo anaeróbio ocorre em três estágios na presença de bactérias hidrolíticas e celulíticas que excretam exo-enzimas e assim, transformam por hidrólise as macromoléculas (proteínas, açúcares, celulose) e, por processos fermentativos em monômeros (aminoácidos e açúcares). Os, monômeros são transformados em dióxido de carbono e hidrogênio, por acetogênese, por meio de fermentação (bactéria fermentativa). A seguir, CO_2 e H_2 são transformados em acetato e, a seguir microrganismos metanogênicos, principalmente arqueias, transformam acetato e H_2 em metano (Figura 12) (BROCK, 1994).

Figura 12. Degradação da matéria orgânica por processos anaeróbios.



Fonte: BROCK, 1994; CAMPOS, 1999

Verifica-se que esses processos anaeróbios podem ocorrer em Sistemas Biológicos de Tratamento de resíduos, principalmente esgotos, com geração de biogás, principalmente o gás metano. Entretanto, diversos estudos estão focando no reaproveitamento do gás hidrogênio, que também pode ser gerado nesses sistemas.

O hidrogênio é 2,75 vezes mais energético que os hidrocarbonetos (CHEN et al., 2001), além de ser considerado uma fonte de energia limpa. Apresenta elevado calor de combustão, quando comparado com o metano e o etanol que liberam respectivamente 50 e 26,5 kJg⁻¹; ou seja, a queima de H₂ libera 121 kJg⁻¹. Além disso, tem a água como subproduto

(BARTACEK et al., 2007), o que o torna um combustível ambientalmente sustentável (WANG; WAN, 2009).

Diversas fontes de inóculo têm sido testadas com eficiências confirmadas na produção biológica de hidrogênio, tais como amostras de solo, lodo de estações de tratamento de esgoto sanitário, lodo de estação de tratamento de águas residuais, sedimento de lago, amostra de aterro sanitário, dentre outros. Porém, essas possibilidades de inóculos são em sua maioria descritas para clima temperado. Existem poucos estudos de geração de gás hidrogênio com inóculos provenientes de ambiente tropical como o Brasil (MAINTINGUER et al., 2011), onde as temperaturas médias anuais são ideais para o crescimento bacteriano.

Para a obtenção de gás hidrogênio, primeiramente, é necessário à inibição da etapa metanogênese, pois as arqueias presentes consomem hidrogênio nos processos biológicos anaeróbios. Uma das alternativas para inibição dessa fase do processo é a introdução de reagentes, como o Ácido Bromo-Etano-Sulfônico (BES) ou manutenção de pH ácido aliado ao pré-tratamento a quente do inóculo (MAINTINGUER et al., 2008). Por outro lado, tais metodologias têm sido aplicadas para favorecer a produção de hidrogênio e crescimento de *Clostridium*, bactérias formadoras de endósporos, tolerantes a temperaturas elevadas e condições ambientais adversas (KAWAGOSHI et al., 2005). Quando se impõe controle de pH ácido, há formação de ácidos graxos voláteis, favorecendo a seleção microbiana e consequente produção de gás H₂.

Maintinguer et al. (2008) operaram reatores anaeróbios com inóculo de reator UASB usado no tratamento de resíduos de suinocultura, pré-tratado a quente (100°C, 10 minutos), a 37°C, pH 5,5 e *headspace* com He (99,99%), alimentados com sacarose (mg/L): 630,0; 1184,0; 1816,0 e 4128,0. Produções de H₂ foram verificadas em todos os reatores anaeróbios e não houve geração de metano. Os principais produtos intermediários foram os ácidos acético e butírico em concentrações máximas de 537,0 e 281,4 (mgL⁻¹) durante a operação dos reatores anaeróbios alimentados respectivamente com sacarose (mgL⁻¹): 1816,0 e 4128,0. As eficiências de conversão de sacarose a H₂ para condições 630,0; 1184,0; 1816,0 e 4128,0 (mgL⁻¹) foram de, respectivamente, 15% (1,2 mol H₂/mol sacarose), 19,8% (1,6 mol H₂/mol sacarose), 15% (1,2 mol H₂/mol sacarose) e, 3,8% (0,3 mol H₂/mol sacarose). Análises de Biologia molecular revelaram que a produção biológica de H₂ foi devida à presença das espécies *Enterobacter cloacae*, *Clostridium* sp e *Clostridium acetobutyricum*; reconhecidas como geradoras de H₂ e ácidos voláteis.

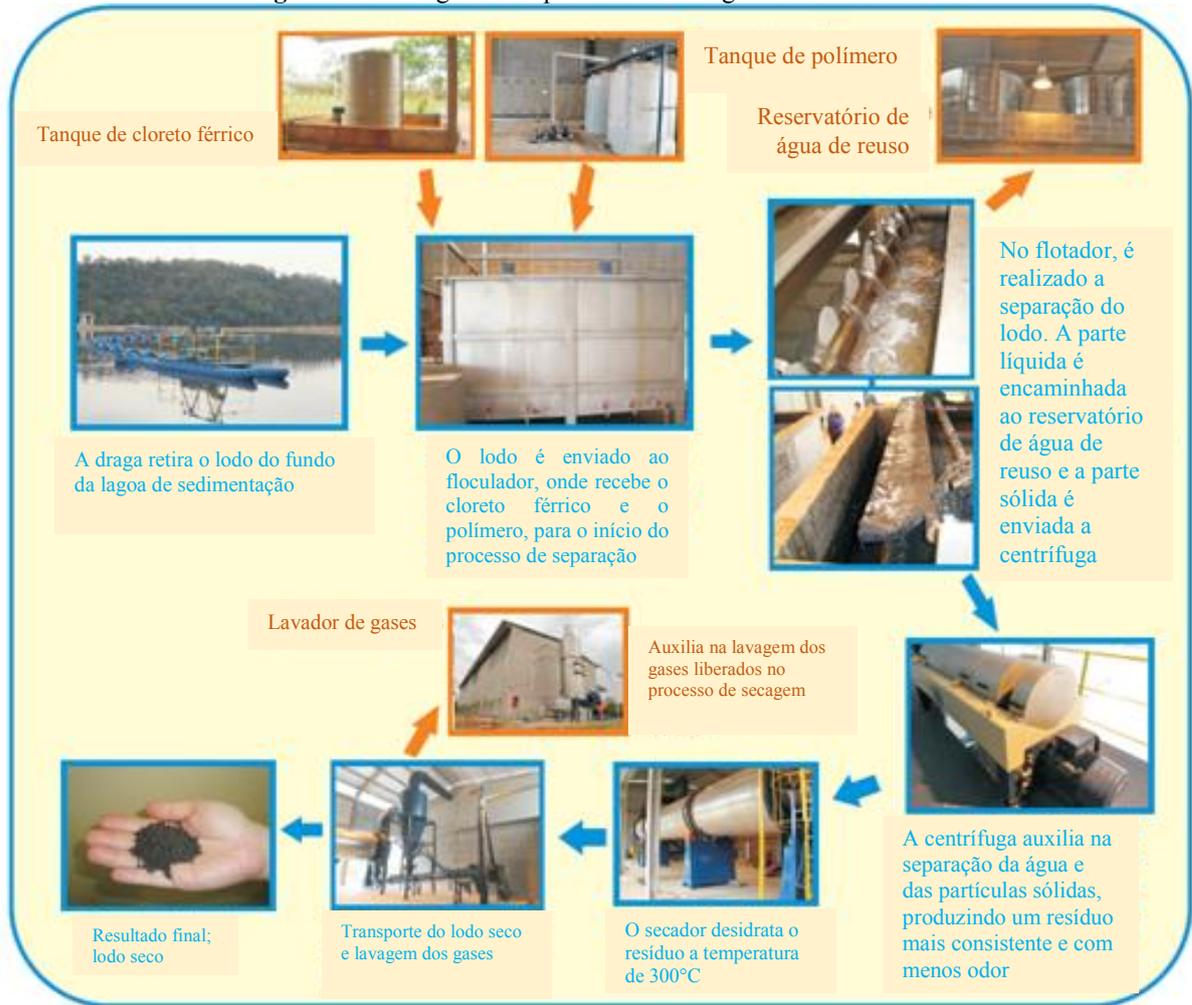
Lin et al. (2008) verificaram a geração de H₂ em reatores anaeróbios (quimiostatos), com 4 L de volume e variação de temperatura de 30 a 55 °C em intervalos de 5 °C. O inóculo adveio de tanque de sedimentação da unidade de tratamento de esgoto municipal, pré-tratado à quente (100 °C durante 45 minutos). O reator foi operado a pH 7,1 e tempo de detenção hidráulica de 12h durante períodos próximos de 30 dias, até atingir o estado permanente, com 18,75 g xilose/L. Os melhores resultados foram obtidos para temperaturas de 50 °C com rendimentos de 1,3 mol H₂/mol xilose, 38,3±5,1 % de H₂ no biogás e consumo de 74,6±7,5 % de xilose. Ácido butírico (55%) foi o principal produto intermediário da degradação da xilose para a condição termofílica (55 °C) e etanol (34,6%) para a condição mesofílica. Sob temperaturas de 35 °C foram obtidos rendimentos de 0,7 mol H₂/mol xilose, 7,2±1,1 % de H₂ no biogás e consumo de 69,8±5,0 % de xilose. Para a condição operacional de 35°C foram identificadas espécies de *Clostridium intestinale*, e *Klebsiella pneumoniae*. Com operação mantida a 40 C foram identificadas espécies de *C. sulfatireducens*, bactéria produtora de ácido butírico, e *Bacillus* sp.

Os trabalhos citados anteriormente, salientam a necessidade da aplicação de pre-tratamentos para a inibição da metanogênese, quando são usadas amostras provenientes de sistemas biológicos de tratamento. Nesse sentido, foi realizado ensaio complementar, com amostra da lagoa de sedimentação pré-tratada, para verificação de geração de H₂, em reatores anaeróbios em batelada, descrito na metodologia.

O lodo do sistema de tratamento pode sofrer secagem com o objetivo de diminuir seu volume e, em virtude das elevadas temperaturas aplicadas nesse processo, ser disposto em aterros sanitários. A seguir estão descritas as fases do tratamento térmico aplicado na ETE Araraquara com o lodo proveniente da lagoa de sedimentação.

O lodo do tratamento de esgoto é dragado para um sistema de desagüamento e secagem apresentado no fluxograma da Figura 13 que consiste inicialmente na sucção do lodo já adensado à uma vazão de 70 m³/h por uma draga (Figura 14). Alternando a sucção de lodo com a draga em movimento e estática, até um reservatório com capacidade de 273 m³ onde é equalizado com o auxílio de 2 agitadores.

Figura 13. Fluxograma do processo de secagem térmica do lodo.



Fonte: DAAE

Figura 14. Lodo succionado pela draga.



Foto: Autor

Em seguida este lodo segue para o Floculador, conforme a Figura 15, para a etapa de condicionamento com solução a 40% de cloreto férrico (condicionador inorgânico) sob agitação rápida, que hidrolisado na água forma complexos de ferro com cargas positivas que neutralizam as cargas de superfície negativas dos sólidos do lodo, proporcionando sua agregação e solução 0,167% de polímero catiônico de média carga (condicionador orgânico) sob agitação lenta, e que age através de adesão à partículas de lodo causando a dessorção de água de superfície, neutralização de cargas e aglomeração de pequenos materiais particulares através de pontes entre partículas, o que favorece a agregação das partículas de sólidos e a formação de flocos.

Figura 15. Floculador.



Foto: Autor

A função da etapa de condicionamento é facilitar o desaguamento e a captura de sólidos pois aumenta o tamanho das partículas no lodo, envolvendo as pequenas partículas em agregados de partículas maiores. Isto é realizado através de uma etapa de coagulação seguida de outra de floculação. A coagulação diminui a intensidade das forças eletrostáticas de repulsão entre as partículas, desestabilizando-as. A compressão de dupla camada elétrica que envolve superficialmente cada partícula é o mecanismo que facilita sua aproximação. A floculação permite a aglomeração dos colóides e dos sólidos finos através de baixos gradientes de agitação.

Após passar pelo Floculador o lodo condicionado é encaminhado para o Flotador (Figura 16) onde são introduzidos ar em uma solução mantida a uma pressão entre 4 e 5 kgf/cm^2 , nestas condições o ar encontra-se dissolvido. Quando há uma depressurização, o ar dissolvido é liberado na forma de pequenas bolhas. Estas bolhas, em movimento ascensional, tendem a carrear as partículas de lodo para a superfície, de onde são removidas com o auxílio

de um raspador, que as enviam para o Tanque de Equalização de Lodo Flotado (Figura 17) à uma vazão aproximada de 30 m³/h. O líquido, clarificado (Figura 18), é encaminhado, à uma vazão de 40 m³/h, para um reservatório enterrado e será desinfetado com hipoclorito de sódio e filtrado em um filtro de piscina para posterior uso na limpeza interna do galpão onde se encontram os equipamentos.

Figura 16. Flotador.



Foto: Autor

Figura 17. Tanque de equalização de lodo flotado.



Foto: Autor

Figura 18. Líquido clarificado.



Foto: Autor

Na sequência do processo o lodo flotado segue para a Centrifuga de eixo horizontal, conforme a Figura 19, passando por um misturador onde recebe uma dosagem da solução 0,167% de polímero catiônico de média carga.

Figura 19. Centrifuga.



Foto: Autor

A etapa de centrifugação é um processo de separação sólido/líquido forçada pela ação de uma força centrífuga, com uma velocidade de rotação superior a 3000 rpm. Em uma primeira etapa de clarificação, as partículas sólidas que compõem o lodo sedimentam a uma velocidade muito superior ao que ocorreria sob ação da gravidade. Em uma segunda etapa, ocorre a compactação, quando o lodo perde parte da água capilar sob ação prolongada da centrifugação, resultando em uma torta com uma composição de 30 a 40% de sólidos, finalizando a etapa do desaguamento.

Após o desaguamento, a torta é encaminhada para o Secador Rotativo (Figura 20), para a etapa de secagem térmica do lodo, onde o mesmo recebe ar quente a uma temperatura de aproximadamente 300 °C provenientes de uma fornalha abastecida com combustível GLP afim de reduzir o teor de umidade da torta e aumentar o teor de sólidos em torno de 80% suficiente para atender as exigências para disposição em aterros sanitários, produzindo aproximadamente 500 kg de lodo seco por hora, conforme a Figura 21. Este resíduo seco, inertizado e com classificação de acordo com a NBR 10.004/2004 é enviado para o aterro sanitário do município de Guatapar/SP que possui licena para codisposio fornecida da CETESB.

Figura 20. Secador rotativo.



Foto: Autor

Figura 21. Lodo seco ao final do processo.



Foto: Autor

Em razão da grande quantidade de lodo gerado no tratamento de esgoto é importante buscar alternativas para destinação desse resíduo, com agregação de valor e maior benefício à sociedade e menor impacto ao meio ambiente.

Nesse sentido, essa pesquisa buscou analisar tais fatos e propor destino adequado dessa matriz ambiental, principalmente o seu aproveitamento energético.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e preparação das Amostras

As amostras de lodo foram coletadas antes e após o processo de desaguamento e secagem térmica. Para a amostra anterior ao processo realizou-se uma amostragem da lagoa de sedimentação com o auxílio de um Pegador Ekma-Birge (Figura 22), foi coletado aproximadamente 1 litro de lodo em nove pontos distintos distribuídos de forma a mapear mais fielmente a lagoa de sedimentação (Figura 23). A partir dessas coletas foi realizada uma amostra composta, medindo com o auxílio de um béquer aproximadamente 400 ml de cada ponto da lagoa, esta amostra composta foi submetida a secagem em estufa a 105°C por 24 horas, triturada e peneirada em peneira ASTM / ABNT (Mesh 60) com abertura de 250 μm , e foi chamada de **Lodo Bruto**.

Figura 22. Pegador Ekma-Birge.



Fonte: Google

Figura 23. Pontos da amostragem na Lagoa de Sedimentação.



Fonte: Google Maps

A amostra do lodo ao final do processo de desaguamento e secagem térmica (Figura 21) também foi triturada e peneirada seguindo o procedimento do lodo bruto e foi chamada de **Biossólido**.

As amostras de lodo bruto e biossólido foram quarteadas segundo a Norma Brasileira da ABNT NBR 10007/2004, dividindo a amostra em quatro partes iguais pré-homogeneizada, sendo tomada duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra e descartadas as partes restantes. As partes não descartadas são totalmente misturadas e o processo de quarteamento é repetido até que se obtenha o volume desejado.

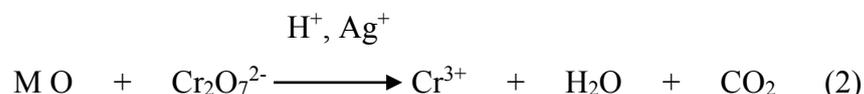
Para o Ensaio Complementar com Lodo Anaeróbio da Lagoa de Sedimentação foi coletada uma amostra de lodo proveniente da saída da draga de sucção (Figura 14), posicionando-se a draga aproximadamente no ponto P8 da Figura 23, ou seja, a aproximadamente 105 metros de distância da entrada da lagoa, 62,5 metros das margens laterais e 2 metros de profundidade, afim de se obter uma amostra de lodo mais anaeróbio possível, sendo esta amostra denominada **Lodo Anaeróbio**.

4.2 Técnicas Analíticas

As amostras utilizadas na pesquisa, Lodo Bruto, Biossólido e Lodo Anaeróbio, foram submetidas as análises a seguir:

4.2.1 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é usada para medir a quantidade de matéria orgânica (MO) de uma amostra susceptível à oxidação por Dicromato de Potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. A quantidade de $K_2Cr_2O_7$ consumida é expressa em termos da quantidade equivalente em oxigênio necessário para oxidação da matéria orgânica, conforme a Equação 2 simplificada descrita a seguir:



Três métodos podem ser utilizados para determinação da DQO: o método do refluxo aberto, o método de refluxo fechado com determinação titrimétrica e o método do refluxo fechado com determinação colorimétrica. Neste trabalho, utilizou-se o método do refluxo fechado com determinação colorimétrica, devido às vantagens que o mesmo apresenta: menor quantidade de reagentes e, conseqüentemente, maior economia, bem como a reduzida quantidade de resíduo tóxico gerado, cuja composição constitui-se de metais pesados (mercúrio, cromo e prata), os quais foram devidamente separados e inertizados, segundo procedimento descrito na literatura. Neste método mede-se a absorbância na região visível do espectro, visto que ambos os íons $Cr_2O_7^{2-}$ e Cr^{3+} absorvem nesta região; assim é possível determinar a quantidade de $Cr_2O_7^{2-}$ remanescente ao final do teste medindo a absorbância a 420 nm ou determinar a quantidade de Cr^{3+} formado pela medida da absorbância em 600 nm.

Visto que espécies inorgânicas como Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- e NO_2^- podem ser oxidadas quantitativamente pelo dicromato sob as condições do teste, tais íons constituem-se em interferentes da análise, se presentes em grande quantidade. Geralmente íons Cl^- estão presentes como interferentes na maioria das amostras e, por isso, utilizou-se sulfato mercúrico ($HgSO_4$) para eliminação desta interferência, o qual é capaz de formar um complexo indissociável ($HgCl_2$), mas solúvel. O íon nitrito (NO_2^-) apresenta uma DQO de 1,1 mg O_2 / mg NO_2^- , podendo ser negligenciada sua interferência para pequenas quantidades, caso contrário, pode ser utilizado ácido sulfâmico ($HO.SO_2.NH_2$) para eliminação desta interferência, o qual promove a redução desses íons a N_2 .

O íon prata (Ag^+) utilizado no teste tem finalidade catalítica na reação de oxidação da MO por dicromato de potássio em meio ácido.

Pesou-se 1 g das amostras de lodo bruto e do bio sólido, em balança analítica da Scientech modelo SA 210, e adicionaram-se 20 mL de H_2SO_4 concentrado e 5 mL de H_2O .

Após o resfriamento das soluções, estas foram transferidas para balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água destilada. As soluções das amostras apresentaram coloração amarela. O branco foi preparado com 20 mL de H₂SO₄ diluído a 250 mL com água destilada.

As soluções foram filtradas e 2,5 mL de cada amostra foram misturados com 3,5 mL do reagente 1 e 1,5 mL do reagente 2.

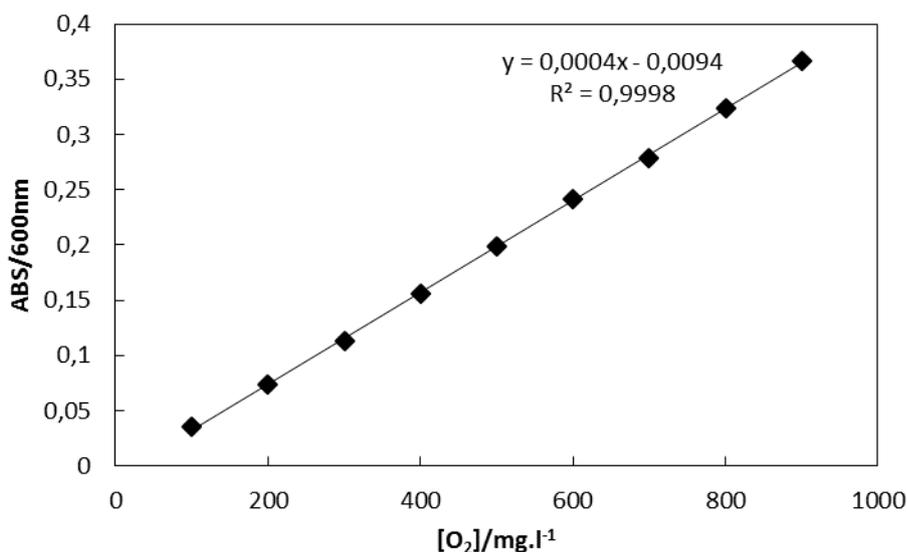
Reagente 1: ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato de mercúrio.

Reagente 2: ácido sulfúrico e sulfato de prata.

As soluções resultantes foram levadas para um digestor a 150°C, inclusive o branco onde permaneceram durante 2 horas, tempo necessário para a digestão da matéria orgânica presente nos resíduos. Deixou-se esfriar por 1 hora. As medidas de absorvância, em duplicata, das amostras de lodo bruto e biossólido, foram realizadas em espectrofotômetro, empregando $\lambda_{\text{máximo}}$ de 600 nm.

O espectrofotômetro foi calibrado com solução padrão de biftalato de potássio em nove concentrações diferentes digeridas conforme descrito anteriormente. Obteve-se a curva de calibração após tratamento estatísticos dos dados. A equação da reta é apresentada na figura 24 e descrita na Equação 3.

Figura 24. Curva de calibração para determinação da Demanda Química de Oxigênio das amostras de lodo.



$$[\text{O}_2] = \frac{\text{ABS} + 0,0094}{0,0004} \quad (3)$$

4.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio

Pesou-se, em balança analítica da Scientech modelo SA 210, duas alíquotas de cada uma das amostras de lodo bruto e biossólido em frasco apropriado âmbar, sendo 0,0351g e 0,0560g para o lodo bruto e 0,0354g e 0,0563g para o biossólido para a incubação da análise de DBO. Completou-se o volume dos frascos com solução nutriente composta de água destilada aerada, tampão fosfato (1,0 ml.l⁻¹), sulfato de magnésio (1,0 ml.l⁻¹), cloreto de cálcio (1,0 ml.l⁻¹) e cloreto férrico (1,0 ml.l⁻¹).

Realizou-se duas amostras em branco somente com a solução nutriente.

Procedeu-se a leitura do oxigênio dissolvido (OD) em oxímetro de uma alíquota de cada amostra no primeiro dia de incubação. Esta leitura representa a quantidade de oxigênio dissolvido na amostra no primeiro dia de incubação.

As amostras foram para incubadora por 5 dias a 20 °C. Após este período realizou-se a leitura do OD de todas as amostras.

Calculou-se o consumo de OD pela diferença nas leituras do primeiro e do quinto dia, a porcentagem de consumo de OD e a respectiva DBO de cada amostra.

O Cálculo da DBO é obtido através da Equação 4 a seguir:

$$DBO = \frac{(OD\ 1^\circ\ dia - OD\ 5^\circ\ dia)/mgO_2.L^{-1} \times Volume\ do\ Frasco/L}{Massa\ incubada\ da\ Amostra} \quad (4)$$

Uma DBO adequada deve estar entre 28 e 86% de consumo no quinto dia. Para valores de DBO cuja remoção ficou abaixo desta faixa utiliza-se a DBO mais próxima de 28% de redução. Para valores de DBO cuja remoção ficou acima utiliza-se a DBO mais próxima de 86% de remoção. Para valores de DBO cuja remoção ficou dentro da faixa faz-se uma média aritmética com os respectivos resultados da DBO.

Para uma DBO aceitável o consumo de oxigênio dissolvido do branco não deve ser superior a 0,2 mg O₂L⁻¹

4.2.3 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas termogravimétricas (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um módulo de análise térmica simultânea SDT-2960, Simultaneous DTA-TGA do fabricante TA Instruments, cujo equipamento é capaz de operar nas faixas de temperatura ambiente até 1500 °C. Os termopares para amostra e referência são de Pt-Pt/Rh 13%,

sensibilidade T (DTA) de 0,001 °C. A sensibilidade da balança é de 0,1 µg, precisão de ± 1 % e capacidade de massa de 200 mg (350 mg incluindo os cadinhos). Os cadinhos utilizados foram de alumina e o material de referência empregado foi α-alumina. O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA, linha base DTA e temperatura, utilizando-se para tanto de Índio de alta pureza.

Pesou-se aproximadamente 7 mg de cada uma das amostras de lodo bruto e biossólido. Essas amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio, com fluxo de gás de 100 mlmin⁻¹. As temperaturas inicial e final foram, respectivamente, 30°C e 1000°C.

4.2.4 Análise Elementar

Os elementos básicos de qualquer biomassa são carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Para essa análise foi utilizada aproximadamente 2,0 mg das amostras de lodo bruto e biossólido em um analisador elementar da marca CE Instruments, modelo EA 1110 – CHNS-O sendo a porcentagem de oxigênio determinada por diferença levando em consideração a umidade e as cinzas obtidas pelas curvas TG.

4.2.5 Calorimetria

O Poder Calorífico Superior Experimental (PCS) das amostras de lodo bruto e biossólido foi medido, em duplicata, através de uma bomba calorimétrica modelo IKA C 2000 de acordo com as normas ASTM E7 e NBR 8633.

Carbono, nitrogênio e oxigênio são os principais componentes dos combustíveis sólidos. Carbono e oxigênio reagem durante a combustão em uma reação exotérmica, gerando CO₂ e H₂O. Assim C e O contribui para o Poder Calorífico Superior (PCS) que é a indicação da quantidade de energia contida em um combustível, que ao ser submetido em um processo termoquímico pode ser convertida em calor.

Foi determinado o PCS Experimental, em duplicata, das amostras de lodo bruto e biossólido e comparado com o PCS Teórico calculado de acordo com a Equação Modificada de Dulong (5) usando os valores obtidos para carbono, hidrogênio e oxigênio na Análise Elementar (HILSDORF et. al., 2004)

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

4.2.6 Ensaio Complementar com Lodo Anaeróbio da Lagoa de Sedimentação

4.2.6.1. Avaliação da geração de gás hidrogênio em reatores anaeróbios em batelada

Foi realizado um ensaio complementar com o objetivo de testar o potencial do inóculo (lodo anaeróbio proveniente da Lagoa de Sedimentação) na geração de gás hidrogênio. A coleta foi realizada, conforme descrito na página 54.

A seguir, a amostra (5mL) do lodo anaeróbio foi adicionada, em reatores anaeróbios em batelada, com 50 mL de meio de cultivo (tabela 9), *headspace* preenchido com N₂ (100%), pH 5,5. O procedimento foi realizado com auxílio de seringas estéreis. As amostras foram incubadas a 37°C (Figura 25).

Figura 25. Reatores anaeróbios em batelada com inoculados com amostra de lodo anaeróbio da Lagoa de Sedimentação da ETE Araraquara.



Foto: Autor

A Tabela 9 apresenta a composição do meio de cultivo PYG usada para o Ensaio Complementar com Lodo Anaeróbio da Lagoa de Sedimentação.

Tabela 9. Composição do Meio de cultivo PYG.

Composto	Quantidades (mgL ⁻¹)
Glicose	10000,0
Extrato de levedura	5000,0
Extrato de carne	5000,0
Peptona de carne	5000,0

Foram realizadas análises da geração de biogás, por cromatografia gasosa, no *headspace* dos reatores anaeróbios, após 72 h de operação.

4.2.6.2. Análises cromatográficas

Para a determinação do biogás foram efetuadas leituras, em reatores pressurizados, por meio da retirada de 1,0 mL de amostra da fase gasosa, utilizando seringa *gastight* com trava. Foi utilizado cromatógrafo a gás, Thermo Trace GC Ultra, equipado com injetor *split/splitless*, detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização por chama (FID). Foram utilizadas duas colunas analíticas Carboxen 1006 plot 30 m x 0,53 mm i.d. e Rt-MSieve 5A 30 m x 0,53 mm i.d. As condições utilizadas foram as seguintes: Injetor e detector TCD a 150 °C; detector FID a 250 °C. Programação de temperatura do forno: 50 °C (4,5 min), seguido de aquecimento a 40°C/min até 180 °C (1,5 min) e resfriamento a 50 °C/min até 50 °C (3,15 min). Gás de arraste: argônio a 1,5 mLmin⁻¹ e fluxo de split a 60 mLmin⁻¹.

Foram realizadas curvas de calibração para as medidas de H₂ no *headspace* dos reatores anaeróbios.

A curva de calibração para o gás hidrogênio foi realizada com injeções de volumes conhecidos de H₂, em quintuplicatas de amostragens, conforme descrito anteriormente. Com os resultados obtidos foram geradas curvas (Figuras 26 e 27) sendo possível mensurar as quantidades de H₂ gerado no *headspace* dos reatores anaeróbios em % área e em número de mols.

Figura 26. Área cromatográfica obtida a partir de volumes conhecidos de H₂ injetados no cromatógrafo gasoso.

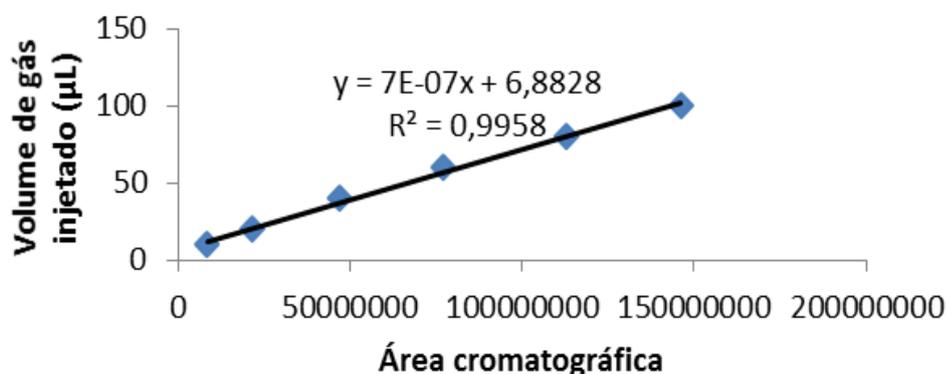
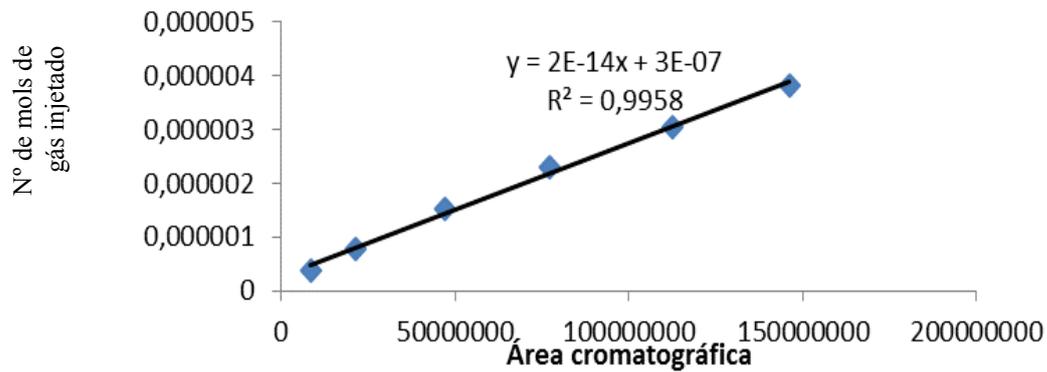


Figura 27. Número de mols de H₂ obtido a partir de área cromatográfica.



4.2.6.3. Pré-tratamento do inóculo – Choque térmico

No inóculo reativado foi aplicado pré-tratamento a quente, de acordo com Kim et al. (2006), com o objetivo de inibir o crescimento e desenvolvimento de bactérias consumidoras de H₂ e favorecer o enriquecimento celular. Alíquota de 100 mL de inóculo reativado foi colocada em Becker. O material foi levado para aquecimento a 100°C, durante 10 minutos, em agitação constante para promover a homogeneidade térmica em todo volume aquecido (Figura 28). A amostra foi imersa em banho de gelo e monitorada até atingir a temperatura de 25°C. Em seguida, foi verificada, através de microscopia de contraste de fase, a morfologia da biomassa obtida.

Figura 28. Aplicação de choque térmico no lodo granular.



Foto: Autor

Alíquotas dessa amostra foram reativadas em meio de cultivo (tabela 9) e pH 5,5, conforme descrito anteriormente, objetivando a reativação celular de bactérias produtoras de H₂. O ensaio foi mantido a 37°C. Após 168 h de operação foram realizadas medidas do biogás no *headspace* dos reatores anaeróbios, por cromatografia gasosa.

4.2.6.4. pH

Foram efetuadas leituras para determinação do pH no início e final de operação nos reatores anaeróbios em batelada para as condições testadas. O pH inicial foi mantido em 5,5 conforme descrito anteriormente, com adições de HCl ou NaOH. As medidas foram efetuadas de acordo com Clesceri, Greenberg e Eaton (1998).

4.2.6.5. Microscopia óptica de Contraste de fase e de luz comum

Foram feitos exames microscópicos das amostras do lodo da lagoa de sedimentação, dos reatores anaeróbios, através de luz comum, contraste de fase e fluorescência em microscópio Óptico. As imagens foram capturadas por meio de câmera *Optronics* e software *Image Pro-Plus* versão 4.5, coloração de Gram e de endósporos, com captura de imagens por meio de câmera *Moticam 2000* e software *MOTIC Images Plus 2.0*.

4.2.7 Espectroscopia de Emissão Atômica

Os metais potencialmente tóxicos e os metais ferro e manganês foram determinados pelas leituras feitas no Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da Perkin-Elmer, modelo *Optima 8000*, de acordo com as recomendações do fabricante.

Para a digestão de amostras de lodo bruto e bio sólido utilizou-se 1 g de cada amostra, com 10 ml de HNO₃ concentrado. A amostra foi aquecida a 95 C ± 5 C com refluxo durante 10 a 15 minutos, sem ebulição. Após resfriamento das amostras, adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado e manteve-se o refluxo durante 30 minutos.

Após resfriamento das amostras adicionou-se 2 ml de água e 3 ml de uma solução aquosa de H₂O₂ 30% lentamente.

Aqueceu-se novamente as amostras, por aproximadamente 2 horas, sendo adicionadas alíquotas de 1ml de H₂O₂ até o aspecto da amostra permanecer inalterado, sem efervescência, até o volume ser reduzido a 5 ml

Após resfriamento, as amostras foram diluídas a 100 mL com água destilada, filtradas com filtro nº 41 e submetidas a leitura, em duplicatas, dos metais de interesse, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn.

4.2.8 Difração de Raios X

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

4.2.9 Granulometria

A determinação do tamanho das partículas das amostras de lodo bruto e biossólido foi realizada por espalhamento dinâmico de luz ou DSL (da sigla em inglês para “*Dynamic Light Scattering*”), em equipamento da marca Malvern Instruments, modelo Zeta Sizer ZEN 3600, em cubeta de policarbonato, o índice de refração utilizado foi o do óxido de ferro e o dispersante foi a água, empregando-se 10 mg de cada amostra de lodo para 1 mL de água destilada e deionizada, sendo que para cada amostra foram empregadas em triplicata na obtenção das medidas.

Esta técnica de Espalhamento Dinâmico de luz (EDL) é utilizada para analisar a distribuição de tamanho de partículas das amostras de lodo bruto e biossólido a partir de sua correlação com a intensidade do espalhamento de luz detectado à medida que essas são irradiadas, em suspensão.

4.2.10 Fluorescência de Raios X

As amostras de lodo bruto e biossólido passaram por um processo de irradiação de raios X primário com posterior emissão de raios X secundários através de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX-800 da Shimadzu, em atmosfera de ar, tensão do tubo de 15 keV (para elementos de baixa energia - Na a Sc) e 50 keV (para elementos de alta energia - Ti a U) e colimador de 10 mm. 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.

4.2.11 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos por espectrofotômetro Nicolet 6700 FTIR da Thermo Scientific, na região compreendida entre 4000-400 cm^{-1} , usando a técnica de pastilhas de brometo de potássio.

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.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Tabela 10 apresenta os resultados com desvio padrão para a análise de DQO das amostras de lodo bruto e biossólido.

Tabela 10. Dados da Demanda Química de Oxigênio.

Amostra	DQO (g O₂kg⁻¹)
Lodo Bruto	211,6 ± 1,77
Biossólido	196,9 ± 2,19

Esperava-se um valor de DQO menor na amostra de biossólido pelo fato que durante o processo de desaguamento e secagem térmica o lodo é submetido a uma temperatura de 300°C no secador rotativo por aproximadamente 30 minutos, dando início a degradação térmica da MO presente no biossólido, confirmado também pela análise termogravimétrica.

Comparando-se o valor da DQO para o lodo da ETE Araraquara com a DQO dos lodos dos municípios de Jaú (795 g O₂kg⁻¹), Ribeirão Preto (643 g O₂kg⁻¹) e São Carlos (642 g O₂kg⁻¹) realizados por integrantes do Grupo de Pesquisa de Análise Térmica observa-se um valor bem menor. Este fato pode estar relacionado com o processo de tratamento de esgoto da ETE Araraquara (lagoas de aeração seguida de lagoas de sedimentação) que difere dos outros municípios, lodo ativado e UASB, ou também pela ETE Araraquara ser uma das primeiras estações de tratamento de esgoto do interior do estado de São Paulo, seu lodo pode ser sofrido processo de degradação na própria lagoa de sedimentação pelo tempo que está armazenado.

5.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Os valores referentes a Demanda Bioquímica de Oxigênio com desvio padrão para as amostras de lodo bruto e biossólido, encontra-se na Tabela 11.

Tabela 11. Dados da Demanda Bioquímica de Oxigênio.

Amostra	DBO (g O₂.kg⁻¹)
Lodo Bruto	30,75 ± 8,29
Biossólido	24,34 ± 2,60

Os valores obtidos de DBO estão de acordo com os valores obtidos para DQO, com uma pequena diferença entre os valores do lodo bruto seco e do biossólido, sendo que este último apresenta valor inferior ao obtido para o lodo bruto e esse fato ocorre pelo mesmo motivo citado na análise de DQO.

5.3 Termogravimetria

Lodo Bruto

A Figura 29 ilustra as curvas TG, DTG e DTA e a Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para o lodo bruto da ETE Araraquara em atmosfera de ar sintético.

Figura 29. Curvas TG, DTG e DTA do lodo bruto da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).

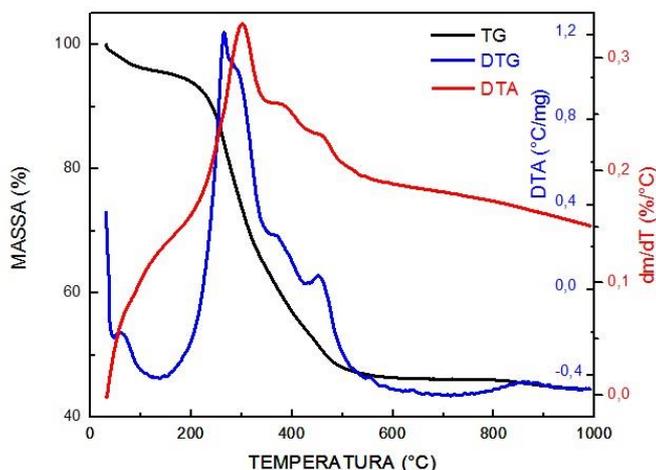


Tabela 12. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o lodo bruto da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Δm (%)	Evento de decomposição	Pico DTA
138	4,3	Desidratação	Endotérmico
138 – 271	14,5		Exotérmico
271 – 354	17,8	Combustão da matéria orgânica	Exotérmico
354 – 423	14,5		Exotérmico
423 – 546	1,9		Exotérmico
546 – 900	1,6	Decomposição de carbonatos	Endotérmico
Acima de 900	45,4	Cinzas	

A curva TG, DTG e DTA (Figura 29) para o lodo bruto da ETE Araraquara mostra uma perda de massa de 4,3% referente à perda de umidade da amostra em torno de 138°C , esta foi confirmada pelo primeiro pico endotérmico da curva DTA. Após a temperatura mencionada observa-se que ocorrem quatro eventos sucessivos com uma acentuada perda de massa de 48,7% atribuído a decomposição da matéria orgânica, sendo o primeiro evento com início em 138°C com perda de massa de 14,5%, o segundo evento ocorrendo entre 271°C e

354°C com perda de massa de 17,8%, o terceiro evento ocorrendo entre 354°C e 423°C com uma perda de massa de 14,5% e o último evento ocorrendo entre 423°C e 546°C com uma pequena perda de massa de 1,9%. A degradação da matéria orgânica ocorre nas seguintes condições: o início do processo de decomposição é referente a moléculas orgânicas menores como monômeros de lignina (BOTERO, 2008), compostos fenólicos e carboidratos (SHEPPARD; FORGERON, 1987), seguido de 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. Embora não haja qualquer pico definido na curva DTA a partir da temperatura de 600°C, pode-se observar a ocorrência de um evento, provavelmente, referente à decomposição de carbonatos existentes na amostra, cuja perda de massa corresponde a 1,6 %.

Lodo Bruto

A Figura 30 ilustra as curvas TG, DTG e DTA e a Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para o lodo bruto da ETE Araraquara em atmosfera de nitrogênio.

Figura 30. Curvas TG, DTG e DTA do lodo bruto (10 °Cmin⁻¹, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás 100 mlmin⁻¹, cadinho de alumina).

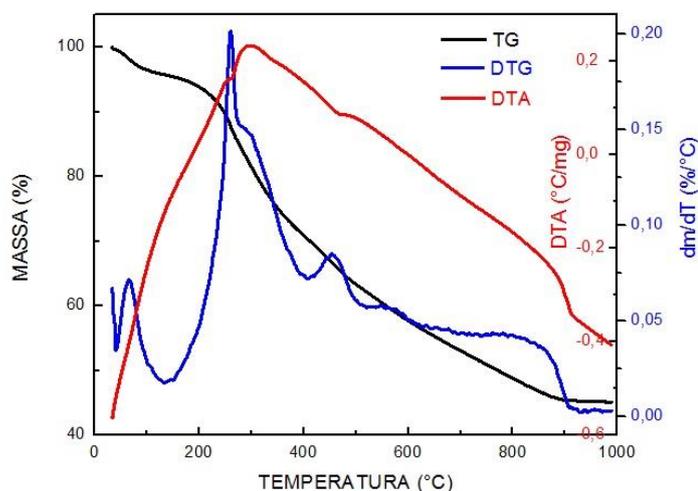


Tabela 13. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o lodo bruto da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Δm (%)	Evento de decomposição	Pico DTA
134	4,3	Desidratação	Endotérmico
134 – 272	10,1		Exotérmico
272 – 397	14,5	Pirólise da matéria orgânica	Exotérmico
397 – 600	17,7		Exotérmico
600 – 900	8	Decomposição de carbonatos	Endotérmico
Acima de 900	45,4	Cinzas	

A curva TG, DTG e DTA (Figura 30) para o lodo bruto em atmosfera de nitrogênio (inerte). 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 três etapas entre 134°C e 600°C . A decomposição de carbonatos teve uma perda de massa de 8% a partir de 600°C até 900° e o teor de cinzas na amostra de lodo bruto foi de 45,4%.

Biossólido

A Figura 31 ilustra as curvas TG, DTG e DTA e a Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para o biossólido da ETE Araraquara em atmosfera de ar sintético.

Figura 31. Curvas TG, DTG e DTA do biossólido ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, fluxo de gás 100 mlmin^{-1} , cadinho de alumina).

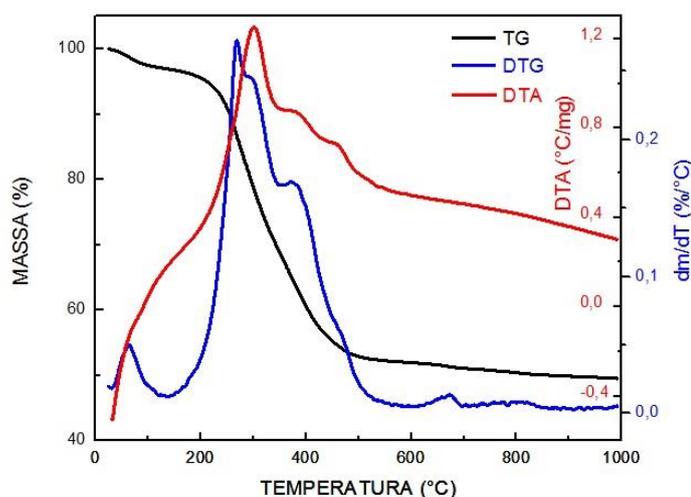


Tabela 14. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o biossólido da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético, fluxo de gás $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, cadinho de alumina).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Δm (%)	Evento de decomposição	Pico DTA
121	2,8	Desidratação	Endotérmico
121 – 282	13,9		Exotérmico
282 – 357	15,6	Combustão da matéria orgânica	Exotérmico
357 – 554	15,5		Exotérmico
554 – 900	1,8	Decomposição de carbonatos	Endotérmico
Acima de 900	50,4	Cinzas	

O biossólido apresenta uma curva TG, DTG e DTA conforme a Figura 31, com perda de massa relativa à desidratação em torno de 2,8% em 121°C , confirmado pelo pico endotérmico característico na curva DTA. A decomposição da matéria orgânica ocorrendo em três eventos sucessivos a partir de 121°C até 554°C , com perda de massa de 45%, sendo 13,9% no primeiro evento, 15,6% no segundo evento e 15,5 no terceiro evento, degradando-se as moléculas orgânicas menores seguidas das moléculas orgânicas maiores de matéria orgânica, confirmados pelos picos exotérmicos da curva DTA. Pode-se atribuir uma pequena perda de massa de 1,8% para a decomposição de carbonatos a partir de 554°C até 900°C e um teor de cinzas de 50,4% após 900°C .

Biossólido

A Figura 32 ilustra as curvas TG, DTG e DTA e a Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para o biossólido da ETE Araraquara em atmosfera de nitrogênio.

Figura 32. Curvas TG, DTG e DTA do biossólido ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, cadinho de alumina).

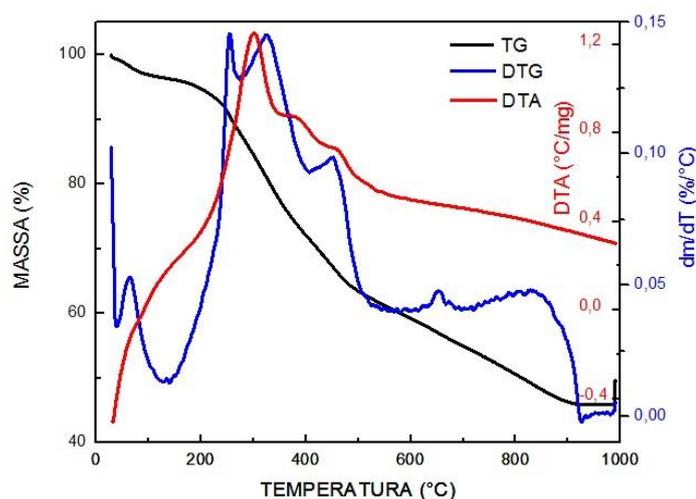


Tabela 15. Resultados obtidos pelas curvas TG/DTG e DTA para o biossólido da ETE Araraquara ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, cadinho de alumina).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Δm (%)	Evento de decomposição	Pico DTA
141	3,7	Desidratação	Endotérmico
141 – 273	8,2		Exotérmico
273 – 407	16,6	Pirólise da matéria orgânica	Exotérmico
407 – 600	16,0		Exotérmico
600 – 900	9,5	Decomposição de carbonatos	Endotérmico
Acima de 900	46,0	Cinzas	

Na curva TG, DTG e DTA (Figura 32) para o biossólido em atmosfera inerte apresenta comportamento de perda de massa relativo à desidratação de 3,7% em 141°C e perda de massa por matéria orgânica de 36,2% entre 141°C e 579°C em três eventos sucessivos. É possível que a decomposição de carbonatos presentes na amostra ocorra após 579°C .

Pode-se observar que a perda de massa por desidratação da amostra é praticamente a mesma para as amostras de lodo bruto e final e sem grandes alterações na temperatura. Já para a perda de massa por decomposição de matéria orgânica observa-se que manteve-se próximas mas somente na mesma atmosfera, quando comparado a perda de massa por matéria orgânica em atmosferas diferente observa-se uma diferença em virtude da decomposição da MO em atmosfera de nitrogênio (inerte) ser dificultada. O contrário pode ser observado para a perda de massa pela decomposição de carbonatos visto que em atmosfera inerte favorece a sua degradação.

Esperava-se uma decomposição da matéria orgânica menor na amostra de biossólido tendo em vista que a mesma, no processo de secagem térmica na ETE Araraquara, é submetida a uma temperatura de 300°C . Não sendo tão acentuada essa diferença, é possível a utilização deste resíduo, no que permite esta análise, a sua disposição no solo para agricultura.

ALMEIDA et al. (2008), CAPANA (2009), TORQUATO (2012) e DARÉ (2013), obtiveram em suas pesquisas com amostras ambientais, seja com resíduos sólidos urbanos ou com lodos provenientes de estações de tratamento de esgotos, comportamento térmico semelhante, porém, com algumas variações nas porcentagens de perdas de massas, indicando semelhança na composição de umidade, matéria orgânica, carbonatos e cinzas.

5.4 Análise Elementar

A Tabela 16 apresenta os valores para a análise elementar (C, H, N, S e O), teores de umidade e cinzas para as amostras de lodo bruto e biossólido.

Tabela 16. Análise Elementar, umidade e cinzas das amostras de lodo bruto e biossólido da ETE Araraquara.

	Lodo Bruto	Biossólido
Massa de amostra/mg	2,123	2,055
% N	2,6	3,3
% C	27,4	28,1
% H	4,1	4,1
% S	1,6	0,9
% Umidade*	4,3	2,8
% Cinzas*	45,4	50,4
% O	14,6	10,4

*Obtidos a partir da análise termogravimétrica

A análise elementar mostrou que o biossólido apresenta percentagens de C e N ligeiramente superior ao do lodo bruto, valores compatíveis com dados da DQO, DBO e a da TG.

A partir da análise elementar foi possível determinar e calcular o Poder Calorífico Superior (PCS) Teórico.

5.5 Calorimetria

Os resultados do PCS Teórico, obtidos a partir da Equação modificada de Dulong (Equação 5) e Experimental, das amostras de lodo bruto e biossólido estão dispostos na Tabela 17.

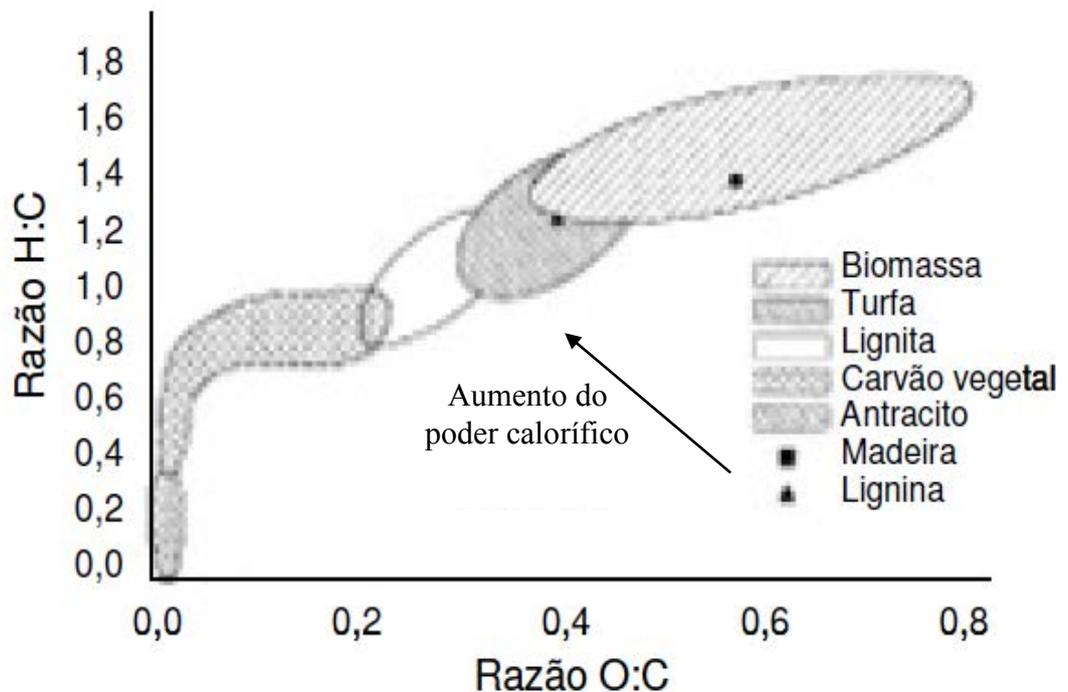
Tabela 17. Valores do Poder Calorífico Superior (MJkg^{-1}) Teórico e Experimental, com desvio padrão, para as amostras de lodo bruto e biossólido.

Amostra	Poder Calorífico Superior Experimental (MJkg^{-1})	Poder Calorífico Superior Teórico (MJkg^{-1})
Lodo Bruto	12,21±0,0212	12,76
Biossólido	12,12±0,1061	13,65

EROL et al. (2010), Afirma que juntamente com a análise elementar e análise imediata, o poder calorífico é uma das propriedades mais importantes de um combustível, visto que para projetar e controlar um processo térmico de geração de energia é de extrema importância conhecer o poder calorífico dos materiais que serão empregados.

Quanto maior a porção de oxigênio e hidrogênio em comparação com o carbono, menor o valor de energia de um combustível devido à menor energia contida nas ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio do que as ligações carbono-carbono (McKENDRY, 2002). Pode-se observar, segundo o diagrama de Van Krevelen, a importância das razões H/C e O/C, em diferentes tipos de biocombustíveis, ilustrado na Figura 33.

Figura 33. Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.



Fonte: McKENDRY, 2002

As amostras analisadas apresentam PCS (Poder Calorífico Superior) semelhantes, 12,21 e 12,12 MJ/Kg, apontando maior poder energético para a amostra de lodo bruto, entretanto, comparando a análise elementar (Tabela 16) e o diagrama de Van Krevelen (Figura 33) pode-se concluir que altos valores na razão H/C (0,15 para o lodo bruto e o biossólido) e baixos valores na razão O/C (0,53 para o lodo bruto e 0,37 para o biossólido) apresentam maior tendência de maior valor de PCS, conseqüentemente melhores condições energéticas como é demonstrado na equação modificada de Dulong (Equação 5) que em sua composição leva em consideração as porcentagens de carbono, hidrogênio e oxigênio.

A Tabela 18 apresenta valores de poder calorífico de algumas biomassas e lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto encontradas na literatura e de combustíveis.

Tabela 18. Poder Calorífico Superior para alguns combustíveis e biomassas.

Combustível/Biomassa	Poder Calorífico Superior/MJkg⁻¹
Gás Hidrogênio	141,86
Gás Metano	55,53
Gás Propano	50,36
GLP	49,12
Gasolina	47,5
Nafta	47,48
Diesel	44,94
Álcool Hidratado	27,90
Carvão Mineral	25,08
Costaneiras de <i>Pinus sp</i> **	20,81
Briquete*	18,91
<i>Eucalyptus sp</i>	18,91
Casca de Arroz	15,59
Bagaço de Cana	15,47
Palha de Milho	14,92
Lodo Bruto	11 – 23
Biossólido	6 – 13

*Briquete de resíduo de madeira misturado com casca de arroz

**madeira com casca

Fonte: PETROBRÁS adaptado, QUIRINO et al (2004)

Na hipótese de se usar o biossólido como fonte de energia pode-se supor uma economia no consumo de GLP da ordem de 25% comparando-se o poder calorífico superior do Biossólido (12,12 MJkg⁻¹ de amostra) com do GLP (48 MJkg⁻¹ de amostra) e considerando a perda de massa do resíduo submetido a 300°C pode-se supor uma economia com transporte de caçambas de aproximadamente 21%.

5.6 Ensaio Complementar com lodo anaeróbio da lagoa de Sedimentação da ETE Araraquara

Avaliação da geração do biogás em reatores anaeróbios em batelada

Foi verificada geração de H₂ e CH₄ após 72 h de operação nos reatores anaeróbios incubados em pH 5,5 com lodo anaeróbio da Lagoa de Sedimentação da ETE Araraquara (Tabela 19 e 20). As gerações de H₂ foram elevadas para a amostra analisada, entretanto, verificou-se também geração de gás metano, para essa condição. A geração de CH₄ está associada ao crescimento de microrganismos metanogênicos que podem utilizar H₂ para a formação de metano.

Tabela 19. Geração de gases após 72 h de operação nos reatores incubados a 37°C em pH 5,5.

Lodo Anaeróbio		
Área cromatográfica		
Gás	R1	R2
N₂	22.204.605	19.045.977
H₂	674.342.688	482.009.311
CH₄	5.506.255	4.311.492

R – reatores anaeróbios em duplicata

Tabela 20. Geração de gases, em percentual, após 72 h de operação nos reatores incubados a 37°C em pH 5,5.

Lodo Anaeróbio		
% (v/v)		
Gás	R1	R2
N₂	3,22	3,75
H₂	96	95,4
CH₄	0,78	0,85

R - Reatores anaeróbios em duplicata

Em virtude da geração de metano nos reatores anaeróbios, foi realizado o tratamento à quente (choque térmico) do inóculo R1 com o objetivo de inibir o desenvolvimento de arqueias metanogênicas que metabolizam H₂ para a geração de CH₄. O inóculo pré-tratado foi reativado em meio de cultivo (Tabela 9) e pH 5,5. Após 168 h de operação dos reatores anaeróbios não foi observado geração de metano e, portanto inibição da metanogênese (Tabelas 21 e 22).

Tabela 21. Geração de gás hidrogênio com 168 h de operação nos reatores incubados após tratamento térmico e pH 5,5.

Lodo Anaeróbio			
Área cromatográfica			
Gás	R3	R4	R5
N₂	133.930.931	133.300.273	124.501.706
H₂	582.893.906	1.150.069.832	942.256.027
CH₄	-	-	-

R – Triplicatas de reatores anaeróbios em batelada

Tabela 22. Geração de gás hidrogênio, em percentual, com 168 h de operação nos reatores incubados após tratamento térmico e pH 5,5.

Lodo Anaeróbio			
% (v/v)			
Gás	R3	R4	R5
N₂	19	10	12
H₂	81	90	88
CH₄	-	-	-

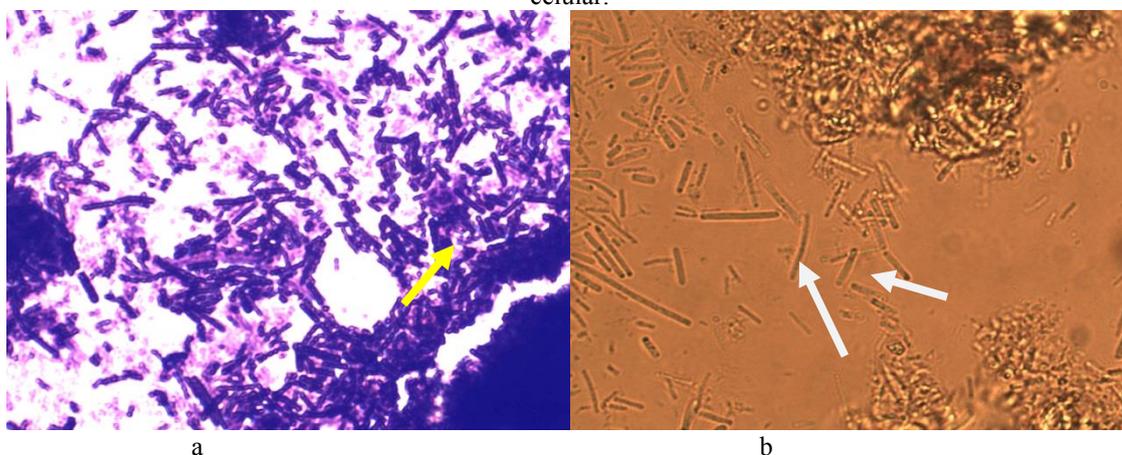
R – Triplicatas de reatores anaeróbios em batelada

Kim e Kim (2011) obtiveram gerações de H_2 (v/v) inferiores ao presente trabalho, com culturas de bactérias anaeróbias provenientes de águas residuais do processamento de tofu. Esse inóculo foi pré-tratado a quente ($90\text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 minutos) para inativar os consumidores de H_2 . Foi realizada a operação de reator CSTR (5L) contendo glicose (10g DQO/L), pH 5.5, a 60°C e tempo de retenção hidráulica (TRH) de 12 h. A geração de H_2 foi de $46\pm 2\%$; não sendo detectado metano (CH_4).

Sá et al. (2013) estudaram a produção biológica de hidrogênio com lodo anaeróbio ($10440,0\text{ mg SSV/L}$) do Sistema de tratamento de esgoto do município do Rio de Janeiro, Brasil. Primeiramente, os autores (op. cit.) efetuaram pré-tratamentos do inóculo: ácido (pH 2,0 durante 1 h), alcalino (pH 12 por 1 h) e à quente (120°C por 1 h). Triplicatas de reatores anaeróbios em batelada foram incubados com os inóculos pré-tratados, alimentados com sacarose (10 gL^{-1}) e solução traço de metais, a 35°C , pH 5,5 durante 120 h, sob agitação de 100 rpm. Todos os pré-tratamentos foram eficazes para geração de H_2 e inibição da metanogênese. Entretanto os melhores resultados foram verificados para o inóculo pré-tratado a quente ($4,62\text{ mol }H_2/\text{mol}$ sacarose), em 72 h de operação, como verificado no presente trabalho.

Exames microscópicos com o inóculo reativado revelaram predomínio de bacilos e bacilos Gram-positivos (Figura 34).

Figura 34. Microscopias ópticas de contraste de fase e luz comum após o pré-tratamento e enriquecimento celular.



(a) bacilos gram positivos (azul) e (b) gram negativos (rosa)

Exames microscópicos com os inóculos reativados revelaram predomínio de bacilos com endósporos e bacilos Gram-positivos que são as morfologias características de bactérias geradoras de H_2 . As condições experimentais impostas favoreceram a permanência de tais

morfologias e provavelmente estiveram envolvidas na produção biológica de H₂. Fang et al. (2006) observaram bacilos em pH 4,5 e 37° C; filogeneticamente identificados como sendo *Clostridium* sp., em reatores anaeróbios em batelada, com inóculo de digestor anaeróbio municipal de beneficiamento de arroz pré-tratado a quente. O carboidrato utilizado (5,5 gL⁻¹) foi o presente na água residuária de tratamento de arroz, acrescido de meio basal contendo extrato de levedura (50 mgL⁻¹). Portanto, no presente trabalho, em reatores com células em suspensão alimentados com meio nutricional PYG que continha peptona, glicose, extrato de levedura em pH inicial de 5,5 foi possível obter bacilos Gram positivos e Gram negativos produtores de gás hidrogênio. Esses resultados comprovam a potencialidade de inóculos de sistemas biológicos de tratamento de esgoto para a geração de hidrogênio.

5.7 Espectroscopia de Emissão Atômica

A incerteza relativa, o limite de quantificação, concentração dos metais das amostras de lodo bruto e biossólido e a concentração máxima dos metais analisados de acordo com a Resolução CONAMA nº 375 são mostrados a seguir na Tabela 23:

Tabela 23. Incerteza relativa, limite de quantificação e concentração dos metais de interesse por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da Perkin-Elmer, modelo Optima 8000.

Metais	Incerteza Relativa (%)	Limites de Quantificação	Lodo Bruto (mgkg ⁻¹)	Biossólido (mgkg ⁻¹)	Concentração (mgkg ⁻¹) CONAMA 375
Cd	37,00	0,81	1,24	1,36	39,00
Cu	1,75	2,02	284,00	275,00	1500
Cr	0,97	0,81	487,00	505,00	1000
Fe	0,49	4,05	19773	19936	-
Mn	2,30	0,04	229,00	198,00	-
Ni	13,00	0,81	38,20	37,90	420
Zn	0,77	0,07	630,00	622,00	2800

A concentração dos metais oscila dentro da margem da incerteza relativa para as amostras de lodo bruto e biossólido, exceto para os metais cromo e manganês, conforme trabalhos anteriores realizados pelo Grupo de Pesquisa os metais Zn, Ni e Cu apresentam tendência a diminuir suas concentrações a medida que o processo de desaguamento e secagem térmica avança enquanto que os metais Fe, Mn, Cr e Cd não apresentam o mesmo

comportamento. O aumento na concentração de Fe deve estar associado a adição de FeCl_3 como coagulante no processo.

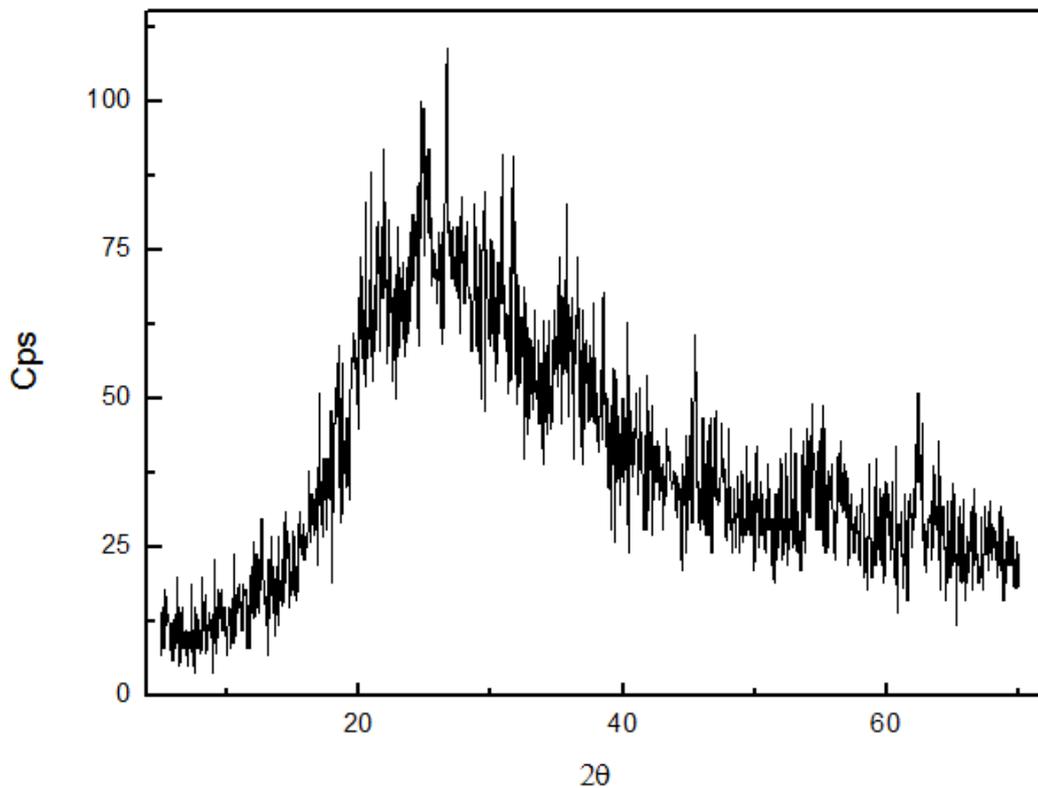
De acordo com os valores de concentrações máximas permitidas para o uso agrícola do lodo (CONAMA 375/2006), o biossólido gerado na ETE Araraquara pode ser utilizado como fertilizante, conforme as concentrações de metais obtidas.

5.8 Difratometria de Raios X

Lodo bruto

A Figura 35 apresenta o difratograma de raio x para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.

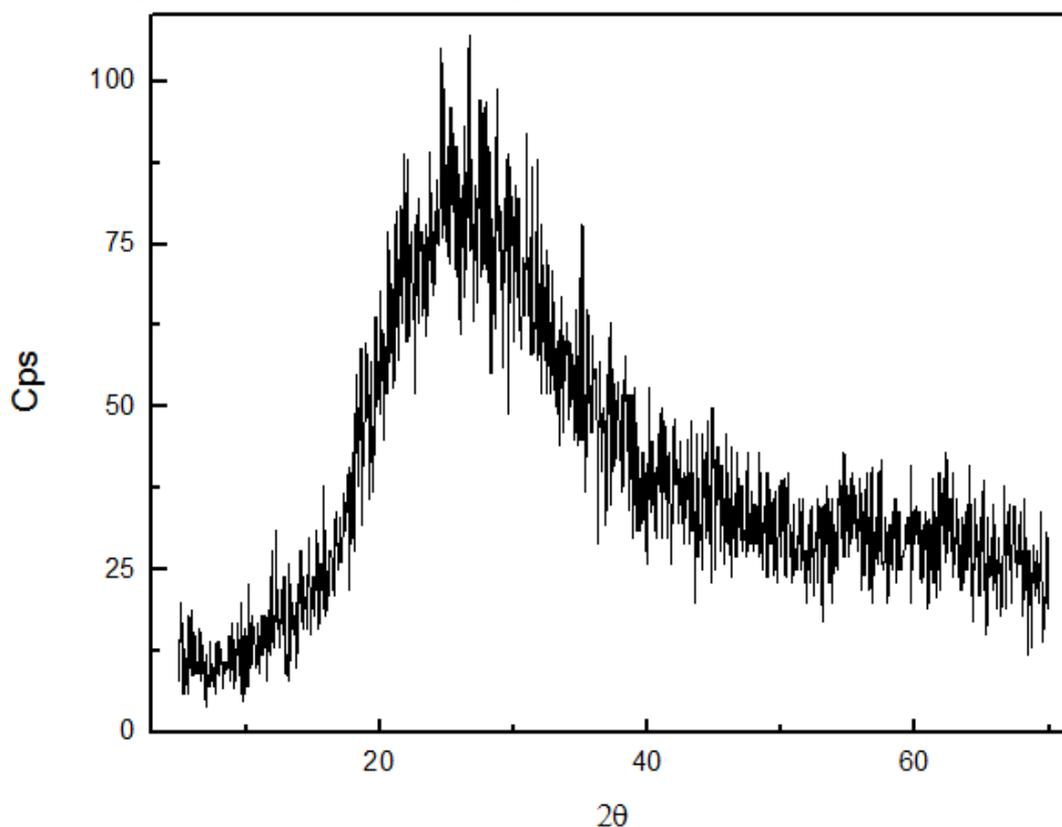
Figura 35. Difratometria de Raios X para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.



Biossólido

A Figura 36 apresenta o difratograma de raio x para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.

Figura 36. Difratometria de Raios X para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.



De acordo com os difratogramas obtidos as estruturas das amostras de lodo bruto, biossólido e das as amostras residuais das mesmas nas análises termogravimétricas e calorimetria os resultados apresentados são compatíveis com estruturas não cristalina, o que seria esperado para as amostras visto que essas são originárias de resíduos sólidos provenientes de uma estação de tratamento de esgoto sanitário onde a carga orgânica é conhecidamente elevada, comprovada na termogravimetria.

5.9 Granulometria

Os resultados obtidos com a distribuição de tamanho de partícula, em triplicatas, em função da intensidade de luz das amostras de lodo bruto (Figuras 37, 38 e 39) e biossólido (Figuras 40, 41 e 42) estão apresentados a seguir:

Lodo Bruto

Figura 37. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.

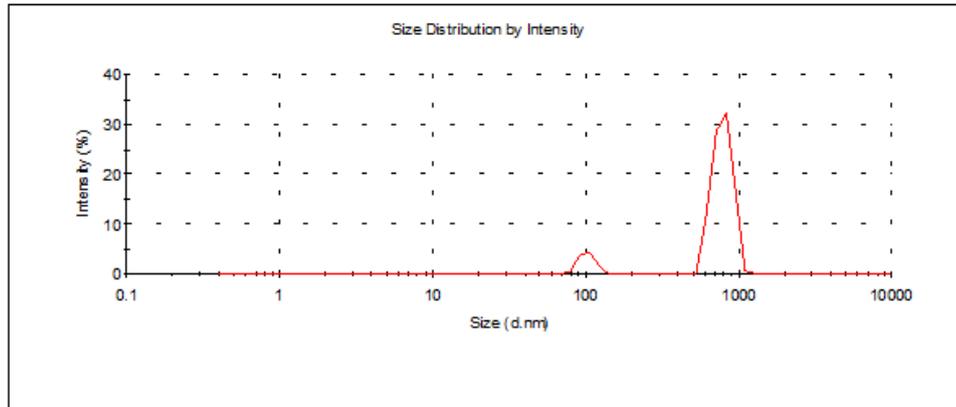


Figura 38. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.

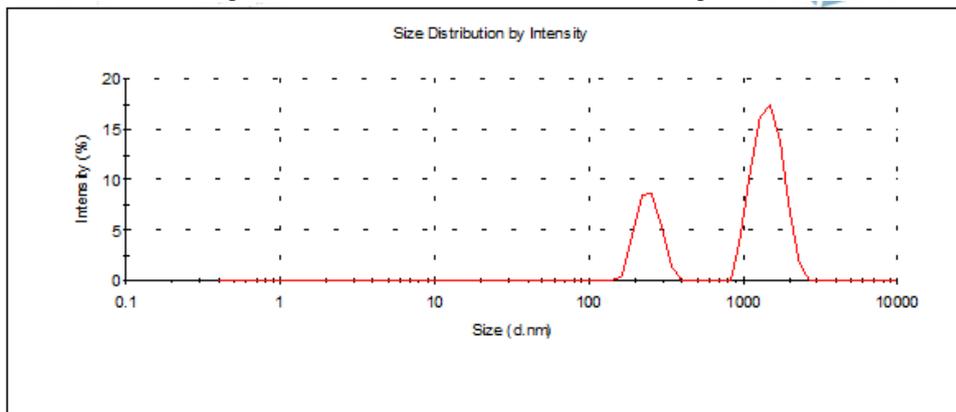
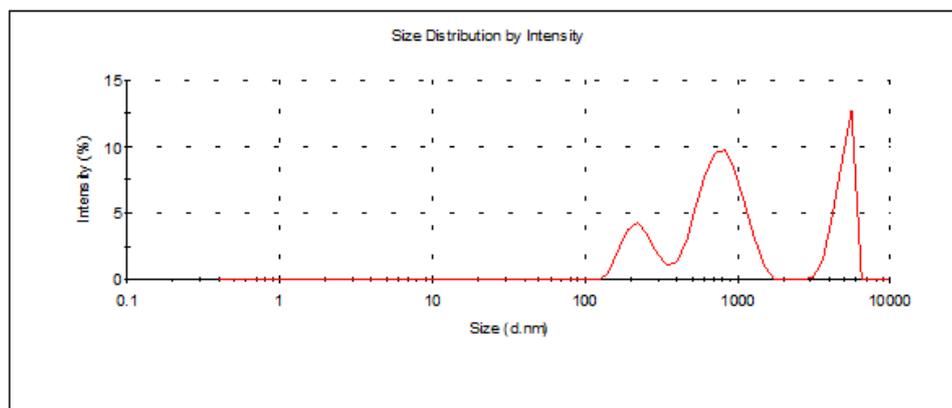


Figura 39. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.



Biossólido

Figura 40. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.

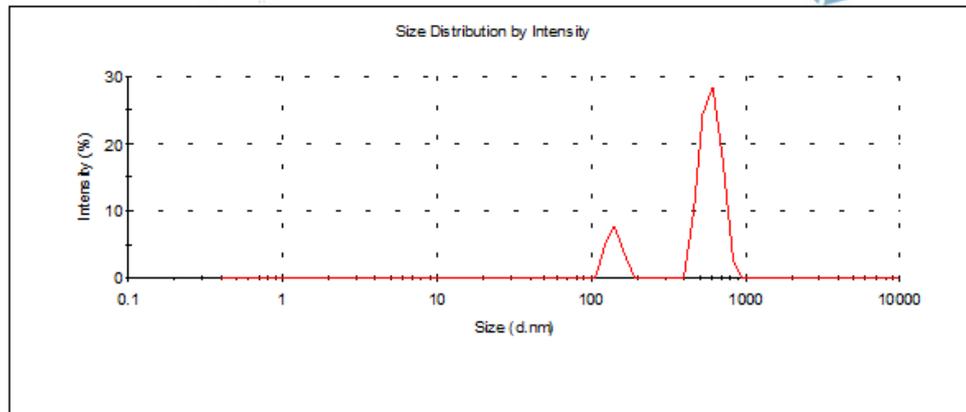


Figura 41. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.

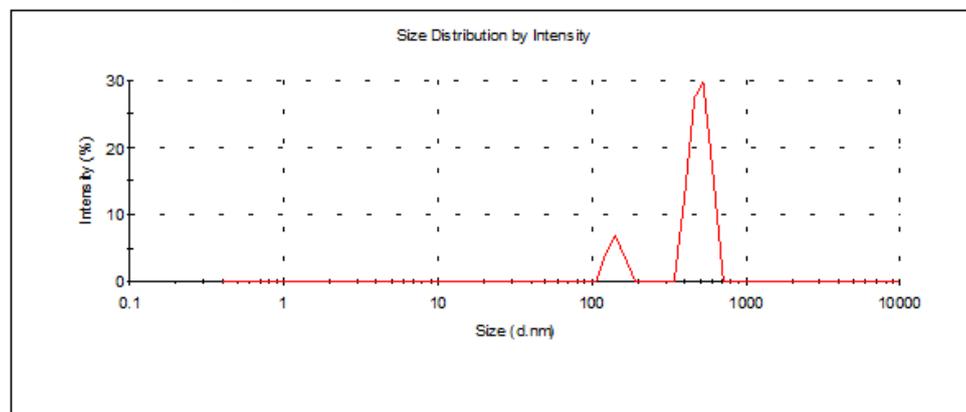
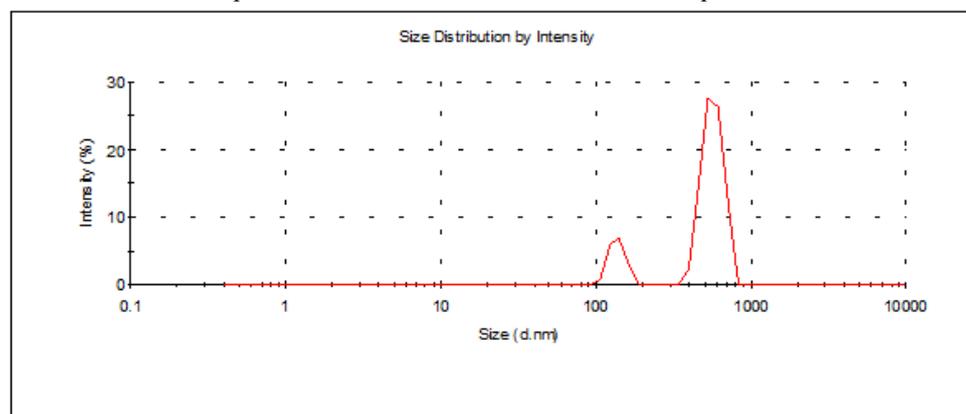


Figura 42. Gráfico de distribuição de tamanho de partícula em função da intensidade de espalhamento de luz, para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.



Nota-se que o lodo bruto apresenta um comportamento irregular de distribuição no tamanho das partículas, característico de amostra heterogênea, com uma quantidade maior de picos de intensidade indicando partículas com tamanho próximo a 1000nm, enquanto que o biossólido apresenta um comportamento mais definido (amostra homogênea) com dois picos de intensidade, um menor, com partículas de tamanho entre 100 e 200 nm e o outro, maior, com partículas de tamanho entre 300 e 1000 nm. Este fato pode ser explicado em decorrência do processo de desaguamento, pois na etapa de coagulação no floculador, as partículas em suspensão do lodo bruto tende a se agrupar formando flocos e posteriormente dá origem ao biossólido.

5.10 Fluorescência de raios X

A presença de alguns metais, nas amostras de lodo bruto e biossólido, também foi determinada através da análise de fluorescência de raios-x, além de outros elementos, entretanto cabe ressaltar que esta técnica é realizada apenas na superfície da amostra e que é uma análise qualitativa onde o resultado é uma porcentagem relativa dos analitos detectados.

Os resultados da análise de fluorescência de raios X para as amostras de lodo bruto e biossólido estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Fluorescência de raios x para as amostras de lodo bruto e biossólido da ETE Araraquara.

Analito	Lodo Bruto/%	Biossólido/%
Si	41,619	39,084
Fe	34,541	40,933
S	9,017	7,892
Ca	7,212	5,328
Ti	4,557	3,857
Zn	0,960	0,904
K	0,570	0,589
Cr	0,461	0,459
Cu	0,281	0,292
Mn	0,253	0,173
Zr	0,196	0,166
V	0,144	0,238
Sr	0,111	0,086
Pt	0,078	-

Os resultados indicam que na superfície das amostras de lodo bruto e biossólido prevalecem a presença dos elementos silício e ferro. O silício pode estar relacionado com a grande quantidade de areia presente nos esgotos sanitários, tanto que há necessidade de desarenadores no processo de tratamento preliminar. O ferro por se tratar de uma amostra

ambiental já seria esperado uma quantidade elevada, e este incremento na amostra de biossólido pode estar relacionado com a adição de cloreto férrico no processo de desaguamento e secagem térmica do lodo. O enxofre deve estar relacionado com a matéria orgânica presente neste tipo de amostra. O cálcio pode ter origem no processo de tratamento de água onde é adicionado óxido de cálcio (CaO) para correção de pH. Zinco, Cromo, Cobre e Manganês também foram detectados e quantificados na análise de Espectroscopia de Emissão Atômica.

5.11 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As Figuras 43 e 44 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho e a Tabela 25 apresenta os grupos funcionais, vibrações e número de onda para as amostras de lodo bruto e biossólido da ETE Araraquara.

Figura 43. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de lodo bruto da ETE Araraquara.

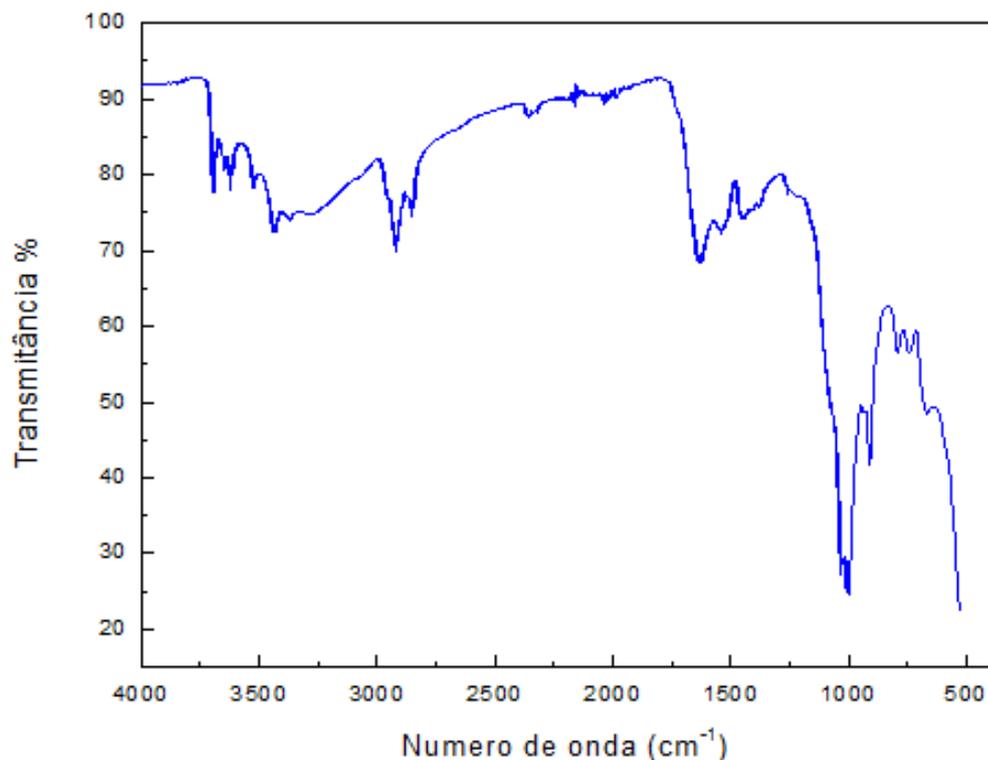
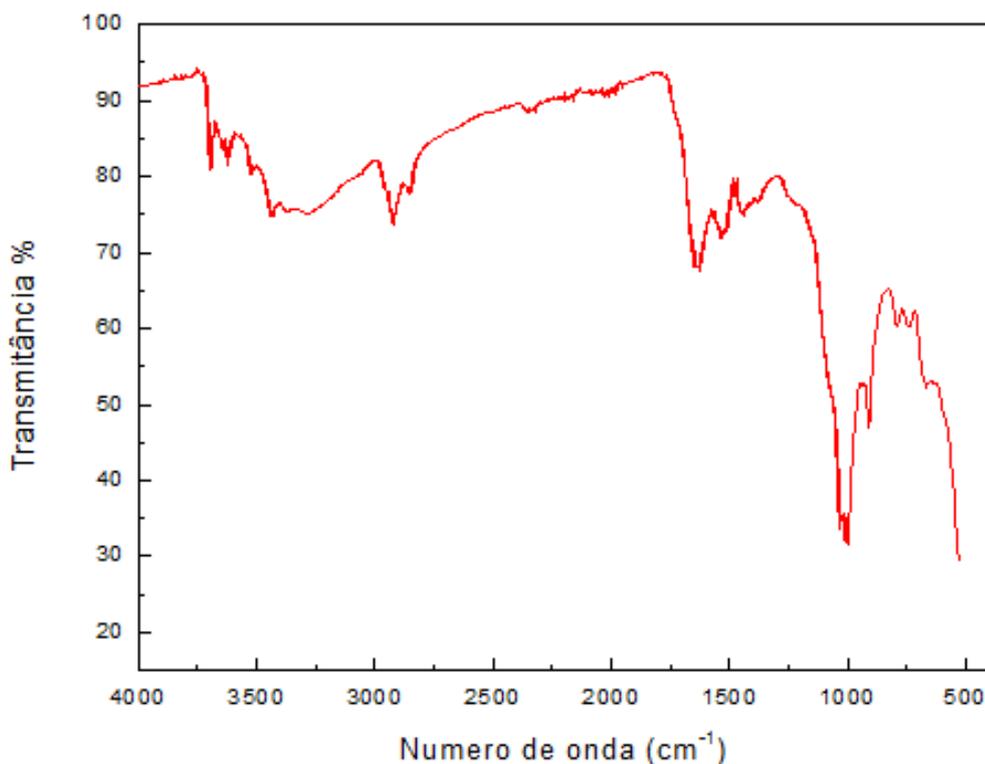


Figura 44. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de biossólido da ETE Araraquara.**Tabela 25.** Grupos funcionais, vibrações e número de onda para as amostras de lodo bruto e biossólido da ETE Araraquara.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibrações	Grupo funcional ou componente
3694 ^{1,2,3,4}	O – H ou N – H	(OH e NH livres) Hidroxila e água
2920 ³	C – H	Alifático
2850 ^{1,2,6}	C – H	Alifático
1635-1646 ²	C = O	Carboxilatos
1635 ¹	O – H	Água adsorvida
1570-1540 ^{1,2}	- N C = O	Amidas
1038 ²	Carboidratos	Nos ácidos húmicos
1030 ^{5,6}	C – O	C – OH (etanol), de álcool ou fenol
1030 ¹	Si – O	Argila
1030 ¹	O – Si – O	Sílica
667 ¹	N – H	Amina secundária

Fonte: ¹ SMIDT; MEISSL (2007)

² CANELLAS et al. (2002)

³ PROVENZANO; SENESI; MIIKKI (1998)

⁴ CARDONA; FLUENTE (2002)

⁵ ROCHA; ROSA (2003)

⁶ YANG; YAN; CHEN; LEE; ZHENG (2007)

As amostras de lodo bruto e biossólido apresentaram espectros de infravermelho semelhantes com bandas de comprimento de onda em 3694 cm⁻¹, relativas as vibrações O-H de grupos hidroxilas ligados e não ligados e água ou N-H, 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹, atribuídas

as vibrações C-H de grupos metilenos alifáticos, $1635-1646\text{ cm}^{-1}$, que podem ser de ligações C=O de carboxilatos ou ligações O-H de água adsorvida, $1570-1540\text{ cm}^{-1}$, de vibrações de ligações -NC=O de amidas, 1038 cm^{-1} de vibrações de ligações de carboidratos nos ácidos húmicos, 1030 cm^{-1} que pode ser atribuídos as vibrações C-O de álcool ou fenol, Si-O na argila e O-Si-O na sílica e ainda banda com comprimento de onda em 667 cm^{-1} relativa a vibração na ligação N-H de amina secundária.

6 CONCLUSÃO

O lodo de esgoto é uma matriz heterogênea, formada principalmente por matéria orgânica, dado confirmado por raios X, DBO, DQO e TG. Após passar pelo processo de desaguamento e secagem térmica o lodo da ETE Araraquara não teve alteradas suas propriedades químicas e biológicas, justificando a terminologia biossólido, podendo ser reaproveitado para fins agrícolas, misturado ao solo, preferencialmente em áreas de reflorestamento, obedecendo-se os critérios de aplicação exigido segundo a Resolução CONAMA nº 375 de acordo com os metais analisados.

O processo de desaguamento e secagem térmica do lodo da ETE Araraquara faz com que o biossólido tenha um comportamento regularmente definido para a distribuição do tamanho de partícula, o mesmo não ocorrendo com o lodo bruto devido ao seu conteúdo ser heterogêneo. O biossólido é mais estável que o lodo bruto em atmosfera de N₂, dado comprovado por TG.

As análises de TG, Análise Elementar ajudaram na obtenção do poder calorífico superior. A amostra de biossólido apresenta um potencial energético o qual possibilita sua utilização como fonte de energia na própria ETE Araraquara no processo de desaguamento e secagem térmica do lodo.

O uso do recurso energético ajudará na redução do consumo do combustível fóssil usado no sistema de aquecimento do secador rotativo. A quantidade de resíduo a ser disposto no aterro sanitário será diminuída, acarretando um menor custo no transporte até o descarte final.

O lodo de esgoto possui consórcio de bactérias geradoras de H₂, podendo com isso, abrir novas possibilidades de sua aplicação em pesquisas futuras com outras configurações de processos e reatores. Pode ser usado como uma fonte alternativa de energia, visto que o gás hidrogênio é mais energético que combustíveis provenientes de hidrocarbonetos, além de ser considerado uma fonte de energia limpa.

7 SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS

Tendo em vista os bons resultados apresentados neste trabalho na questão de reaproveitamento ou recuperação energética é possível que o biossólido agregado a outras biomassas, como bagaço de cana, apresente valores interessantes energeticamente.

O estudo da cinética de degradação da matéria orgânica presente no biossólido também o torna fonte de inspiração para estudos futuros bem como o reaproveitamento do mesmo na construção civil, pesquisas ainda pouco explorada.

A identificação de microorganismos patogênicos e outros contaminantes também são temas a serem estudados.

REFERÊNCIAS

- 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.
- ANDRADE NETO, C. N.; CAMPOS, J. R. Introdução. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: Abes, 1999. cap. 1, p. 1-28.
- ANDREOLI, C.V. **Lodo de esgoto: tratamento e disposição final**. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- BARBOSA, G. M. C.; TAVARES FILHO, J. Uso agrícola do lodo de esgoto: influência nas propriedades químicas e físicas do solo, produtividade e recuperação de áreas degradadas. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 4, p. 565-580, 2006.
- BARLOW, M. **Água, pacto azul**. A crise global da água e a batalha pelo controle da água potável no mundo. São Paulo: Makron Books, 2009.
- BARTACEK, J.; ZABRANSKA, J.; LENS, P. N. L. Developments and constraints in fermentative hydrogen production. **Biofuels Bioproducts & Biorefining**, v. 1, p. 201-214, 2007.
- BOTERO, W. G.; SANTOS, A.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2018-2022, 2009.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 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 de agosto de 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2014.

BRASIL. Presidência da República – Casa Civil. Lei nº 12.305, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 de agosto de 2010. Disponível em < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 11 mar. 2014.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. **Plano Nacional de Saneamento Básico - PLANSAB**. Brasília, DF, maio de 2013. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/AECBF8E2/Plansab_Versao_Conselhos_Nacionais_020520131.pdf>. Acesso em: 22 jul. 2014.

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

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: Abes, 1999.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 268-276, 2002.

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

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

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

CARVALHO, P.; SIMÕES, P.; MARQUES, R. C. Acessibilidade e capacidade para pagar pelos serviços de água e de esgotamento sanitário em Portugal. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 325-336, out./dez. 2010.

CHEN, C. C.; LIN, C. Y.; CHANG, J. S. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 57, p. 56-64, 2001.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington: America Public Health Association, 1998.

COLINO, M. M. **Uso de lodo de estações de tratamento de água e de esgoto urbano como condicionador de solo, com ênfase nas propriedades físicas do solo**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2006.

CÓRDOBA, R. E. **Estudo da influência de lixiviados de aterros de resíduos da construção civil na quantidade dos recursos hídricos**. 2014. 339 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

DARÉ, D. **Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidade de São Carlos-SP e Jaú-SP**. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

EROL, M.; HAYKIRI-ACIMA, H.; KÜCÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 170-173, 2010.

FANG, H. H. P.; LI, C.; ZHANG, T. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 683-692, 2006.

FERNANDES, F. Estabilização e higienização de biossólidos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio-Ambiente, 2000. cap. 3, p. 45-68.

FERREIRA, A. C.; ANDREOLI, C. V. Produção e características dos biossólidos. In: _____. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Curitiba: PROSAB. 1999. cap. 1, p. 8-17.

GALLOWAY, H. M.; JACOBS, L. M. **Sewage sludge I. Characteristics and management in utilization of municipal sewage sludges on land for agricultural production**. Washington: North Central Regional Extension Publication, 1977. p. 3-17.

GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M. Alternativas de minimização da produção e desaguamento de lodo de esgoto. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio-Ambiente, 2000. cap 2, p. 25-44.

GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M.; LIMA, M. R. P.; RAMALDES, D. L. C.; FERREIRA, A. C.; TELES, C. R.; ANDREOLI, C. V. Desidratação de lodo. In: ANDREOLI, C. V. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: Abes, 2001. cap. 3, p. 55-86.

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

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Cidades**. Brasília, 2000. Disponível em:

<<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=350320&search=||infogr%E1fico s:-informa%E7%F5es-completas>>. Acesso em: 22 abr. 2014.

KAWAGOSHI, Y.; HINO, N.; FUJIMOTO, A.; NAKAO, M.; FUJITA, Y.; SUGIMURA, S.; FURUKAWA, K. Effect of seed sludge conditioning on hydrogen fermentation and pH effect on bacterial community relevant to hydrogen production. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 5, p. 524-530, 2005.

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

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

LIN, C. Y.; WU, C. C.; HUNG, C. H. Temperature effects on fermentative hydrogen production from xylose using mixed anaerobic cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 43-50, 2008.

LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. In: ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNDANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgoto: tratamento e disposição final. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2001. cap. 4, p. 123-157.

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

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

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

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio-Ambiente, 2000. cap. 5, p. 109-141.

OLIVEIRA, F. C.; MARQUES, M. O.; BELLINGIERI, P. A.; PERECIN, D. Lodo de esgoto como fonte de macronutrientes para a cultura de sorgo granífero. **Scientia Agricola**, v. 52, n. 2, p. 360-367, 1995.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Perspectivas da população mundial: revisão de 2012**. Disponível em: <<http://www.onu.org.br/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/>>. Acesso em: 09 mar. 2014.

PAIVA, S. N. **Compósito cimento-lodo de ETE de indústria de papel para aplicação na construção civil**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

PETROBRÁS. **Densidade e poderes caloríficos superiores**. Disponível em: <<http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/servicos/formulas-de-conversao/detalhe-formulas-de-conversao/densidade-e-poderes-calorificos-superiores.htm>>. Acesso em: 28 maio 2014.

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

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Calorific value of wood and wood residues. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.

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

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

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

SILVA, S. M. C. P.; FERNANDES, F.; SOCCOL, V. T.; MORITA, D. M. Principais contaminantes do lodo. In: ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNDANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgoto**: tratamento e disposição final. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2001. cap. 3, p. 69-121.

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

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L. **Wastewater engineering**: treatment, disposal, reuse. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

TORQUATO, L. D. M. **Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALÉM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001. p. 133-180.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. F. Lodo de esgotos: características e produção. In: ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNDANDES, F. (Ed.). **Lodo de esgoto**: tratamento e disposição final. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2001. cap. 2, p. 17-67.

WANG, J.; WAN, W. Factor influencing fermentative hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 799-811, 2009.

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