

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

VAGNER GUEDES

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GERADO NUM SISTEMA
ANAERÓBICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ORIGEM RESIDENCIAL

PONTA GROSSA

2013

VAGNER GUEDES

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GERADO NUM SISTEMA ANAERÓBICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ORIGEM RESIDENCIAL

Dissertação Apresentada Para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa

PONTA GROSSA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

VAGNER GUEDES


"CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LODO GERADO NUM SISTEMA ANAERÓBICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ORIGEM RESIDENCIAL."

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Wilson Costa
UEPG/PR


Profa. Dra. Mariza Boscacci Marques
UEPG/PR


Prof. Dr. Adriel Ferreira da Fonseca
UEPG/PR

Ponta Grossa, 19 de junho de 2013.

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Guedes, Wagner
G924 Caracterização físico-química do lodo
 gerado num sistema anaeróbico de
 tratamento de efluentes de origem
 residencial/ Wagner Guedes. Ponta Grossa,
 2013.
 86f.

 Dissertação (Mestrado em Química
 Aplicada - Área de Concentração: Química),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa.

 1.Lodos de efluentes. 2.CTC.
 3.Extração. 4.Metais. I.Costa, Wilson.
 II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 628.3

A família Guedes e Dias, e especialmente ao meu primo João Batista Dias (Dandão) pela ajuda e apoio irrestrito.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus por essa benção em minha vida

Aos meus pais pelo incentivo

A esposa Luciane e filho Abner pela paciência e tolerância

Ao meu orientador Professor Dr Wilson Costa, pela grande ajuda e orientação nesta dissertação.

Ao amigo Josnei dos Santos Souza pela disposição e apoio nas coletas.

A Professora Mariza Boscacci Marques pelas sugestões, ajudas e auxílio no laboratório.

As professoras inesquecíveis Dr^a Christiane Philippini Ferreira Borges, Dr^a Jacqueline Aparecida Marques e Dr^a Neiva Deliberali Rosso pela contribuição intelectual.

Ao programa de pós-graduação em química aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade.

Aos funcionários dos laboratórios de química, e funcionários do CIPP pela colaboração na realização do trabalho.

E todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os efluentes necessitam de tratamento, evitando a poluição e os danos causados ao ambiente. O destino adequado destes efluentes deve ser a (ETE), que são responsáveis pela remoção dos contaminantes. As estações de tratamento de efluentes procuram aplicar os mesmos princípios naturais, utilizando os mesmos organismos que proliferam no solo e na água, melhorando os processos e minimizando custos para obter a maior eficiência possível, podendo utilizar os processos aeróbios ou anaeróbios. Verifica-se em todo mundo a produção crescente de resíduos urbanos, entre os quais se destaca o lodo de esgoto, pelo grande volume gerado e pela complexidade de gerenciamento, que normalmente envolve diversas etapas de processamento. Fez-se estudo químico do lodo proveniente do reator de manto de lodo, (UASB) durante o período de um ano, utilizando como técnicas principais a Fluorescência de raios X, Espectroscopia de Absorção Atômica, Espectroscopia Emissão pela Chama, Espectroscopia UV-vis e Extração de metais pelo Método de Tessier, os atributos analisados foram pH, capacidade de troca catiônica, soma total das bases, acidez trocável, potássio, fósforo mineral, fósforo orgânico, nitrogênio e metais: bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel, manganês, prata e zinco.

Palavras- chaves: Lodos de efluentes, CTC, Extração, metais.

ABSTRACT

To avoid pollution and damage to the environment, Effluents need of treatment. The appropriate target these effluents should be the (STP), which are responsible for the removal of contaminants. The wastewater treatment plants seek to apply the same natural principles, using the same organisms that proliferate in soil and water, improving processes and minimizing costs to get the highest possible efficiency and can use aerobic or anaerobic processes. There is worldwide increasing production of waste, among which stands out the sewage sludge, generated by the sheer volume and complexity of management, which typically involves several processing steps. Chemical study was made of the sludge from the sludge blanket reactor (UASB) during the period of one year, using as the main techniques Fluorescence X-ray Absorption Spectroscopy Atomic Emission Spectroscopy for Flame, UV-vis spectroscopy and metal extraction by Tessier method, the parameters analyzed were pH, cation exchange capacity, sum of bases, exchangeable acidity, potassium, phosphorus mineral, organic phosphorus, nitrogen and metals: barium, cadmium, lead, copper, chromium, iron , nickel, manganese, silver, and zinc.

Keywords: sewage sludge, CEC, extraction, metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 -	Variação das concentrações do Nitrogênio, Carbono Orgânico, Matéria Orgânica e relação de Carbono/Nitrogênio nas amostras de lodo analisadas.....	58
FIGURA 2 -	Variação das concentrações de fósforos orgânico, mineral e potássio.....	60
FIGURA 3 -	Variações dos parâmetros Acidez Trocável, Capacidade de Troca Catiônica, SB e matéria Orgânica.....	62
FIGURA 4 -	Médias das concentrações nas frações do cromo.....	64
FIGURA 5 -	Médias das concentrações nas frações da prata.....	65
FIGURA 6 -	Médias das concentrações nas frações do cobre.....	67
FIGURA 7 -	Médias das concentrações nas frações do cádmio.....	68
FIGURA 8 -	Médias das concentrações nas frações do níquel.....	70
FIGURA 9 -	Médias das concentrações nas frações do ferro.....	71
FIGURA 10 -	Médias das concentrações nas frações do chumbo.....	73
FIGURA 11 -	Médias das concentrações nas frações do zinco.....	74
FIGURA 12-	Médias das concentrações nas frações do manganês.....	76
FIGURA 13 -	Médias das concentrações nas frações do bário.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Concentrações dos elementos determinados por Fluorescência de raios-X.....	55
TABELA 2 -	Média e desvio Padrão das composições química das amostras de lodo.....	56
TABELA 3 -	Variação das concentrações de Carbono Orgânico, Matéria orgânica, Nitrogênio, seus respectivos Desvios Padrões e a relação Carbono Nitrogênio.....	57
TABELA 4 -	Variação das concentrações de Fósforo Orgânico, Fósforo Mineral, Potássio e o seus respectivos desvios Padrões.....	59
TABELA 5 -	Capacidade de Troca Catiônica, Bases Troáveis, Acidez Trocável, seus respectivos Desvios Padrões e o pH.....	61
TABELA 6 -	Variações das concentrações do cromo em mg kg^{-1}	63
TABELA 7 -	Variações das concentrações da Prata em mg kg^{-1}	64
TABELA 8 -	Variações das concentrações do cobre em mg kg^{-1}	66
TABELA 9-	Variações das concentrações da cadmio em mg kg^{-1}	67
TABELA 10-	Variações das concentrações do níquel em mg kg^{-1}	69
TABELA 11-	Variações das concentrações do ferro em mg kg^{-1}	70
TABELA 12-	Variações das concentrações do chumbo em mg kg^{-1}	72
TABELA 13-	Variações das concentrações do zinco em mg kg^{-1}	73
TABELA 14-	Variações das concentrações do manganês em mg kg^{-1}	75
TABELA 15-	Variações das concentrações do bário em mg kg^{-1}	76

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
ECC	Espectroscopia de Emissão de Chama
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FT	Facilmente Trocável
MO	Matéria Orgânica
SB	Soma das Bases Totais Trocáveis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UASB	(Upflow Anaerobic Sludge Blanket) Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
1.1.1	Tratamento de Esgoto.....	15
1.1.2	Tratamento Biológico.....	17
1.1.3	Tratamento Biológico Aeróbico.....	17
1.1.4	Tratamento Biológico Anaeróbio.....	19
1.1.5	Decanto-Digestores.....	25
1.1.6	Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado de Fluxo Ascendente (UASB).....	26
1.1.7	Processos Auxiliares ao Reator.....	28
1.1.8	Lagoa de Sedimentação.....	28
1.1.9	Filtro Anaeróbio.....	29
1.1.10	Filtro Aeróbico.....	30
1.1.11	Resíduos Gerados no Tratamento de Esgoto.....	30
1.1.12	Lodo de Esgoto.....	31
1.1.13	Metais.....	32
1.1.14	Bário.....	33
1.1.15	Cadmio.....	33
1.1.16	Chumbo.....	34
1.1.17	Cobre.....	35
1.1.18	Cromo.....	36
1.1.19	Ferro.....	37
1.1.20	Manganês.....	37
1.1.21	Níquel.....	38
1.1.22	Prata.....	39
1.1.23	Zinco.....	39
1.1.24	Matéria Orgânica.....	40
1.1.25	Nitrogênio.....	41
1.1.26	Fósforo.....	42
1.1.27	Potássio.....	43

2 OBJETIVOS.....	43
2.1 Objetivos Gerais.....	43
2.2 Objetivos Específicos.....	43
3 TÉCNICAS E SEUS FUNDAMENTOS.....	44
3.1 Considerações Gerais.....	44
3.2. Fluorescência de Raios- X.....	44
3.3. Espectroscopia de Emissão Pela Chama.....	45
3.4 Espectroscopia de Absorção Atômica.....	45
3.5 Espectroscopia UV-vis.....	46
3.6 Titrimetria.....	46
3.7 Titulação.....	46
3.8 Método de Tessier.....	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Análises do Lodo.....	47
4.2 Análise de Fluorescência de Raios -X.....	48
4.3 pH.....	48
4.4 Carbono Orgânico.....	48
4.5 Matéria Orgânica.....	49
4.6 Nitrogênio Total Kjeldahl.....	49
4.7 Relação C/N.....	50
4.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	50
4.9. Acidez Trocável.....	51
4.10 Soma das Bases Trocáveis (SB).....	51
4.11. Análise de Potássio.....	52

4.12 Espécies Metálicas Tóxicas.....	52
4.13 Fósforo Orgânico e Fósforo Mineral.....	53
4.14 Fósforo Mineral.....	53
4.15 Método do Desenvolvimento da Cor Azul.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1. Fluorescência de Raios- X.....	54
5.2. Carbono Orgânico , Matéria Orgânica, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Relação C/N.....	56
5.3 Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Mineral (PM), Potássio (K).....	58
5.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Soma das Bases (SB) Trocáveis, Acidez Trocável (AT) e pH.....	60
5.5 Espécies Metálicas.....	62
5.6 Cromo.....	63
5.7 Prata.....	64
5.8 Cobre.....	65
5.9 Cadmio.....	67
5.10 Níquel.....	69
5.11 Ferro.....	70
5.12 Chumbo.....	72
5.13 Zinco.....	73
5.14 Manganês.....	75
5.15 Bário.....	76
6 CONCLUSÕES.....	78
7 REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de água pela população gera um grande volume de esgotos sanitários, que necessitam de tratamento, evitando a poluição e os consequentes danos causados ao meio ambiente.

O destino adequado destes esgotos deve ser as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), que são responsáveis pela remoção dos contaminantes, seguida da liberação da parte líquida em cursos d'água.

No Brasil, há uma tentativa de se estender a coleta e o tratamento de efluentes a uma parcela crescente da população, devido ao aumento na exigência do controle de poluição ambiental e porque a deficiência do processo é a responsável pelo aumento do número de pessoas submetidas aos riscos de exposição direta ou indireta a água contaminada e a consequente disseminação de doenças.

As ETEs são os dispositivos responsáveis pela remoção do principal contaminante dos esgotos domésticos, a matéria orgânica, e utilizam geralmente tratamento biológico, que é um processo economicamente viável, realizado por micro-organismos.

Neste tratamento, ocorre a geração de um resíduo sólido, que é chamado de lodo, que pode ser um problema de degradação ambiental, sendo geralmente depositado em aterros legalizados ou em alguns países desenvolvidos é incinerado. Além dos destinos citados, há muitos estudos de que o lodo pode ser utilização na biossorção de metais tóxicos, produção de bio-óleo, na agricultura, nas indústrias de cerâmicas, na recuperação de áreas degrada e em áreas de reflorestamento entre outros.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água potável, utilizada para sanar as necessidades básicas da população mundial, está cada vez mais escassa; necessitando de políticas de gerenciamento dos recursos hídricos, como forma de minimizar o impacto gerado pelas diversas atividades humanas. (NETO et al.,2012).

Frente a este cenário, o reuso da água surge como alternativa viável na reversão desta situação de escassez. Diariamente grandes volumes de esgotos domésticos urbanos, sem qualquer tratamento ou controle, são lançados no ambiente, sobretudo em países subdesenvolvidos. Esta prática predatória é imensamente agressiva, causando incontáveis impactos negativos, sobremaneira ambientais e de saúde pública (BEZERRA & FIDELES FILHO, 2009).

A cobrança da sociedade e dos órgãos fiscalizadores com a preservação da qualidade da água que retorna aos mananciais vem, cada vez mais, agregando valor a processos tecnológicos que permitam otimizar seu uso e atender à legislação. Devido à importância econômica dessa atividade, o sistema de propriedade industrial é frequentemente acionado para proteger as tecnologias desenvolvidas na área. O tratamento de efluentes industriais e domésticos pode ser realizado com o emprego de diferentes processos físicos, químicos ou biológicos. Na maioria das vezes, é necessário o emprego conjunto de mais de um desses para que o efluente retorne em condições adequadas para o ambiente. (MAYERHOF, 2007).

A modernização e expansão de águas residuais das estações de tratamento, juntamente com o desenvolvimento da indústria, agricultura e melhoria na vida humana aumentaram muito o volume de lodo gerado. O manuseio de lodo de esgoto é um dos mais graves desafios em estações de tratamento biológico de águas residuais. O lodo de esgoto é um problema sério, devido ao seu alto custo de tratamento e os riscos potenciais para o ambiente e a saúde humana. (MHAMADI et al., 2012).

Segundo Koziol (2012), os principais problemas relacionados com a gestão destes resíduos, entre outros, são: a grande quantidade, fontes de geração dispersas, alto teor de umidade, agentes patogênicos e presença de metais pesados.

1.1.1 Tratamento de Esgoto

Esgoto são águas dispensadas após sua utilização. Podem ser divididos em três grupos: esgoto Sanitário, esgoto Industrial e esgoto Doméstico. Os esgotos Sanitários são despejos líquidos constituído de esgotos domésticos (maior parte), industriais lançados na rede pública, água de infiltração e a parcela de contribuição pluvial, os esgotos Industriais são resultantes de procedimento industrial, com característica muito específica a cada tipo de indústria conforme Jurgensen e colaboradores (2005). Esgoto doméstico é aquele que provem principalmente de residências, estabelecimentos comerciais, instituições ou quaisquer edificações que dispõem de instalações de banheiros, lavanderias e cozinhas. Compõem-se essencialmente de água de banho, excretas, restos de comida, sabão, detergentes e água de lavagem (FUNASA, 2006).

A maioria dos municípios trata o esgoto bruto coletado dos lares, dos edifícios por meio de um sistema de canalização sanitária, antes que seja depositada nas proximidades em uma fonte de águas naturais, seja um rio, lago ou mar.

Na fase de tratamento primário (ou mecânico) de águas residuais, são removidas as partículas maiores, incluindo areia e lodo, o que permite o fluxo lento através de telas e ao longo de uma lagoa. No fundo da lagoa, forma-se um lodo de partículas insolúveis, enquanto que, na parte superior, forma-se uma camada superficial de um líquido oleoso, menos denso que a água que é retirada da superfície. Cerca de 30% da demanda biológica de oxigênio da água residual é removida no processo de tratamento primário, mesmo sendo essa fase do procedimento de natureza totalmente mecânica (BAIRD, 2002).

A remoção é realizada por meio de cestos e grades de barras, dispostas de modo a permitir a retenção e a remoção do material estranho contido nos esgotos com a função de preparar o esgoto para os demais tratamentos, evitando danos ou prejuízo a estes (METCALF, 1997).

Para tanto este, após passar pela grade e caixa de areia, é encaminhado ao decantador, onde escoar à baixa velocidade. Neste, como resultado, algumas partículas depositam-se no fundo, onde constituem o lodo, e outras ascendem para a superfície líquida, aí formando a camada de espuma (DACACH, 1991). Após as unidades de tratamento preliminar, encontra-se o decantador primário que tem a função de proporcionar a sedimentação de sólidos orgânicos e inorgânicos, que serão posteriormente removidos. Dependendo das condições do corpo receptor e da legislação aplicável, seu efluente será lançado diretamente no corpo receptor ou submetido a tratamento secundário (ROVERE et al., 2002).

Segundo Novaes (2005) pesquisadores da Embrapa desenvolveram um sistema de fossa séptica biodigestora para tratamento primário de esgoto para pequenas comunidades, baseado nos antigos sistemas biodigestores. O sistema trata apenas o esgoto do vaso sanitário. Detergentes e sabões das águas de lavagens prejudicam o desenvolvimento dos micro-organismos decompositores de matéria orgânica.

Conforme relata Bertoncini (2008) esse sistema pode ser instalado de modo que trate o esgoto de uma família de 05 (cinco) pessoas, considerando que cada pessoa descarta 10 litros de água e dejetos, totalizando 50 litros diários e 1.500 litros por mês, ou pode ser ampliado para que trate o esgoto de maior número de residências. A partida do sistema é dada pela adição de esterco bovino, que apresenta grande diversidade de micro-organismos decompositores que promovem a digestão da matéria orgânica na ausência de oxigênio.

Após sua passagem pelo tratamento primário convencional, a água do esgoto torna-se muito clarificada, porém apresenta ainda uma DBO muito alta, valores típicos de centenas de miligramas por litro e é prejudicial para a vida dos animais aquáticos, se liberada nessa fase. Na fase de tratamento secundário (ou biológico),

grande parte do material orgânico em suspensão, é biologicamente oxidado por micro-organismo até CO_2 e H_2O , ou convertido em lodo adicional que pode ser removido com facilidade. Com o objetivo de possibilitar as reações conduzidas pelos micro-organismos, a água é aspergida sobre um leito de areia e pedregulho, sobre um plástico coberto por bactérias anaeróbicas ou é agitada em um reator de aeração.

Poucos municípios aplicam o tratamento terciário (avançado ou químico) de águas residuais. Na fase terciária, são removidos produtos químicos específicos das águas parcialmente purificadas, antes de sua desinfecção final (BAIRD, 2002).

1.1.2 Tratamento Biológico

O tratamento biológico do esgoto ocorre naturalmente no solo ou na água, desde que predominem condições apropriadas. Mais de 130 espécies diferentes de micro-organismos decompositores são encontrados em sistemas anaeróbios, sendo as bactérias as mais numerosas (BERTONCINI, 2008).

Uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) procura aplicar os mesmos princípios naturais, utilizando os mesmos organismos que proliferam no solo e na água, melhorando os processos e minimizando custos para obter a maior eficiência possível, respeitando as restrições que se impõem pela proteção do corpo receptor e pelas limitações de recursos disponíveis (JURGENSEN et al., 2005).

1.1.3 Tratamento Biológico Aeróbico

Os processos biológicos aeróbios têm recebido grande interesse no tratamento de águas residuais devidas atraentes vantagens de economia de

energia, recuperação de biogás e menor produção de lodo. Com o avanço da tecnologia de membranas, a aplicação de filtração de membranas no tratamento de águas residuais pode contribuir para o desenvolvimento de um processo de tratamento de água residual eficiente, que é capaz de manter a concentração de biomassa no reator e produzir efluente de alta qualidade. (NOUR et al., 2010).

A essência dos processos biológicos de tratamento de esgotos reside na capacidade dos micro-organismos envolvidos utilizarem os compostos orgânicos biodegradáveis, transformando-os em subprodutos que podem ser removidos do sistema de tratamento. Os subprodutos formados podem se apresentar na forma sólida (lodo biológico), líquida (água) ou gasosa (CO_2 , CH_4 , entre outros) qualquer que seja o processo utilizado, aeróbio ou anaeróbio, a capacidade de utilização dos compostos orgânicos depende da atividade microbiana da biomassa presente (CHERNICHARO, 1997).

O processo aeróbio pode ser entendido como um sistema no qual uma massa biológica cresce floclula e é continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica do esgoto afluente, em presença de O_2 . O suprimento de O_2 é normalmente proveniente de meio natural ou artificial. O meio artificial de oxigenação consiste da aplicação de aeradores mecânicos ou difusores de ar injetado em um tanque de aeração. No tratamento, o oxigênio requerido pelos micro-organismos é fornecido artificialmente, por aeradores de hélices, sopradores de ar e outros equipamentos mecânicos que garantem condições mínimas de sobrevivência aos micro-organismos. Como o fornecimento de oxigênio é feito artificialmente, pode-se controlar a população microbiana através da quantidade de oxigênio fornecido, de acordo com a necessidade do tratamento, constituindo o sistema de tratamento de lodos ativados. O meio natural de oxigenação, quando utilizado em filtros biológicos, é proveniente da circulação do ar nos espaços vazios entre um meio suporte com a aplicação dos esgotos através de um sistema de distribuição de esgoto rotativo.

A energia necessária para que estes microrganismos possam desempenhar suas funções de crescimento, locomoção e reprodução, provém basicamente de fontes de carbono e nutrientes na forma de matéria orgânica, sendo que o oxigênio

dissolvido é o elemento que fornece a maior quantidade de energia para suprir as necessidades vitais dos microrganismos (JURGENSEN et al., 2005).

A digestão aeróbica apresenta as seguintes vantagens com relação ao processo anaeróbico: a) simplicidade operacional, b) baixo custo de investimento, c) o lodo digerido apresenta odor menos ofensivo e é mais estável biologicamente d) e o sobrenadante possui baixa concentração de matéria orgânica (ANDREOLI, 2006).

1.1.4 Tratamento Biológico Anaeróbio

A digestão anaeróbia é uma série de processos em que os micro-organismos metabolizam o material biodegradável e se estabilizam em condições anaeróbias. Estas interações microbianas são consideradas simbióticas ou mesmo comensalísticas (ELLIS, 2012).

Quando o afluente, que apresenta concentrações insignificantes de oxigênio, chega à ETE, inicia-se o processo do tratamento, e se não houver nenhuma forma de aeração, inicia-se o processo anaeróbio de tratamento. Após a total exaustão do oxigênio, o nitrato passa a ser a principal fonte de produção de energia para os micro-organismos, sendo que os organismos ávidos a utilizar esta substância, no processo da respiração, serão responsáveis pela conversão do nitrato em nitrogênio molecular (N_2) chama-se este processo de desnitrificação. Estas condições são conhecidas como anóxicas, ausência de oxigênio, mas presença de nitratos (JURGENSEN et al., 2005).

Quando os nitratos também se extinguem as condições passam a ser estritamente anaeróbias e havendo sulfatos na sequência do processo, serão convertidos em sulfetos e finalmente o dióxido de carbono será convertido em metano, ocorrendo, então, a degradação da matéria orgânica.

A digestão anaeróbia é, particularmente, sensível a um controle rigoroso das condições ambientais como pH, temperatura, concentração de ácidos voláteis e alcalinidade, uma vez que o processo requer uma interação das bactérias fermentativas e metanogênicas (ISOLDI et al., 2005).

A digestão anaeróbia é um método comum para a estabilização do lodo, resultando na redução de matéria volátil para a produção de biogás. A degradação anaeróbia da biomassa é considerada a seguir em uma sequência de quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (MACHNICKA, GRÚBEL, SUSCHKA, 2008).

1ª Etapa – Hidrólise

Nesta fase, o material orgânico complexo e particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular, de modo que possam atravessar as paredes celulares das bactérias. Esta conversão requer ação de exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas.

Nas condições anaeróbias, a hidrólise dos polímeros pode ocorrer de forma lenta devido a alguns fatores que podem afetar o grau e a taxa em que o substrato é hidrolisado como, temperatura operacional do reator, tempo de residência do substrato no reator, composição do substrato (teores de lignina, carboidratos, proteínas, gorduras), tamanho das partículas; pH do meio; concentração de NH_4 e concentração de produtos da hidrólise (ácidos graxos voláteis) (VON SPERLING, 1996).

2ª Etapa – Acidogênese

Os compostos dissolvidos, gerados no processo da hidrólise, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e, após a acidogênese, excretadas na forma de substâncias orgânicas mais simples, tais como ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGV), alcoóis, ácido acético e ácido láctico (JURGENSEN et al., 2005).

Wang e colaboradores (2012), investigaram a fermentação acidogênica de lodo de esgoto, a produção de ácidos graxos voláteis (AGV) e via de síntese, bem como a comunidade bacteriana na fermentação acidogênica de lamas proteicas sob diferentes condições de pH. Os resultados indicaram que o pH alcalino melhora a solubilização e biodegradação de proteínas na lama. A concentração de proteína solúvel em pH 11,0 foi 67,88% mais elevada do que a pH 3,0. Eficiências de suas biodegradação foram reduzidas com uma diminuição do pH. O rendimento total de AGV no pH 9,0 foi 10,70 vezes do que a pH 3,0. A via metabólica da conversão de proteínas aos AGV em sistemas de fermentação acidogênicas foi investigada utilizando uma abordagem de estequiometria. O pH também influenciou significativamente a biodiversidade e comunidade bacteriana no sistema. A abundância de micro-organismos sob condições de pH alcalinas ou ácidas foi menor do que sob condições de pH neutro, o que sugere que os micro-organismos fermentativos mais anaeróbicos não podem tolerar o ambiente hostil, também sendo excretados compostos minerais como: CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S .

De acordo com Metcalf e Eddy (1991), o hidrogênio desempenha papel fundamental no controle da produção e consumo de ácido orgânico, para isso é importante que uma grande e estável população de bactérias metanogênicas redutoras de CO_2 esteja presente no sistema para, numa relação mutuamente benéfica com as bactérias acetogênicas, manter a concentração de hidrogênio em níveis baixos.

3ª Etapa – Acetogênese

Uma vez encerrada a fermentação, tem início a acetogênese, etapa onde atuam bactérias facultativas, capazes de agir, tanto em meio aeróbio, quanto anaeróbio. O oxigênio necessário para efetuar essas transformações é retirado dos compostos que constituem o material orgânico, não necessitando estar no ar. As bactérias acetogênicas transformam os produtos obtidos na primeira etapa (ácido propiônico e butírico, por exemplo) em ácido acético (CH_3COOH), hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) (COELHO et al., 2004).

A taxa de produção de ácidos por acetogênese, em geral, é alta se comparada à taxa de produção de metano. Isto implica que havendo um súbito acréscimo da concentração da matéria orgânica, ocorrerá um acréscimo na produção de ácido com evidente queda do pH, podendo vir a prejudicar a etapa metanogênica. Apesar disso, as bactérias acetogênicas que produzem hidrogênio são essenciais para a degradação anaeróbia, por converter propionato e outros ácidos orgânicos maiores que o acetato, alcoóis e certos compostos aromáticos (benzoatos), em acetato e gás carbônico.

O acetato é produzido a partir de dióxido de carbono e hidrogênio por um subgrupo de bactérias acetogênicas, as homoacetogênicas. Os ácidos graxos de cadeia longa (moléculas com mais de quatro carbonos) são metabolizados lentamente e, em determinadas condições, podem ser tóxicos ao sistema (METCALF, EDDY, 1991).

4ª Etapa – Metanogênese

A fase final do processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica resulta na produção de metano e dióxido de carbono, pelas bactérias metanogênicas. Esta etapa ainda pode ser limitante da velocidade do processo da digestão anaeróbia devido à baixa taxa de crescimento das bactérias metanogênicas, (METCALF, EDDY, 1991), (VAN HAANDEL, LETTINGA 1994).

Existem dois mecanismos básicos de formação do metano: pela clivagem do ácido acético e pela redução do gás carbônico. Na clivagem do ácido acético as bactérias acetotróficas são responsáveis pela redução do ácido acético a metano e gás carbônico.

O grupo metil do ácido acético é reduzido a metano, enquanto o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico.

A redução do dióxido de carbono é realizada pelas bactérias hidrogenotróficas, quando o hidrogênio encontra-se disponível.

O CO_2 atua como um acceptor dos átomos de hidrogênio removidos dos compostos orgânicos pelas enzimas.

A redução do gás carbônico não chega a ser um fator limitante do processo, pelo fato de encontrar-se sempre em excesso em um reator anaeróbio.

A velocidade de formação e composição do biogás produzido varia de acordo com as condições ambientais presentes no reator e das características do composto orgânico a ser degradado.

O metano produzido no processo é rapidamente separado da fase líquida devido à sua baixa solubilidade em água, resultando num elevado grau de degradação dos despejos líquidos, uma vez que este gás deixa o reator com a fase gasosa.

O dióxido de carbono, ao contrário, é bem mais solúvel em água que o metano, saindo do reator parcialmente como gás e parcialmente dissolvido no efluente líquido.

O nitrato e o sulfato são os oxidantes que podem ser comumente encontrados nos reatores anaeróbios, permitindo o desenvolvimento de bactérias que usam o catabolismo oxidativo.

O nitrato, usado como oxidante, pode ser reduzido para nitrogênio molecular em um processo denominado desnitrificação e o sulfato pode ser reduzido para sulfeto (CHERNICHARO, 1997).

O teor de nitrato normalmente encontrado nos esgotos sanitários é baixo, mas o sulfato pode estar presente em concentrações elevadas, devido à sua presença natural na água ou devido a processos industriais.

A redução biológica de sulfato em digestores anaeróbios, em geral, é considerada como um processo indesejável por duas razões: o sulfato oxida o material orgânico que deixa de ser transformado em metano. No processo, forma-se o gás sulfídrico, que é corrosivo e confere odor muito desagradável, tanto à fase líquida como ao biogás, além de poder ser tóxico para o processo de metanogênese.

No caso de tratamento anaeróbio de águas residuárias ou para lodos com metais pesados, que são tóxicos para as bactérias metanogênicas, a presença de sulfeto pode contribuir para a estabilidade operacional do reator.

A maioria dos sulfetos de metais pesados possui solubilidade muito baixa e sua presença reduz o efeito dos metais pesados, conseqüentemente, diminuindo a toxicidade exercida por estes sobre a atividade bioquímica das bactérias, no sistema de tratamento (JURGENSEN et al., 2005).

1.1.5 Decanto-Digestores

Decanto digestores são, basicamente, tanques simples ou divididos em compartimentos horizontais ou verticais, utilizados com o objetivo de reter por decantação os sólidos contidos nos esgotos, propiciar a decomposição dos sólidos orgânicos decantados no seu próprio interior e acumular temporariamente os resíduos, com volume reduzido pela digestão anaeróbia, até que sejam removidos em períodos de meses ou anos. Popularmente, os modelos mais usuais são conhecidos como tanques sépticos.

O decanto digestor foi concebido em 1872, na França por Jean Louis Mouras e, em 1896, o engenheiro Donald Cameron na Grã-Bretanha, patenteou um decanto-digestor que denominou tanque séptico. Em 1905, Karl Imhoff idealizou o tanque de Imhoff que é um decanto-digestor com câmaras sobrepostas. Desde então, os decanto-digestores vêm sendo utilizados em vários modelos, sendo aperfeiçoados e disseminados em vários países (CAMPOS, 1999).

Um exemplo de decanto- digestor é a Fossa Séptica, segundo Santos (2006) é um sistema composto por duas unidades, a primeira denominada tanque séptico onde é feita a decantação e digestão do lodo, por isso também chamada de decanto-digestor, e a segunda unidade onde ocorre a disposição de seus efluentes.

Algumas características técnicas da Fossa Séptica são o tempo de retenção hidráulica que varia de 12 a 24 horas, tempo de retenção de lodo de 3 a 6 meses, remoção de 60 a 70% de sólidos em suspensão e a remoção de carga orgânica próxima a 30%. Outro tipo de decanto-digestor é o Tanque de Imhoff formado por uma unidade de tratamento compacta na qual ocorrem a decantação e digestão do lodo em uma mesma unidade, apresenta as seguintes características, conforme Pegorini e colaboradores (2005), o tempo de retenção hidráulica varia de 2 a 4 horas, taxa de aplicação superficial 25 a 40 m³/m²/dia, tempo de retenção do lodo digerido é de 45 a 180 dias, remoção de 50 A 70% de sólidos em suspensão, remoção de carga orgânica de 30 a 50%.

1.1.6 Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado de Fluxo Ascendente (UASB)

O reator UASB consiste de um fluxo ascendente de esgotos através de um leito de lodo denso e de elevada atividade metabólica anaeróbica (FUNASA, 2006).

O Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado de Fluxo Ascendente, denominado de UASB em língua inglesa que significa "Upflow Anaerobic Sludge Blanket", traduzindo para o português, a denominação é Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manto de Lodo. (JURGENSEN et al., 2005).

Foi originalmente desenvolvido para ser empregado no processo de tratamento de despejos contendo baixas e médias concentrações de matéria orgânica solúvel. No entanto, bons resultados também vêm sendo obtidos no tratamento de despejos mais complexos (ROVERE et al., 2002).

O UASB é um tipo de reator anaeróbio de fluxo ascendente, que possui mecanismos de retenção de sólidos, baixo tempo de detenção hidráulica (TDH), é capaz de suportar altas cargas volumétricas, além de ser compacto e apresentar boa eficiência na remoção da carga poluidora dos efluentes. A matéria orgânica é estabilizada anaerobiamente pelas bactérias dispersas no reator, não necessitando de um meio suporte (PRADO, CAMPOS, 2008).

O fluxo do líquido é ascendente. A parte superior do reator é dividida nas zonas de sedimentação e de coleta de gás. A zona de sedimentação permite a saída do efluente clarificado e o retorno dos sólidos (biomassa) ao sistema, aumentando sua concentração no reator (SANTOS, 2006). Como no ambiente não há oxigênio suficiente, somente as bactérias anaeróbias tem condições de desenvolvimento.

À medida que o manto de lodo vai se tornando mais denso ele passa a funcionar como um filtro, retendo também os sólidos de menores dimensões que, nos processos clássicos de decantação, dificilmente são removidos. A matéria orgânica contida no esgoto ficará retida no manto de lodo devido as baixas velocidades ascensionais, aonde os sólidos sedimentáveis encontram o equilíbrio

entre a força ascensional e a força de gravidade. O material biodegradável que ficou retido no manto de lodo será degradado e estabilizado através da atividade metabólica das bactérias. As bactérias transformarão a matéria orgânica em suspensão e/ou dissolvidas, em produtos estáveis como a água, biogás (gás metano, gás carbônico, etc. e outros materiais inertes) (HAANDEL, 1994).

Os gases seguirão para o gasômetro, localizado na parte superior interna do reator de onde poderão ser descartados para a atmosfera ou captados para fins energéticos. A parte sólida (flocos de lodos) arrastada pelas bolhas de gás se desprende das mesmas na parte superior e o lodo volta para o manto de lodo. O líquido segue para o decantador periférico onde as partículas que são arrastadas pelo fluxo são decantadas e retornaram ao manto de lodo (CHERNICHARO, 1997).

Segundo Jurgensen e colaboradores (2005), o UASB possui as seguintes características, baixo consumo de energia, baixa produção de lodo, geração de metano (combustível), admite altas cargas de matéria orgânica, área reduzida para construção, comparado a outros processos, baixo custo de construção, operação e manutenção.

Reatores anaeróbios são uma alternativa atraente para o tratamento de esgoto em pequenas comunidades, não só devido ao baixo investimento e custos operacionais, mas também devido às baixas quantidades de lamas produzidas e as energias recuperadas (ou seja, a produção de biogás) (BRAVO et al., 2009).

O reator anaeróbio ainda acrescenta outras vantagens, tais como: ótimo contato entre as fases líquida e sólida, controle da espessura do biofilme, evita problemas de escoamentos preferenciais, de entupimento, e de retenção de gás (FREIRE et al., 2008).

O desenvolvimento do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) combinou vantagens, que possibilitaram a sua utilização para uma grande variedade de águas residuárias e, conseqüentemente, adoção em larga escala. Esse tipo de reator pode ser construído e operado de forma a minimizar os custos do tratamento com baixa produção de sólidos (RODRIGUES, 2010).

A utilização do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), em regiões de clima quente, poderá ser uma solução para o tratamento secundário de esgotos, uma vez que esse reator, quando operado adequadamente, remove DQO e DBO com eficiência superior a 60 e 70%, respectivamente. No entanto, é necessário que o efluente advindo do UASB seja submetido a um pós-tratamento a fim de remover, sobretudo, nutrientes (nitrogênio e fósforo) e organismos patogênicos (SOUSA et al., 2004).

Os processos biológicos anaeróbios envolvendo reatores deste modelo segundo Freire e colaboradores (2008) proporcionaram um grande avanço no tratamento das mais diversas substâncias poluentes, principalmente por possibilitarem a retenção de biomassa dentro do sistema, aumentando a relação entre o tempo de retenção celular e o tempo de detenção hidráulica (TDH). Dessa forma, além de minimizar a perda de biomassa no efluente, essa técnica permitiu que fossem aplicados TDH reduzidos, e conseqüentemente, que reatores com volumes menores fossem projetados.

1.1.7 Processos Auxiliares ao Reator

São processos que, quando combinados com o reator anaeróbio, aumentam significativamente a eficiência do sistema e auxiliam na remoção de algum poluente em especial.

1.1.8 Lagoa de Sedimentação

As lagoas de sedimentação consistem segundo Campos (2001), de reservatórios de pequena profundidade, construídos em diques de terra e fundo compactados e impermeabilizados. Devido à simplicidade construtiva e ausência de

equipamentos mecânicos, apresentam baixos custos de investimento e operação. Lagoas são consideradas a tecnologia de tratamento que mais se aproxima de ambientes hídricos naturais e, portanto reconhecidas como as de menor impacto ao ambiente sob o ponto de vista das reações de depuração de águas residuárias.

1.1.9 Filtro Anaeróbio

O filtro anaeróbio é um reator biológico no qual o esgoto é depurado por meio de micro-organismos não aeróbios, dispersos tanto no espaço vazio do reator quanto nas superfícies do meio filtrante (ABNT NBR 13.969).

O filtro anaeróbio caracteriza-se por ser uma configuração de reator no interior do qual se preenche parte do seu volume com material de enchimento inerte, que permanece estacionário, e onde se forma um leito de lodo biológico fixo, uma vez que aí se desenvolve uma biomassa aderida. O material de enchimento serve como suporte para os micro-organismos, que formam películas ou biofilmes na sua superfície, propiciando alta retenção de biomassa no reator. Portanto, o filtro anaeróbio é tipicamente um reator com imobilização de biomassa por aderência em meio suporte fixo, que se mantém estacionário. É um dos precursores dos reatores anaeróbios de alta taxa e de fluxo vertical ascendente, embora hoje já existam também aqueles de fluxo descendente.

O fluxo hidráulico ocorre nos interstícios do leito formado pelo material suporte com biomassa, que é a região na qual ocorrem as reações, durante a passagem do esgoto contendo a matéria orgânica (CAMPOS, 1999).

1.1.10 Filtro Aeróbico

Os filtros biológicos são constituídos de cascalhos de pedra ou enchimento plástico, onde o efluente percola formando um húmus constituído de bactérias, fungos e protozoários, entre outros microorganismos. Na presença de oxigênio, estes microorganismos, desenvolvem-se e depuram a matéria orgânica, transformando-a em dióxido de carbono (CO₂) e sais minerais. (BERNI, 2003).

O esgoto escoar pelo enchimento de pedras formando um biofilme de bactérias aeróbias e facultativas sobre elas. A matéria orgânica contida no esgoto entra em contato com os micro-organismos do biofilme onde é decomposta e estabilizada.

O ar circula pelos espaços vazios do enchimento, fornecendo oxigênio para respiração dos micro-organismos.

O esgoto é aplicado em fluxo descendente sobre o enchimento através de um distribuidor rotativo, que funciona por ação do deslocamento do líquido (ROVERE, 2002).

1.1.11 Resíduos Gerados no Tratamento de Esgoto

A geração de resíduos nos sistemas de esgoto inicia nas grades das elevatórias. Posteriormente, na ETE, durante o tratamento preliminar são removidos os materiais grosseiros, a areia e eventualmente gorduras e materiais flutuantes (também denominados de espuma). O lodo primário é gerado nas ETEs que possuem uma etapa de tratamento primário, caracterizando-se pela constituição predominantemente orgânica. O lodo secundário ou biológico, como o próprio nome indica é produzido durante o tratamento biológico. As características deste lodo

variam em função do tipo de tratamento (aeróbio ou anaeróbio) e do grau de estabilização (PEGORINI et al., 2005).

1.1.12 Lodo de Esgoto

Nos últimos anos, verifica-se em todo mundo a produção crescente de resíduos urbanos, entre os quais os esgotos e o lixo domiciliar, que, quando coletados e tratados, dão origem ao lodo de esgoto e ao composto de lixo, respectivamente. (SOUZA et.al., 2012). Lodo de esgoto (LE), que, por sua riqueza em matéria orgânica (MO) e nutrientes, é um produto de interesse agrícola utilizado como fonte de nitrogênio e fósforo para as plantas. Quando as águas de esgoto domiciliares são também compostas por águas provenientes de área industrial, o lodo é mais rico em elementos potencialmente tóxicos (EPT), elemento essencial às plantas e animais, por estar presente em maior concentração no LE. (VILLANUEVA et al,2012).

Entre os resíduos produzidos nas ETEs, o lodo destaca-se segundo Mhamadi (2012) pelo grande volume gerado e pela complexidade de gerenciamento, que normalmente envolve diversas etapas de processamento, além do seu elevado potencial poluidor. Os custos de gestão de lodo de esgoto produzido foram estimados ser de 20% a 60% das despesas totais da estação de tratamento de águas residuais.

Durante a formação do lodo, diversos componentes presentes nos esgotos sanitários, entre eles nutrientes, metais pesados e organismos patogênicos, concentram-se e acumulam junto com a matéria orgânica no lodo. (TSUTIYA et al.,2002).

1.1.13 Metais

Conforme Silva (2002), em baixas concentrações no organismo, muito deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e seres vivos. Vários metais são essenciais ao bom funcionamento dos organismos vivos, tais: como, sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre e zinco, que tem importância fundamental para o homem.

Atualmente uma das definições de metais pesados está relacionada à saúde pública, na qual estes possuem efeitos adversos, como efeito acumulativo no organismo, toxicidade, poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos.

Os metais não são permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo ser recolocados no meio, como na água, graças a alterações nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox (COTTA, REZENDE, PIOVANI, 2006).

Lodo de esgoto contém metais pesados que causam ameaças à qualidade da saúde humana (MAJID, ISLAM, MATHEW, 2012).

As espécies metálicas estão presentes nos resíduos sólidos urbanos decorrentes da sua utilização em produtos de uso doméstico, e em maior quantidade em resíduos industriais. Também fazem parte da composição química de enlatados e, em alimentos (ROCHA, 2003).

A toxicidade e biodisponibilidade potencial de metais pesados foram estudados por César e colaboradores (2008) em lamas de depuração, utilizando bioensaios com minhocas (*Eisenia andrei*). Os testes de toxicidade aguda e ensaios foram realizados utilizando valores padrão. Concentrações potencialmente biodisponíveis de metais tóxicos foram estimados por sua quantificação em tecidos de minhocas sobreviventes.

1.1.14 Bário

O bário pertence ao grupo dos metais alcalinos terrosos e é encontrado principalmente no mineral baritina (BaSO_4), sendo pouco observado na forma de íon livre na natureza devido a sua elevada reatividade. Esse metal também está presente em pequenas quantidades nas rochas ígneas, tais como feldspatos e micas, podendo ser encontrado como componente natural de combustíveis fósseis. O bário contido na baritina é relativamente imóvel e pouco biodisponível, devido à baixa solubilidade em água ($2,47 \text{ mg L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), entretanto, na forma Ba^{+2} é tóxico. Particularmente, quando os solos são alagados, o metabolismo microbiano e o equilíbrio dos elementos e compostos são alterados, desencadeando uma série de transformações, principalmente, químicas e microbiológicas que levam a um novo estado de equilíbrio desse ambiente, com características bem distintas das encontradas inicialmente. Apesar da baixa solubilidade do BaSO_4 em solos, alguns estudos indicam que a baritina (BaSO_4) poderá funcionar como fonte de sulfato para respiração de bactérias anaeróbicas, podendo promover o aumento da solubilidade e liberação de Ba^{+2} no ambiente, potencializando a transferência desse elemento para a cadeia alimentar e a contaminação das águas subsuperficiais (MAGALHÃES et.al,2011).

1.1.15 Cádmi

É relativamente raro e ocorre no ambiente natural, tipicamente em associação com minérios de zinco e, em menor grau, com minérios de chumbo e de cobre. Alguns compostos de cádmio inorgânico são solúveis em água, enquanto o óxido de cádmio e sulfito de cádmio são quase insolúveis. No ar, o vapor de cádmio é rapidamente oxidado. Os níveis atmosféricos de cádmio pode variar de 5 nanogramas por metro cúbico (ng/m^3) em áreas rurais, 0,005-0,015 microgramas por cúbico metros ($\mu\text{/m}^3$) em áreas urbanas, e até $0,06 \text{ mg/m}^3$ nas áreas industriais

(OMS, 1992). Perto das fundições as concentrações podem atingir $0,3 \text{ g/m}^3$ em médias por semana (OMS, 1987). O cádmio na atmosfera está geralmente associado com material particulados de tamanho respirável. Água doce tipicamente contém níveis de cádmio abaixo de 1 micrograma por litro, mas concentrações de até 10 ug L^{-1} ocorrem raramente devido a perturbações ambientais como chuva ácida. Os alimentos contêm cádmio como resultado da absorção a partir do solo por plantas e na bioacumulação de animais terrestres e aquáticos. As maiores concentrações de cádmio são encontradas em marisco (acima de 1 ng / g) e no fígado e rins de animais ($0,1-1 \text{ mg / g}$) (WHO, 1992).

A contaminação da água de irrigação de plantações de arroz por cádmio, oriundo de efluentes de uma mineração instalada às margens do rio Jinzu (Japão), causou uma doença caracterizada por extrema dor, dano renal e fragilidade óssea, que afetou primeiramente as mulheres. A doença, conhecida como Itai-Itai, denominação da tradução de expressão ouch-ouch que significa “dor nos ossos”, é uma combinação de osteomalácia e osteoporose caracterizada por observação de múltiplas fraturas espontâneas nos ossos. A inalação de fumos ou de material aquecido contendo Cd pode levar à pneumonite química e ao edema pulmonar. (FIT, 2012).

1.1.16 Chumbo

Quando o chumbo é liberado no ambiente, este possui um longo tempo de residência comparado com a maioria dos poluentes. Como resultado, o chumbo e seus compostos tendem a se acumular nos solos e sedimentos, onde, devido à sua baixa solubilidade, permanecem acessíveis à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo. O chumbo é venenoso e existem suspeitas que antes que qualquer sintoma clínico apareça pode causar problemas mentais em crianças. (ALLOWAY, 1993).

O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. Na sua interação com a matéria viva, o chumbo apresenta tanto características comuns a outros metais pesados quantas algumas peculiaridades. Como afeta virtualmente todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas.

A principal forma de entrada do chumbo no corpo dá-se principalmente pela via respiratória (importante rota na exposição ocupacional), seguida da via digestiva, predominante para a população em geral. Somente os compostos orgânicos de chumbo penetram ao contato com a pele íntegra, sendo absorvidos. (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

1.1.17 Cobre

O cobre, além de ser um metal pesado, atende aos critérios de essencialidade para plantas e micro-organismos, sendo classificado como micronutriente. A literatura descreve a concentração média deste metal no solo como de 20 mg.g^{-1} com variações na faixa de 6 a 80 mg.g^{-1} , porém, pode ser acrescido ao meio por resíduos urbanos e industriais, pesticidas e fertilizantes, entre outros. Em grandes concentrações, pode proporcionar efeitos tóxicos ao tecido vegetal e causar a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas.

A dinâmica do cobre no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH (SODRÉ, LENZI, COSTA, 2001).

O cobre é um micromineral essencial e um importante constituinte do sangue. Encontra-se em maior concentração no fígado, cérebro, coração e rim. Está bem distribuído nos alimentos, sendo suas maiores fontes: crustáceos, nozes, sementes, legumes, farelo e gérmen dos cereais e vísceras. O leite humano contém aproximadamente dez vezes mais cobre do que o leite de vaca, além de ser mais biodisponível.

A deficiência de cobre em seres humanos é muito rara, sugerindo que a ingestão dietética é suficiente para prevenir sua carência. Entretanto, a deficiência do mineral é observada em circunstâncias especiais, como: lactentes recuperando-se de desnutrição, lactentes prematuros e de baixo peso ao nascimento (MACÊDO et al., 2010).

1.1.18 Cromo

Cromo trivalente é reconhecido atualmente como um elemento essencial no metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada com o mecanismo de ação da insulina. A quantidade recomendada de cromo a ser consumida diariamente é de 50-200 mg e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e problemas cardiovasculares. Ao contrário do íon trivalente, no estado de oxidação VI, o cromo é classificado como composto mutagênico e carcinogênico em animais (FERREIRA, 2002).

Pela toxicidade do Cr(VI) comparativamente ao Cr(III), a especiação redox se tornou importante, possibilitando um monitoramento ambiental bem mais adequado que apenas a quantificação do teor total do elemento. Devido à legislação estar se tornando cada vez mais restritiva, concentrações limites de Cr (VI) em diferentes matrizes sólidas estão sendo estabelecidas. O cromo apresenta diversas aplicações incluindo seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeira, como pigmentos, inibidor de corrosão etc. As principais indústrias que

utilizam esse metal são das áreas de metalurgia, cerâmica e pigmentos (MATOS et al., 2008).

1.1.19 Ferro

É o metal mais usado, com 95% em peso da produção mundial. É indispensável devido ao seu baixo preço e dureza (MOREIRA e MOREIRA, 2004).

O excesso de ferro é letal, entretanto sua escassez é incompatível com a vida. O ferro é essencial para várias funções metabólicas dos seres vivos. Em humanos, a deficiência compromete o desenvolvimento cognitivo, aumenta a morbimortalidade materna e infantil, reduz a capacidade de trabalho e a resistência imunológica. Por outro lado, o envolvimento do ferro na formação de radical hidroxil, via reação de Fenton, e a associação de processos patológicos e envelhecimento precoce com o acúmulo de ferro em tecidos alerta para sua toxicidade. Embora exista um eficiente mecanismo molecular mediado pelo próprio status de ferro que regula sua absorção e armazenamento mantendo a homeostase no organismo, dietas extremamente deficientes ou com excesso de ferro, ou ainda, a deficiência de outros micronutrientes, podem interferir nessa homeostase, resultando na deficiência ou acúmulo de ferro tecidual.

O acúmulo de ferro nos tecidos, organelas celulares tem sido associado a diversos processos patológicos, tais como câncer, doenças hepáticas cardíacas, diabetes, disfunções hormonais e do sistema imunológico e mesmo, doenças crônico-degenerativas (SIQUEIRA, ALMEIDA, ARRUDA, 2006).

1.1.20 Manganês

O manganês é um elemento essencial ao homem e a dieta é a principal fonte do metal para as pessoas não expostas ocupacionalmente. Este metal desempenha um papel importante no processo de formação de ossos e tecidos, funções reprodutivas e no metabolismo de carboidratos e lipídios. Entretanto, em níveis elevados, como aqueles encontrados nos ambientes de trabalho, é um elemento neurotóxico (MOREIRA, PIVETTA, 1996).

Conforme Basso e colaboradores (2011), o manganês (Mn) é um elemento essencial na nutrição de plantas e desempenha importantes funções, entre elas, a participação na fotossíntese, no metabolismo do nitrogênio, bem como, precursor de aminoácidos aromáticos, hormonais (auxinas), fenóis e ligninas.

Além disso, é componente essencial na fabricação de ligas de aços especiais, e participe na produção de reagentes químicos, manganês eletrolítico, cerâmica e de fertilizantes para a correção de solos e aspersão de fungicidas na agricultura. Vale lembrar que o Mn^{2+} tem maior importância em soluções ácidas (ANGELI et al., 2011).

1.1.21 Níquel

Alguns experimentos têm demonstrado que esse é um elemento essencial para os animais, mas a injeção crônica de Ni^{+2} pode causar degeneração do coração e de outros tecidos, além de proporcionar o desenvolvimento de câncer (COTTA, 2003).

O níquel compreende cerca de 3% da composição de crosta da terra e é o vigésimo quarto elemento mais abundante. A concentração de Ni total normalmente varia de 5 a 500 $mg^{-1}.Kg$, com uma média de 50 $mg kg^{-1}$ em solos. Na Flórida (EUA),

o nível de fundo de Ni em solos de superfície agrícolas estaduais relatou como 8 mg/kg, que é muito menor do que de solos agrícolas de superfície (17 mg/kg) e o solo em geral (50 mg/kg) em todo o país apresenta sintomas típicos de deficiência de Ni (LIU, SIMONNE, YUNCONG, 2011).

1.1.22 Prata

A prata é um elemento traço de ocorrência natural, que é muito empregado em indústrias de fotografia e imagem, bem como em eletro- eletrônicos de um modo geral. Essa acentuada utilização implica na descarga desse metal para o ambiente, o que representa risco para organismos aquáticos e terrestres. Essa preocupação se justifica pelo seu reconhecido potencial tóxico quando despejada sem critérios no ambiente. Vários trabalhos encontrados na literatura abordam os problemas ambientais causados pela Ag em diversos rios no mundo, relatando contaminação de origem antropogênica em sedimentos, água e organismos aquáticos. Deixando de lado os citados danos ambientais, o despejo de Ag na forma de resíduo representa também um prejuízo financeiro, uma vez que esse metal possui significativo valor agregado. Deve-se ainda mencionar que a prata é um dos exemplos de metais com risco de escassez, recebendo inclusive atenção dos órgãos de comunicação (BENDASSOLLI et al., 2003).

Segundo Cotta (2003) os compostos de prata são absorvidos pelo corpo e permanecem no sangue até se depositarem nas membranas e mucosas, formando uma película acinzentada.

1.1.23 Zinco

O zinco (Zn) difere dos outros metais de transição, pois contém a camada

eletrônica "d" completa e assim não participa de reações redox, mas age como ácido de Lewis para aceitar um par de elétrons, fazendo com que seja um íon estável. O zinco ocorre naturalmente como 5 isótopos estáveis: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , e ^{70}Zn . Geralmente se complexa com aminoácidos, peptídeos e nucleotídeos e tem afinidade com grupos tióis e hidrogênio (MCCALL, HUANG, FIERKE, 2000).

O zinco, cuja abundância nos solos está entre 25 e 68 mg L⁻¹ é, do ponto de vista da fertilidade do solo, essencial a plantas e animais, pois tem ação como ativador, ou componente estrutural ou funcional de um grande número de enzimas. É importante no cultivo de soja, milho, arroz e café, participando da síntese do aminoácido triptofano, precursor do AIA (ácido indol acético), um hormônio do crescimento (FRAIGE, CRESPILO, REZENDE, 2007). No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de zinco biodisponível, pode ocorrer bioacumulação, com possíveis efeitos tóxicos (COTTA, 2003).

Os alimentos diferem no seu conteúdo de Zn, variando de 0,002mg/100g de clara de ovo, 1mg/100g de frango até 75mg/100g de ostras. Mariscos, ostras, carnes vermelhas, fígado, miúdos e ovos são considerados as melhores fontes de zinco enquanto nozes e leguminosas são fontes relativamente boas de zinco (MAFRA, COZZOLINO, 2004).

1.1.24 Matéria Orgânica (MO)

A MO consiste de uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética de micro-organismos (GLATZEL et al., 2003).

A M.O geralmente é o componente mais abundante no lodo de esgoto de origem doméstica. Sua concentração depende principalmente do grau de estabilização. Lodos não digeridos (lodo primário) geralmente apresentam maiores

concentrações, enquanto nos lodos digeridos a quantidade de matéria orgânica reduz com o aumento período de digestão (ANDREOLLI et al., 1999).

A MO pode ser dividida em dois grandes compartimentos: um composto pela fração não-humificada, lábil (biodegradável, leve), representada pelos restos vegetais e animais pouco decompostos e pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas) e outro compartimento formado pela fração humificada (estável, de maior massa molecular). (ANDRIULO, 1990). Segundo Stevenson (1994) as substâncias húmicas são substâncias amorfas, parcialmente aromáticas, principalmente hidrofílicas e quimicamente complexas, por isso pouco se sabe sobre sua origem, síntese, estrutura química e funções. É um sistema de polímeros que variam de uma forma sistemática respeitando a análise elementar, acidez, grau de polimerização e peso molecular.

1.1.25 Nitrogênio

No esgoto, o nitrogênio apresenta-se em forma de gás (N_2), nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitritos e nitratos. O nitrogênio orgânico das proteínas e aminoácidos presentes no esgoto recente, acaba por se converter, sucessivamente, em nitrogênio amoniacal, nitritos e nitratos, se sofrer oxidação bioquímica (DACACH, 1991).

Para a remoção de nitrogênio afluyente à estação de tratamento de esgotos, diversos sistemas foram desenvolvidos nas últimas décadas; com o uso de sistemas de tratamentos secundários convencionais, a remoção é de apenas 30% do nitrogênio total, ou menos. Sabe-se que um adequado balanço entre C:N (carbono: nitrogênio) é necessário para que ocorra o crescimento dos micro-organismos.

Dentre os processos para remoção de nitrogênio, o mais utilizado é o da remoção biológica por nitrificação/desnitrificação. Primeiramente deve ocorrer a

nitrificação em ambientes estritamente aeróbios, com a oxidação da amônia a nitrato; depois deve ocorrer a desnitrificação, em ambientes anóxicos, com o nitrato sendo convertido em nitrogênio molecular, utilizando o material orgânico disponível (CHERNICHARO, 2001).

1.1.26 Fósforo

No esgoto o fósforo integra alguns compostos orgânicos, como as proteínas, ou minerais, principalmente ortofosfatos e polifosfatos. Os polifosfatos em solução aquosa podem transformar-se por hidrólise em ortofosfatos (DACACH, 1991).

Os esgotos domésticos possuem concentração de fósforo da ordem de 4 a 50 mg/L, a partir de uma produção diária de 1 a 3 g por pessoa. No Brasil, a contribuição per capita diária de fósforo nos esgotos domésticos é de 0,7 a 2,5 g e a concentração típica desse nutriente situa-se na faixa de 4 a 15 mg/L. Desse total, a fração inorgânica, que pode representada basicamente pela utilização de detergentes, fica compreendida entre 3 a 9 mg/L. (QUEVEDO, PAGANINI, 2011).

Os biossólidos, de um modo geral, contêm quantidades de fósforo um pouco menor do que o nitrogênio. Entretanto, as plantas para o seu desenvolvimento necessitam de maiores quantidades de nitrogênio do que de fosforo. Para permitir o seu uso eficiente e minimizar a sua contaminação em águas superficiais, em Ontario, no Canadá, recomenda-se a sua utilização para solos que necessitam de fósforo (TSUTIYA et al., 2002).

O fósforo é essencial ao crescimento dos organismos e pode ser um nutriente que limita a produtividade primária de um corpo de água. Assim, onde há descarga de esgotos tratados ou brutos, águas agrícolas ou certos despejos industriais, o crescimento de macro e micro-organismos pode ser estimulado de maneira prejudicial, provocando proliferação excessiva de algas e vegetais superiores, fenômeno este chamado de eutrofização (CHERNICHARO, 2001).

1.1.27 Potássio

No lodo de esgoto a concentração de potássio é muito pequena, pois esse elemento é bastante solúvel na água (TSUTIYA et al., 2002).

Encontra-se no solo na forma iônica, K^+ , em solução e como cátion trocável. O cátion que se encontra adsorvido aos colóides do sedimento e é chamado potássio trocável, podendo ser removido por soluções de sais neutros em tempo relativamente curto (MELLO, 1988).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo químico do lodo gerado num tratamento de efluentes através do tratamento primário formado por grade, desarenador e tratamento secundário realizado por um reator de manto de lodo.

2.2 Objetivos Específicos

Realizar determinações de pH, Carbono orgânico (CO), matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC), Acidez Trocável, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), relação C:N, potássio (K), fósforo orgânico, fosforo mineral, concentrações de alguns elementos e de Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn que foram lixiviados através do método de Tessier, em 10 amostras de lodo no período de um ano.

3 TÉCNICAS E SEUS FUNDAMENTOS

3.1 Considerações Gerais

As técnicas utilizadas foram: Fluorescência de raios X, Espectroscopia de Absorção Atômica, Espectroscopia Emissão pela Chama, Espectroscopia UV-vis, Extração de metais pelo Método de Tessier e análise titrimétrica.

3.2. Fluorescência de Raios –X

A fluorescência de raios-X por dispersão de energia é uma técnica instrumental e não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando as intensidades dos raios-X característicos emitidos. Esta técnica tem adquirido importante papel em análises químicas, devido a possibilidade de detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e de concentração, e de não necessitar de pré-tratamento químico, além de ter custo relativamente baixo e ser de fácil operação, principalmente quando se utiliza fonte radioativa na excitação.(CARNEIRO, NASCIMENTO, 1996). A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza radiação para excitar os átomos de uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O detector quantifica estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material (SHACKLEY, 2011).

3.3 Espectroscopia de Emissão Pela Chama

Quando uma solução com um sal metálico (ou com outro composto metálico) for aspirada por uma chama, forma-se um vapor que contém átomos do metal. Alguns destes átomos do metal, no estado gasoso, podem ser promovidos a um nível de energia suficientemente elevado para que ocorra a emissão de radiação característica do metal, como por exemplo, a radiação amarela do sódio. Esta é a base da espectroscopia de emissão de chama (ECC, sigla inglesa FES), conhecida, no passado, como fotometria de chama. Um grande número dos átomos gasosos metálicos, no entanto, permanece normalmente num estado não excitado, ou seja, no estado fundamental (VOGEL, 1992).

3.4 Espectroscopia de Absorção Atômica

Os átomos no estado fundamental podem absorver a energia radiante que tenha comprimento de onda específico da sua ressonância; este comprimento de onda é, em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem excitados acima do estado fundamental. Por isso, se a luz do comprimento de onda de ressonância passar por uma chama que contém os átomos no estado gasoso, parte desta luz será absorvida e o grau de absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presente na chama. Este é o fundamento da espectroscopia de absorção atômica (VOGEL, 1992).

Em atomizador de chama, uma solução de amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso, e levada à chama onde ocorre a atomização. Na chama ocorre um conjunto complexo de processos inter-relacionados. A fração das moléculas, dos átomos e dos íons que são excitados pelo calor da chama, resulta em espectros de emissão atômico, iônico e molecular (SKOOG, 2002).

3.5 Espectroscopia UV-vis

Na análise espectrofotométrica a fonte de radiação emite até a região ultravioleta do espectro. Desta radiação selecionam-se comprimentos de ondas definidos que constituem bandas, com largura menor que 1nm.

Quando a luz (monocromática ou heterogênea) incide sobre um meio homogêneo, uma parcela da luz incidente é refletida, outra parcela é absorvida no meio e o restante é transmitido. Se a intensidade da radiação da luz incidente for representada por I_o , e da luz absorvida por I_a , da transmitida por I_t e a da refletida por I_r , então: $I_o = I_a + I_t + I_r$. (HARRIS, 2001).

3.6 Titrimetria

Análise titrimétrica refere-se a todo procedimento no qual o volume de um reagente necessário para reagir com um constituinte em análise é medido.

3.7 Titulação

Em uma titulação incrementos da solução reagente (titulante) são adicionados ao constituinte (titulado) até sua reação ficar completa. Da quantidade de titulante requerida, podemos calcular a quantidade de constituinte em análise que estará presente. O titulante normalmente é liberado de uma bureta. Os principais requisitos para uma reação volumétrica são de que ele possua uma grande constante de equilíbrio e se processe rapidamente, isto é, a cada incremento de titulante será completa e rapidamente consumida pelo titulado até que se acabe. As titulações

mais comuns são baseadas em reações ácidos-bases, oxidação-redução, formação de complexo e precipitado (HARRIS, 2001).

3.8 Método de Tessier

O método de Tessier é o mais citado e utilizado na literatura entre os métodos de extração. Foi criado para determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados. Na sequência de reagentes utilizados no método de Tessier determinam-se as seguintes frações: a trocável, a ligada a carbonatos, a ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, a ligada à matéria orgânica e a residual. Os reagentes da fração carbonato, originalmente utilizados para a solubilização de metais na forma de carbonatos presentes nos sedimentos, em solos oxidicos (intemperizados e ácidos), extraem os metais ligados eletrostaticamente aos componentes do solo e/ou fracamente adsorvidos. A extração dos metais ligados aos oxi-hidróxidos neste método não especifica a qual tipo de óxido estaria o metal ligado (LÃ, et al., 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Análises do Lodo

Foram estudadas amostras, provenientes do reator de manto de lodo. Como a formação do lodo é contínua, isto implica na necessidade de descarte de parcela do volume de lodo acumulado no reator, esse descarte ocorreu em média uma vez por mês, e foi direto para o leito de secagem de onde retirou-se as amostras. As amostras foram secas em estufas a temperatura de 40⁰ C até atingir massa constante, foram peneiradas em malhas 0,105 mm para ser submetidas a caracterização.

As análises do sedimento foram realizadas em triplicata. Para cada amostra foram determinados: pH, C, MO, NTK, CTC, acidez trocáveis, K, fósforo orgânico, fósforo mineral e metais Ag, Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn extraídos pelo método de Tessier.

4.2 Análise de Fluorescência de Raios X

As amostras do lodo foram analisadas pelo espectrômetro de fluorescência de raios-X e energia dispersiva da marca Shimadzu (EDX-720). O espectrômetro foi operado a 50 kV, alvo de Rh, 10 mA, Colimador: Si(Li) semiconductor detector, resolução de energia em aproximadamente 155 eV e tempo de análise 100 s.

4.3 pH

Colocou 10 g de amostra em um béquer, adicionou 25 ml de água destilada. Depois misturada em agitador magnético Quimis – Q 261.2, e deixou em repouso. Logo após realizou a leitura do pH utilizando pH-metro Quimis – 400. (RAIJ, QUAGGIO, 1983).

4.4 Carbono Orgânico

Para a análise de carbono orgânico foi adicionada à amostra solução de $K_2Cr_2O_7$, $0,167\text{mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 concentrado, agitando-a e deixando-a em repouso. Após adicionar água deionizada, H_3PO_4 concentrado e solução indicadora de

difenilamina ($C_{12}H_{11}N$) a 1% (m/v). Depois fez se a titulação com solução de sulfato ferroso, $Fe SO_4$, $1 mol L^{-1}$ (COSTA, 2002), (LUCHESE, FAVERO, LENZI 2001).

Valores de porcentagem de C abaixo de 0,6% indicam um baixo teor de carbono, entre 0,6% e 1,2% teores médios e acima de 1,2% alto teor de carbono no solo (MELLO, 1988).

4.5 Matéria Orgânica

O solo possui uma mistura orgânica com diversos teores de C, N, H, P e outros elementos. A M.O do solo é constituída em média de 52 a 58% de carbono. As moléculas de MO existentes no solo, em geral, são macromoléculas pertencentes às substâncias húmicas, que, embora sejam diferentes, os cálculos do teor do carbono resultarão na mesma média de 52 a 58%, assim, poderá ser calculado, em média, o fator que informa o número de vezes que a MO é maior que a massa de carbono orgânico. Assim, será determinado o teor de carbono orgânico pela oxidação desses pelo dicromato e multiplicado esse teor pelo fator 1,724 para obter a MO. (LUCHESE, FAVERO, LENZI, 2001).

Os valores de MO abaixo de 1,6% indicam um baixo teor de material orgânico. Os valores entre 1,6% e 3,0% indicam um teor médio e acima de 3,0% será considerado um alto teor de material orgânico no solo (MELLO, 1998).

4.6 Nitrogênio Total Kjeldahl

Para a determinação do nitrogênio total foi utilizada a técnica de Kjeldahl que fornece a quantidade de nitrogênio em uma amostra nas formas amoniacal e orgânica.

A amostra do lodo foi introduzida em um tubo de Kjeldahl e adicionada a mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, K_2SO_4 , 1 parte de sulfato de cobre, $CuSO_4$, e 0,8 parte de selênio metálico) e H_2SO_4 a 95-97%. O tubo foi aquecido em chapa digestora até seu conteúdo ficar límpido. Após o conteúdo esfriar foi diluído com água deionizada.

Fez-se a transferência do conjunto de destilação imediatamente para o aparelho de Kjeldahl MA 36, adicionar uma solução de $NaOH$ $1\ molL^{-1}$. Adicionar solução H_3BO_3 $0,65\ molL^{-1}$ e gotas de solução de indicador vermelho de metila a 0,2%, adaptando-se ao conjunto de destilação para receber a amônia. Destilado o conteúdo, verificar a alteração de vermelho para verde, sendo depois de titulado com solução de HCl $0,02\ molL^{-1}$, até mudança para vermelho novamente (JORDÃO, 2000).

4.7 Relação C/N

A relação C/N foi calculada pelo valor de carbono orgânico dividido pelo valor de nitrogênio encontrado pelo modo descrito anteriormente (MELLO, 1988).

4.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

É a quantidade de cátions adsorvidos reversivelmente por unidade de massa de material seco e expressa a capacidade do sedimento em trocar cátions. A quantidade destes é fornecida pelo número de cargas positivas (centimol ou milimol) e a massa de solo seco, geralmente 100 g ou 1 kg (BAIRD, 2001).

Para a determinação: Foi adicionada a amostra do sedimento CH_3COOH $1,00\ molL^{-1}$, formando uma suspensão, que foi agitada em agitador magnético

Quimis , sendo determinado o pH da suspensão. Da mesma forma com o pH da solução de CH_3COOH , ambos utilizando pH-metro Quimis – 400A.

Para os cálculos das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$[\text{pH}_1 - \text{pH}_2] \times 22$, onde:

pH_1 = pH da suspensão

pH_2 = pH da solução de ácido acético

22 = constante logarítmica

4.9 Acidez Trocável

Foi adicionado à amostra solução de KCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$. Depois agitado manualmente algumas vezes e deixar em repouso. Realizou a filtragem em papel de filtro, sendo adicionado porções de KCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$. Adicionou-se ao filtrado gotas de fenolftaleína, a $0,1\% \text{ m/v}$, titulando-o com NaOH $0,01 \text{ molL}^{-1}$ (Cotta, 2003).

4.10 Soma das Bases Trocáveis (SB)

A soma das bases trocáveis (SB) Foi calculada pela diferença entre a Capacidade de troca Catiônica (CTC) e Acidez Trocável (AT).

4.11 Potássio

Na amostra do sedimento foi adicionada uma solução de Mehlich-1. Misturando em agitador magnético Q 261.2 e deixou em repouso.

Depois realizou-se a filtração da amostra em papel filtro para posterior análise.

A determinação do K foi feita por Emissão Atômica de Chama, utilizando aparelho Corigin 100. Para fazer a curva de referência preparou soluções padrões do sal cloreto de potássio dessecado. Foram preparados concentrações de padrões de 0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mgL⁻¹.(PAVAN,1992).

4.12 Espécies Metálicas

Utilizou-se o método de extração proposto por Tessier, modificado com substituição do extrator 1, de MgCl₂ 1 molL⁻¹ e pH 7, para NaOAc 1 molL⁻¹, pH 8,2. As extrações foram realizadas em tubos de centrífuga. Entre cada extração sucessiva, a separação foi feita em uma centrífuga à 3900 rpm, durante 30 minutos. O sobrenadante foi retirado com micropipeta para ser analisado por AAS. O resíduo foi lavado com 8 mL de água deionizada, e depois de centrifugado a água foi descartada e o resíduo submetido à extração seguinte.

Fez-se a digestão residual das mesmas amostras de sedimento utilizadas para a extração sequencial. Usou-se os resíduos de cada amostra, em cadinho, adicionados HClO₄ e HF concentrado e, posteriormente, HCl e diluído para 25 mL. A figura 1 mostra as cinco etapas da extração de Tessier.

Foram verificados os teores de Ag, Ba, Cd, Cu, Cr,Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Os teores dos metais presentes nas soluções resultantes foram analisados por espectroscopia de absorção atômica utilizando o aparelho Varian Spectra AA 240FS.

4.13 Fósforo Orgânico e Fósforo Mineral

Para a determinação de fósforo orgânico e fósforo mineral, pesou-se 1 g de amostra adicionou-se água oxigenada 30% e 50 ml de fluoreto de amônio $0,5 \text{ molL}^{-1}$, centrifugou por 1 hora depois determinou-se pelo método de desenvolvimento da cor azul (JACKSON, 1964).

4.14 Fósforo Mineral

Para analisar o fósforo mineral, pesou-se 1 g de amostra, adicionou 50 mL de fluoreto de amônio, $0,5 \text{ molL}^{-1}$, centrifugou por 1 hora , depois determinou o fósforo mineral pelo método de desenvolvimento da cor azul (JACKSON, 1964).

4.15 Método do Desenvolvimento da Cor Azul

Para analisar o fósforo orgânico e mineral prepararam-se os reativos: reativo de ácido cloromolibdídico e redutor ácido cloro estanhoso.

Na preparação do reativo ácido cloromolibdídico a 1,5%, dissolveu-se 15 g de molibdato de amônio em 300 mL de água e aqueceu até 50°C , filtrou para retirar sedimentos. Esperou-se esfriar e adicionou-se lentamente 350 mL de HCl 10 N e

agitando rapidamente. Quando esta solução esfriou até a temperatura ambiente, diluiu-se com água até completar 1000 mL.

Para preparar o redutor ácido cloro estanhoso, dissolveu-se 25 g de cloreto estanhoso di-hidratado em 50 ml de HCl concentrado, dilui em 500 mL de água.

Para desenvolver a cor azul do ácido molidfosfórico, pipetou-se alguns mL da solução que contenha fósforo em um erlenmeyer, ajustou a pH 3 com hidróxido de amônia ou com HCl, utilizando como indicador o 2-4 dinitrofenol (que desenvolveu uma coloração amarela). Depois se adicionou 10 mL da solução de ácido cloromolibdídico e dilui para 50 mL mantendo sempre a temperatura ambiente. A seguir colocou-se 5 gotas da solução redutora de cloreto estanhoso. A intensidade da cor permaneceu constante entre 4 e 20 minutos, depois leu fotometricamente transcorridos 5 minutos, com comprimento de onda de 660 nm (JACKSON, 1964).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Fluorescência de Raios- X

Na tabela 1 encontra-se as composições química das amostras de lodo determinadas por fluorescência de raios-X pelo método semi-quantitativo, expresso em porcentagem, normatizados em 100 %.

Tabela 1: Concentrações dos elementos determinados por Fluorescência de raios-X em %.

Elementos	Meses									
	Jun/ 11	Jul	Ago	Set	Nov	Dez	Fev	Jan	Abr	Jun/12
Al	26,25	26,54	27,38	25,14	26,59	25,68	26,05	25,18	25,20	26,05
Si	26,24	25,88	25,59	24,90	25,83	25,20	25,28	26,12	24,86	26,44
Fe	22,29	21,80	20,52	21,60	20,55	21,09	21,70	21,95	21,80	21,29
S	9,48	9,93	10,11	11,79	11,03	10,53	10,26	10,00	11,59	10,48
Ca	5,42	5,16	5,86	6,64	5,98	7,27	6,90	7,39	6,70	5,48
P	4,56	4,28	4,59	4,32	4,33	4,35	4,18	3,90	4,26	4,50
Ti	2,51	2,50	2,52	2,35	2,47	2,57	2,46	2,49	2,55	2,48
K	2,24	2,19	2,36	2,20	2,15	2,17	2,08	1,94	2,35	2,19
Zn	0,50	0,55	0,56	0,49	0,49	0,55	0,49	0,46	0,54	0,50
Mn	0,19	0,18	0,16	0,18	0,18	0,17	0,18	0,16	0,18	0,19
Zr	-	0,10	0,10	0,10	0,12	0,14	0,08	0,10	0,10	0,08
Cu	0,13	0,12	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11
V	0,10	-	-	0,08	0,07	-	0,09	0,09	0,08	0,10
Cr	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,07	0,10	0,06	0,03	0,06
Y	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Ni	-	-	-	-	-	0,03	0,03	0,02	0,01	-
Ba	-	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,03	-	0,04	0,04	-	0,04	0,04	0,03	0,03	-

Na tabela 2 estão as médias e os respectivos desvios padrões.

Tabela 2: Médias e desvios Padrão das composições químicas das amostras de lodo em %.

Elementos	Média	Desvio Padrão
Al	26,00	0,56
Si	25,63	0,47
Fe	21,46	0,48
S	10,52	0,57
Ca	6,28	0,70
P	4,33	0,14
Ti	2,49	0,04
K	2,19	0,08
Zn	0,51	0,03
Mn	0,18	0,01
Zr	0,09	0,02
Cu	0,11	0,01
V	0,06	0,04
Cr	0,05	0,02
Y	0,01	0,00
Ni	0,01	0,01
Ba	0,06	0,12
Sr	0,03	0,02

Pelos dados presentes nas tabelas 1 e 2 se observa que a soma das porcentagens dos elementos alumínio, silício, ferro, enxofre, cálcio, fósforo, titânio, potássio e zinco atingem valores próximos a 99 %. Em quantidades pequenas também se encontrou manganês, zircônio, cobre, vanádio, cromo, ítrio, níquel, bário e estrôncio. Dos elementos mais tóxicos, aqueles que foram encontrados através desta técnica em todas as amostras foram: cromo, níquel, zinco.

5.2. Carbono Orgânico (C), Matéria Orgânica (MO), Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) e Relação C/N.

As análises foram feitas em triplicata. Na tabela 3, encontram-se as médias da triplicata para esses parâmetros com os respectivos desvios padrões.

Tabela 3: Variação das concentrações de Carbono Orgânico, Matéria orgânica, Nitrogênio Total Kjeldahl, seus respectivos Desvios Padrões e a relação Carbono Nitrogênio.

Meses	C.O (%)	M.O (%)	NTK (%)	Relação C:N
Junho/11	9,01 (0,02)	15,50 (0,02)	0,43(0,14)	20,43
Julho	9,38 (0,09)	16,14 (0,09)	0,73(0,10)	12,85
Agosto	11,63 (0,04)	20,01 (0,04)	0,64 (0,02)	18,17
Setembro	12,90 (0,07)	22,20 (0,07)	0,78 (0,12)	16,54
Novembro	11,51 (0,08)	19,80 (0,08)	0,50 (0,16)	23,02
Dezembro	11,85 (0,04)	20,39 (0,04)	0,62 (0,09)	19,11
Janeiro	12,43 (0,01)	21,38 (0,01)	0,74 (0,04)	16,80
Fevereiro	12,84 (0,04)	22,09 (0,04)	0,64 (0,09)	20,06
Abril	11,83 (0,06)	19,32 (0,06)	0,57 (0,03)	20,75
Junho/12	14,56 (0,03)	25,04 (0,03)	0,78 (0,09)	18,67

Pelos dados da tabela 3 se observa que as concentrações de carbono orgânico e NTK oscilam entre 9,01 e 14,56 % e entre 0,43 a 0,78 % respectivamente. Já a relação C:N apresentou valores de 12,85 a 23,02. Se for considerado que a matéria orgânica deste lodo apresenta semelhanças em relação ao solo, isto é 52 a 58 % de carbono. (LUCHESE, FAVERO, LENZI, 2001). Os teores de M.O das amostras analisadas oscilaram entre 15,50 e 25,04 %.

Pela análise da figura 1 e tabela 3, se observa que geralmente, o aumento da concentração de carbono orgânico é acompanhado da elevação da concentração de NTK e redução da relação C:N, isto é, nas amostras analisadas, as elevações de NTK são mais intensas que as de carbono orgânico.

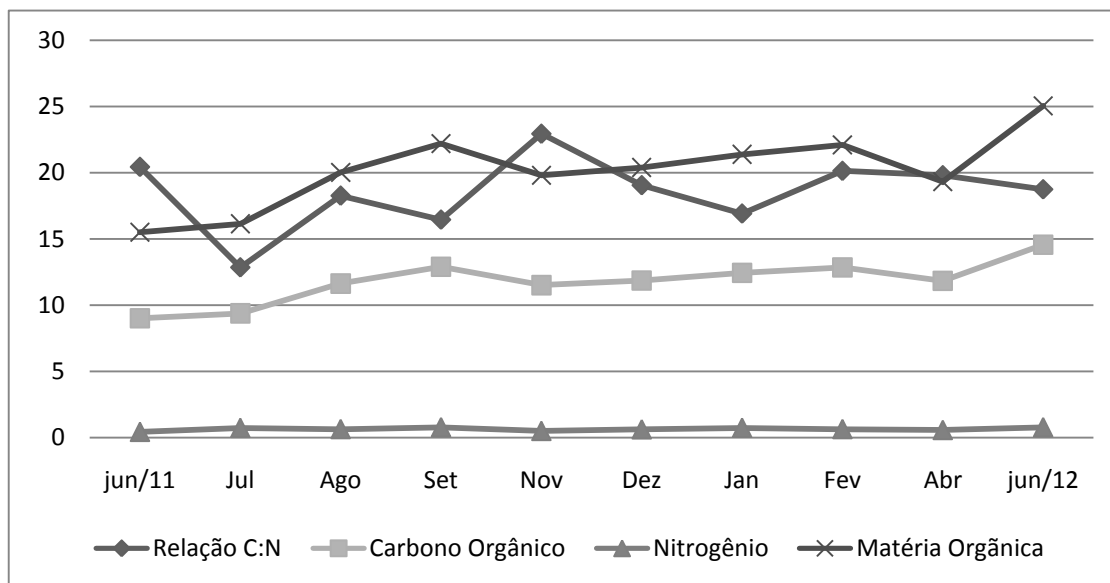


Figura 1: Variação das concentrações do NTK (%), CO (%), MO (%) e relação de C/N nas amostras de lodo.

5.3 Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Mineral (PM) e Potássio (K)

Na tabela 4, encontram-se as médias das triplicatas para esses parâmetros com os respectivos desvios padrões.

Tabela 4: Variação das concentrações de PO, PM, Potássio e o seus respectivos desvios padrões.

Mês	P.O (mg kg ⁻¹)	P.M (mg kg ⁻¹)	K (mg kg ⁻¹)
Junho/11	0,58 (0,09)	0,40 (0,06)	4,55 (0,07)
Julho	0,62 (0,13)	0,39 (0,07)	4,02 (0,04)
Agosto	0,58 (0,10)	0,30 (0,09)	3,44(0,04)
Setembro	0,82 (0,17)	0,39 (0,09)	2,03(0,02)
Novembro	0,54(0,11)	0,33 (0,05)	1,93 (0,06)
Dezembro	-	0,40 (0,10)	1,93(0,01)
Janeiro	0,01 (0,01)	0,38 (0,05)	1,33 (0,03)
Fevereiro	0,10 (0,04)	0,30 (0,05)	1,74(0,02)
Abril	0,20 (0,08)	0,36 (0,01)	1,91(0,04)
Junho/12	0,50 (0,03)	0,40 (0,09)	2,39 (0,06)

Conforme os dados da tabela 4, concentração do potássio variou de 1,33 a 4,55 mg.kg⁻¹. O fósforo mineral, que segundo Santos e colaboradores (2008) pode ser encontrado ligado aos grupos funcionais silanol e aluminol das arestas das argilas silicatadas e nos R-OH dos oxihidróxidos de ferro e alumínio.

Em lodos gerados em tratamentos de efluentes de origem residencial, as concentrações deste parâmetro estão relacionadas possivelmente a presença de fosfatos de cálcio, ferro, alumínio. Para este parâmetro encontrou-se concentrações de 0,30 a 0,40 mg kg⁻¹.

O fósforo orgânico é geralmente originário de matéria prima biológica. Segundo Rheinheimer e colaboradores (2000), do tecido microbiano e dos produtos de sua decomposição. No trabalho realizado as concentrações oscilaram entre valores não detectados a 0,82 mg kg⁻¹. Na figura 2 se observa que para estes parâmetros, as maiores concentrações foram para o potássio, que o fósforo orgânico oscilou de maneira variável e que as concentrações de fósforo mineral, apresentaram certa constância.

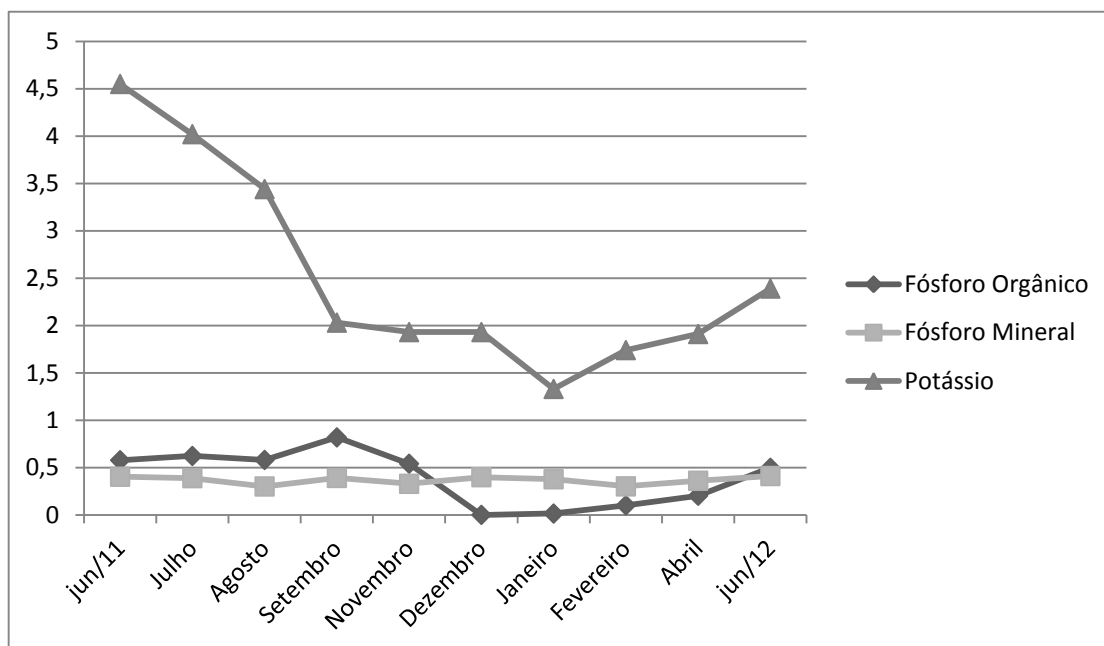


Figura 2: Variação das concentrações de PO, PM e potássio em mg kg^{-1} .

5.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Soma das Bases Trocáveis (SB), Acidez Trocável (AT) e pH.

Na tabela 5, encontram-se as médias da triplicata para esses parâmetros com os respectivos desvios padrões. Para o pH não ocorreram variações nas medidas.

Tabela 5: Capacidade de Troca Catiônica, Bases Totais Trocáveis, Acidez Trocável, seus, respectivos Desvios Padrões e o pH.

MÊS	CTC ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	SB ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	AT ($\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$)	pH (H_2O)
Junho-11	17,94 (0,02)	15,07 (0,02)	1,93 (0,01)	5,87
Julho	20,90 (0,00)	18,91 (0,00)	1,99 (0,01)	5,74
Agosto	18,81 (0,05)	17,25 (0,03)	1,56 (0,00)	6,24
Setembro	21,26 (0,03)	19,08 (0,02)	2,18 (0,01)	6,19
Novembro	19,60 (0,04)	17,93 (0,03)	1,67 (0,02)	5,77
Dezembro	19,11 (0,03)	17,52 (0,02)	1,59 (0,00)	5,70
Janeiro	18,74 (0,04)	16,98 (0,02)	1,76 (0,00)	5,71
Fevereiro	19,47 (0,01)	16,32 (0,02)	3,15 (0,02)	5,90
Abril	18,92 (0,01)	16,43 (0,01)	2,49 (0,01)	5,83
Junho-12	20,79 (0,01)	17,05 (0,01)	3,74 (0,01)	6,17

Pelos dados presente na tabela 5 se observa que os valores da CTC encontrados em todas as amostras foram acima de 17 cmol Kg^{-1} . Segundo Cotta (2003) valores de capacidade de troca catiônica (CTC) maiores que 5 cmol.Kg^{-1} evidenciam alta capacidade de troca de cátions . Os valores da acidez trocável oscilaram entre 1,56 a $3,74 \text{ cmol Kg}^{-1}$.

A soma de bases trocáveis (SB) de um solo, argila ou húmus representa a soma dos teores de cátions permutáveis, exceto H^+ e Al^{3+} ($\text{SB} = \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{K}^+$) (RONQUIM, 2010). Os valores oscilaram entre 15,07 a $19,08 \text{ cmol kg}^{-1}$. Este parâmetro é que teve maior influência na CTC, contribuindo com 82,0 a 91,7 % dos valores encontrados.

Os valores de pH determinados em água, demonstram que as amostras de lodo analisadas são levemente ácidas. O valor médio foi de 5,91 com desvio padrão de 0,21.

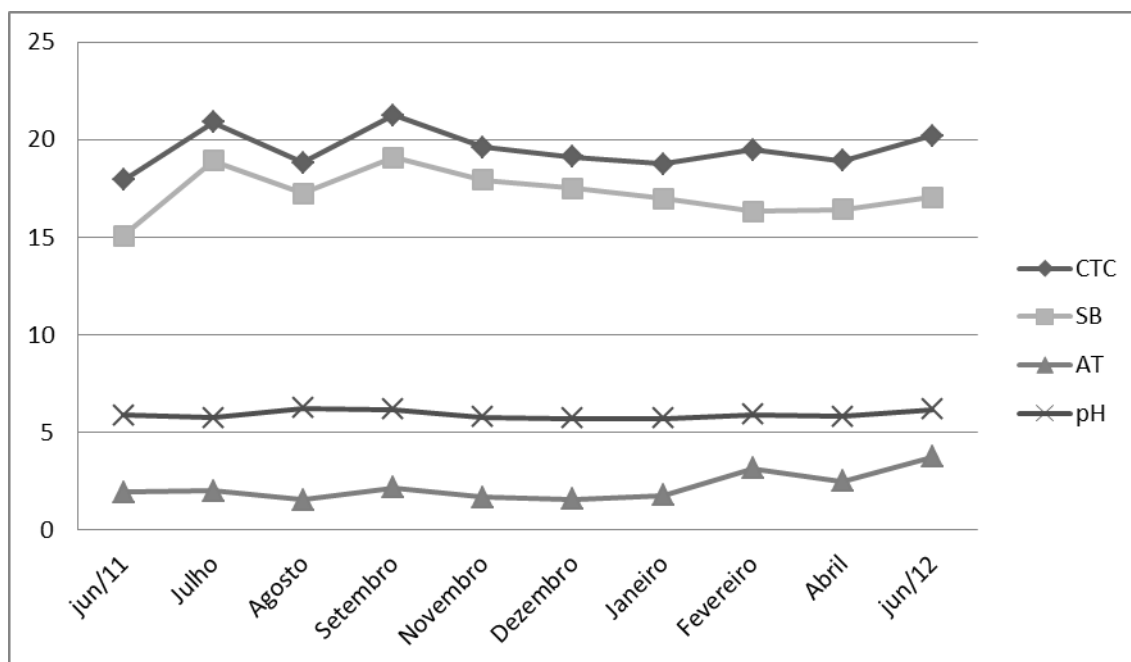


Figura 3: Variações dos parâmetros AT, CTC, SB em cmol.kg^{-1} e pH.

Pela análise da figura 3, se observa que o pH apresenta uma certa constância, que os aumentos da CTC são geralmente acompanhados pela elevação da acidez trocável e bases trocáveis e que esse último parâmetro é o que mais influencia a CTC.

5.5 Espécies Metálicas

Os metais foram extraídos utilizando o método descrito por Tessier e colaboradores (1979). Nesse procedimento obtêm-se as frações: facilmente trocáveis (T), cujas extrações foram realizadas em $\text{pH} = 8,2$; ligadas a carbonatos (C), que utiliza $\text{pH} = 5,0$; ligados a óxido de ferro e manganês (O), em que se aplica um meio redutor, ligados a matéria orgânica (MO), que utiliza um meio oxidante, fração residual (R), cuja extração é realizada com ácidos perclórico e fluorídrico, e a fração total (FT) que é a soma da concentração das cinco frações.

5.6 Cromo

A tabela 6 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 6: Variações das concentrações do cromo em mg kg^{-1} .

Frações	Meses										MÉDIA	D.P
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12		
T	0,02	-	0,01	0,01	-	0,04	0,06	-	-	-	0,01	0,02
C	-	-	-	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
O	0,02	0,06	0,04	0,11	-	-	0,10	0,09	0,08	0,12	0,05	0,04
MO	0,17	0,11	0,09	0,06	0,11	0,11	0,09	0,16	0,08	0,09	0,10	0,03
R	0,38	0,28	0,07	0,14	0,09	0,29	1,11	0,43	3,17	1,88	0,78	0,96
FT	0,59	0,45	0,21	0,35	0,23	0,45	1,38	0,69	3,34	2,10	0,98	0,97

As frações total e residual correspondem, respectivamente, a 0,98 e 0,78 mg kg^{-1} . Ligados à matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês encontrou-se em média 0,10 e 0,05 mg kg^{-1} . Destas frações, as que apresentam maior potencial de danos são as ligadas à matéria orgânica e aos óxidos de ferro e manganês, pois, a decomposição da matéria orgânica, que tende a ser rápida, já que a relação C:N é baixa (tabela 3) ou o meio redutor, terá como consequência a liberação desse material para o meio ambiente. As menores concentrações deste metal (0,01 mg kg^{-1}) foram encontradas nas formas biodisponível e ligada a carbonatos. A figura 4 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância da fração residual seguida da fração ligada à matéria orgânica e a óxido de ferro e manganês.

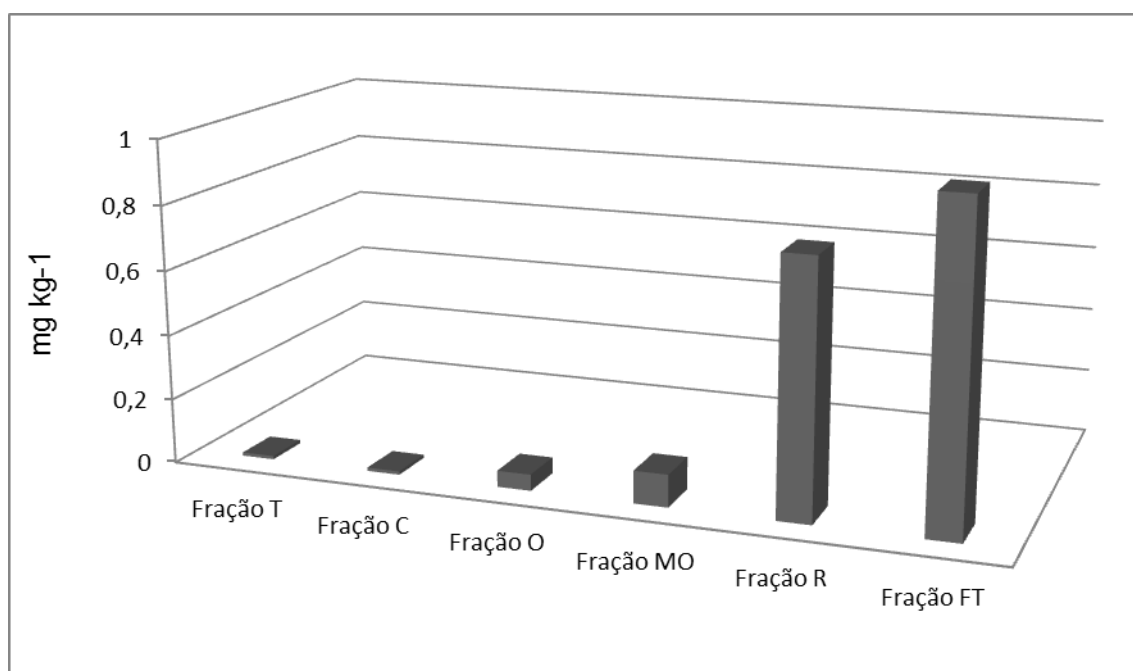


Figura 4: Médias das concentrações nas frações do cromo.

5.7 Prata

A tabela 7 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 7: Variações das concentrações da Prata em mg kg⁻¹.

Frações	Meses										MÉDIA	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12		
T	-	0,01	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
C	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
O	0,01	0,02	0,01	0,02	-	0,01	0,04	0,17	0,01	0,01	0,03	0,05
MO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	-	0,02	0,01
R	0,29	0,27	0,31	0,03	0,02	0,04	0,05	0,07	0,23	0,02	0,13	0,12
FT	0,33	0,34	0,35	0,09	0,04	0,09	0,13	0,29	0,31	0,07	0,21	0,13

As frações total e residual são respectivamente de 0,21 e 0,13 mg kg⁻¹. Ligados à matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês encontrou-se em média

0,02 e 0,03 mg kg⁻¹. As menores concentrações deste metal (0,01 mg kg⁻¹) foram encontradas nas formas biodisponível e ligada a carbonatos. A figura 5 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância da fração residual seguida da fração ligada a óxido de ferro e manganês e matéria orgânica.

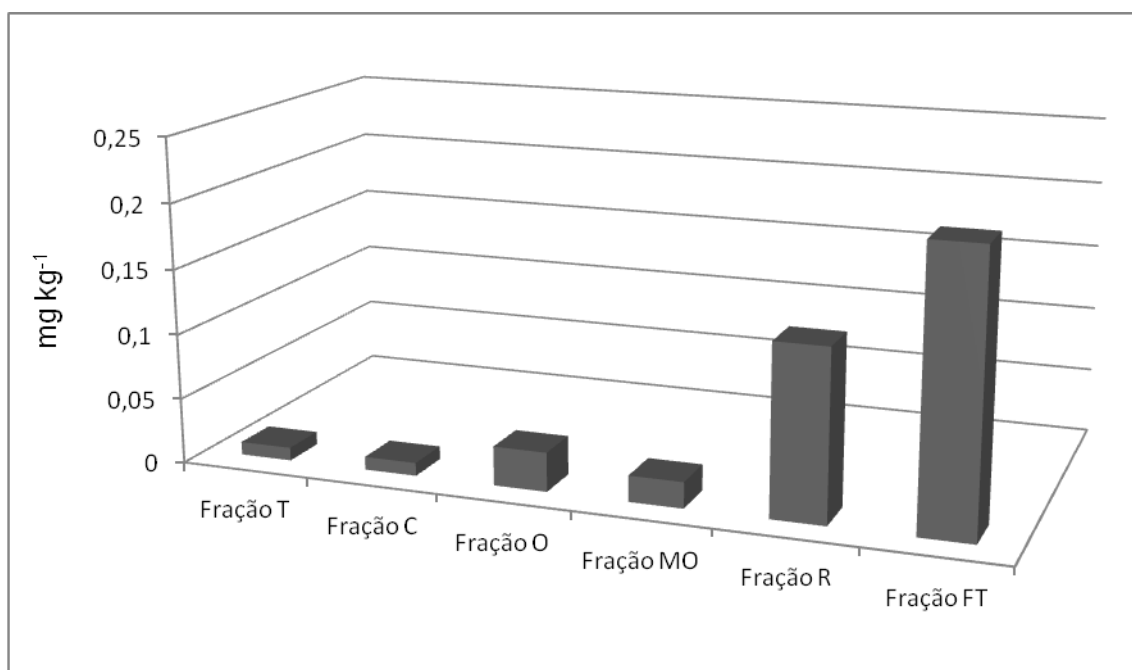


Figura 5: Médias das concentrações nas frações da prata.

5.8 Cobre

A tabela 8 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 8: Variações das concentrações do Cobre em mg kg^{-1} .

Frações	Meses											MÉDIA	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12			
T	0,04	0,06	0,08	0,07	0,04	0,09	0,05	0,06	0,09	0,01	0,06	0,03	
C	0,04	0,05	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,01	
O	0,03	0,47	0,18	1,41	0,02	0,04	0,40	0,11	0,10	0,19	0,30	0,42	
MO	0,79	0,63	0,72	0,13	0,61	0,67	0,38	2,25	0,84	0,88	0,79	0,56	
R	0,40	0,25	0,25	0,06	0,12	0,09	0,07	0,09	0,64	0,28	0,23	0,18	
FT	1,30	1,46	1,27	1,70	0,81	0,93	0,93	2,54	1,71	1,40	1,41	0,51	

As frações total e residual correspondem respectivamente a 1,41 e 0,23 mg kg^{-1} . Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês encontrou-se em média 0,79 e 0,30 mg kg^{-1} . Em relação ao cromo o problema se repete, mas de maneira mais intensa, já que as concentrações deste metal ligado a matéria orgânica e óxidos de ferros e manganês são maiores. As menores concentrações (0,04 e 0,06 mg kg^{-1}) foram encontradas ligados a carbonatos e facilmente trocável respectivamente. A figura 6 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância da fração ligada a matéria orgânica seguida da residual e ligada a óxidos de ferro e manganês.

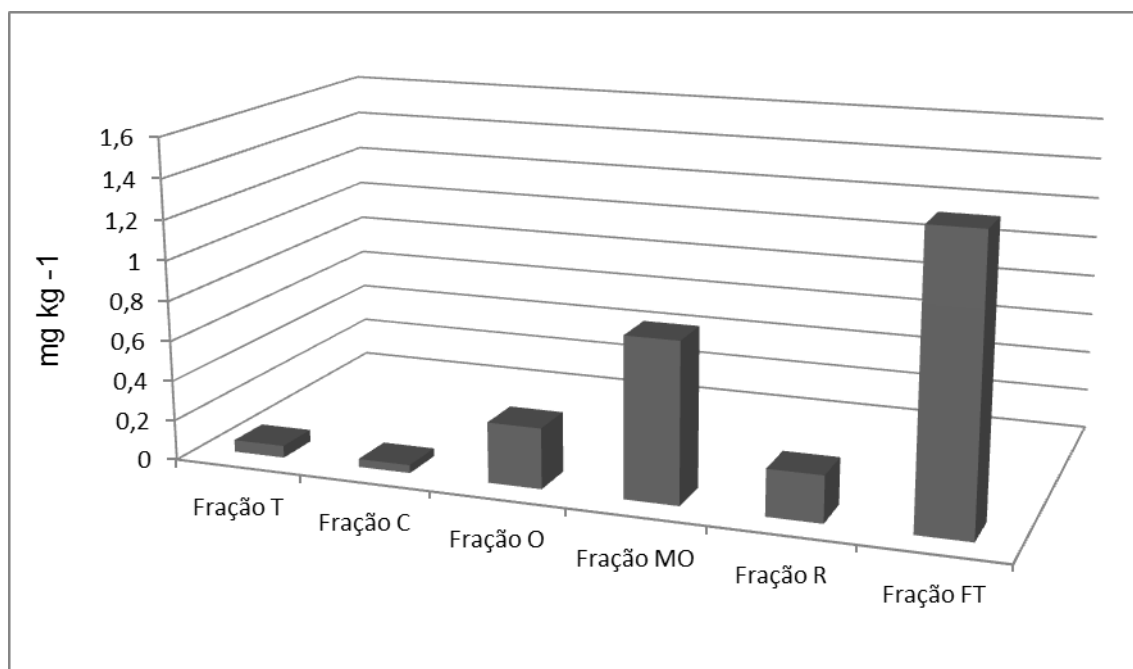


Figura 6: Médias das concentrações nas frações do cobre.

5.9 Cádmi

A tabela 9 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 9: Variações das concentrações do Cádmi em mg kg⁻¹.

Frações	Meses										Média	DP	
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12			
T	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O	9,60	10,00	13,38	8,20	16,64	10,84	13,39	13,54	16,64	10,84	12,31	2,89	
MO	1,16	0,58	1,01	1,39	1,16	0,58	1,01	1,39	1,16	0,57	1,00	0,32	
R	192,87	170,77	293,00	177,73	192,87	170,77	293,01	177,72	192,87	170,77	203,24	48,20	
FT	203,63	181,35	307,39	187,32	210,67	182,19	307,41	192,65	210,67	182,18	216,55	49,18	

As frações total e residual corresponde respectivamente a 216,55 e 203,24 mg kg^{-1} . Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês foram encontrados em média 1,00 e 12,31 mg kg^{-1} respectivamente. As frações ligadas a carbonato não foram detectadas. A figura 7 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância da fração residual seguidas das frações ligadas a óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica.

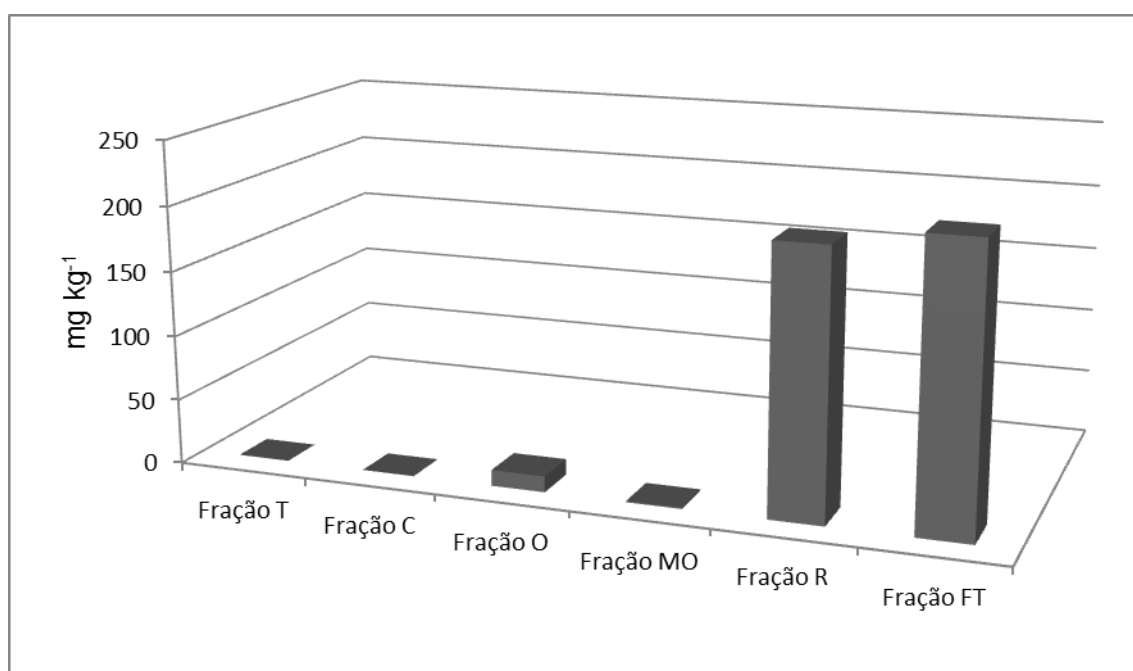


Figura 7: Médias das concentrações nas frações do cádmio.

5.10 Níquel

A tabela 10 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 10: Variações das concentrações do Níquel em mg kg^{-1} .

Frações	Meses											MÉDIA	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12			
T	0,04	0,05	0,06	0,07	0,06	0,06	0,05	0,05	0,07	-	0,05	0,02	
C	0,07	0,08	0,06	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,05	-	0,04	0,02	
O	0,03	0,21	0,25	0,19	0,03	0,15	0,14	0,17	0,44	0,43	0,20	0,14	
MO	0,16	0,13	0,13	0,06	0,12	0,16	0,08	0,20	-	-	0,10	0,07	
R	0,22	0,24	0,24	0,10	0,08	0,18	0,47	0,12	0,74	0,66	0,31	0,24	
FT	0,52	0,71	0,74	0,45	0,34	0,58	0,78	0,57	1,30	1,09	0,70	0,29	

As frações total e residual correspondem respectivamente a 0,70 e 0,31 mg kg^{-1} . Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês foram encontrados em média 0,10 e 0,20 mg kg^{-1} respectivamente. As frações ligadas a carbonato e facilmente trocável atingiram concentrações média de 0,04 e 0,05 mg kg^{-1} , respectivamente. A figura 8 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância da fração residual seguidas das frações ligadas a óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica.

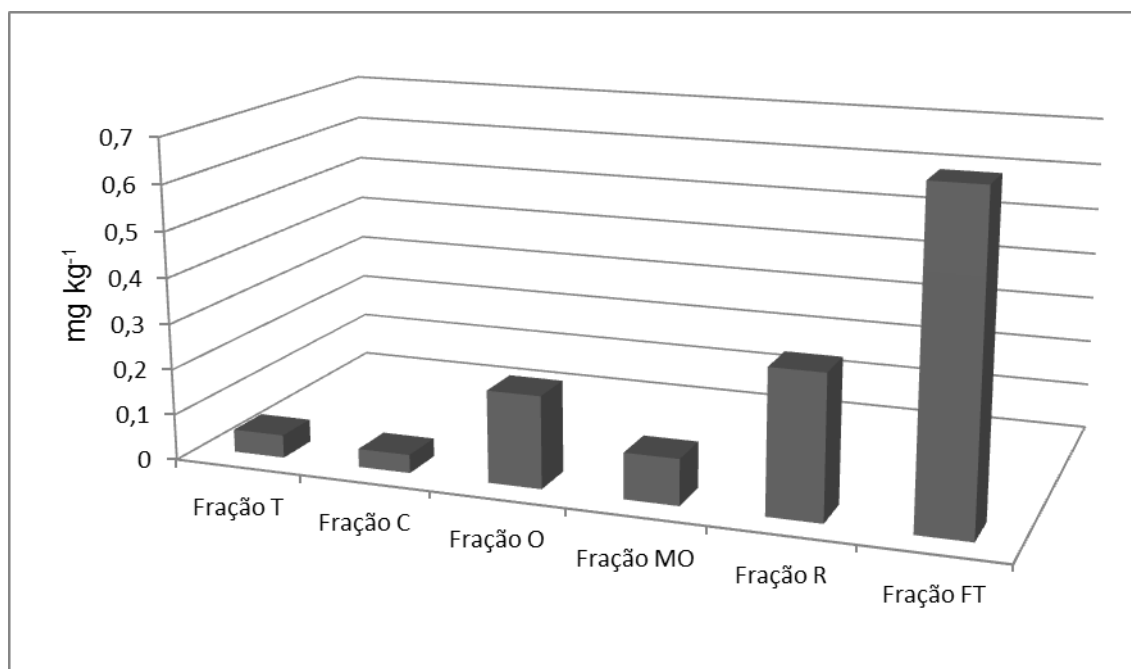


Figura 8: Médias das concentrações nas frações do níquel.

5.11 Ferro

A tabela 11 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 11: Variações das concentrações do Ferro em mg kg⁻¹.

Frações	Meses										MÉDIA	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12		
T	0,65	1,03	1,15	0,77	0,68	1,12	0,39	1,08	3,11	2,64	1,26	0,89
C	24,88	13,70	9,45	11,88	27,27	13,98	32,81	1,28	1,50	1,61	13,84	11,28
O	23,76	114,50	113,84	184,66	22,03	79,12	62,99	40,55	45,56	21,37	70,84	53,17
MO	80,47	60,69	62,29	15,12	56,99	96,71	32,59	57,35	43,99	28,04	53,42	24,49
R	93,60	106,23	127,47	35,45	41,28	50,47	38,28	55,37	230,54	101,23	87,99	59,91
FT	223,36	296,15	314,20	247,88	148,25	241,40	167,06	155,63	324,70	154,89	227,35	68,86

De todos os metais extraídos o ferro é aquele que apresentou as maiores concentrações em todas as frações, porque dos metais analisados é que está presente em maior concentração nos alimentos além de ser eliminado em grande quantidade. As frações total e residual corresponde respectivamente a 227,35 e 87,99 mg kg⁻¹. Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês foram encontrados em média 53,42 e 70,84 mg kg⁻¹ respectivamente. As frações ligadas a carbonato e facilmente trocável atingiram concentrações média de 13,84 e 1,26 mg kg⁻¹ respectivamente.

A degradação de matéria orgânica, ambiente redutor, pH menor que cinco (ligado a carbonato) e maior do que oito (facilmente trocável) liberarão quantidades consideráveis de ferro para o meio ambiente. A figura 9 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância da fração residual seguidas das frações ligadas a óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica, carbonatos e facilmente trocável.

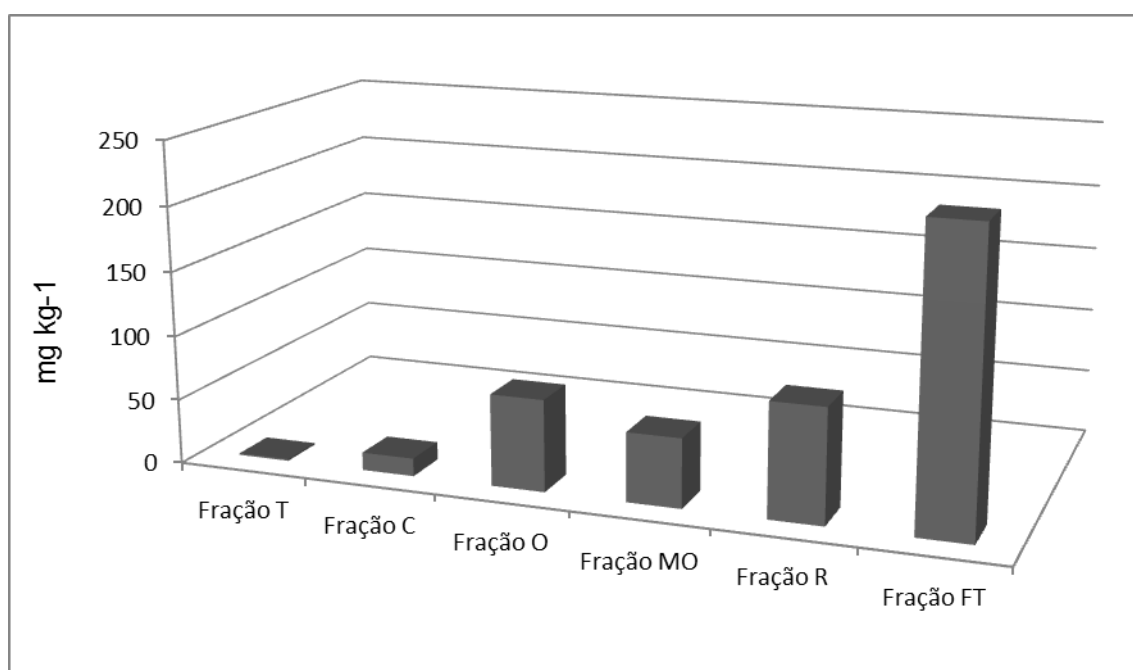


Figura 9: Médias das concentrações nas frações do ferro.

5.12 Chumbo

A tabela 12 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 12: Variações das concentrações do Chumbo em mg kg^{-1} .

Frações	Meses										Média	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12		
T	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,03	0,04	0,04	0,04	0,01
C	0,04	0,05	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01
O	0,17	0,12	0,70	0,48	0,02	0,03	0,19	0,12	0,08	0,10	0,20	0,22
MO	0,26	0,20	0,49	0,07	0,23	0,28	0,08	0,07	0,05	0,05	0,18	0,14
R	0,23	0,17	0,06	0,04	0,04	0,07	0,16	0,06	0,12	0,33	0,13	0,10
FT	0,74	0,58	1,35	0,65	0,37	0,47	0,51	0,33	0,34	0,56	0,59	0,30

As frações total e residual corresponde respectivamente a 0,59 e 0,13 mg kg^{-1} . Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês foram encontrados em média 0,18 e 0,20 mg kg^{-1} respectivamente. As frações ligadas a carbonato e facilmente trocável atingiram concentrações média iguais foi de 0,04 mg kg^{-1} . A figura 10 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância das frações ligadas a óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica, seguida da residual.

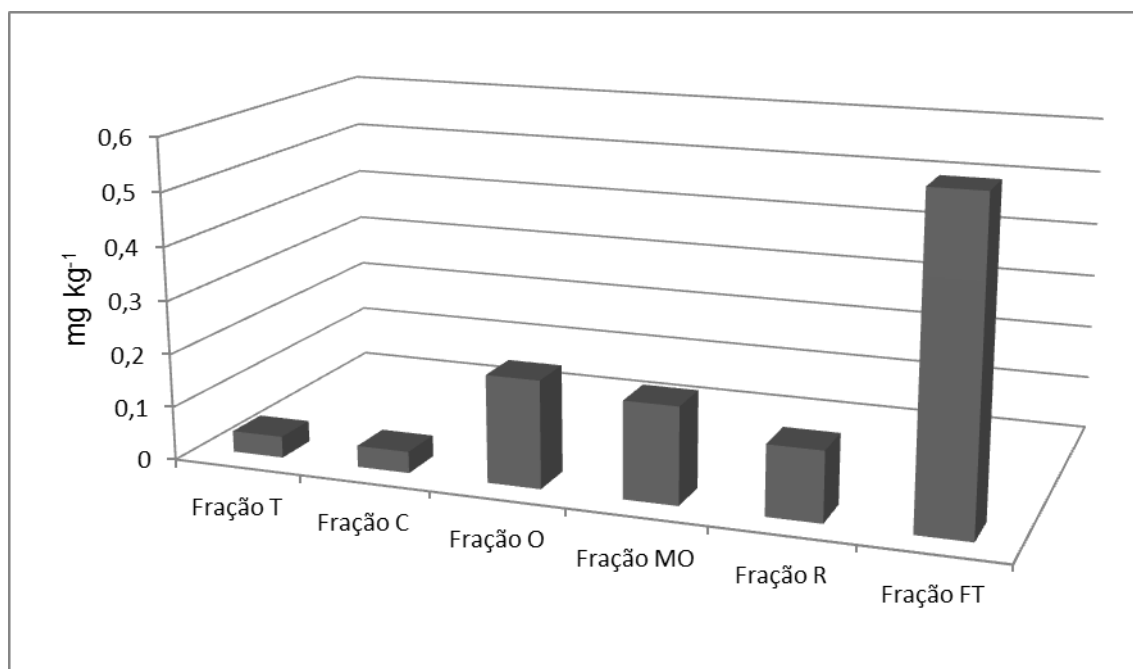


Figura 10: Médias das concentrações nas frações do chumbo

5.13 Zinco

A tabela 13 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 13: Variações das concentrações do Zinco em mg kg⁻¹.

Frações	Meses										Média	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12		
T	0,71	0,80	0,47	0,22	1,48	1,59	0,34	0,25	0,42	0,14	0,64	0,51
C	1,20	1,95	1,01	1,25	0,98	1,36	0,84	1,42	1,38	2,01	1,34	0,39
O	3,21	3,90	4,88	8,86	3,02	11,20	4,87	2,20	5,78	7,74	5,56	2,88
MO	1,65	1,22	1,43	0,42	1,98	1,62	0,49	6,86	3,02	2,17	2,09	1,84
R	0,48	0,32	0,12	0,13	0,15	0,25	0,19	0,23	0,84	0,62	0,33	0,24
FT	7,25	8,19	7,91	10,88	7,61	16,02	6,73	10,96	11,44	12,68	9,96	2,96

Depois do ferro, o zinco foi o metal cuja concentração nas frações facilmente trocável e a ligada a carbonato atingiu os maiores valores (0,64 e 1,34 mg kg^{-1} respectivamente). As frações total e residual corresponde respectivamente a 9,96 e 0,33 mg kg^{-1} . Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês foram encontrados em média 2,09 e 5,56 mg kg^{-1} respectivamente. Em relação ao cromo, cobre, níquel, chumbo o problema se repete, mas de maneira mais intensa, já que as concentrações deste metal ligado a matéria orgânica e óxidos de ferros e manganês são maiores, principalmente a fração ligada a esta ultima. A figura 11 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância das frações ligadas a óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e da ligada a carbonato.

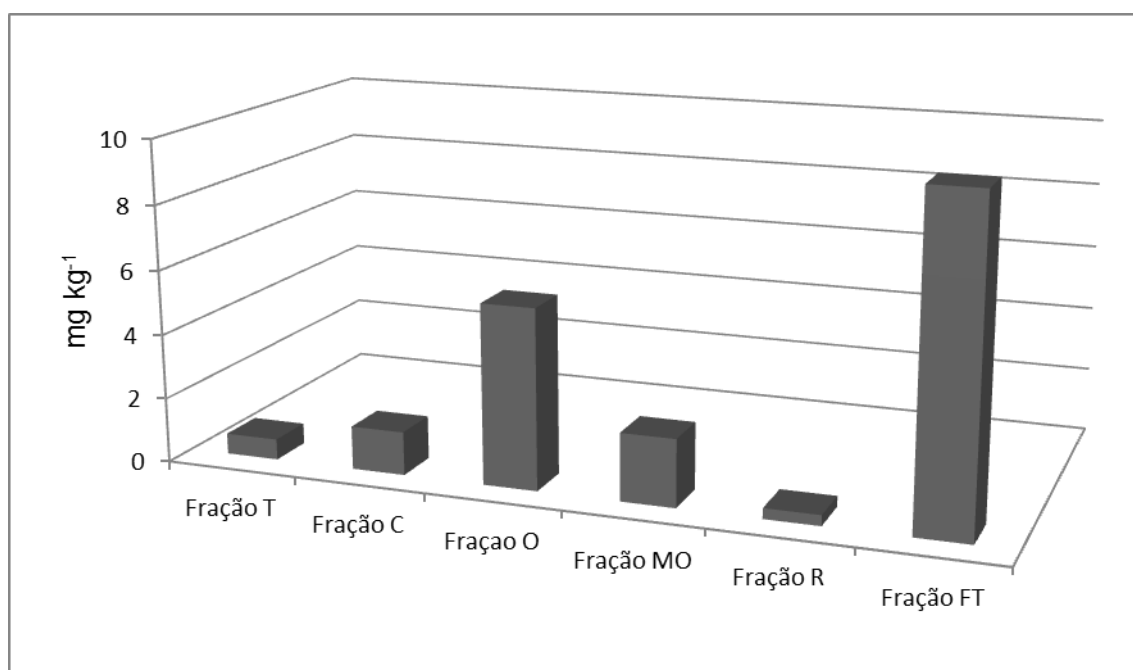


Figura 11: Médias das concentrações nas frações do zinco.

5.14 Manganês

A tabela 14 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 14: Variações das concentrações do Manganês em mg kg^{-1} .

Frações	Meses											MÉDIA	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12			
T	0,33	0,62	0,32	0,47	0,67	0,75	0,72	0,57	0,64	0,72	0,58	0,16	
C	1,34	1,29	1,01	1,33	1,40	1,13	1,15	1,11	1,12	0,94	1,18	0,15	
O	0,47	1,66	2,43	1,57	0,50	1,50	0,53	1,31	1,53	1,85	1,34	0,65	
MO	0,19	0,12	0,21	0,06	0,19	0,24	0,08	1,02	0,46	0,36	0,29	0,28	
R	0,23	0,14	0,09	0,04	0,16	0,22	2,48	2,66	0,10	1,30	0,74	1,03	
FT	2,56	3,38	4,06	3,47	2,92	3,84	4,96	6,67	3,85	5,17	4,13	1,22	

As frações total e residual são respectivamente de $4,13$ e $0,74 \text{ mg kg}^{-1}$. Ligados a carbonato encontrou-se em média $1,18 \text{ mg kg}^{-1}$ concentração esta, menor apenas que as encontradas para zinco e ferro. Ligado a óxidos de ferro e manganês encontrou-se concentrações menores apenas que ferro, zinco e cádmio (média de $1,34 \text{ mg kg}^{-1}$). As menores concentrações deste metal foram encontradas nas formas ligadas a matéria orgânica e biodisponível. A figura 12 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância das frações ligada a carbonato, ligada a óxido de ferro e manganês seguida da residual.

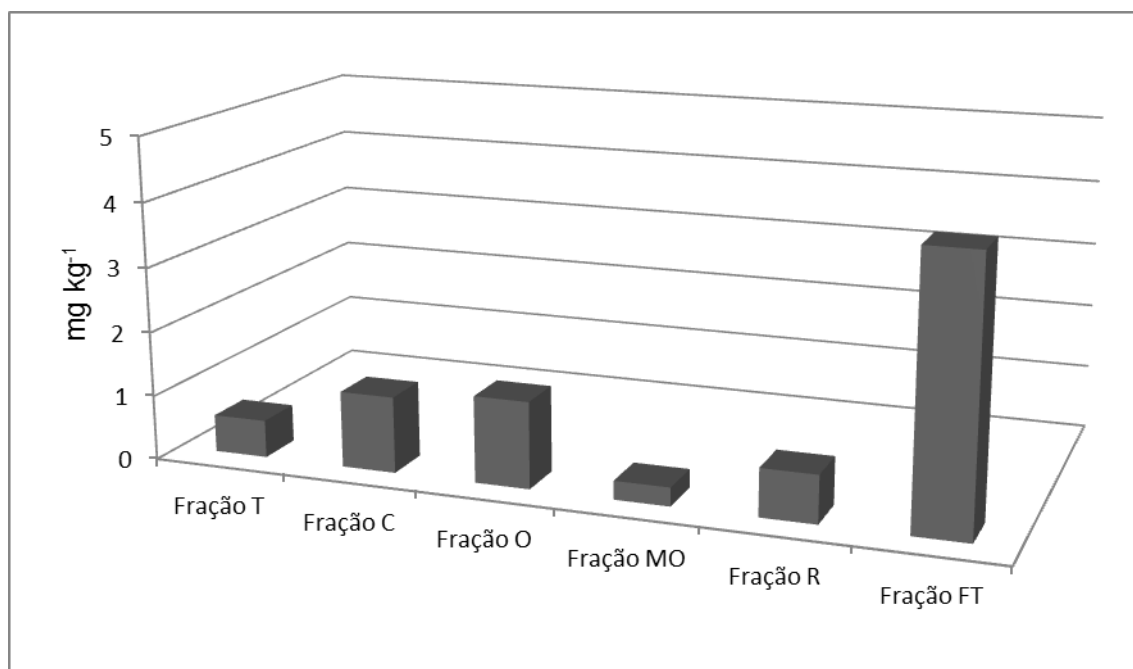


Figura 12: Médias das concentrações nas frações do manganês.

5.15 Bário

A tabela 15 traz as concentrações deste metal em todas as frações das amostras analisadas com as médias e os desvios padrões (DP).

Tabela 15: Variações das concentrações do bário em mg kg⁻¹.

Frações	Meses										MÉDIA	DP
	JUN/11	JUL	AGO	SET	NOV	DEZ	JAN	FEV	ABR	JUN/12		
T	0,03	0,06	0,03	0,03	0,20	0,19	0,24	0,10	0,09	-	0,10	0,09
C	0,22	0,06	-	-	-	-	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04	0,07
O	0,74	1,25	0,95	1,32	0,49	0,58	1,10	0,33	0,39	0,69	0,78	0,35
MO	0,43	0,41	0,58	0,16	0,81	0,91	0,39	0,52	0,37	0,65	0,52	0,22
R	0,46	3,79	1,07	2,18	1,86	1,83	2,60	0,42	0,98	1,00	1,61	1,05
FT	1,88	5,57	2,63	3,69	3,36	3,51	4,36	1,39	1,85	2,35	3,05	1,29

As frações total e residual são respectivamente de 3,05 e 1,61 mg kg^{-1} . Ligados a matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês encontramos em média 0,52 e 0,78 mg kg^{-1} respectivamente. As menores concentrações deste metal se encontraram nas frações ligadas a carbonato e biodisponível. A figura 13 traz as concentrações médias deste metal nas várias frações e nela se observa a predominância das frações residual, ligada a óxido de ferro e manganês seguido da fração ligada a matéria orgânica.

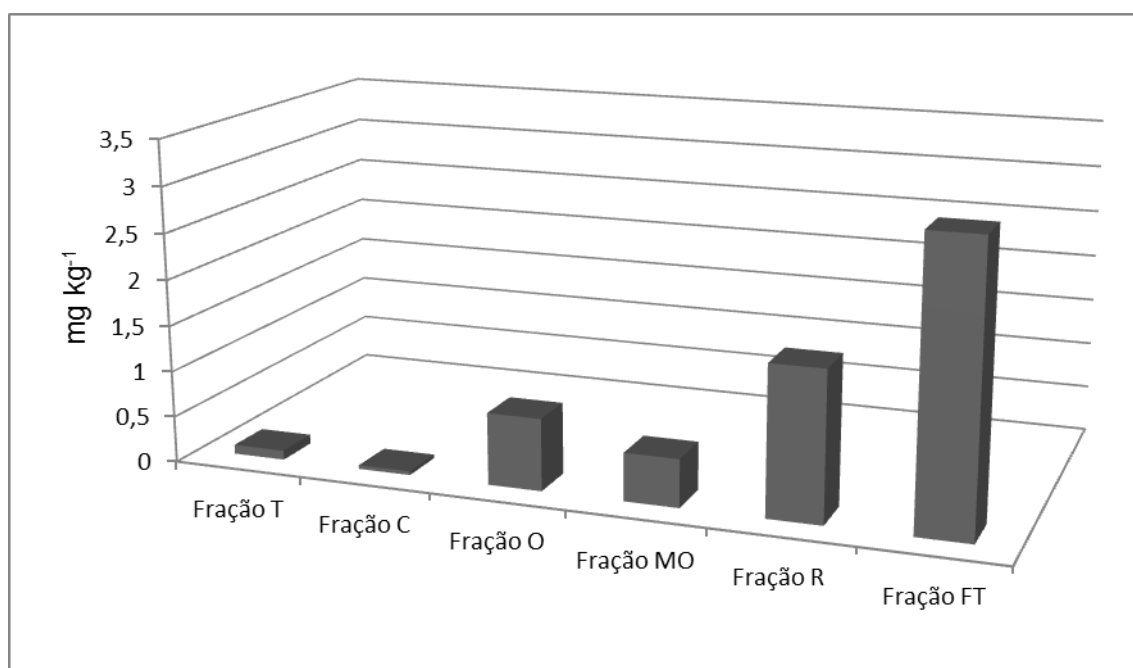


Figura 13: Médias das concentrações nas frações do bário.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados por fluorescência, observou-se que os teores dos metais encontrados estão abaixo dos parâmetros internacionais. As amostras analisadas apresentaram alta porcentagem de matéria orgânica e elevada capacidade de troca catiônica cuja maior contribuição para este parâmetro foi a soma das bases totais trocáveis. Os resultados demonstram que embora não tenha havido variação do fósforo mineral durante o ano, o fósforo orgânico foi encontrado em maiores concentrações nos meses de temperatura mais baixas. Os valores de pH das amostras demonstram que o material estudado é levemente ácido. Dos metais extraídos pelo método de Tessier, nas frações, trocável e ligados a carbonatos (extraídas em pH=8,0 e pH=5,0 respectivamente), as maiores concentrações encontradas foram para ferro, zinco e manganês, considerando que essas frações são compatíveis com as condições ambientais, esses metais são os mais facilmente removíveis do lodo estudado. As formas associadas em que foram determinadas as maiores concentrações dos metais foram aquelas ligadas as frações, residual, óxidos de ferro e manganês e ligada à matéria orgânica respectivamente, com exceções do zinco e chumbo em que as maiores frações foram encontradas ligadas a óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e residual respectivamente e do cobre que teve maior preferência pelas frações Ligada a matéria orgânica, a óxidos de ferro e manganês e residual respectivamente.

7 REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **Projeto de estações de tratamento de esgotos**. NB 570, 1989.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New Delhi, Blackie Academic & Professional, 1993.

ANDREOLI, C.V. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura e sua influência em características ambientais no agrossistema.** Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1999.

ANDREOLI, C. V. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento.** Abes, Rio de Janeiro, 2006.

ANGELI, N.; KHAN, H.; ITO, G.M.; CARVALHO, S.G.; RUEDA, J.R.J.; PENHA, U.P. **Geologia e caracterização tecnológica do minério de manganês da mina Córrego do Cocho, Itapira (SP).** Geol. USP, Sér. cient. vol.11 n^o.3 São Paulo Dec. 2011.

BAIRD, C. **Química ambiental.** Tradução de Maria Angeles Lobo e Luiz Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BASSO, C. J.; SANTI, A. L; LAMEGO, F. P.; GIROTTO, E. **Aplicação foliar de manganês em soja transgênica tolerante ao glyphosate.** Cienc. Rural vol.41 n^o.10 Santa Maria Out. 2011.

BENDASSOLII, J. A.; TAVARES ,G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. **Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos.** Quím. Nova vol.26 no.4 São Paulo JuL/Ago. 2003.

BERNI, M. D; BAJAY, S. D. **Geração de energia e a digestão anaeróbica no tratamento de efluentes: estudo-de-caso na indústria de papel.** An. 3. Enc. Energ. Meio Rural, 2003.

BEZERRA, B. G.; FIDELES F., J. **Análise de crescimento da cultura do algodoeiro irrigada com águas residuárias.** Revista Ciência Agronômica, v.40, p.339-345, 2009.

BERTON,R.S.; PIRES, A.M.M.;ANDRADE, S.A.L.; ABREU, C.A.; AMBROSANO, E.J.; SILVEIRA, A.P.D.**Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo.** Pesq. agropec. bras. v.41 n.8 Brasília ago, 2006.

BERTONCINI, E. A. **Tratamento de efluentes e reuso da água no meio agrícola.** Revista Tecnológica e Inovação Agropecuária, Piracicaba- SP, jun/ 2008.

BRAVO, D. A; CARBALLA, M.; RUIZ, F. G.; CHAMY, R. **Treatmente of low strength sewage whit high suspended organic matter contente in na anaerobic sequencing batch reactor and modeling application.** Elertron Biotechnol. July, 2009.

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

CARNEIRO, A. E. V; NASCIMENTO, F.V.F. **Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios x por dispersão de energia.** Scientia agricultura. v. 53 n. 1 Piracicaba Jan./Abr. 1996.

CÉSAR, R. et. al,. **Influence of the properties of tropical soils in the toxicity and bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended lands**. Environmental Earth Sciences, 2008.

CHERNICHARO, C. A. L. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios - coletânea de artigos técnicos - volume II**. Prosab, Minas Gerais, 2001.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Minas Gerais, 1997.

CLARO, E.M.T.; OTENIO, M.H.; BIDÓIA, E.D.; SILVA, N.M.M.G.; SANTOS, V. **Avaliação (em escala laboratorial) da aplicação do processo eletrolítico em efluente de lagoa de estabilização de esgoto urbano**. Quím. Nova vol.33 n°3 São Paulo 2010.

COELHO, S.T.; VELAZQUEZ, S.M.S.G.; MARTINS, O.S.; COSTA, D.F.; BASAGLIA, F.; BACIC, A.C.K. **Instalação e testes de uma unidade de demonstração de geração de energia elétrica a partir de biogás de tratamento de esgoto**. An. 5. Enc. Energ. Meio Rural 2004.

COSTA, P. **Avaliação em laboratório de parâmetros de transporte do chorume no Aterro Sanitário de Sauípe/Ba**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

COTTA, J.A.O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.; PIOVANI, M.R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil**. Quím. Nova, São Paulo, v.29, n° 1, p. 40-45, jan./fev. 2006.

DACACH, N. G. **Tratamento primário de esgoto**. Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1991.

ELLIS, J.T.; TRAMP, C.; SIMS, C.R.; MILLER, D.C **Characterization of a community within an algal fed anaerobic digestion**. ISRN MICROBIOLOGY, USA, 2012.

FERREIRA, A.D.Q. **O impacto do crômio nos sistemas biológicos**. Quím. Nova vol.25 no.4 São Paulo Jul.2002.

FERNANDES, F. **Lodo em estação de tratamento de água e esgoto**. Engenharia Sanitária e Ambiental. V 2 – N° 1. Jan/Mar 1997.

FERNANDES, F.; SILVA, S.M.C.P. **Prosab, manual prático para a compostagem de biossólidos**. Londrina, 1996.

FIT. **Cádmio e seus compostos**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Janeiro, 2012.

FRAIGE,K.; CRESPILO,F.N.; REZENDE,M.O. **Determinação de zinco em solo utilizando colorimetria**. Quim. Nova, Vol. 30. São Paulo, 2007.

FREIRE, B. F.; PIRES, C. E.; FREIRE, J. T. **Tratamento anaeróbio de pentaclorofenol em reator de leito fluidificado alimentado com água residuária sintética contendo glicose como fonte única de carbono**. Eng. Sanit. Ambient. v.13 n.3 Rio de Janeiro jul./set. 2008

FUNASA. **Manual de saneamento 4ª ed**. Brasília, 2006.

GLATZEL, S.; KALBITZ, K.; DALVA, M; MOORE, T.. **Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs**. Geoderma, v.113, p.397– 411, 2003.

GONÇALVES, R.F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. PROSAB, Vitória/ES. 2003.

HARRIS, D. **Análise química quantitativa 5ª ed**. China Lake, Califórnia: LTC, 2001.

HANDBOOK,P.P.A. **Cadmium**. Effective, july, 1998.

HENZE, M.; HARREMOES, P .**Anaerobic Treatment of Waste Water in Fixed Film Reactors-** a literature review.. Water Sci Tech, 1983.

IMHOFF, K. ; KLAUS R. **Manual de tratamento de águas residuárias**. 26. ed. São Paulo : Edgar Blucher, 1986.

ISOLDI, L. A; KOETZ, P. R, ISODI, L. A. **Pós-tratamento de efluente nitrificado da parboilização de arroz utilizando desnitrificação em reator UASB**. Eng. Sanit. Ambient. v.10 n.4 Rio de Janeiro out./dez. 2005.

JACKSON, M. L. **Análisis químico de suelos** (Trad. José Beltrán Martínez) 1ªed.Barcelona. Ediciones Omega, S. A., 1964.

JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. **Adsorção de íons Cu²⁺ em Latossolo Vermelho – Amarelo húmico**. Quím. Nova, Rio de Janeiro, v.23, n.1, p.6-11, jan/fev. 2000.

JURGENSEN, D. et.al. **Tratando o esgoto ambiente legal, tratamento biológico anaeróbico**. Sanepar, Curitiba, v 3, março. 2005.

KOZIOL, M.M. **Changes in selected fuel properties of sewage sludge as a result of its storage**. World Academy of Science, Engineering and Technology , 2012.

LÃ, R.O.; BARRA, C.M.; AMARAL, N.M.B.S.; MAZUR, N.; VELLOSO, A.C.X. **Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na**

determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. Química Nova, São Paulo, v 26, n 3, maio/junho, 2003.

LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STUPP,V.; ROBERGE,F. D.; BARRERA,P B. **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier.** Quim. Nova, Santa Catarina V. 24, No. 6, 734-742, 2001.

LIU, G; SIMONNE,E.H.; YUNCONG,L. **Nickel nutrition in plant.** Institute of Food and Agricultural Sciences, university of Florida, 2011.

LOPES, A.S.; SILVA,M.C.; GUILHERME, L.R.G. **Acidez do solo e calagem .** ANDA- Associação Nacional para Difusão de Adubos, São Paulo, 1991.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo.** Teórica e Prática. Rio de Janeiro: Frutas Bastos, 2001.

MACÊDO,E.M.C.; AMORIM,M.A.F.; SILVAS,,A.C.S.; CASTRO,C.M.M.B. **Efeitos da deficiência de cobre, zinco e magnésio sobre o sistema imune de crianças com desnutrição grave.** Rev. Paul. Pediatr. Recife-PE, 2010.

MACHNICKA, A.; GRÜBEL, K.; SUSCHKA, J. **Enhanced biological phosphorus removal and recovery.** *Water Environment Research*, v. 80, n. 7, 2008.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S.M.F. **Importância do zinco na nutrição humana.** Rev. Nutr. vol.17 no.1 Campinas Jan./Mar. 2004.

MAGALHÃES,M.O.L;SOBRINHO,N.M.B.A;ZONTA,E.; LIMA, L. S.; PAIVA, F.S.D. **Mobilidade de bário em solo tratado com sulfato de bário sob condição de oxidação e redução.** Quím. Nova vol.34 no.9 São Paulo Set. 2011.

MAJID, M.N.; ISLAM. M. M.; MATHEW, L. **Heavy metal uptake and translocation by mangium (*Acacia mangium*) from sewage sludge contaminated soil.** Australian Journal of Crop Science, Aug. 2012.

MARTIN, R. B.; SIGEL, H. **Metal in ions biological systems.** New York, Marcel Dekker, vol.18, 1980.

MATOS,W.O.;NÓBREGA, J.A.; SOUZA, G.B.; NOGUEIRA, A.R.A. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica.** Quím. Nova vol.31 no.6 São Paulo, 2008.

MAYERHOFF, Z.D.V.L. **Inovações estão em aperfeiçoar o tratamento de águas e efluentes.** Inovação Uniemp v. 3 n.1 Campinas jan/fev. 2007.

McCall KA, Huang C, Fierke CA. **Function and mechanism of zinc metalloenzymes.** J Nutr. , 2000.

MELLO, F.A.F. et al. **Fertilidade do solo** 3 ed. Nobel, São Paulo, 1988.

METCALF, B. **Tratamiento y depuración de las aguas residuales**. Colombia 1ªed. Maio, 1997.

METCALF, B.; EDDY, I.N.C. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3ª ed. New York : McGraw-Hil, 1991.

MHAMADI, T.A.; He, O; LI, J.; NTAKIRUTIMANA, T; **Start-up performance of a pilot-scale integrated reactor for treating domestic garbage and sewage sludge**. Journal of American Science, 2012.

MLLER, G.T. **Ciência ambiental**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

MOREIRA FR, MOREIRA JC. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde**. Rev. Panam Salud Publica, 2004.

MOREIRA FR, PIVETTA F. **Manganese determination in air, blood and urine, using $\text{mg}(\text{no}_3)_2$ as modifier and "in situ" decontamination by graphite furnace atomic absorption spectrometry**. *Atomic Spectroscopy*, 1996.

NETO, O.S.; FILHO, J.A.; DIAS, N.S.; REBOUÇAS, J.R.L.; OLIVEIRA F.R.A.; DINIZ, A. **Fertigação do algodoeiro utilizando efluente doméstico tratado**. Rev. bras. eng. agric. ambient. vol.16 no.2 Campina Grande FeV. 2012.

NOVAES, A.P. **Fossa séptica biodigestora e clorado Embrapa. Qualidade de vida na agricultura familiar. "Esgoto doméstico em propriedades rurais: uma alternativa de preservação ambiental e uso racional na agricultura" Estudo de Caso: APTA Fazenda-Sede do Polo Centro-Sul**. Piracicaba, SP: Polo APTA Centro Sul, 11 de maio de 2005.

NOUR, A. H.; NOUR, A.H.; VISSALINY, A.P.S.; RAJALETCHUMY, A.P.V. **Kinetics study of sludge treatment by an aerobic digestion**. Journal of Applied Sciences, Kuantan-Pahang, Malaysia, 2010.

PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.D.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina, IAPAR, 1992.

PEGORINI, E.S. et al., **Tratando o esgoto ambiente legal, resíduos no tratamento de esgoto**. Sanepar, Curitiba, v 6, março. 2005.

PRADO, M.A.C.; CAMPOS, C.M.M. **Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos do processamento de *Coffea arabica* L. em reator anaeróbio UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café**. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras-MG, 2008.

QUEVEDO, C.M.G; PAGANINI, W.S. **Impactos das Atividades Humanas Sobre a Dinâmica do Fósforo no Meio ambiente e seus Reflexos na Saúde Pública**. Ciênc. saúde coletiva vol.16 n°8 Rio de Jan/ Ago. 2011.

RAIJ, B. Van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81).

RHEINHEIMER, D.S. et al. **Depleção do fósforo inorgânico de diferentes frações provocada pela extração sucessiva com resina em diferentes solos e manejos**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.24, 2000.

ROCHA, J.C.; Rosa, A.H.; Cardoso, A.A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

ROCHA, R.E.M.; PIMENTEL, M.S.; ZAGO, V.C.P.; RUMIANEK, N.G.; DE-POLLI, H. **Avaliação de biossólido de águas servidas domiciliares como adubo em couve**. Pesq. agropec. bras. vol.38 no.12 Brasília Dez. 2003.

RODRIGUES, I. S. **Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura**. Rev. bras. eng. agrícola. ambiental. vol.14 no.1 Campina Grande jan. 2010.

RONQUIM, C.C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Embrapa Monitoramento por Satélite, Campinas, 2010.

ROVERE, E.L.; D'AVIGNON, A.; PIERE, C.V.; KLIGREMAN, C.D.; SILVA, H.V.O.; BARATA, M.M.L.; MALHEIROS, T.M.M.. **Manual de auditoria ambiental para estações de tratamento de esgotos domésticos**. Qualitymark, Rio de Janeiro, 2002.

SANTOS, D.R.; GATIBONI, C.L.; KAMINSKI, J. **Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto**. Cienc. Rural vol.38 no.2 Santa Maria Mar./Apr. 2008.

SANTOS, M. L. F. **Tratamento e utilização de esgotos sanitários**. Abes, Rio de Janeiro, 2006.

SHACKLEY, M. S.. **An introduction to X-Ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology**. Springer Business Media, 2011.

SILVA, J.O. **Thermal Analysis and FTIR Studies of Sewage Sludge Produced In Treatment Plants. The Case of Sludge in City of Uberlândia- MG, Brazil**. Termochimica Acta v. 528, p 72-25, janeiro, 2012.

SILVA, M.R.C. **Estudo de sedimento da bacia hidrográfica do Mogi-Guaçu com ênfase na determinação de metais** – Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos – S.P., 2002, p. 99.

SILVA, P.R.D.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE; M.O.O. **Processo de estabilização de resíduos orgânicos: vermicompostagem versus compostagem**. quim. Nova. São Carlos – SP, nov-2012.

SIQUEIRA, E.M.A.; ALMEIDA.S.G.; ARRUDA,S. **Papel adverso do ferro no organismo**. Comum. Ciênc. Saúde. Brasília, 2006.

SKOOG, D.A. **Princípios de análise instrumental 5ª ed.** Tradução de Ignez Caracelli et. al. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S.da. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos**. Quím. Nova, S. Paulo, v.24, n°3, p.324-330, mai./jun. 2001.

SOUSA, J.T.; HAANDEL, A.V.; LIMA, E.P.C.; HENRIQUE, I.N. **Utilização de wetland construído no pós-tratamento de esgotos domésticos pré-tratados em reator UASB**. Eng. Sanit. Ambient. v.9 n.4 Rio de Janeiro out./dez. 2004.

SOUZA,R A. S.; BISSANI C. A.; TEDESCO, M. J. FONTOURA, R.C. **Extração sequencial de zinco e cobre em solos tratados com lodo de esgoto e composto de lixo**. Quím. Nova vol.35 n°. 2 São Paulo 2012.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: Wiley, 1994.

TESSIER, A.;CAMPBELL,P.G.C.,BISSON,M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Analytical Chemistry, v.51, p.844-851, 1979.

TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: ABES/SP, 2002.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos**, um manual para regiões de clima quente. Epgraf, Campina Grande/PB. 1994.

VILLANUEVA, F.C.A.; BOARETTO, A.E.; FIRME, L.P.; MURAOKA, T.; FILHO, V.F.N.; JUNIOR, C.H.A. **Mudanças químicas e fitodisponibilidade de zinco estimada por método isotópico, em solo tratado com lodo de esgoto**. Quím. Nova. Vol. 35Piracicaba-SP, 2012.

VOGEL, A.I. **Análise química quantitativa**. Tradução de Horácio Macedo 5ª ed.Rio de Janeiro: LTC, 1992.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. Ed .Belo Horizonte, 1996.

WANG,J;LIU,X;FU,B.;CHEN,J.YU,H. **Acidogenic fermentation of proteinaceous sewage sludge: effect of pH**. Laboratory of Environmental Biotechnology, School of Environmental and Civil Engineering, China, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Cadmium. Environmental health. Criteria 134**, Genev. 1992.