



LUCIANA CARLA FERREIRA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM ESGOTO E LODO GERADO EM ESTAÇÕES DE
TRATAMENTO, NOS MUNICÍPIOS DE JAGUARIÚNA E CAMPINAS, EMPREGANDO
A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM
RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

LUCIANA CARLA FERREIRA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM ESGOTO E LODO GERADO EM ESTAÇÕES DE
TRATAMENTO, NOS MUNICÍPIOS DE JAGUARIÚNA E CAMPINAS, EMPREGANDO
A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM
RADIÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvana Moreira

Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA LUCIANA CARLA FERREIRA DE
SOUZA E ORIENTADA PELA PROFESSORA DRA. SILVANA
MOREIRA

ASSINATURA DA ORIENTADORA: _____

CAMPINAS – SP

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Souza, Luciana Carla Ferreira de

So89a Avaliação de metais em esgoto e lodo gerado em estações de tratamento, nos municípios de Jaguariúna e Campinas, empregando a fluorescência de raios x por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF) / Luciana Carla Ferreira de Souza. --Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Silvana Moreira.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Águas residuais. 2. Lodo de esgoto. 3. Fluorescência de raios X. 4. Radiação síncrotron. 5. Metais pesados - Aspectos ambientais. I. Moreira, Silvana, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Analysis of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using fluorescence X-ray total reflection with synchrotron radiation (SR-TXRF)

Palavras-chave em Inglês: Wastewater, Sewage sludge, X-ray fluorescence, Synchrotron radiation, Heavy metals - Environmental aspects

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Doutora em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edgar Francisco Oliveira de Jesus, Edson Aparecido
Abdul Nour, Maria Izabel Maretti Silveira Bueno,
Regina Cely Barroso

Data da defesa: 25-02-2013

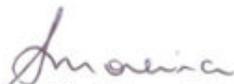
Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

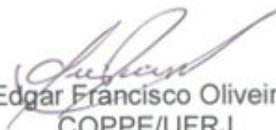
**AVALIAÇÃO DE METAIS EM ESGOTO E LODO GERADO EM ESTAÇÕES DE
TRATAMENTO, NOS MUNICÍPIOS DE JAGUARIÚNA E CAMPINAS, EMPREGANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO
SÍNCROTRON (SR-TXRF)**

LUCIANA CARLA FERREIRA DE SOUZA

Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof.^a. Dr.^a. Silvana Moreira
Presidente e Orientadora – FEC/UNICAMP



Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus
COPPE/UFRJ



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
FEC/UNICAMP



Prof.^a. Dr.^a Maria Izabel Maretti Silveira Bueno
IQ/UNICAMP



Prof.^a. Dr.^a Regina Cely Rodrigues Barroso
IF/UERJ

Campinas, 25 de fevereiro de 2013

A meus pais LUCIANO e CARLOTA pela compreensão e apoio emprestados nos momentos difíceis e, especialmente, pelo exemplo de dedicação e de trabalho que continua impulsionando toda nossa família.

Minha avó CONCEIÇÃO (in memoriam) pela atenção e o carinho com que sempre me distinguiu e, principalmente, por fazer das minhas vitórias seu motivo de felicidade.

Meus irmãos RODRIGO E DANIELA pelo exemplo de companheirismo.

Meus sobrinhos ANA BEATRIZ e JOÃO PEDRO, por me ensinarem ser uma pessoa melhor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, o criador de todo o Universo, por ter me proporcionado a oportunidade da realização desse trabalho que, espero, gere os benefícios almejados para a sociedade, nossa patrocinadora maior.

À professora Silvana Moreira pela orientação e, principalmente, pela sabedoria demonstrada na tomada de decisões e pela paciência com que se conduziu durante toda a realização desse trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que viabilizou a realização das análises pelo método de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

Aos Laboratórios de Saneamento e de Fluorescência de Raios X da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, por ter disponibilizado os equipamentos e reagentes necessários para a realização dos ensaios laboratoriais. A todo pessoal técnico de apoio, sem o qual não teria sido possível a realização desse trabalho.

À Prefeitura do Município de Jaguariúna, que colocou à disposição a Estação de Tratamento de Esgotos Camanducaia como campo de prova e, em especial, a minha colega Engenheira Maria Teresa de Toledo Lima, que sempre

me apoiou na coleta das amostras dos efluentes bruto e tratado, bem como, do lodo gerado na Estação.

À Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento – SANASA, que disponibilizou a Estação de Tratamento de Esgoto Anhumas para coleta de amostras e, em especial, aos colaboradores Otávio Sperchi Henrique e Rafael Simonelli Mobley, pelo apoio.

Ao amigo Felipe Benavente Canteras, que sempre me acompanhou na leitura dos dados obtidos.

À Secretaria de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, em especial aos funcionários: Eduardo Stevam da Silva, Celma da Conceição Lopes e Diego Costa Ribeiro, pelo carinho e apoio.

A todos aqueles que de alguma forma, me auxiliaram na conclusão desse trabalho, a minha eterna gratidão.

RESUMO

SOUZA, Luciana Carla Ferreira. Análise de metais pesados em esgoto e lodo gerado em estações de tratamento, nos municípios de Jaguariúna e Campinas, empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2013, 356f. Tese (Doutorado).

O rápido crescimento urbano e industrial nas últimas décadas provocou alterações no meio ambiente, dentre eles a poluição dos corpos d'água, principalmente por metais que podem causar danos à saúde humana. Os municípios de Campinas e Jaguariúna estão inseridos na Região Metropolitana de Campinas (RMC), uma das regiões mais dinâmicas no cenário econômico brasileiro. Portanto, visando estudar a influência antropogênica das cidades, foi avaliada a qualidade do efluente bruto e tratado e, do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto de Anhumas, no município de Campinas e na estação de tratamento Camanducaia no município de Jaguariúna, ambas no estado de São Paulo, principalmente no que se refere à contaminação por metais. As análises foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) e os resultados comparados com as legislações vigentes. Para o efluente tratado os dados foram comparados as legislações CONAMA 357 e 430 que estabelecem limites para o descarte de efluentes nos corpos d'água e todos os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb apresentaram concentrações em conformidade com a legislação. Para o reuso na agricultura, cujos limites são definidos pela Instrução Técnica CETESB alguns dos elementos apresentaram concentrações acima do permitido e desta forma o efluente tratado não pode ser empregado para reuso. No caso do lodo os teores de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb foram comparados ao valores máximos permitidos das legislações CONAMA 357 e 430 e os teores de todos os elementos ficaram abaixo do valor máximo permitido, e desta forma existe a possibilidade de aplicação do lodo no solo agrícola, para as duas estações de tratamento de esgoto estudadas, Anhumas (Campinas) e Camanducaia (Jaguariúna).

Palavras-chave: Esgoto, Lodo, Metais, Fluorescência de raios X, Radiação Síncrotron

ABSTRACT

SOUZA, Luciana Carla Ferreira. Analysis of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using fluorescence X-ray total reflection with synchrotron radiation (SR-TXRF). College of Civil Engineering, Architecture and Urbanism, University of Campinas, 2013, 356f, Doctor Degree.

The rapid urban and industrial growth in recent decades caused changes in the environment, including pollution of water bodies, mainly of metals that can cause harm to human health. The cities of Campinas and Jaguariúna are inserted in the Metropolitan Region of Campinas (MRC), one of the most dynamic regions in the Brazilian economy. Therefore, to study the influence of anthropogenic cities it was evaluated the quality of raw and treated wastewater and sludge generated in the wastewater treatment plant of Anhumas, in Campinas and the treatment plant in the municipality of Camanducaia Jaguariúna, both in state of Sao Paulo, particularly with regard to metal contamination. Analyses were performed by the technique of X-ray Fluorescence by Total Reflection with Synchrotron Radiation (SR-TXRF) and the results compared with existing laws. For the treated effluent data were compared laws CONAMA 357 and 430 that set limits for the discharge of effluents into water bodies and all the elements Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb and Ba concentrations presented in accordance with legislation. To reuse in agriculture, whose limits are defined by the Technical Instruction CETESB some elements had concentrations above the permitted and thus the treated effluent can't be used for reuse. In the case of sludge contents of Cr, Ni, Cu, Zn, Ba and Pb were compared with maximum permissible values of the laws CONAMA 357 and 430 and the contents of all elements were below the maximum allowable value, and thus it is possible application of sludge to agricultural soil, for the two sewage treatment stations studied, Anhumas (Campinas) and Camanducaia (Jaguariúna).

Keywords: Sewage, sludge, heavy metals, X-ray fluorescence, Synchrotron Radiation

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 - Energia crítica de excitação (ligação) (keV) e seus correspondentes comprimentos de ondas para os elementos Arsênio, Selênio e Chumbo.....	44
Tabela 3.2 - Ângulos críticos para diferentes materiais e diferentes energias de fótons.	60
Tabela 4.1 – Composição do esgoto doméstico <i>in natura</i>	108
Tabela 4.2 - Níveis do Tratamento dos esgotos.....	114
Tabela 5.1 – Características Gerais da linha de Fluorescência de Raios X (DO9B) do LNLS.	194
Tabela 5.2 - Padrões de lançamento de efluente tratado estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 e alterada pela 430 de 13/05/2011 e a padrões para reuso do efluente na agricultura definido pela instrução técnica nº 31 CETESB de 20/10/06.	197
Tabela 5.3 - Padrões para a aplicação do lodo na agricultura estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 375 de 29/08/06.....	198
Tabela 6.1 - Concentração (mg L ⁻¹) dos elementos (Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Se, Sr e Mo) nas soluções padrões da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.	202
Tabela 6.2 - Concentração (mg L ⁻¹) dos elementos (Ga, Mo, Ba, Sm, Lu, Pt, Pb) nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.	203
Tabela 6.3 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos Ba e Pb nas amostras de efluentes bruto, tratado e lodo.	207
Tabela 6.4 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência certificado contendo poluentes em água potável (<i>Drinking Water Pollutants</i>) medidos por SR-TXRF.....	210

Tabela 6.5 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência de lodo doméstico (NIST 2781) medidos por SR-TXRF.....	211
Tabela 6.6 – Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nos efluentes bruto e tratado, coletados na ETE Anhumas, Campinas.	214
Tabela 6.7 – <i>p-values</i> para os elementos estudados no esgoto bruto e tratado da ETE Anhumas, comparando os períodos seco e chuvoso.....	220
Tabela 6.8 - Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo coletadas na ETE Anhumas, Campinas.	221
Tabela 6.9 – <i>p-values</i> para os elementos estudados no lodo de esgoto da ETE Anhumas (Campinas), comparando os períodos seco e chuvoso.....	222
Tabela 6.10 - Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo coletadas na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	224
Tabela 6.11 – <i>p-values</i> para os elementos estudados no esgoto bruto e tratado da ETE Camanducaia, comparando os períodos seco e chuvoso.....	226
Tabela 6.12 - Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna, para os períodos seco e chuvoso.....	228
Tabela 6.13 – <i>p-values</i> para os elementos estudados no lodo de esgoto da ETE Camanducaia (Jaguariúna), comparando-se os períodos, seco e chuvoso.	229
Tabela 7.1 - Quadro dos resultados das avaliações das concentrações dos metais no efluente tratado em conformidade ou não com a legislação.	271
Tabela 7.2 - Quadro dos resultados das avaliações das concentrações dos metais no lodo em conformidade ou não com a legislação.....	273

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 - Espectro contínuo de raios X para várias tensões de aceleração (a) e o espectro característico de raios X (b). Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2007.	42
Figura 3.2 - Representação do processo da emissão do raio X característico, efeito fotoelétrico. Fonte: Adaptado de www.physigate.com	43
Figura 3.3 - Diagrama das transições e suas respectivas denominações. Fonte: WEBER NETO (2007).....	45
Figura 3.4 - Esquema simplificado da análise por WD-XRF. Fonte: Sampaio, 2007.....	50
Figura 3.5 - Esquema simplificado da análise por ED-XRF. Fonte: Sampaio, 2007.	52
Figura 3.6 – Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).	57
Figura 3.7 - Geometria de excitação/deteção da TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejadas os raios X característicos.	58
Figura 3.8 - Geometria de excitação/deteção da TXRF: Raios X incidente e, suporte refletor contendo a amostra e feixe refletido. Fonte: OLIVEIRA, 2012.....	58
Figura 3.9 - Produção da radiação síncrotron. Fonte: (ESPINOZA-QUINONES, 2007).....	67
Figura 4.1 - Vista aérea do município de Jaguariúna, ano de 2012.	70
Figura 4.2 - Mapa do Município de Jaguariúna – Manchas urbanas 1970-2000. Interpretação visual das imagens LANDSAT (INPE,	

2004) e as áreas urbanizadas das cartas topográficas do IBGE.....	72
Figura 4.3 - Localização da sub-baixas da Bacia dos Rios Piracicaba Capivari e Jundiáí, no estado de São Paulo. Fonte: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí.....	73
Figura 4.4 - Empresa mineradora no município de Jaguariúna.....	74
Figura 4.5 - Distribuição espacial dos fragmentos de vegetação identificáveis nas imagens do satélite CBERS 2 para o município de Jaguariúna.	75
Figura 4.6 - Imagem de satélite APOLO 11 do município de Campinas.	76
Figura 4.7 - O estado de São Paulo, a Região Metropolitana de Campinas (RMC) e o município de Campinas. Em destaque, a bacia hidrográfica do ribeirão das Anhumas. Fonte: FUTADA, 2007	78
Figura 4.8 - Localização, Bacia do Piracicaba Capivari e Jundiáí, no estado de São Paulo. Fonte: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí.....	81
Figura 4.9 - Distribuição espacial dos fragmentos de vegetação identificáveis nas imagens do satélite CBERS 2 para o município de Campinas.....	82
Figura 4.10 - Localização da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI 5, Bacia do Piracicaba Capivari e Jundiáí, no estado de São Paulo. Fonte: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí.....	84
Figura 4.11 - Área da bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, no estado de São Paulo e Minas Gerais.....	85
Figura 4.12 - As Bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí divididas em três grandes setores que são, o oeste, central e leste, onde o setor leste está incluído o estado de Minas Gerais.....	87
Figura 4.13 – Municípios da Região Metropolitana de Campinas(RMC).....	89
Figura 4.14 - Bacia hidrográfica do ribeirão das Anhumas (delimitada por linha vermelha) no município de Campinas, em imagem composta das bandas 3, 4 e 5 do satélite Landsat-TM 5, de 1997 (TORRES <i>et al.</i> , 2006).....	93
Figura 4.15 - Ocupação antrópica da bacia Anhumas, nos períodos de 1962, 1972 e 2007. Fonte: Adami <i>et al.</i> , 2007.	95
Figura 4.16 - Delimitação da Bacia do Jaguari e seus Municípios (Consórcio Intermunicipal das Bacias do Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí).	96
Figura 4.17 - Município de Jaguariúna, com delimitação a região da bacia do Jaguari.	100

Figura 4.18 - Distribuição do comércio, indústria e serviços na Bacia do Jaguari, no município de Jaguariúna.	101
Figura 4.19 - Principais rios e tributários da bacia do Piracicaba. Fonte: CENA/USP.....	102
Figura 4.20 - Divisão das Bacias Hidrográficas dos Rios Camanducaia, Jaguari e Atibaia e o mapa hidrológico com a região de APA – Fonte: Embrapa	103
Figura 4.21 - Município de Jaguariúna, com delimitação a região da bacia do Camanducaia.....	104
Figura 4.22 - Representação da quantidade de serviços, indústria e comércio na Bacia do Camanducaia, no município de Jaguariúna.	105
Figura 4.23 - Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil. Fonte : IBGE, 2011.....	111
Figura 4.24 – Contém as bacias de esgotamento sanitário que atendem/abastecem a Estação de Tratamento de Esgoto Camanducaia e Jaguari.	118
Figura 4.25 - Visão geral da estação de tratamento de esgoto do município de Jaguariúna – ETE CAMANDUCAIA.	119
Figura 4.26 – Gradeamento.	120
Figura 4.27 - Caixa de Areia da ETE Camanducaia.....	120
Figura 4.28 - Medidor de Vazão.....	120
Figura 4.29 - Visão geral dos tanques de aeração.....	120
Figura 4.30 - Visão geral dos decantadores.....	121
Figura 4.31 - Tanque de lodo.....	122
Figura 4.32 – Centrífuga da ETE Camanducaia.	122
Figura 4.33 - Calha Parshall na saída dos decantadores.....	123
Figura 4.34 - Tanque de contato.	123
Figura 4.35 - Lançamento do esgoto tratado no rio Camanducaia.	124
Figura 4.36 - Fluxograma simplificado do tratamento de esgoto Anhumas. Fonte: SANASA 2008.....	130
Figura 4.37 - Visão geral da estação de tratamento Anhumas Campinas. Fonte: SANASA	131
Figura 4.38 - Visão geral do tratamento preliminar. Fonte SANASA.....	132
Figura 4.39 – Peneira.....	133
Figura 4.40 - Calha Parshall na entrada do efluente bruto.....	133
Figura 4.41 - Caixa de areia da ETE Anhumas.....	133
Figura 4.42 - Reator anaeróbio de fluxo ascendente.	134
Figura 4.43 - Desenho esquemático de um reator anaeróbio de fluxo ascendente.....	134
Figura 4.44 – Flocculador.	136

Figura 4.45 – Flotador.....	137
Figura 4.46 – Saturadores.....	138
Figura 4.47 - Modalidades da flotação por ar dissolvido, com pressurização (FAD). Fonte: REALI (1991).....	138
Figura 4.48 - Casa de desidratação.....	139
Figura 4.49 – Centrifuga da ETE Anhumas.....	139
Figura 5.1 – Precipitação mensal na cidade de Jaguariúna, nos anos de 2009 e 2010. Fonte: CIIAGRO, 2012.....	179
Figura 5.2 - Chegada do efluente bruto (ponto 1) e local de coleta do esgoto bruto na ETE Camanducaia (ponto 2).....	180
Figura 5.3 – Calha Parshall do efluente tratado (ponto1) - Ponto de coleta do esgoto tratado na ETE Camanducaia e despejo do efluente tratado no rio Camanducaia (ponto 2).....	181
Figura 5.4 – Casa de química (ponto 1) coleta do lodo após a centrifuga e centrifuga (ponto 2) ETE Camanducaia.....	181
Figura 5.5 - Precipitação mensal na cidade de Campinas, nos anos de 2009 e 2010. Fonte: CIIAGRO, 2012.....	183
Figura 5.6 – Tratamento preliminar ETE anhumas (ponto 1) e local de coleta do esgoto bruto na ETE Anhumas – calha Parshall (ponto 2).....	184
Figura 5.7 - Ponto de coleta do esgoto tratado na ETE Anhumas –canal de saída do efluente tratado (ponto 1) e despejo do efluente tratado no rio Anhumas (ponto 2).....	185
Figura 5.8 – Centro de centrifugação do lodo (ponto 1) e lodo dispostos na caçamba após centrifugados (ponto 2) - ponto de coleta do lodo ETE Anhumas.....	185
Figura 5.9 - Fluxograma da digestão dos efluentes bruto e tratado, para o preparo das amostras para as leituras no Laboratório de Luz Síncrotron, Campinas-SP.....	188
Figura 5.10 - Fluxograma da digestão do lodo, para o preparo das amostras para as leituras no Laboratório de Luz Síncrotron, Campinas-SP.....	189
Figura 5.11- Preparação das amostras no Eppendorf (1) e acondicionamento das amostras preparadas para posterior leitura no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (2).....	191
Figura 5.12 - Vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS (1), e o desenho esquemático da emissão de luz síncrotron num dipolo do anel (2).....	193
Figura 5.13 - Vista geral (1) e parcial (2) da estação de fluorescência de raios X do LNLS.....	195

Figura 5.14 - Suporte e amostra alocados para a análise por SR-TXRF no LNLS (arranjo experimental).....	195
Figura 6.1 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico, utilizando SR-TXRF.....	204
Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico, utilizando SR-TXRF.....	205
Figura 6.3 - Limites Mínimos de Detecção para os elementos contidos na série K para as amostras de efluente bruto e tratado.	206
Figura 6.4 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de lodo por SR-TXRF.....	207
Figura 6.5 – Espectro dos raios X característicos de uma amostra de esgoto bruto.....	208
Figura 6.6 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra de esgoto tratado.....	209
Figura 6.7 – Espectro dos raios X característicos de uma amostra de lodo de esgoto.	209
Figura 6.8 – Gráfico Box Plot para o elemento cromo no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	231
Figura 6.9 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	231
Figura 6.10 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	232
Figura 6.11 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	233
Figura 6.12 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	233
Figura 6.13 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	234
Figura 6.14 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	235
Figura 6.15 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso,na ETE Anhumas, Campinas.....	235
Figura 6.16 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	236
Figura 6.17 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	237

Figura 6.18 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	237
Figura 6.19 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	238
Figura 6.20 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	239
Figura 6.21 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	239
Figura 6.22 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	240
Figura 6.23 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.....	241
Figura 6.24 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.	242
Figura 6.25 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.	242
Figura 6.26 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.	243
Figura 6.27 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.	244
Figura 6.28 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.	245
Figura 6.29 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.	246
Figura 6.30 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	247
Figura 6.31 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	248
Figura 6.32 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	249
Figura 6.33 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	250
Figura 6.34 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	251

Figura 6.35 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	252
Figura 6.36 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	253
Figura 6.37 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	254
Figura 6.38 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	255
Figura 6.39 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	256
Figura 6.40 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	257
Figura 6.41 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	258
Figura 6.42 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	259
Figura 6.43 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	260
Figura 6.44 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	261
Figura 6.45 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	261
Figura 6.46 – Gráfico Box Plot para o elemento Cromo nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	263
Figura 6.47 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	265

Figura 6.48 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	265
Figura 6.49 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	267
Figura 6.50 - Gráfico Box Plot para o elemento bário nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	267
Figura 6.51 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.	268

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>).
ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
α	Partícula alfa
AXIL	Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting.
β	Partícula beta negativa
BG	<i>Background</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
cps	Contagens por segundo
Ge(HP)	Detector de Germânio hiperpuro.
Si(Li)	Detector de Silício dopado com Lítio.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
E	Energia dos raios X (eV).
E_{crit}	Energia crítica
ED-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
E_{max}	Energia máxima
E_k	Energia de ligação eletrônica

eV	Elétron volt
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>).
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FEC	Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo
h	Constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ ergs.
HNO₃	Ácido Nítrico
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica (<i>International Atomic Energy Agency</i>).
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>).
kV	Quilovolts
keV	1 quilo elétronvolt
km²	Quilômetro quadrado.
LABSAN	Laboratório de Saneamento
LMD	Limite Mínimo de Detecção
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
m	Massa do elétron
mA	Miliampére.
mg kg⁻¹	Miligrama por Quilograma
mg L⁻¹	Miligramas por Litro
mL	Mililitro
mm	Milímetro
m s⁻¹	Metro por segundo
NBR	Norma Brasileira
ppb	Partes por bilhão (unidade de concentração).
QXAS	Programa de Análise Quantitativa por XRF (<i>Quantitative X-Ray Spectra Analysis System</i>).

RMC	Região Metropolitana de Campinas
SR-TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>)
SEADE	Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados
SP	Estado de São Paulo
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>)
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	25
1 INTRODUÇÃO	33
2 OBJETIVOS	39
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	41
3.1 Princípios Físicos Fundamentais.....	41
3.2 Fluorescência de Raios X	47
3.2.1 Excitação dos elementos.....	49
3.2.2 Dispersão dos raios X.....	49
3.2.3 Medida dos raios X.....	52
3.3 Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X	53
3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF).....	54
3.5 Análise quantitativa por TXRF	61
3.6 Limite Mínimo de Detecção.....	64

3.7	Radiação Síncrotron.....	67
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	69
4.1	Área de estudo.....	69
4.1.1	Município de Jaguariúna.....	69
4.1.2	Município de Campinas	76
4.1.3	Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ)	83
4.2	O esgoto sanitário	105
4.3	Tratamento de esgoto	109
4.3.1	O sistema de lodos ativados por aeração prolongada.....	115
4.3.2	O sistema de tratamento de esgoto do município de Jaguariúna – ETE CAMANDUCAIA.....	117
4.3.3	Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e manta de lodo (UASB's).....	125
4.3.4	O sistema de tratamento de esgoto do município de Campinas - ETE ANHUMAS	128
4.4	Lodo de Esgoto	140
4.5	Reuso.....	145
4.6	Metais.....	148
4.6.1	Cromo (Cr).....	150
4.6.2	Manganês (Mn)	152
4.6.3	Ferro (Fe)	154
4.6.4	Níquel (Ni)	156
4.6.5	Cobre (Cu).....	158
4.6.6	Zinco (Zn)	162
4.6.7	Bário (Ba)	164
4.6.8	Chumbo (Pb)	166

4.7	Trabalhos realizados com a técnica da fluorescência de raios X na pesquisa ambiental	169
5	MATERIAL E MÉTODOS	177
5.1	Amostragem.....	177
5.2	Preparo das amostras.....	186
5.3	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).....	191
5.3.1	Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	192
5.3.2	Linha DO9B – XRF Fluorescência de Raios X.....	193
5.3.3	Arranjo experimental da fluorescência de Raios X por Reflexão Total com excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF).....	194
5.4	LEGISLAÇÕES	196
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	201
6.1	Cálculo da sensibilidade relativa	201
6.2	Cálculo do Limite Mínimo de Detecção (LMD).....	205
6.3	Validação da Metodologia	210
6.4	Resultados das amostras de esgoto bruto e tratado e, do lodo da ETE Anhumas, Campinas e ETE Camanducaia, Jaguariúna	211
6.4.1	Resultados das amostras de esgoto bruto e tratado e do lodo da ETE Anhumas, Campinas.....	212
6.4.2	Resultados das amostras de esgoto bruto e tratado e o lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna	222
6.5	Gráficos Box Plot.....	229
6.5.1	Gráficos Box Plot – Efluentes Bruto e Tratado , ETE Anhumas	230

6.5.2	Gráficos Box Plot – Lodo, ETE Anhumas, Campinas	241
6.5.3	Gráficos Box Plot – Efluente Bruto e Tratado, ETE Camanducaia	247
6.5.4	Gráficos Box Plot – Lodo ETE Camanducaia, Jaguariúna	263
7	SINÓPSE DOS RESULTADOS	271
8	CONCLUSÕES	275
9	SUGESTÕES	279
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	281
	ANEXO A – Concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas, Campinas	303
	ANEXO B – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE Anhumas, Campinas	320
	ANEXO C - Concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, Jaguariúna	327
	ANEXO D – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna	344
	ANEXO E - Concentrações de S, P, K, Ca, Ti, V, Br, Sr e Rb nas amostras de efluente bruto, tratado e lodo na ETE Camanducaia, JAGUARIÚNA	351
	ANEXO F - Concentrações de S, P, K, Ca, Ti, V, Br, Sr e Rb nas amostras de efluente bruto, tratado e lodo da ETE Anhumas, Campinas	354

1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico nas últimas décadas, apesar do extraordinário desenvolvimento científico e tecnológico, teve como consequência o aumento do volume de esgoto gerado pelas cidades e o lançamento desses resíduos nos rios sem tratamento, destino este inadequado. Ocorre, então, degradação acelerada das reservas de água, o que constitui um dos maiores problemas enfrentados no início deste século, além de tantas outras deficiências nas questões ambientais, como a contaminação por metais, que além de provocar impacto severo ao meio ambiente, pode causar danos sérios à saúde humana.

A falta de planejamento do crescimento das cidades é hoje uma das grandes causas da poluição dos rios. Este crescimento faz-se na maioria das vezes de maneira desordenada. Entre os tipos de poluição encontrados em todo mundo, a poluição dos corpos d'água é encarada como uma série ameaça ao ambiente, pois dela participam despejos domésticos, industriais, agrícolas, hospitalares, entre outros. E entre os contaminantes, os metais quando disponibilizados em concentrações elevadas podem alterar os organismos presentes no meio aquático e na população humana, ao consumir a água.

O estado de São Paulo tem se destacado como um grande centro de desenvolvimento industrial e tecnológico no último século. A Região Metropolitana de Campinas que integra dezenove cidades, é um exemplo de área altamente

urbanizada e industrializada. Como consequência do crescimento acelerado e muitas vezes desordenado, ocorre a poluição dos cursos d'água motivada pelo lançamento de substâncias contaminantes descartadas nos rios, sem o tratamento adequado (OLIVEIRA, 2004).

O estudo proposto baseia-se na preocupação com o esgotamento e degradação dos recursos naturais, pois os recursos hídricos regionais já apresentam um quadro crítico de desequilíbrio, devido a má utilização desses recursos. Em conflito com essa situação de criticidade, além da boa possibilidade do esgoto ser tratado e ser lançado nos mananciais de forma adequada e/ou a realização da reutilização da água, há também a possibilidade do resíduo proveniente do tratamento dos esgotos, o lodo, ser uma importante fonte de nutrientes e de matéria orgânica para a agricultura. Desta forma, o reuso e a aplicação do lodo no solo, poderia constituir uma importante ferramenta de planejamento para garantir a sustentabilidade hídrica.

O lodo é resultante da remoção dos sólidos sedimentáveis (lodo primário) e dos flocos biológicos (lodo secundário), trata-se de um líquido mais concentrado em resíduos, do que o esgoto bruto. Este lodo gerado pelas estações de tratamento de esgoto, geralmente, antes da sua destinação final, passa por tratamentos complementares: adensamento, digestão (aeróbia ou anaeróbia), condicionamento químico, desidratação, visando a promover a estabilização da matéria orgânica e a diminuição de volumes (SPERLING, 1997). A disposição final adequada deste veículo é uma etapa problemática no processo operacional de uma estação de tratamento de esgoto, pois seu planejamento tem sido negligenciado e apresenta um custo que pode alcançar 40% do orçamento operacional de um sistema de tratamento (ROGALLA, 1998).

A maior preocupação com a disposição do lodo resultante desse tipo de tratamento é a contaminação do solo ou da água por metais, que se disponíveis em concentrações elevadas podem promover disfunções em diversos organismos

vivos presentes nos meios terrestre e aquático, inclusive no homem, por ingestão de alimento e de água contaminados.

O esgoto tratado tem papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como substituto da água destinada a fins agrícolas e de irrigação, dentre outros. Ao preservar as fontes de água de boa qualidade para abastecimento público e outras prioridades, o uso de esgoto contribui para a conservação dos recursos hídricos e acrescenta a vantagem econômica.

Com relação ao efluente tratado, pretende-se fornecer subsídios para ações de disposição do efluente de reuso, que possivelmente possa ser utilizado, pois é uma das opções mais inteligentes para a racionalização do consumo de água e a conseqüente preservação dos recursos hídricos. A expansão do reuso é uma realidade e em várias formas de aplicação revela-se uma técnica segura e confiável, atraindo investimentos que tendem a ser cada vez menores, pois o reuso da água possibilita utilizar esta água em processos que não necessitam da água potável e que, por isso mesmo, incentivam uma prática cada vez mais acessível (TELLES e COSTA, 2007).

A proposta desta pesquisa foi determinar as concentrações de metais nos efluentes bruto e tratado e, no lodo gerado, resultante do sistema de estação de tratamento do esgoto por lodo ativado com aeração prolongada – Município de Jaguariúna - e do sistema de tratamento de esgoto com reatores UASB de digestão anaeróbia, com tratamento físico-químico e flotação - Município de Campinas. E, na sequência, verificar na legislação vigente, a possibilidade do lançamento e/ou reutilização do efluente tratado, bem como, da disposição do lodo gerado por essas estações de tratamento, na agricultura.

A análise quantitativa das amostras dos efluentes bruto e tratado e do lodo gerado foi realizada pelo método de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

com Radiação Síncrotron (SR-TXRF), com enfoque especial na avaliação dos metais presentes e, a partir daí, verificada a aplicabilidade do reuso do efluente tratado em conformidade com as legislações CONAMA Resolução nº 357 (17/03/05), CETESB Instrução técnica nº 31 (20/10/06) e CONAMA Resolução nº 430 (13/05/11) e do lodo gerado por essas estações de tratamento de esgoto (ETE), em conformidade com o que estabelece a legislação CONAMA Resolução nº 375 (29/08/06).

A fluorescência de raios X (XRF) é multielementar, ou seja, permite a determinação da concentração de vários elementos simultaneamente, é uma técnica instrumental, não destrutiva, e apresenta baixos limites de detecção podendo atingir a faixa de partes por bilhão. Sua variante a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), utiliza o fenômeno de reflexão total do feixe incidente em uma fina camada de amostra (filme fino), otimizando as condições de excitação e detecção dos elementos presentes na amostra, sendo indicada para a análise de elementos-traço.

A utilização da Radiação Síncrotron como fonte de excitação em conjunto com a TXRF, possibilita uma determinação ainda mais precisa e confiável, devido à intensidade e coerência do feixe de radiação.

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF), tem se apresentado extremamente sensível para análise de amostras ambientais, por apresentar baixo limite de detecção, necessitar de pequenos volumes de amostra e detectar vários elementos em uma única medida. O tratamento desses dados é usualmente feito através de curvas de calibração uni-variadas, onde se associam as linhas espectrais correspondentes às concentrações dos elementos de interesse presentes nas amostras.

Foram escolhidas as cidades de Campinas e Jaguariúna, pelo fato de fazerem parte da Região Metropolitana de Campinas que integra dezenove cidades, onde se observa uma área altamente urbanizada e industrializada.

A avaliação da qualidade dos efluentes (bruto e tratado) e do lodo gerado, foi realizada, a partir do estabelecimento de seis pontos de coleta, sendo três na ETE - Camanducaia e três na ETE - Anhumas.

As amostras de efluente e lodo foram digeridas pelo método EPA 3050B, estabelecido pela EPA (Environmental Protection Agency).

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente estudo foi investigar os efluentes bruto e tratado, e, o lodo de esgoto gerado por estações de tratamento localizadas nos municípios de Campinas e de Jaguariúna, ambos do Estado de São Paulo.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a qualidade dos efluentes bruto e tratado e, também do lodo gerado, determinando as concentrações dos metais presentes nos efluentes e nos lodos resultantes;
- Aplicar a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) para a análise quantitativa dos elementos potencialmente tóxicos presentes nos efluentes e no lodo das Estações de Tratamento de Esgoto Anhumas (Campinas) e Camanducaia (Jaguariúna);
- Analisar a aplicabilidade desses efluentes tratados como reuso e a aplicação do lodo no solo, respeitada à legislação vigente.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Princípios Físicos Fundamentais

Raios X são radiações eletromagnéticas ionizantes de frequências entre $3 \cdot 10^{16}$ Hz e $3 \cdot 10^{19}$ Hz, com respectivos comprimentos de onda entre $1 \cdot 10^{-8}$ m e $1 \cdot 10^{-11}$ m, produzidos por desaceleração de elétrons de alta energia ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos. A geração de raios X pode ser feita de várias formas, como nos tubos de raios X, produzidos por transições eletrônicas internas de átomos excitados, por reações nucleares, e por aceleração de partículas carregadas com velocidades próximas à da luz (SAMPAIO, 2007).

Os elétrons de alta energia, quando acelerados com alta voltagem e ao atingirem um alvo metálico, geram os raios X. Ao gerarem esses raios X, dois tipos distintos de espectro podem ser observados conjuntamente, que são o espectro contínuo e o espectro característico conforme pode ser observado nas Figuras 3.1.a e 3.1.b, respectivamente.

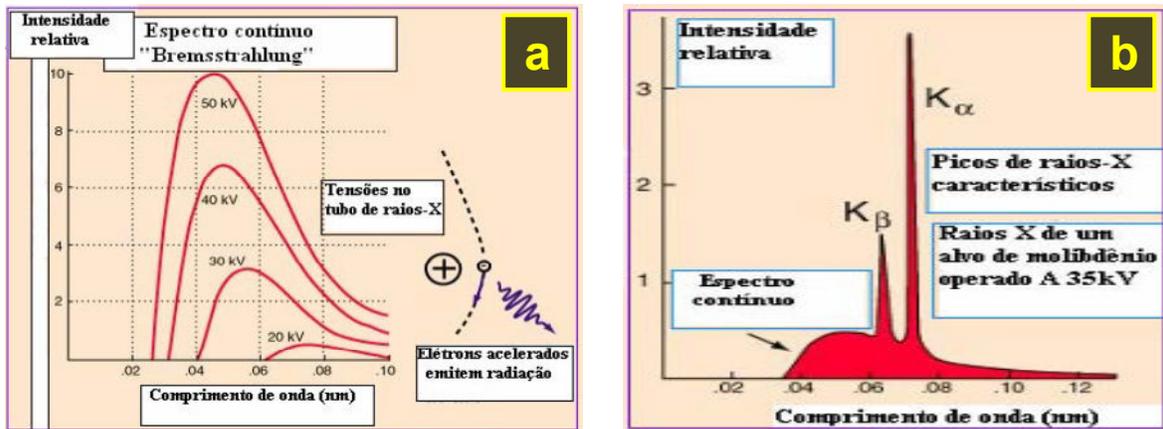


Figura 3.1 - Espectro contínuo de raios X para várias tensões de aceleração (a) e o espectro característico de raios X (b). Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2007.

O espectro contínuo é produzido quando o elétron sofre uma desaceleração brusca, no choque com o alvo. O elétron vai perdendo energia nas sucessivas colisões com os elétrons das bandas externas do metal. O espectro característico de raios X, sobreposto ao espectro contínuo, consiste de uma série de comprimentos de onda discretos (linhas espectrais), característicos do elemento emissor.

Quando amostras são irradiadas com feixe de fótons de energia E_0 e esta excede à energia crítica de excitação dos elétrons em um dado átomo, alguns elétrons são ejetados do átomo. Nesse estado, instantaneamente ocorre um processo de transição eletrônica, a fim de preencher as vacâncias deixadas pelos elétrons ejetados como mostra a Figura 3.2 (OLIVEIRA, 2003).

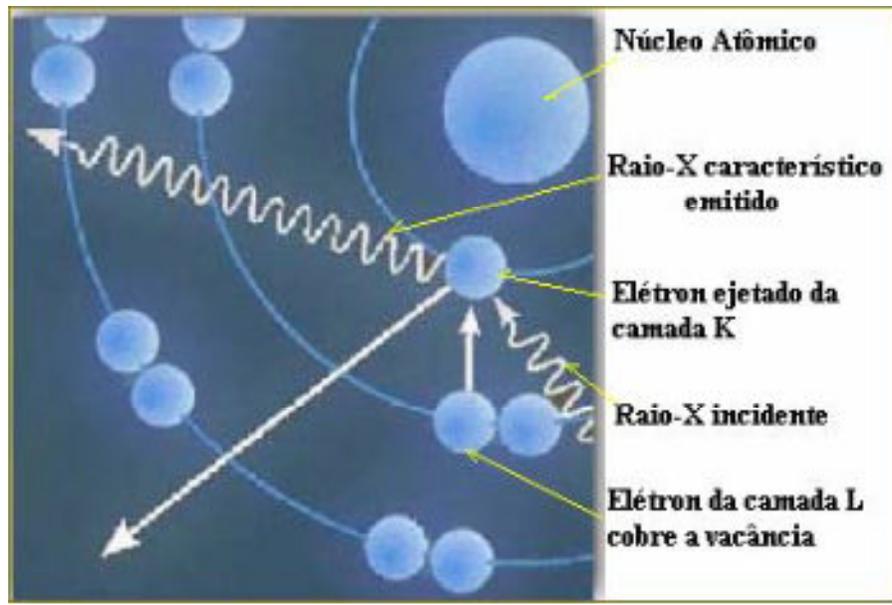


Figura 3.2 - Representação do processo da emissão do raio X característico, efeito fotoelétrico. Fonte: Adaptado de www.physigate.com

Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron e essa energia, por sua vez, é emitida na forma de um fóton de raios X de energia característica e bem definida para cada elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para a produção de raios X característicos é necessário retirar elétrons das camadas mais internas dos átomos, por exemplo, camada K, e para isto a energia mínima de excitação deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção E_k .

As energias de ligação são chamadas também de energia crítica de excitação e, elas representam a energia mínima que deve ser igualada ou excedida para ejetar elétrons de um átomo, fazendo com que o átomo passe por um estado de excitação ou ionização, tornado-se instável.

Quando um elétron de um nível K é ejetado, a vacância pode ser preenchida por elétrons dos níveis M, N. Então cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, resultando na emissão de um fóton de raios X, com energia igual à diferença entre os dois níveis de energia envolvidos e bem definidos para cada elemento. Assim, quando um fóton de raios X emerge de um átomo ele carrega sua energia característica, ou seja, sua “impressão digital” (SAMPAIO, 2007).

Como exemplo a Tabela 3.1 mostra as energias críticas de excitação para os níveis de energia K, L dos elementos: Arsênio (As), Selênio (Se) e Chumbo (Pb).

Tabela 3.1 - Energia crítica de excitação (ligação) (keV) e seus correspondentes comprimentos de ondas para os elementos Arsênio, Selênio e Chumbo.

Elemento	K	L1	L2	L3
As				
E (keV)	11,855	1,360	1,317	1,282
$\lambda(\text{A}^\circ)$	1,046	9,115	9,413	9,670
Se				
E (keV)	12,643	1,477	1,419	1,379
$\lambda(\text{A}^\circ)$	0,981	8,393	8,736	8,990
Pb				
E (keV)	88,005	15,861	15,200	13,035
$\lambda(\text{A}^\circ)$	0,141	0,782	0,816	0,951

Os raios X emitidos por um elemento são reunidos sob a denominação K_α e K_β , devido às transições $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$, respectivamente, e os raios X devido à transição $M \rightarrow L$ são denominados de L_α e L_β , etc. Uma representação esquemática dos níveis de energia atômicos, das transições possíveis e das

respectivas denominações é apresentada na Figura 3.3.

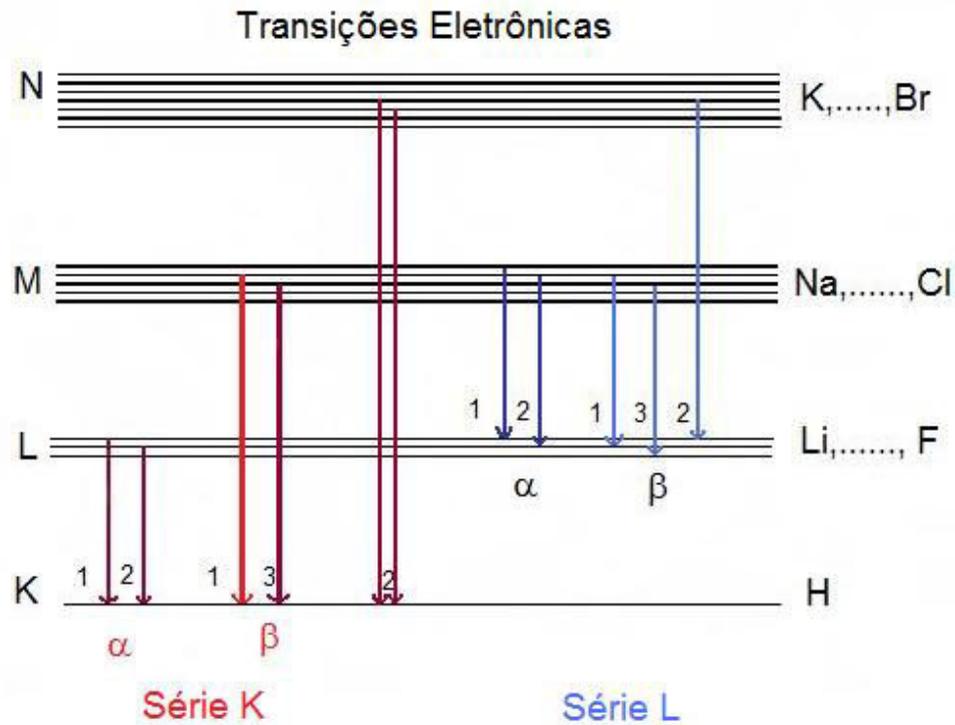


Figura 3.3 - Diagrama das transições e suas respectivas denominações. Fonte: WEBER NETO (2007).

A energia de ligação pode ser calculada, aplicando a teoria de Bôhr para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides e tomando algumas observações experimentais de Moseley, obtém-se a equação 3.1 que permite calcular o corte de observação para os níveis das camadas K e L dos átomos de um elemento (BELMONTE, 2005).

$$E \cong \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0 h^2 n^2} \quad (3.1)$$

Onde:

E = energia de ligação eletrônica no nível (joules),

m = massa de repouso do elétron = $9,11 \cdot 10^{-31}$ quilogramas,

e = carga elétrica do elétron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulombs,

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X,

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente.

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo = $8,8534 \cdot 10^{-12}$ coulombs.newton⁻¹.metro⁻²,

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ joules.s, e

n = n^o quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L, etc.),

Substituindo-se na equação 3.1 os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia dos raios X (em joules) é dada por:

$$E = 2,18 \cdot 10^{-18} \left(\frac{(Z - b)^2}{n^2} \right) \quad (3.2)$$

e sabendo-se que 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J, a 3.2 pode ser reescrita em termos de elétronsvolt:

$$E = 13,65 \left(\frac{(Z - b)^2}{n^2} \right) \quad (3.3)$$

Pode-se observar nesta equação que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico **Z** do elemento.

Portanto, a energia dos raios X emitidos também é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico **Z** do elemento excitado, quando se

considera o mesmo salto quântico.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (3.4)$$

Sendo:

E_x = energia dos raios X característicos emitidos, e

E_{ni} , E_{nf} = energias de ligação do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente.

3.2 Fluorescência de Raios X

A espectrometria por fluorescência de raios X (XRF) é uma das técnicas mais rápidas e práticas de identificação e quantificação de elementos químicos. A descoberta dos raios X trouxe quatro grandes campos de pesquisa e aplicação, que são: radiografia médica, radiografia industrial, difração de raios X, e espectrometria de fluorescência de raios X.

A XRF é um método qualitativo e quantitativo, isto é, identifica o elemento e determina sua concentração na amostra, além de apresentarem a vantagem de operar com amostras sólidas e líquidas, sendo insensível à forma química em que a espécie de interesse se encontra (SAMPAIO, 2007).

Os equipamentos comerciais disponíveis possibilitam a determinação de elementos, do ^9F até o ^{92}U , sendo possível ainda, com cristais especiais, a determinação desde o ^4Be .

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X (XRF) é baseada na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos, emitidos pelos elementos que compõem a amostra, quando excitados por partículas ou ondas eletromagnéticas (BOUMANS e KLOCKENKÄMPER, 1989).

A análise pela técnica de fluorescência de raios X depende da habilidade de excitar e medir precisamente os raios X das camadas K e L característicos, emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra (MOREIRA, 1993).

Essa metodologia tem entre suas vantagens, o fato de ser multielementar e não destrutiva, além de poder ser aplicada a praticamente todos os tipos de amostras, sejam sólidas, líquidas ou pós, sem a necessidade de um preparo prévio ou mesmo de um preparo muito simples.

Até 1966 a fluorescência de raios X (XRF) era realizada unicamente por espectrômetros, através de dispersão do comprimento de onda WD-XRF (abreviação de *wavelength dispersive X-ray fluorescence*), com base na lei de Bragg, que requerem um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (NASCIMENTO FILHO, 1999). Já na dispersão por energia, segundo MOREIRA (1993), os raios X produzem pulsos proporcionais às energias dos raios X sendo estes pulsos, por sua vez, enviados a um analisador multicanal.

A detecção dos raios X pode ser realizada de diversas maneiras: a) WD-XRF: Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda; b) ED-XRF: Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia; c) TR-XRF (ou TXRF): Fluorescência de Raios X por Reflexão Total. Alguns autores consideram a TXRF como uma variante da ED-XRF.

As principais diferenças entre as modalidades acima, são relacionadas principalmente com os seguintes aspectos: a) fonte de excitação; b) número de elementos que podem ser determinados; c) velocidade de operação; d) nível de concentração que pode ser determinado (limite mínimo de detecção); e) custo do equipamento.

Assim, resumindo, a análise por fluorescência de raios X, consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X

característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.2.1 Excitação dos elementos

A excitação da amostra pode ser realizada de vários modos: (1) por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; (2) por raios gama, partículas alfa e beta, emitidos por elementos radioativos; (3) por raios X gerados em tubos aceleradores e, (4) por aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz (radiação síncrotron).

Quando uma amostra é irradiada por um feixe primário de raios X, os átomos da amostra que são excitados por esse feixe primário, emitem raios X secundários, que podem ser detectados e gravados como espectros (KLOCKENKÄMPER, 1997).

3.2.2 Dispersão dos raios X

A dispersão dos raios X pode ser realizada de duas maneiras: dispersão por comprimento de onda ou dispersão por energia.

3.2.2.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD-XRF)

No caso da WD-XRF um cristal analisador atua como “rede de difração” e difrata o feixe secundário (emitido pela amostra) nos vários comprimentos de onda, em um ângulo específico, de modo que quanto maior o comprimento de onda maior o ângulo, de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (3.5)$$

Onde:

n = um inteiro,

λ = comprimento de onda da radiação incidente,

d = distância entre planos atômicos,

θ = ângulo de incidência em relação ao plano considerado

A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado da WD-XRF.

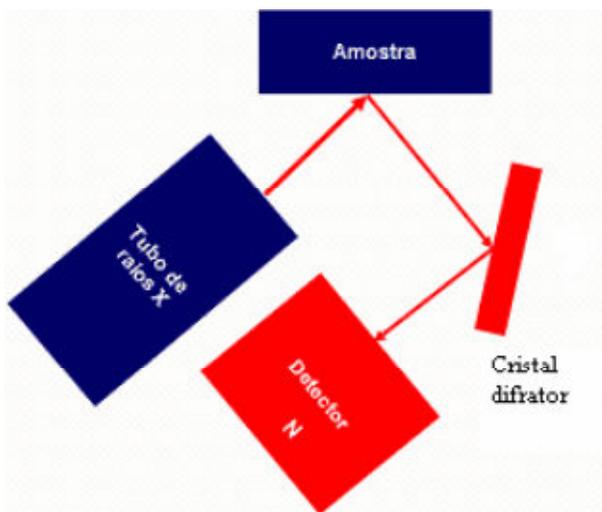


Figura 3.4 - Esquema simplificado da análise por WD-XRF. Fonte: Sampaio, 2007.

Deve ser lembrado que nesse sistema, a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector de alta resolução (como os detectores semicondutores), que discrimine os comprimentos de onda ou as energias dos vários raios X emitidos pela amostra. Este detector deve ter um baixo tempo morto e, por essa razão, se utiliza um

detector proporcional ou cintilador sólido, e não do detector Geiger-Mueller (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O sistema WD-XRF apresenta duas opções: a sequencial (ou monocanal) que analisa um elemento por vez; e a simultânea (ou multicanal) que utiliza vários canais de detecção. Segundo NASCIMENTO (1999), uma vantagem do multicanal é que as interferências espectrais são mínimas, uma vez que são usados vários detectores, cada qual com eficiência máxima em uma estreita faixa de comprimentos de onda. Já na versão sequencial (monocanal), há necessidade de variar o ângulo de detecção em sincronismo com o cristal difrator para identificação de todos os elementos presentes.

Nos sistemas de análise por fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), normalmente, são empregados o detector proporcional e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) para a detecção dos raios X característicos, que separa os diversos comprimentos de onda gerados, também característicos dos elementos excitados, obedecendo à lei de Bragg.

Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens, o alto custo de aquisição do equipamento e o inconveniente movimento sincronizado entre o cristal difrator e o detector.

3.2.2.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)

No método analítico de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) os raios X são selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado de alta resolução, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X. A Figura 3.5 mostra um esquema deste sistema de análise.

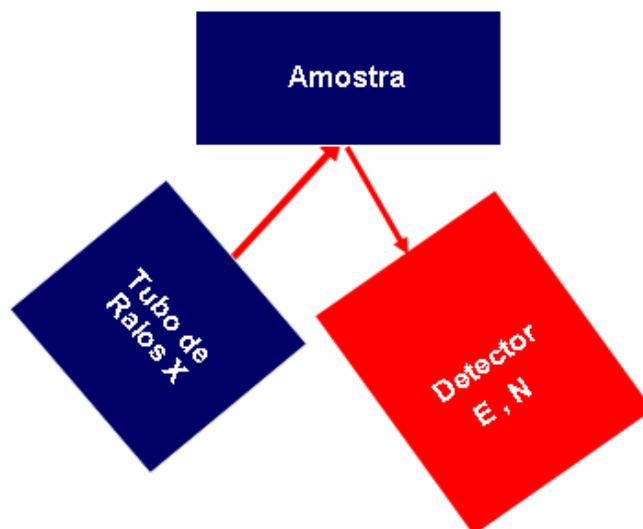


Figura 3.5 - Esquema simplificado da análise por ED-XRF. Fonte: Sampaio, 2007.

Na ED-XRF não há necessidade de rotação síncrona entre o detector e o cristal de difração. A vantagem na técnica ED-XRF, é no quesito tempo, sendo indicada em análises exploratórias e rápidas.

3.2.3 Medida dos raios X

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, normalmente são empregados os detectores proporcionais e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) na detecção dos raios X característicos, pois a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine as energias ou os comprimentos de onda dos vários raios X emitidos pela amostra.

O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), onde apresenta uma alta eficiência de

detecção, enquanto que cristal cintilador é utilizado para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV), devido a sua maior eficiência de detecção (NASCIMENTO FILHO, 1999).

No sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), emprega-se um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, os mais empregados são os detectores de Si(Li) e de Ge hiperpuro.

3.3 Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X

Na técnica de fluorescência de raios X (XRF), o tratamento de dados é usualmente feito através de curvas de calibração univariadas, integrando as linhas espectrais correspondentes às concentrações dos elementos de interesse presentes nas amostras.

Quando um feixe de raios X passa através da matéria ele sofre uma atenuação, ou redução na sua intensidade, devido a uma série complexa de interações com os átomos que constituem a amostra (SALVADOR, 2005).

A fluorescência de raios X (XRF), como na maioria das técnicas analíticas, apresenta problemas de interferências provenientes da matriz denominado genericamente de efeito matriz, que podem se manifestar pela intensidade da linha de fluorescência, sendo afetada pela concentração de todos os outros elementos presentes na amostra (ZAMBELLO, 2001).

O efeito de matriz é causado basicamente por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão por parte dos outros elementos que compõe a matriz amostral.

A absorção pode ser primária ou secundária. A absorção primária é decorrente da absorção de fótons da fonte de excitação, por todos os elementos da amostra, o que pode provocar uma sensível redução na intensidade da radiação disponível pela fonte primária para excitação do elemento de interesse, reduzindo a intensidade do subsequente processo de emissão. A absorção secundária está relacionada com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse por parte dos outros elementos presentes na amostra (JENKINS, 1988 apud NAGATA, 2001).

A correção do efeito matriz é realizada por procedimentos matemáticos enquanto que os efeitos mineralógicos pela fusão da amostra. Vários métodos matemáticos foram propostos para corrigir os efeitos de matriz (FAZZA, 2007).

No caso das amostras sólidas o tamanho das partículas é extremamente importante, pois a incidência dos raios X deve compreender a maior área dentro da qual todas as partículas que compõe a amostra devem estar disponíveis, a fim que a leitura envolva todos os elementos químicos presentes na amostra em questão. Qualquer que seja o tipo ou estado da amostra analisada, a homogeneização da amostra é fundamental para a obtenção de bons resultados.

3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

A técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF - *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) foi introduzida por YONEDA e HORIUCHI (1971) sendo o seu princípio físico definido claramente após quatro anos, por AIGINGER e WOBRAUSCHEK (1974).

Entre 1978 e 1982 SCHWENKE e KNOTH deram um impulso nesta técnica, desenvolvendo um instrumento compacto denominado Extra II (Rich. Seifert & Co., Ahrensburg, Alemanha), com grande melhoria na parte ótica e suficiente estabilidade, surgindo depois outros equipamentos visando a análise superficial de bolachas semicondutoras, como o XSA 8000 produzido pela Atomika, Munique, e o TREX 600 fabricado pela Technos, Osaka (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Esta técnica vem se desenvolvendo de forma bastante expressiva nos últimos anos, com grande aplicação na análise de elementos traços, na faixa de nanogramas ou ppb (partes por bilhão), em amostras líquidas (na ordem de microlitros μL); em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental (oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, etc.), especialmente, em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, de fluidos biológicos e de controle de qualidade de produtos de alta pureza (SIMABUCO, 1993).

A TXRF também pode ser aplicada para materiais sólidos (solo, sedimento, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo ser precedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/ AES, ICP/MS). Esse tipo de amostra apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Em alguns casos é necessário um tratamento prévio da matriz, como liofilização, incineração, complexação e técnicas cromatográficas. Amostras sólidas e filtros de aerossóis são geralmente analisados após digestão com ácidos, com limites de detecção abaixo de ppm, podendo-se também pipetar

diretamente sobre o suporte, alíquotas de suspensões de materiais em pó muito fino (NASCIMENTO, 1999).

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total consiste, basicamente, na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora de forma a se obter a reflexão total dos raios X. No intuito de diminuir o espalhamento e a excitação dos elementos presentes no material refletor, a técnica de TXRF busca um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido havendo, conseqüentemente, a menor interação possível entre a radiação incidente e o material refletor (BELMONTE, 2005).

Desta forma o feixe de radiação incidente atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência, sendo grande a probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Qualquer meio é mais denso do que o vácuo e qualquer sólido é mais denso do que o ar, ou seja, apresentam um índice de refração maior do que o do vácuo e o do ar, que podem ser aceitos como tendo o valor um. Normalmente, essas condições geram em um feixe refratado que é desviado próximo ao plano que divide os meios. Se esse ângulo do feixe refratado tender a zero, o feixe irá emergir tangenciando o plano que divide os meios (KLOCKENKÄMPER, 1997).

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a **refração**, adentrando pelo material, ou a **reflexão**, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Dessa forma, existe um ângulo de incidência que deve ser menor do que um determinado ângulo crítico (ϕ_{crit}), para que não ocorra a penetração do feixe no segundo meio, ou seja, para que não haja a refração. Assim, o feixe seria completamente refletido paralelamente à superfície do segundo meio, como mostra a Figura 3.6.

Devido a esta reflexão, ou seja, ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado muito próximo da amostra (a distância entre o suporte e a janela de Be do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/deteção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na Figura 3.7.

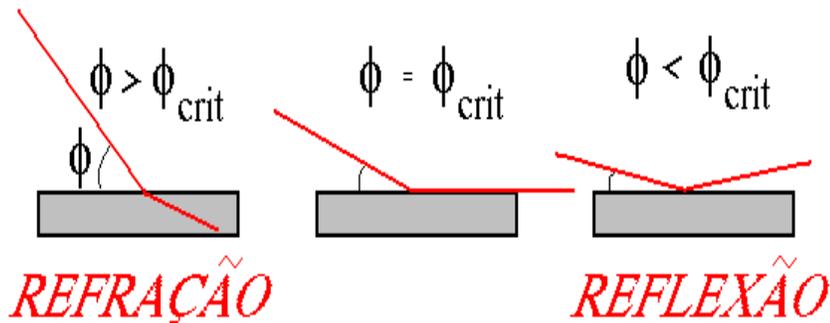


Figura 3.6 – Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência.
Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

A radiação penetra na amostra e emerge desta, sem entrar no suporte (Perspex, Lucite, ou quartzo) maximizando a condição de excitação, e contribuindo para a obtenção de maiores intensidades de raios X detectados. Portanto nas condições geométricas de excitação e deteção tem-se então a

denominada Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), conforme mostra a Figura 3.8.

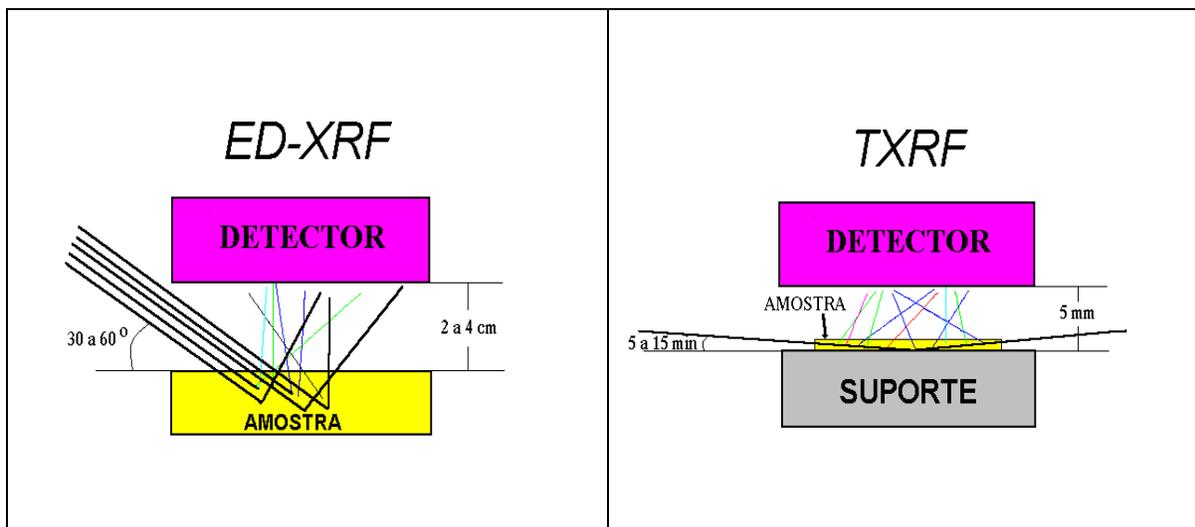


Figura 3.7 - Geometria de excitação/detecção da TXRF, com linhas contínuas representando os raios X incidentes e espalhados, e os tracejadas os raios X característicos.

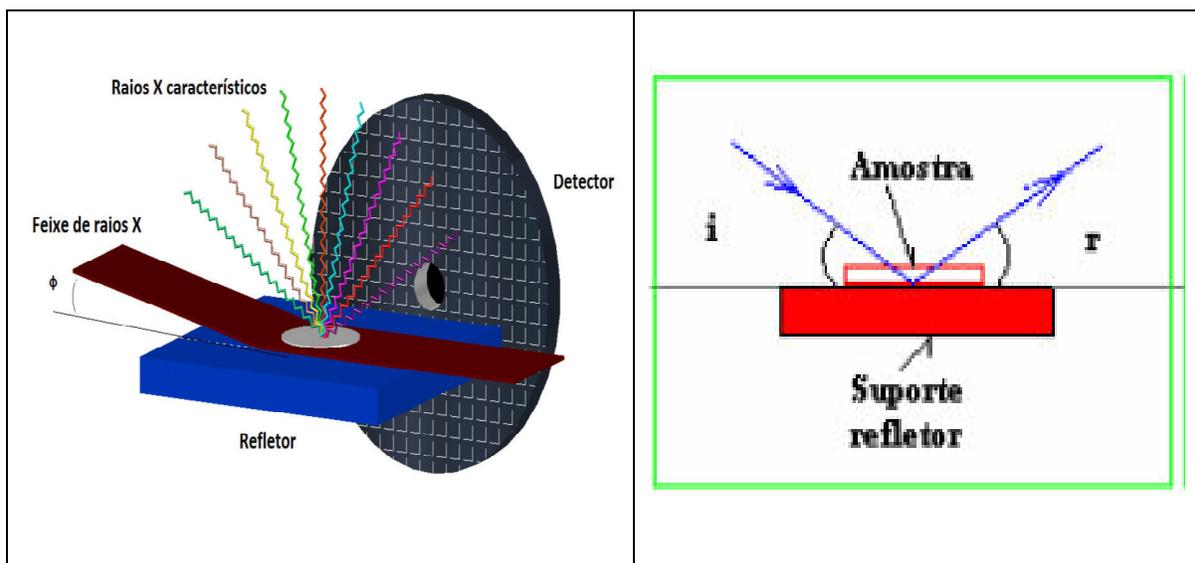


Figura 3.8 - Geometria de excitação/detecção da TXRF: Raios X incidente e, suporte refletor contendo a amostra e feixe refletido. Fonte: OLIVEIRA, 2012.

O valor do ângulo crítico depende de vários fatores como, por exemplo, a energia do feixe incidente e a densidade do material. Assim, cada material tem um diferente ângulo crítico para uma mesma energia de feixe incidente. Dessa forma, é possível calcular o valor do ângulo crítico de acordo com a equação 3.6.

$$\phi_{crit} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e.h}{2\pi.m}} \quad (3.6)$$

Onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico (radianos);

e = carga elétrica do elétron ($4,8.10^{-10}$ ues);

h = constante de Planck ($6,625.10^{-27}$ erg.s);

E = energia da radiação (erg);

n_e = densidade eletrônica do material (elétrons.cm⁻³),

m = massa do elétron ($9,11.10^{-28}$ g).

A densidade eletrônica do material é dada pela equação 3.7:

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (3.7)$$

Onde:

N_o = número de Avogadro = $6,023.10^{23}$ átomos.(átomos-g)⁻¹;

ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material,

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol⁻¹).

Substituindo-se os valores constantes e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ($1 \text{ keV} = 1,6.10^{-12}$ erg), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos, mostrado na equação 3.8:

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.8)$$

Onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico (minutos);

E = energia da radiação (keV);

ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material e,

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol⁻¹).

A tabela 3.2 mostra o ângulo crítico para vários materiais refletoras em três energias diferentes para os feixes incidentes.

Tabela 3.2 - Ângulos críticos para diferentes materiais e diferentes energias de fótons.

Material Refletor	Ângulo crítico (graus)		
	8,4 keV	17,44 keV	35 keV
Lucite	0,157	0,076	0,038
Vidro de carbono	0,165	0,08	0,04
Nitrato de boro	0,21	0,1	0,05
Vidro de quartzo	0,21	0,1	0,05
Alumínio	0,22	0,11	0,054
Silicone	0,21	0,1	0,051
Cobalto	0,4	0,19	0,095
Níquel	0,41	0,20	0,097
Cobre	0,4	0,19	0,095
Germânio	0,3	0,15	0,072
Tântalo	0,51	0,25	0,122
Platina	0,58	0,28	0,138
Ouro	0,55	0,26	0,131

Fonte: KLOCKENKÄMPER, 1997.

Outra característica também utilizada na reflexão é a profundidade de penetração, definida como a profundidade (distância normal à superfície) a ser atravessada pelo feixe incidente, para que a sua intensidade seja reduzida a 36,8% (NASCIMENTO, 1999).

Esta característica de penetrabilidade da radiação em função do ângulo de incidência tem despertado bastante interesse na indústria de semicondutores, pela possibilidade de se analisar camadas superficiais de bolachas semicondutoras de Si e Ge, com limites de detecção da ordem de 10^{11} átomos.cm⁻² (NASCIMENTO, 1999).

A alta sensibilidade desta técnica e o uso prático de pequenas amostras tornam a TXRF apropriada para a análise de águas naturais e para o manejo ambiental.

3.5 Análise quantitativa por TXRF

Na TXRF, uma alíquota (1 a 100 µL) da amostra *in natura* ou digerida, é pipetada no centro sobre um suporte de acrílico (lucite), quartzo ou germânio e depois, evaporada formando assim um filme fino sob o suporte. O filme fino obtido, com massa entre picogramas a 10 microgramas, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF.

Devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço na TXRF, e conseqüentemente, a correção para o efeito matriz não é necessária.

Abaixo, algumas das vantagens apresentadas pela TXRF em relação à XRF convencional:

- redução do background;
- necessidade de uma pequena quantidade da amostra;
- pequena distância entre a amostra e o detector; e,
- diminuição da influência dos materiais presentes no suporte da amostra.

Neste caso, a equação básica para a análise quantitativa baseia-se na relação entre a intensidade fluorescente da linha característica K_{α} ou L_{α} e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação 3.9.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.9)$$

Onde:

I_i = intensidade líquida dos raios X da linha característica K ou L do elemento i de interesse (cps),

S_i = sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps mL μg^{-1}),

C_i = concentração do elemento i na solução pipetada no suporte ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

No caso da TXRF, a amostra normalmente é ultrafina e os efeitos de matriz são considerados desprezíveis. Assim, esta técnica apresenta a grande vantagem de permitir a determinação simultânea da sensibilidade elementar para vários elementos, utilizando-se uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de raios X de energias não muito próximas, evitando a ocorrência de sobreposição de picos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Além disso, na TXRF é possível adicionar um padrão interno nas amostras diminuindo a incidência de diversos problemas de instabilidade do sistema, como por exemplo, flutuações no gerador de raios X, corrente (radiação síncrotron), emissão de raios X pelo ânodo, perturbações no sistema detecção dos raios X,

variações nos refletores e erros operacionais, como a pipetagem e o posicionamento das amostras durante a excitação.

Para isso é necessário que o elemento adicionado como padrão interno não esteja presente na amostra ou, quando presente, em baixas concentrações. Os elementos mais utilizados como padrão interno, são o Ge e Ga, assim como o Co e Y.

A relação entre a intensidade do elemento (I_i) e a intensidade do padrão interno (I_p) é dada pela equação 3.10.

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{S_i \cdot C_i}{S_p \cdot C_p} \quad (3.10)$$

Da equação acima temos:

$$\frac{I_i}{I_p} \cdot C_p = \frac{S_i}{S_p} \cdot C_i \quad (3.11)$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot C_p \text{ e } S_{Ri} = \frac{S_i}{S_p} \quad (3.12)$$

Temos:

$$R_i = S_{Ri} \cdot C_i \quad (3.13)$$

Onde:

R_i = contagem relativa;

I_i = intensidade do elemento i na amostra;

C_i = concentração do elemento i na amostra;

I_p = intensidade do padrão interno (p) na amostra;

C_p = concentração do padrão interno (p) na amostra;
 S_i = sensibilidade do sistema para o elemento i ;
 S_p = sensibilidade do sistema para o padrão interno p , e
 S_{Ri} = sensibilidade relativa para o elemento i .

Construindo-se um gráfico de R_i versus C_i , o coeficiente angular (S_{Ri}) da reta representará a sensibilidade relativa do elemento i .

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação 3.14:

$$C_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot \frac{C_p}{S_{Ri}} \quad (3.14)$$

3.6 Limite Mínimo de Detecção

Em um espectro de pulsos de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõem a amostra. Esta linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos.

A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento i e à radiação de fundo (*background*= BG) naquela região i (FICARIS, 2004).

O limite mínimo de detecção (LMD) é a menor quantidade que pode ser discriminada estatisticamente em relação ao *background*. O limite mínimo de

detecção pode ser usado ainda para fazer uma comparação entre diversas metodologias analíticas.

Os limites mínimos de detecção dependem da razão sinal/ruído e, portanto, da estatística de contagem. Na XRF convencional, a intensidade do *background* (BG) limita os níveis inferiores de concentração que podem ser detectados. Em geral, os LMD podem ser melhorados (diminuídos) aumentando-se o tempo de contagem. Geralmente mantém-se um compromisso entre os propósitos da análise e o tempo de contagem (FAZZA, 2007).

O LMD para TXRF é normalmente da ordem de nanogramas por grama, porém, em algumas amostras pré-concentradas podem-se obter limites de detecção da ordem de picogramas por grama (COSTA, 2003 *apud* BELMONTE, 2005).

De modo geral, os limites mínimos de detecção para a técnica de TXRF são bem menores que aqueles da fluorescência convencional ED-XRF, devido principalmente a três fatores:

- baixa intensidade do *background*, devido a reduzida transferência de energia ao suporte da amostra em relação à ED-XRF;
- o fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra, devido ao feixe refletido, é muito mais efetivo do que na XRF; e
- a distância entre a amostra (filme fino) e o detector é muito menor que na ED-XRF, aumentando portanto a eficiência de detecção dos raios X característicos.

Estes dois últimos fatores fazem com que a sensibilidade elementar tenha valores superiores aqueles da ED-XRF, e juntamente com *continuum* inferiores, resulta em limites de detecção mais satisfatórios para a TXRF.

O LMD para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como o baixo valor para o efeito fotoelétrico, a absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e, também, pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) para oxigênio e 800 pg (16 ppb) para magnésio, utilizando o SR-TXRF (STRELI *et al*, 1992 *apud* NASCIMENTO FILHO, 1999).

O limite mínimo de detecção LMD_i (cps=contagens por segundo) para cada elemento i , está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.15 (LADISICH *et al*, 1993 *apud* FARIA, 2007):

$$LMD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i \cdot (BG)}{t}} \quad (3.15)$$

Considerando que:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_p}{I_p \cdot S_{Ri}} \quad (3.16)$$

E substituindo na equação 3.16, temos a equação 3.17:

$$LMD_i(mg \cdot L^{-1}) = 3 \sqrt{\frac{I_i \cdot (BG)}{t}} \cdot \frac{C_p}{I_p \cdot S_{Ri}} \quad (3.17)$$

Onde:

t = tempo de contagem, em segundos.

3.7 Radiação Síncrotron

A radiação síncrotron é a emissão de luz por partículas carregadas, relativísticas, descrevendo trajetórias circulares. Esta radiação é emitida quando um elétron muito rápido, com velocidade próxima a da luz, interage com um campo magnético, provocando a mudança de direção do elétron e exercendo sobre ele uma força (centrípeta) perpendicular tanto a direção em que se move o elétron como a do campo magnético. A radiação é emitida tangencialmente ao anel de confinamento eletrônico e captada por linhas de luz localizadas nos vértices do anel (KRINSKY et al, 1983). Este feixe de luz interage com o cristal monocromador para produzir raios X na energia requerida, como mostra a Figura 3.9 que mostra o princípio da emissão de radiação síncrotron.

A potência, a estabilidade do feixe, a faixa espectral que abrange desde o visível até os raios X, o alto grau de polarização e a colimação, fazem das fontes de luz síncrotron, uma ferramenta sem rival, principalmente na região de ultravioleta e raios X (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, 2005).

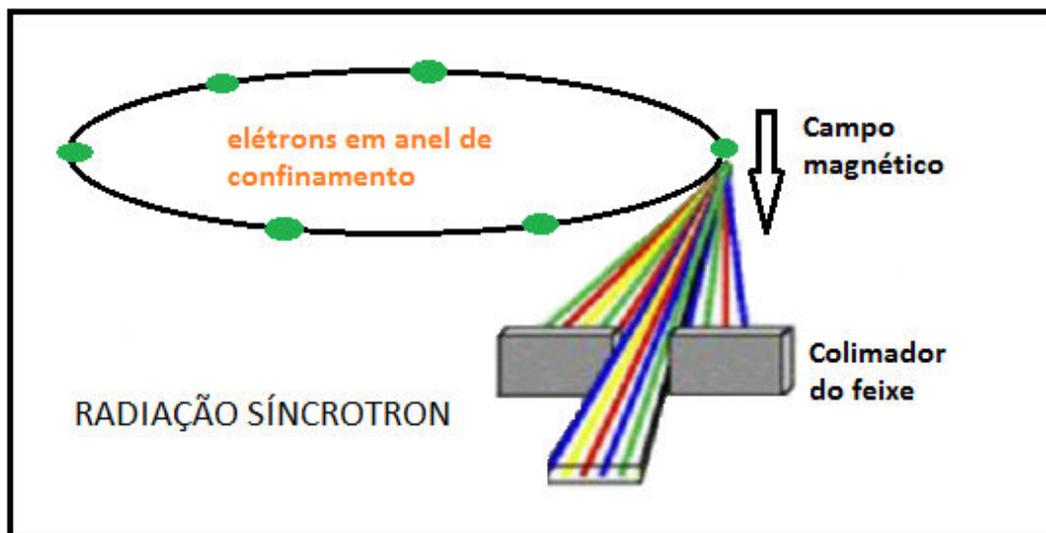


Figura 3.9 - Produção da radiação síncrotron. Fonte: (ESPINOZA-QUINONES, 2007).

As aplicações da radiação síncrotron incluem espectroscopia dos níveis de valência (energias até 20 eV) em átomos, moléculas e sólidos, espectroscopia dos níveis profundos (energias de 1000 a 20000 eV), estudos estruturais (estrutura cristalina, mudanças de fase, vizinhança de cada espécie química, informação sobre forma de nano-partículas em suspensão, etc.) estudos biológicos (estrutura de membranas, estrutura de proteínas cristalizadas) e microfabricação (LNLS, 2005).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Área de estudo

4.1.1 Município de Jaguariúna

Jaguariúna (Figura 4.1) originou-se de terras da Fazenda Florianópolis, de propriedade do coronel Amâncio Bueno que as dividiu, parcialmente, para formar uma colônia de imigrantes italianos e portugueses. Esses imigrantes tornaram a região agrícola promissora com suas lavouras de café, com a perspectiva da construção de estrada de ferro, concretizada pela Companhia Mogiana de Estradas de Ferro que assentou seus trilhos na Vila Bueno, inaugurando no ano de 1875 a Estação Jaguary com o nome do rio que a margeava e a presença do Imperador D. Pedro II. Foi criado o distrito em terras do município de Mogi Mirim através da Lei nº 433, em 5 de agosto de 1896, que recebeu o nome de Jaguari, mudando sua denominação para Jaguariúna, que em tupi guarani significa “rio das onças pretas”, após Decreto-Lei nº14.334 de 30/11/1944 e obtendo status de município pela Lei nº 2.456 de 30/12/1953, com território limitado pelo rio Atibaia e recortado pelos rios Jaguari e Camanducaia, todos afluentes do Rio Piracicaba que integra da bacia do médio Tietê. No final de 1953 ocorreu o plebiscito, que decidiu em favor da emancipação de Mogi-Mirim e em 1991 ocorreu à emancipação de Holambra, a qual fazia parte do município de Jaguariúna.



Figura 4.1 - Vista aérea do município de Jaguariúna, ano de 2012.

Jaguariúna localiza-se a 120 km de São Paulo e a 25 km de Campinas. Possui área de 142 km² e suas coordenadas são 22°42'18" de latitude Sul e 46°59'22" longitude Oeste. Seu principal acesso é pela rodovia Dr. Ademar de Barros (SP-340), que se interliga com a rodovia D. Pedro I. Jaguariúna Integra a Região Metropolitana de Campinas (RMC), constituída pela Lei Complementar nº 870 de 19 de junho de 2000 que abrange 19 municípios em 3.600 Km². Limita-se ao Norte com Santo Antônio de Posse, ao Sul com Campinas, a Nordeste com a cidade de Holambra, a Sudeste com Paulínia e a Leste com Pedreira.

A cidade de Jaguariúna está a 580 metros acima do nível do mar. Seu clima é o tropical de altitude, com inverno seco e temperatura média de 20 °C. É cortado por três rios: Jaguari, Camanducaia e Atibaia. As colinas suaves predominam o relevo, verificando-se também a presença de alguns morros.

Jaguariúna, que faz divisa com Campinas, tornou-se polo importante de atividades industriais do interior paulista, desenvolvendo também serviços, inclusive lazer e turismo com opções sobre preservação de sua história através de

hotéis-fazenda, casarões antigos e transporte ferroviário. Segundo a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias), é constituída de vários sistemas de produção interagindo entre propriedades rurais com diversidade espaço-temporal e de usos - agricultura, pastagens, reflorestamentos, vegetação natural, mineração - cada um com características e dinâmicas específicas, além da urbanização, processo que merece atenção especial.

O município de Jaguariúna vem apresentando grande crescimento populacional nos últimos anos. Sua população praticamente dobrou em 20 anos. No período 1980 à 1991 verificou-se que o saldo migratório foi o principal responsável pelo crescimento populacional. Entre 1991 á 1996 o saldo migratório foi bem menor, passando o crescimento vegetativo a ser principal responsável pelo incremento da população. Até a década de 80 a agropecuária possuía uma grande representatividade na economia municipal, mas começou a perder posição relativa com a aceleração da industrialização a partir de 1984. Entre 1970 e 2000 Jaguariúna aumentou sua área urbanizada 14 vezes, sendo o maior crescimento na década de 1980 (10,5 vezes), como mostra a Figura 4.2.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE e o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em 1970 o município de Jaguariúna tinha uma população urbana de 3.835 e uma população rural 6.556, em 1980 à população urbana era de 9.293 e a rural de 5.915, já na década de 90, ou mais precisamente em 1991, a população urbana passa para 19.037 e a rural para 5.912. Em 2000 a população urbana tem um aumento de 35,6% totalizando 25.812 e a rural um decréscimo de 64,0%, perfazendo um total de 3.785, com relação a década anterior. O que pode ser observado é uma grande tendência do crescimento da população total, com um incremento da ordem de 184,8%, passando de 10.391 para 29.597 habitantes, consideradas as áreas urbana e rural, no período de 1970 à 2000. Nesse mesmo período, observa-se o crescimento acentuado da área urbana e uma significativa redução (57,7%) da área rural.

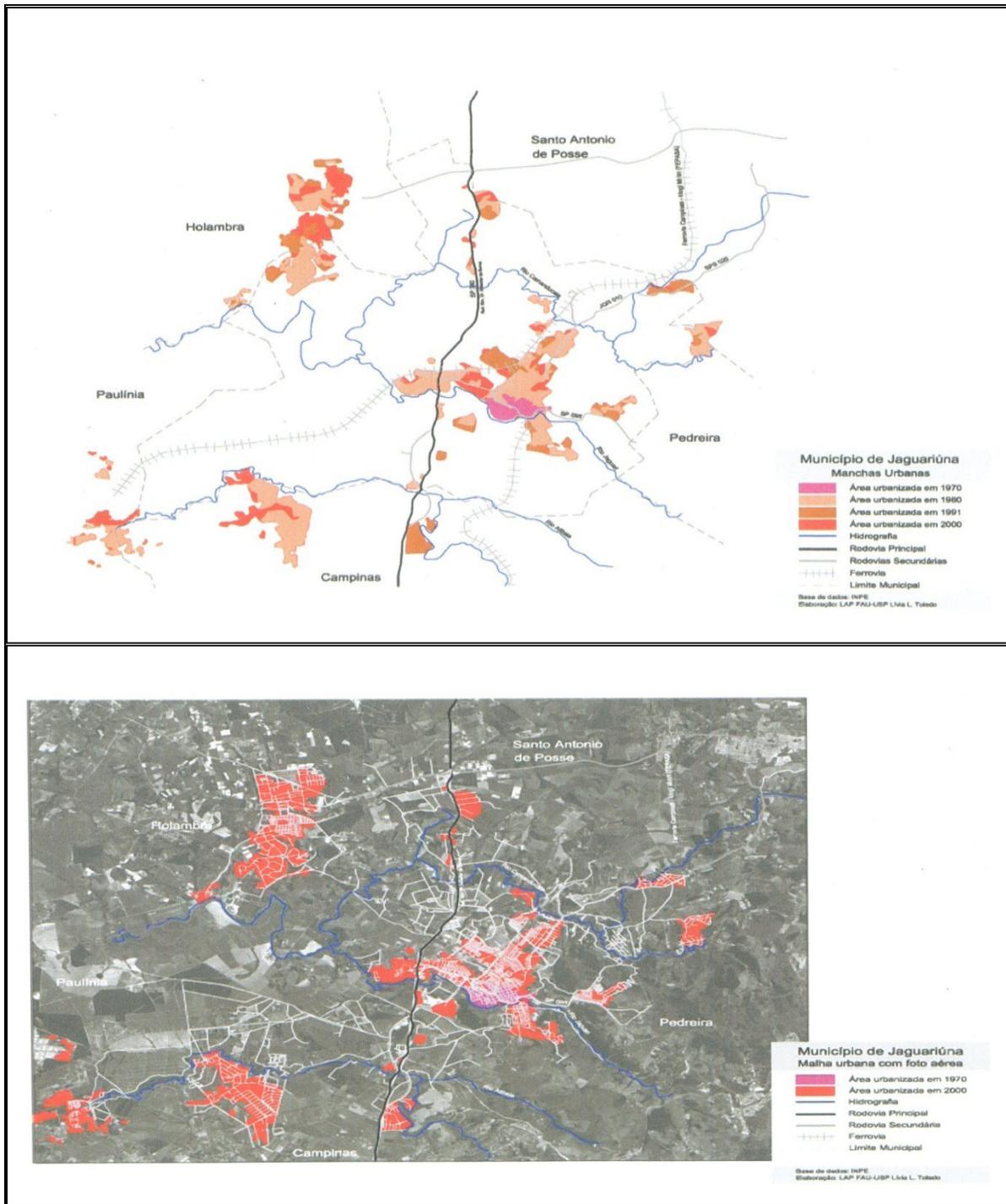


Figura 4.2 - Mapa do Município de Jaguariúna – Manchas urbanas 1970-2000. Interpretação visual das imagens LANDSAT (INPE, 2004) e as áreas urbanizadas das cartas topográficas do IBGE.

Jaguariúna está localizada na Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (UGRHI – 5), denominada de Bacia dos Rios Piracicaba Capivari e Jundiáí - PCJ, conforme a Lei Estadual N°9034, São Paulo, 1994, ilustrado na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Localização da sub-baixas da Bacia dos Rios Piracicaba Capivari e Jundiáí, no estado de São Paulo. Fonte: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí.

A partir da década de 80 assistiu-se a aceleração do processo de expansão industrial, com a implantação de importantes empresas como a Johnson em 1981, a Engraplast em 1986, a Pena Branca em 1987 e a Antarctica em 1989. Na década de 90 o processo teve continuidade com as empresas Metalcabo em 1990, a Metalsix em 1992, a Delphi Packard Electric Systems em 1994, a Compaq em 1994, a IBR-Indústria Brasileira de Rodas em 1995, a Motorola em 1996 e a BYK Farma em 2002.

O município se destaca em atividades industriais no interior paulista, cenário nacional e internacional com parque industrial constituído por setores

diversificados da economia como bebidas, informática, comunicações, logística, medicamentos, metalurgia, autopeças e avicultura. A partir da década de 90, Jaguariúna impulsionou também atividades de serviços, lazer e turismo, histórico e rural, dispondo de estrutura hoteleira, restaurantes, supermercados, chácaras de lazer e empresa de eventos e mantém sua imagem associada ao desenvolvimento industrial com qualidade de vida. Nesse sentido, promove-se com suas áreas verdes e de preservação ambiental a tranquilidade interiorana e oferece crescimento urbano com infraestrutura de eletricidade, saneamento básico, acesso fácil com vias asfaltadas e amplas avenidas na cidade e moradias.

No município, além do grande crescimento industrial, foi instalada a aproximadamente 21 anos atrás, uma mineradora que hoje tem forte atuação no segmento de construção pesada e produção de agregados para construção, como britas, massa asfáltica, concreto usinado, tubos de concreto, blocos cerâmicos e telhas cerâmicas e de concreto. A Figura 4.4, mostra a empresa no centro da cidade de Jaguariúna, em uma área altamente urbanizada e também evidencia uma forte exploração.

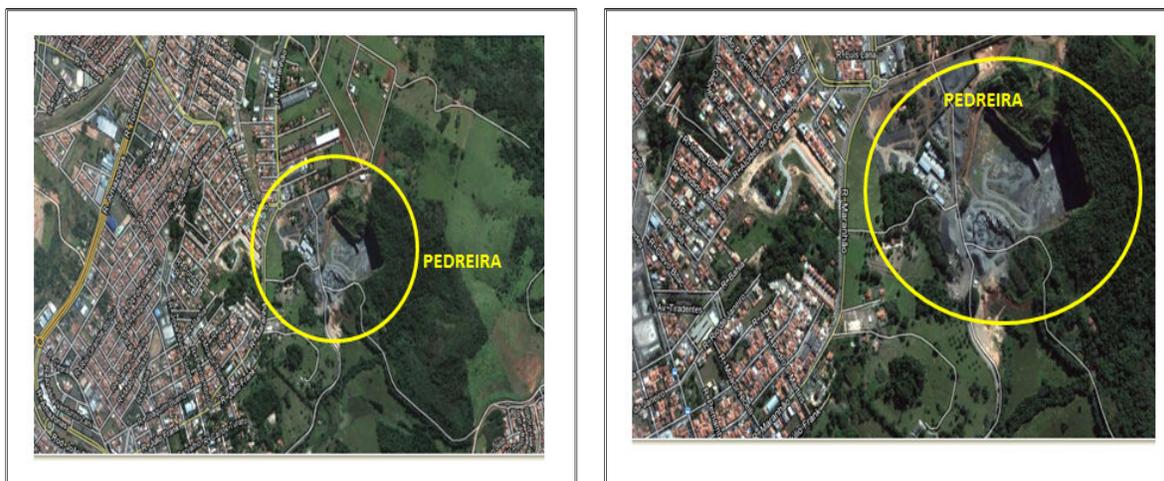


Figura 4.4 - Empresa mineradora no município de Jaguariúna.

Jaguariúna que em 2000, tinha uma população de 29.597, passa para 44.331 em 2010, segundo dados de 2011 da Agência Metropolitana de Campinas – AGEMCAMP. Entre 2000 e 2010 experimenta um crescimento populacional da ordem de 49,8% e registra uma taxa geométrica de crescimento populacional de 4,12%, uma das maiores taxas de crescimento populacional da Região Metropolitana de Campinas – RMC, perdendo apenas para Paulínia com 4,81%, Engenheiro Coelho com 4,60% e Holambra com 4,58%, no mesmo período.

Apesar de apresentar proporção de ocupação por florestas abaixo da média da RMC, a Figura 4.5, mostra que Jaguariúna possui grandes fragmentos de vegetação, sobretudo nas linhas limítrofes com Campinas e Pedreira, de modo que as matas ciliares nesses locais estão relativamente bem desenvolvidas.

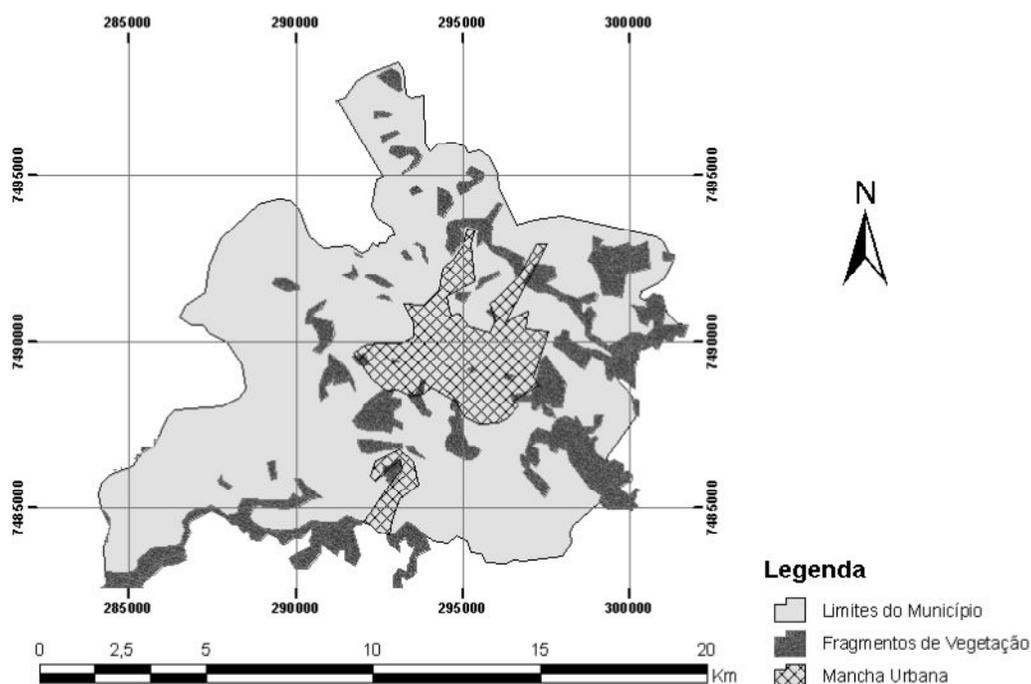


Figura 4.5 - Distribuição espacial dos fragmentos de vegetação identificáveis nas imagens do satélite CBERS 2 para o município de Jaguariúna.

Ressaltamos também, que é possível notar presença significativa de árvores nas proximidades da área mais densamente urbanizada. Jaguariúna com área total de 142 km² possui 37 fragmentos de vegetação, que ocupam uma área de 21,39 km² ou um percentual de 15,02 % do território do município.

4.1.2 Município de Campinas

Localizada na região Sudeste do Brasil, a cidade de Campinas (Figura 4.6) situa-se no interior do estado de São Paulo, a aproximadamente 100 km da capital na direção noroeste entre as latitudes 22°45 00 e 23°02 30 S e as longitudes de 46°50 00 e 47°15 00 W, a oeste de Greenwich. Tem uma população, estimada em 2011, de 1.088.611 habitantes e ocupa uma área de aproximadamente 795,697 km² (IBGE, 2012).

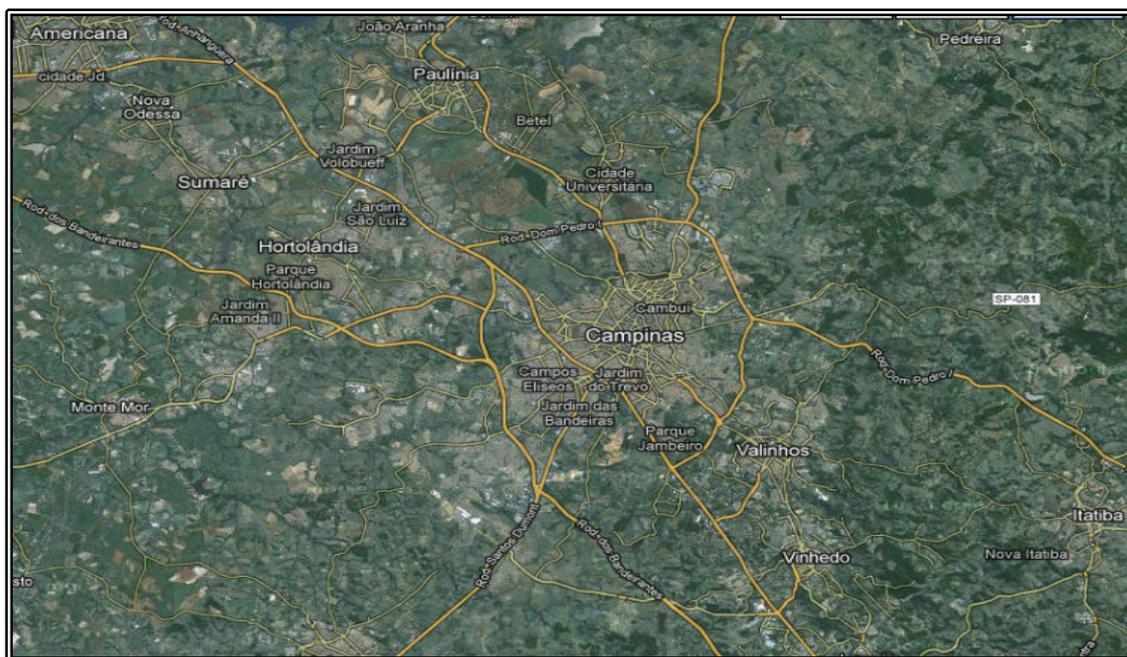


Figura 4.6 - Imagem de satélite APOLO 11 do município de Campinas.

Campinas localiza-se no entroncamento de grandes e importantes rodovias estaduais, como a Rodovia dos Bandeirantes (SP-348), a Rodovia Anhanguera (SP-330), a Rodovia D. Pedro I (SP-065) e a Rodovia Adhemar de Barros (SP-340), e faz divisas com os municípios de Jaguariúna (norte), Pedreira (nordeste), Morungaba (leste), Itatiba e Valinhos (sudeste), Indaiatuba e Itupeva (sul/sudoeste), Monte Mor e Hortolândia (oeste) e Sumaré e Paulínia (noroeste), apresentando extensa conurbação com os municípios de Vinhedo, Valinhos, Monte Mor, Hortolândia, Sumaré, Nova Odessa, Americana, Santa Bárbara do Oeste e Paulínia. Campinas ocupa o centro da Região Metropolitana de Campinas, institucionalizada pela Lei Complementar Estadual nº 870/2000 e é integrada por 19 municípios, como ilustra a Figura 4.7.

O município é formado pela cidade de Campinas e por quatro distritos: Joaquim Egídio, Sousas, Barão Geraldo e Nova Aparecida. É a terceira cidade mais populosa do estado de São Paulo, ficando atrás de Guarulhos e da capital São Paulo. Sua região metropolitana – RMC é constituída por 19 municípios e conta com 2.832.297 habitantes (IBGE/2011), o que a torna a nona mais populosa do Brasil.

Campinas apresenta um relevo que vai das formas mais suaves para as mais movimentadas e em função disso, o município apresenta altitudes que variam de 560-580m nos pontos mais baixos, junto aos cursos dos rios Capivari e Atibaia, a 1030-1081m, na Serra das Cabras, extremo leste do município, estando sua sede a uma altitude de 680m.

A cidade de Campinas surgiu na primeira metade do século XVIII como um bairro rural da Vila de Jundiá. Na segunda metade do século XVIII, outra dinâmica econômica, política e social na região, ganhava forma, os cafezais, que nasceram do interior das fazendas de cana, impulsionando em pouco tempo um novo ciclo de desenvolvimento da cidade. A partir da economia cafeeira, Campinas passou a concentrar um grande contingente de trabalhadores escravos

e livres de diferentes procedências, empregados em plantações e em atividades produtivas rurais e urbanas. No mesmo período, a cidade começava um intenso percurso de modernização dos seus meios de transporte, de produção e de vida.

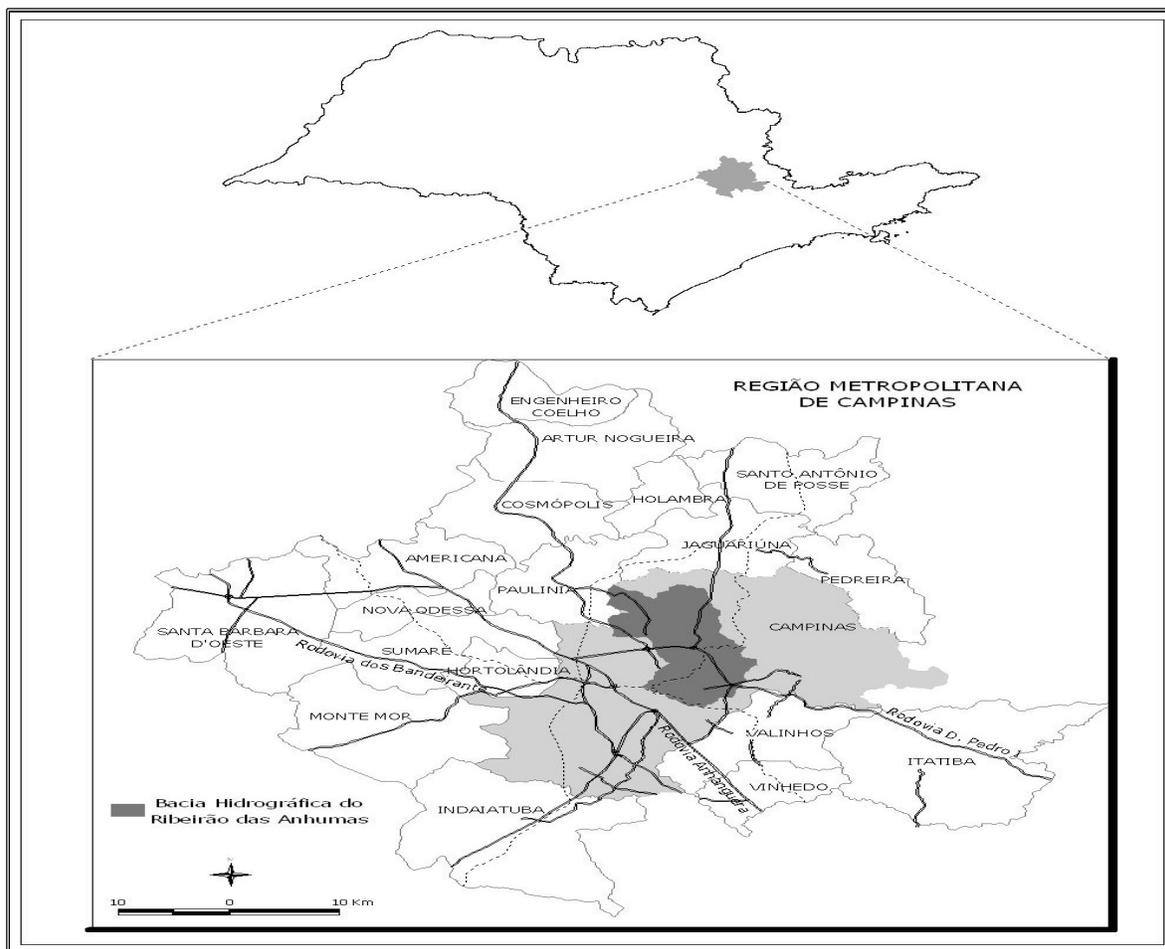


Figura 4.7 - O estado de São Paulo, a Região Metropolitana de Campinas (RMC) e o município de Campinas. Em destaque, a bacia hidrográfica do ribeirão das Anhumas. Fonte: FUTADA, 2007

Com a crise da economia cafeeira, a partir da década de 1930, a cidade "agrária" de Campinas assumiu uma fisionomia mais industrial e de serviços. No plano urbanístico, por exemplo, Campinas recebeu do "Plano Prestes Maia" (1938), um amplo conjunto de ações voltado a reordenar suas vocações urbanas,

sempre na perspectiva de impulsionar velhos e novos talentos, como o de polo tecnológico do interior do Estado de São Paulo.

Entre as décadas de 1930 e 1940, portanto, a cidade de Campinas foi marcada pela migração e pela multiplicação de bairros nas proximidades das fábricas, dos estabelecimentos e das grandes rodovias em implantação: Via Anhanguera (1948), Rodovia dos Bandeirantes (1979) e Rodovia Santos Dumont (década de 1980).

Esses novos bairros implantados, originalmente, sem infraestrutura urbana, conquistaram uma melhor condição de urbanização entre as décadas de 1950 a 1990, ao mesmo tempo em que o território da cidade aumentava quinze vezes e sua população cerca de cinco vezes. De maneira especial, entre às décadas de 1970/1980, os fluxos migratórios levaram a população a praticamente duplicar de tamanho.

Na atualidade, Campinas ocupa uma área de 795,697 km² e conta com uma população aproximada em 1 (um) milhão de habitantes, distribuída por quatro distritos (Joaquim Egídio, Sousas, Barão Geraldo, e Nova Aparecida) e centenas de bairros. Os vigos social e econômico trazidos, em especial, pela ampliação de sua população trabalhadora, têm permitido à Campinas constituir-se como um dos polos da região metropolitana de São Paulo, inserida na RMC.

A economia de Campinas se destaca na área de prestação de serviços, rede bancária, hotelaria, parque industrial constituído por atividades de alta tecnologia, bem como, universidades das mais conceituadas, como a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUCC), entre outras.

Campinas é o décimo município mais rico do Brasil. O município representa, isoladamente, 0,96% de todo o Produto Interno Bruto (PIB) do país,

além de ser responsável por 10% de toda a produção científica nacional, sendo o terceiro maior pólo de pesquisa e desenvolvimento brasileiro. A cidade faz parte do chamado Complexo Metropolitano Estendido que ultrapassa os 29 milhões de habitantes, aproximadamente, 75% da população do estado inteiro. As regiões metropolitanas de Campinas e de São Paulo já formam a primeira macrometrópole do hemisfério sul, unindo 65 municípios que juntos abrigam 12% da população brasileira.

O território de Campinas está compreendido pela bacia hidrográfica do rio Capivari localizada na faixa sul, e a bacia do rio Atibaia, formadora do rio Piracicaba, na porção norte-nordeste do município, ambas integrantes da bacia hidrográfica do rio Tietê. O rio Atibaia é o grande rio do território municipal, pois corta o município numa grande extensão na direção sudeste - norte, recebendo as águas do ribeirão das Cabras, em Sousas e do ribeirão das Anhumas, em Paulínia (CHRISTOFOLETTI e FEDERICI 1972).

A área urbana de Campinas-SP está assentada sob três bacias hidrográficas, que são: ao norte e ao leste a bacia do rio Atibaia; a oeste a bacia do ribeirão Quilombo e ao sul a bacia do rio Capivari. Todas convergem suas águas para o rio Tietê. Campinas está localizada na Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos (UGRHI – 5), denominada de Piracicaba Capivari e Jundiaí, conforme a Lei Estadual N°9034, São Paulo, 1994, ilustrado na Figura 4.8.

Campinas que, em 2000, tinha uma população de 969.396, passa para 1.080.999 em 2010, conforme dados de 2011 da Agência Metropolitana de Campinas – AGEMCAMP, registrando um crescimento populacional de 11,51% e uma taxa geométrica de crescimento populacional de 1,10, no mesmo período.



Figura 4.8 - Localização, Bacia do Piracicaba Capivari e Jundiaí, no estado de São Paulo. Fonte: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí.

A cidade está localizada no Domínio dos Mares de Morros Florestados, marcada por suas florestas tropicais biodiversas, dotadas de diferentes biotas. Situa-se entre dois grandes compartimentos geomorfológicos: o Planalto Atlântico, originário da província cristalina, e a Depressão Periférica, originária da província sedimentar.

Além de ter a maior extensão territorial, o município de Campinas apresenta, também, a maior área absoluta de vegetação. Entretanto, sua extensão territorial faz com que ele ocupe a décima posição na RMC, considerando a proporção entre os tamanhos dos fragmentos de mata e a área total do município (CANDIDO e NUNES, 2010).

A grande dimensão da mancha urbana de Campinas faz com que a vegetação se encontre em porções bastante fragmentadas nas áreas mais

densamente povoadas (Figura 4.9). Com exceção de alguns parques mantidos em áreas urbanas, poucas formações são visíveis nesse setor. A leste do município há um setor de relevo acidentado e substrato mais rochoso, com baixa densidade de ocupação populacional e é nesta área, que estão as maiores e mais bem preservadas matas. Com área total de aproximadamente 796 km², o município possui 315 fragmentos de vegetação que ocupam uma área de 130,226 km² ou 16,16% da área total do município.

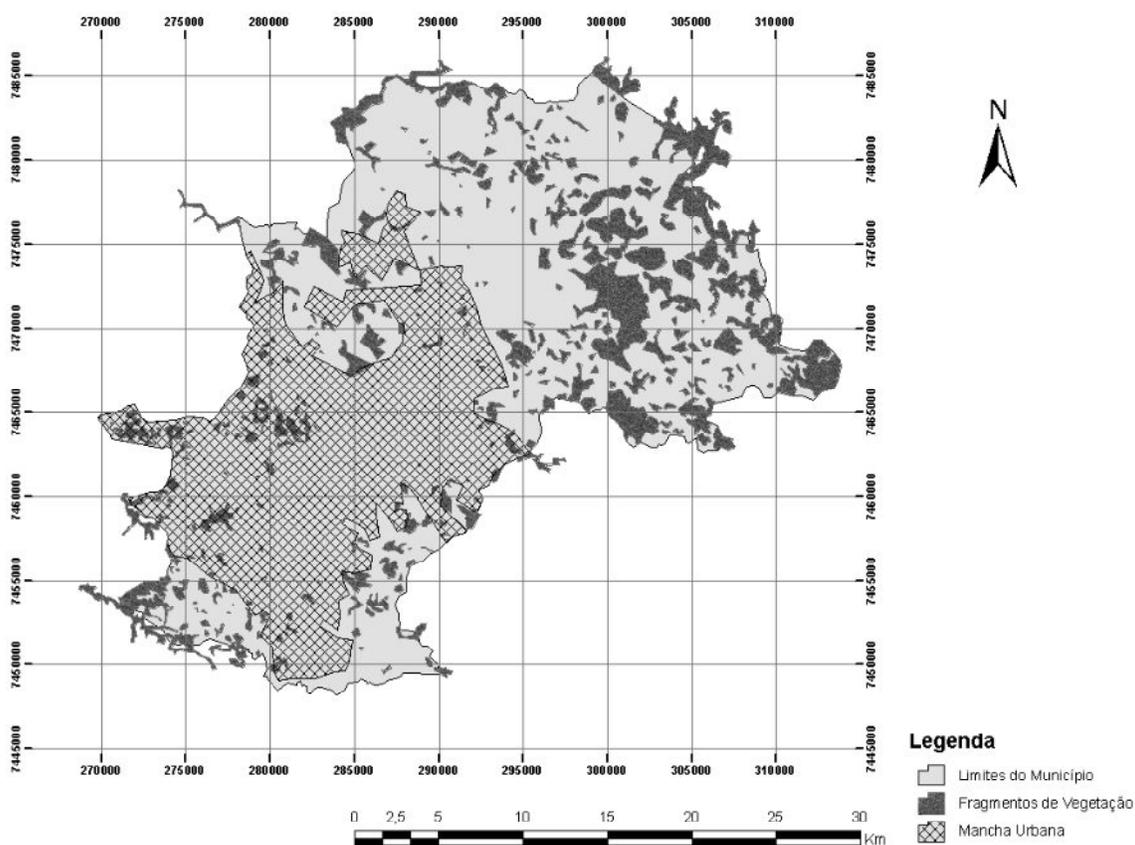


Figura 4.9 - Distribuição espacial dos fragmentos de vegetação identificáveis nas imagens do satélite CBERS 2 para o município de Campinas.

4.1.3 Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ)

A área de abrangência das Bacias Piracicaba Capivari e Jundiaí (PCJ), onde estão localizadas as bacias do estudo do Jaguari, Camanducaia e Anhumas, possui 15.303,67 km², sendo 92,6% no Estado de São Paulo (SP) e 7,4% no Estado de Minas Gerais (MG). Localizada entre as coordenadas geográficas 45° 50' e 48° 30' de longitude oeste e 22° 00' e 23° 20' de latitude sul, apresenta extensão aproximada de 300 km no sentido Leste-Oeste e 100 km no sentido Norte-Sul. Abrange um território integral de 58 municípios paulistas e 4 mineiros, bem como, partes dos territórios de outros 14 municípios, sendo 13 paulistas e 1 município mineiro.

No Estado de São Paulo, as Bacias PCJ, todas afluentes do Rio Tietê, estendem-se por 14.137,79 km², sendo 11.402,84 km² correspondentes à Bacia do rio Piracicaba, 1.620,92 km² à Bacia do rio Capivari e 1.114,03 km² à Bacia do rio Jundiaí. No Estado de Minas Gerais, a área pertencente às Bacias PCJ corresponde, principalmente, a uma parcela da Bacia do rio Jaguari, com uma extensão de 1.125,90 km². (Plano de Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2010 – 2020 , 2011).

A Bacia PCJ, está localizada na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHI-5 (porção paulista das Bacias PCJ). Faz divisa ao norte com a UGRHI-9 (Mogi- Guaçu), a leste com MG, a sudeste com a UGRHI-2 (Paraíba do Sul), ao sul com a UGRHI-6 (Alto Tietê), a oeste/sudoeste com a UGRHI-10 (Sorocaba - Médio Tietê) e a noroeste com a UGRHI-13 (Tietê - Jacareí), conforme figura abaixo. (Plano de Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí para o quadriênio 2008-2011), conforme mostra a Figura 4.10.



Figura 4.10 - Localização da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI 5, Bacia do Piracicaba Capivari e Jundiá, no estado de São Paulo. Fonte: Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá.

Os principais acessos à área da bacia são as Rodovias dos Bandeirantes (SP- 348), Anhangüera (SP-330), Santos Dumont (SP-75), Dom Pedro I (SP-65) e Fernão Dias (BR-381). A região conta com uma linha-tronco da FERROBAN e com o Aeroporto Internacional de Viracopos, ambos no município de Campinas.

A Bacia do rio Piracicaba apresenta um desnível topográfico de cerca de 1.400 m em uma extensão da ordem de 370 km, desde suas cabeceiras na Serra da Mantiqueira, em MG, até sua foz no Rio Tietê. Na Bacia do rio Capivari, o desnível topográfico é pequeno, não ultrapassando 250 m em um percurso de 180 km, desde as suas nascentes na Serra do Jardim. O Rio Jundiá, com suas nascentes a 1.000 m de altitude na Serra da Pedra Vermelha (Mairiporã),

apresenta desnível topográfico total em torno de 500 m, em uma aproximada de 110 km (CETEC, 2000).

Em termos hidrográficos, há sete unidades (Sub-Bacias) principais, sendo cinco pertencentes ao Piracicaba (Piracicaba, Corumbataí, Jaguari, Camanducaia e Atibaia), além do Capivari e Jundiáí.

No Estado de Minas Gerais, a área abrangida corresponde à cabeceira da Bacia do Rio Jaguari, formador do Rio Piracicaba, e de um dos seus principais afluentes, o Rio Camanducaia. Convém ressaltar que existe outro rio no trecho mineiro da bacia, com o nome de Camanducaia, porém de menor porte que o primeiro.

A figura 4.11 mostra a bacia do Piracicaba, com suas bacias e sub-bacias delimitadas.

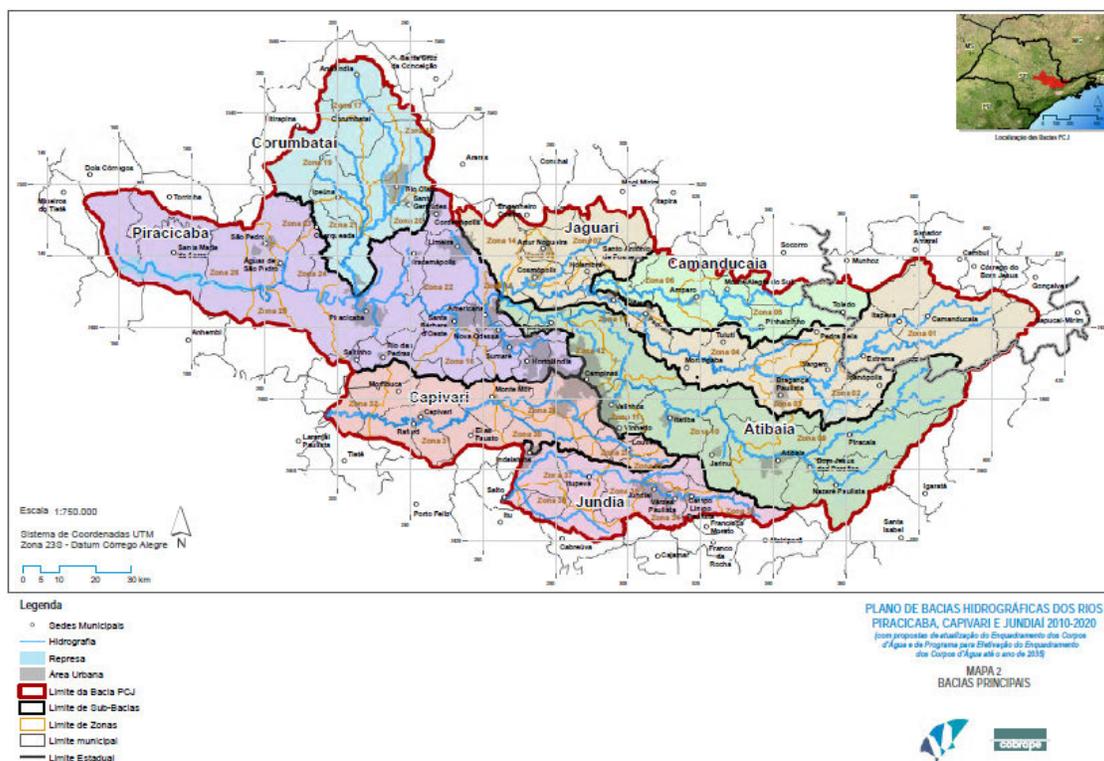


Figura 4.11 - Área da bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí, no estado de São Paulo e Minas Gerais.

A Constituição Brasileira de 1988 definiu os domínios dos recursos hídricos não em função da bacia hidrográfica em que estão inseridos, mas por corpos d'água. A Constituição determinou dois níveis de domínio:

- São bens da União: lagos, rios e quaisquer correntes de água em terrenos de seu domínio, ou que banhem mais de um Estado, sirvam de limites com outros países, ou se estendam a território estrangeiro ou dele provenham, bem como os terrenos marginais e as praias fluviais;
- São bens dos Estados: as águas superficiais e subterrâneas, fluentes, emergentes e em depósito, ressalvadas, nesse caso, na forma da lei, as decorrentes de obras da União.

Com base nestes pressupostos e considerando o fato de que as Bacias PCJ ocupam territórios, tanto mineiros quanto paulistas, a Agência Nacional de Águas, pautada nos critérios para definição de dominialidade, elencados na Resolução nº 399 (de Julho de 2004), emitiu a Nota Técnica n. 018/2005/NGI, definindo a dominialidade dos cursos d'água das Bacias PCJ (Novembro de 2005).

Os trechos de rios que compõem os cursos principais das bacias citadas que transpassam ou compõem limites estaduais – Rios Piracicaba, Jaguari, Camanducaia e Atibaia – são de domínio federal, bem como os seus formadores – os Córregos do Campestre, Pitangueiras, do Abel e Guaraiuva.

A área da bacia PCJ, tem quatro áreas assinaladas com I, II, III e IV conforme pode ser observado na Figura 4.12, as quais correspondem à locais com uma problemática específica que merecem destaque, que são:

I - Polo Petroquímico de Paulínia: a sua inclusão no Setor Leste significa que as industriais ali instaladas estão fazendo parte da área de Controle, ou seja, do Setor de sub-bacias e de rios utilizados como mananciais de abastecimento público. A atual captação de Americana encontra-se no rio Piracicaba, logo a

jusante. A sua inclusão no Setor Centro significaria a necessidade, pelo menos à médio prazo, de realocação da captação de Americana. Embora proposta várias vezes, não foi aprovada por falta de recursos para a sua viabilização;

II - Terrenos de vulnerabilidade do Aquífero Guarani com cultivo de cana: a inclusão desta área no Setor Centro – Uso Intenso ou no Setor Oeste – Proteção precisa ser convenientemente analisada, sob os vários aspectos do seu significado, do ponto de vista da proteção dos lençóis subterrâneos.

III – Região da APA Tietê: Trata-se de uma região já ocupada pelo cultivo da cana-de-açúcar e culturas anuais, mas em conflito com os limites da Área de Proteção Ambiental Tietê.

IV - Região de Jundiaí: Apesar de ser uma região de intensa urbanização e industrialização, há sobreposição com áreas de conservação que se interligam (APA Jundiaí, APA Cabreúva e APA Cajamar), para proteção da Serra do Japi, alguns importantes remanescentes de mata nativa e a sub-bacia do rio Jundiaí-Mirim, manancial de abastecimento do município de Jundiaí.

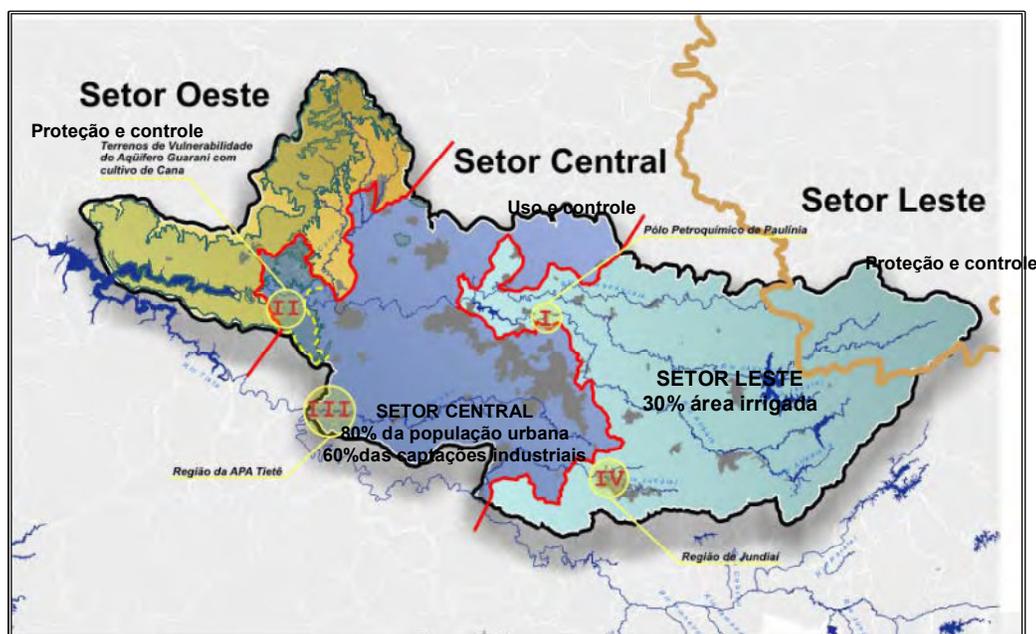


Figura 4.12 - As Bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí divididas em três grandes setores que são, o oeste, central e leste, onde o setor leste está incluído o estado de Minas Gerais.

Na definição dos setores oeste e leste, foram verificadas as principais captações de abastecimento público, as áreas de drenagem dos mananciais atuais e as áreas de proteção ambiental, de modo a determinar as áreas que devem ser resguardadas, garantindo assim, a “produção” de água em quantidade e qualidade para as principais captações. Estes setores seriam de proteção e controle e devem sofrer exigências ambientais mais intensas.

O setor central, caracterizado como de uso intenso, concentra atualmente mais de 70% da população urbana das Bacias PCJ e tem uma grande infraestrutura urbana e logística instalada. É, também, onde está alocada a quase totalidade da cultura de cana-de-açúcar das bacias. Tem grande parte de seus corpos hídricos com qualidade da água muito degradada neste setor central, além de uso intenso.

Além disso, diversos projetos para ampliação do escoamento da produção e transporte de passageiros já estão previstos para esta região, aproveitando as potencialidades e intensificando a concentração populacional e a atividade industrial do setor.

4.1.4 Região Metropolitana de Campinas (RMC)

Em 2000, a Lei Complementar n° 870 instituiu a Região Metropolitana de Campinas – RMC, que é formada por 19 municípios, que ocupam uma área de 3.348 km² ou 1,3% do território paulista, que são: Americana, Artur Nogueira, Campinas, Cosmópolis, Engenheiro Coelho, Holambra, Hortolândia, Indaiatuba, Itatiba, Jaguariúna, Monte Mor, Nova Odessa, Paulínia, Pedreira, Santa Bárbara D'Oeste, Santo Antônio de Posse, Sumaré, Valinhos e Vinhedo. Conforme pode ser observado na Figura 4.13.



Figura 4.13 – Municípios da Região Metropolitana de Campinas(RMC).

A região possui dinamismo superior ao de muitas metrópoles nacionais que são capitais estaduais e, nas últimas três décadas apresentou taxas de crescimento demográfico maiores do que as da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). A Região Metropolitana de Campinas ocupa posição de destaque no cenário nacional, configurando-se como o mais importante espaço econômico do interior do Estado de São Paulo. Tem sua história ligada primeiramente à criação e fixação de importante entreposto mercantil e, mais tarde, ao mais importante núcleo do “complexo cafeeiro paulista”.

A RMC diferencia-se de outras Regiões Metropolitanas brasileiras, segundo Fernandes *et al* (2002), primeiramente, por seu núcleo não ser também uma capital estadual e, depois, por não possuir um município-sede com exclusiva força e dinâmica econômica cercado de vários município dormitórios. Grande parte dos municípios do entorno do núcleo são também fortes e dinâmicos economicamente, constituindo um importante polo regional de desenvolvimento.

Campinas, a sede da região, tornou-se um dos 20 maiores municípios brasileiros, abrigando 39,9% dos habitantes da RMC. A área de influência do município de Campinas é hoje constituída por uma rede urbana fortemente integrada pela facilidade de acesso, pelas curtas distâncias e pelas boas características do sistema viário.

Nas últimas décadas, a RMC foi a mais dinâmica das regiões do interior paulista, apresentando intenso processo de urbanização, que resultou em acelerada metropolização. Devido a essa grande industrialização, acabou padecendo de muitos dos problemas típicos das grandes regiões metropolitanas brasileiras.

Em termos ambientais, a RMC convive com a deficiente coleta de esgotos e tratamento deficitário, a despeito da quase universalização dos serviços de abastecimento de água aos domicílios; com as inundações periódicas e o com um transporte altamente dependente de automóveis. O transporte de massa, limitado aos ônibus, agrava a crescente poluição atmosférica.

A região ocupa uma posição privilegiada para a localização industrial. A produção regional tem aumentado sua participação no total estadual, com a instalação de novas fábricas de setores de alta tecnologia. A evolução socioeconômica e espacial da região transformou-a em um espaço metropolitano com uma estrutura produtiva moderna, com alto grau de complexidade e grande riqueza concentrada em seu território, exercendo grande influência sobre outros importantes centros regionais, inclusive sobre estados limítrofes.

A localização geográfica e o sistema viário foram fatores primordiais no desenvolvimento da agroindústria, ao permitirem a ligação com regiões produtoras de matérias-primas e os grandes mercados consumidores e terminais de exportação. O setor agropecuário tornou-se moderno e diversificado, possuindo forte integração com os complexos agroindustriais e elevada participação de

produtos exportáveis ou destinados ao mercado urbano, sendo seus principais produtos a cana-de-açúcar, laranja, suinocultura, avicultura, horticultura, fruticultura e floricultura.

A indústria regional é bastante diversificada, podendo-se destacar: em Paulínia, o Polo Petroquímico composto pela Refinaria do Planalto - Replan, da Petrobrás, e por outras empresas do setor químico e petroquímico; em Americana, Nova Odessa e Santa Bárbara d'Oeste, o parque têxtil; em Campinas e Hortolândia, o polo de alta tecnologia, formado por empresas ligadas à nova tecnologia de informação e outros.

A economia local se beneficia do suporte técnico pela presença de importantes instituições de ensino e pesquisa, sistemas científicos e tecnológicos do país, composto por várias Universidades, destacando-se a Universidade Estadual de Campinas - Unicamp e a Pontifícia Universidade Católica de Campinas - Puccamp. Campinas possui a maior concentração de instituições de P&D do interior brasileiro, com a presença do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, com papel estratégico no setor de telecomunicações, da Fundação Centro Tecnológico para a Informática - CTI, da Companhia de Desenvolvimento Tecnológico - CODETEC, do Instituto Agrônomo de Campinas - IAC, do Instituto Tecnológico de Alimentos - ITAL e do Laboratório Nacional de Luz Síncroton - LNLS.

Em Campinas verifica-se uma grande sobreposição de regionalizações. A discussão para a criação da Região Metropolitana de Campinas deixou claro que, grande parte dos problemas que afligem os municípios não podem ser compreendidos separadamente, considerando-se apenas a situação de cada um desses municípios. Problemas como transporte, destinação final do lixo, questões de saúde pública (como a dengue) e, principalmente, a gestão da água, exigem abordagens regionais.

Um problema a ser enfrentado quando se estuda a relação entre população humana e ambiente, é encontrar uma unidade espacial que faça sentido tanto em termos ambientais, como em termos socioeconômicos.

4.1.5 Bacia Anhumas

Na bacia do rio Atibaia, destaca-se o setor de esgotamento do ribeirão Anhumas, que compreende vinte e quatro bairros do município de Campinas, sendo a maioria praticamente todo ocupado. Os despejos gerados por estes bairros são encaminhados para a ETE Anhumas, onde é realizado o tratamento e posterior lançamento no ribeirão Anhumas (ARIONA, 2009).

A bacia hidrográfica do ribeirão Anhumas, conforme mostra a Figura 4.14, está circunscrita pelas coordenadas UTM, zona 23, de 7.462.827 a 7.482.500 N e de 282.500 a 296.870 W, correspondendo a uma superfície de 15.024,82 ha, aproximadamente 150 Km². Inserida na Região Metropolitana de Campinas, a bacia Anhumas engloba parte dos municípios de Campinas e Paulínia, esta última a noroeste da bacia, onde o ribeirão desemboca no rio Atibaia. Seus afluentes drenam parte considerável da área urbanizada de Campinas e em sua área estão localizadas grandes áreas de cultivos, de indústrias e de centros de pesquisas.

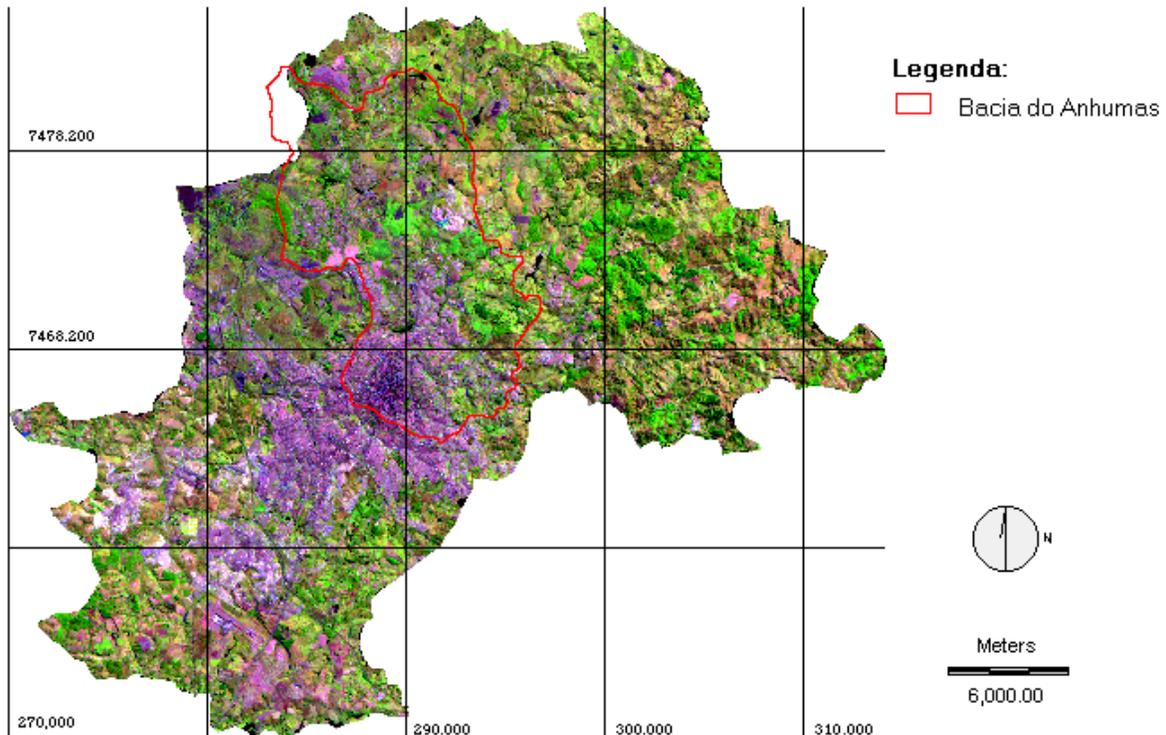


Figura 4.14 - Bacia hidrográfica do ribeirão das Anhumas (delimitada por linha vermelha) no município de Campinas, em imagem composta das bandas 3, 4 e 5 do satélite Landsat-TM 5, de 1997 (TORRES *et al.*, 2006).

A bacia do ribeirão Anhumas corta o município de Campinas no sentido Sul-Norte e tem aproximadamente 70% de sua área localizada no perímetro urbano. Caracteriza-se por apresentar uma importante tendência de crescimento e desenvolvimento devido sua localização, expansão dos polos tecnológicos, grandes universidades, áreas industriais, estabelecimentos comerciais de grande porte e novos loteamentos. Percebe-se elevado grau de urbanização na porção sudoeste da bacia e, por isso, o solo fica impermeabilizado, as várzeas se convertem em áreas residenciais, surgem erosões agravadas pela redução da permeabilidade do solo e o assoreamento dos leitos dos cursos d'água, promovendo a alternância nos períodos de baixa vazão e grande cheia.

A Figura 4.15 mostra a ocupação antrópica da bacia Anhumas, nos períodos de 1962, 1972 e 2007.

A bacia do ribeirão Anhumas é uma bacia altamente urbanizada, onde se encontra uma importante parcela da mancha urbana da cidade de Campinas, tendo ao sul da bacia a ocupação mais antiga e adensada da cidade, e ao norte, uma área com uso predominantemente agrícola, mas que se encontra em processo de expansão e adensamento da ocupação urbana.

Em termos de gerenciamento de recursos hídricos, a área localiza-se dentro da Unidade de Gerenciamento (UGHI-5), composta das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. O ribeirão Anhumas é considerado o maior curso de água integralmente campineiro, pois suas cabeceiras encontram-se na própria área urbana de Campinas (CHRISTOFOLETTI e FEDERICI 1972). As nascentes do ribeirão das Anhumas estão em áreas altamente urbanizadas, devido à tendência herdada do período colonial, em que as ocupações e explorações territoriais eram feitas margeando rios, o que fez com que os grandes centros urbanos brasileiros nascessem e se expandissem ao longo desses (Campinas, 1995).

Aproximadamente 46% da área da bacia são considerados urbanizados (BRIGUENTI 2005), havendo muita pressão em toda sua extensão, que compreende desde o centro histórico de fundação da cidade, até trechos de áreas rurais e áreas de uso rural dentro do perímetro urbano, passando por áreas de recente urbanização, como o distrito de Barão Geraldo (FUTADA, 2007).

OCUPAÇÃO DA BACIA ANHUMAS

No ano de 1962 quase 60% da bacia era predominantemente rural, e cerca de 20% era recoberta por vegetação, contra 21% de áreas urbanizadas.

No ano de 1972, a bacia do ribeirão das Anhumas era em sua maioria recoberta por usos rurais (mais de 50% da área total) e 30% de usos urbanos e 16% manchas de vegetação. Entre 1962 e 1972, 13% das áreas rurais foram transformadas em urbanas.

No mapa do uso das terras, os usos urbanos recobrem 49% da área da bacia atualmente, seguido pelos rurais com 37% e por fim as áreas da vegetação representam apenas 13% da área em 2007. Durante o lapso de tempo de 1972 a 2006, 29% da área rural foi transformada em urbana e 25% das áreas de vegetação sofreram a mesma intervenção.

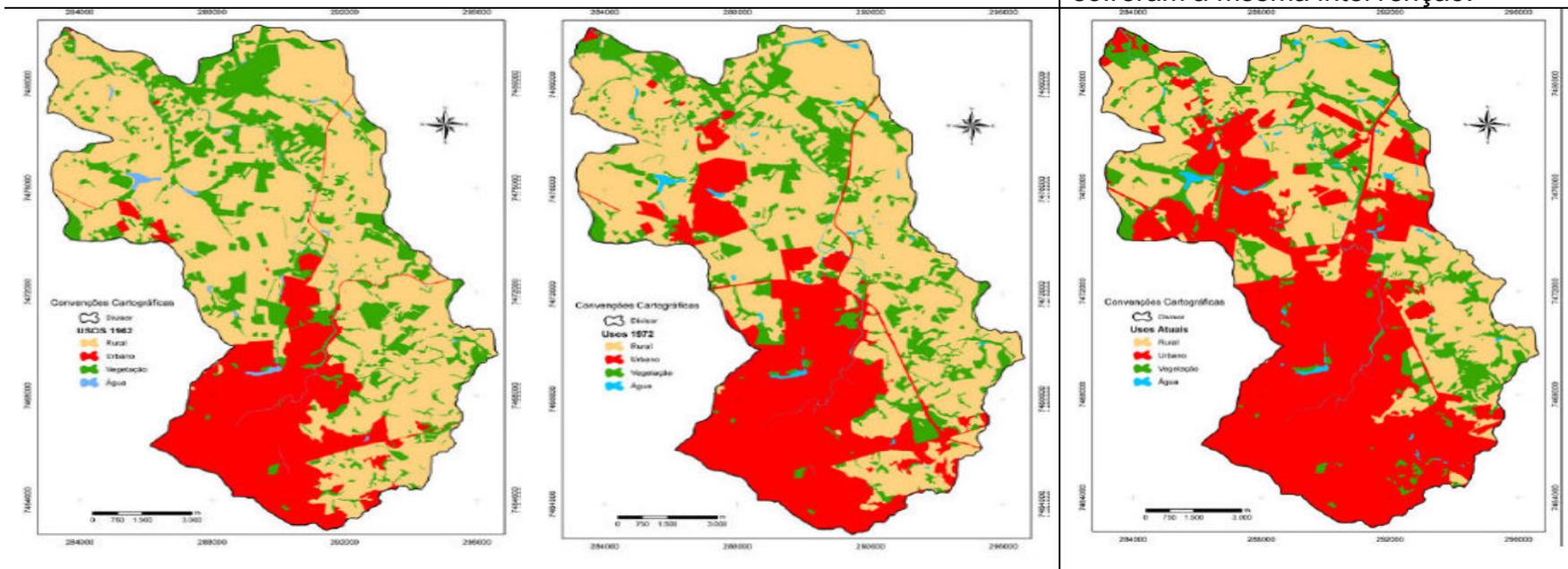


Figura 4.15 - Ocupação antrópica da bacia Anhumas, nos períodos de 1962, 1972 e 2007. Fonte: Adami *et al.*, 2007.

As nascentes do rio Jaguari estão localizadas no Estado de Minas Gerais, nos municípios de Camanducaia, Extrema, Itapeva e Toledo. Em Extrema o rio Jaguari recebe um afluente importante, o Camanducaia Mineiro. Alguns quilômetros abaixo da referida confluência, já em território paulista, o rio Jaguari é represado fazendo parte de um sistema chamado Cantareira, construído para permitir a reversão de água para a bacia do Alto Tietê.

Pela junção dos rios Jaguari e Atibaia, nasce o rio Piracicaba no município de Americana-SP, que segue até o município de Barra Bonita-SP onde se encontra sua foz, desembocando no Rio Tietê. Pelo envolvimento com dois Estados, a bacia do Jaguari é considerada Federal, sua abrangência atinge 4 municípios mineiros e quinze paulistas. Os municípios paulistas são: Artur Nogueira, Cosmópolis, Holambra, Santo Antônio de Posse, Pedra Bela, Bragança Paulista, Tuiuti, Morungaba, Pedreira, Jaguariúna, Joanópolis, Vargem, Pinhalzinho, Monte Alegre do Sul e Amparo. Já os municípios mineiros da bacia Jaguari são: Toledo, Itapeva, Camanducaia e Extrema (Consórcio Intermunicipal da Bacia do Piracicaba, 1992).

Os recursos hídricos da bacia do Rio Jaguari, apresentam um aumento expressivo de degradação das condições naturais. Esta bacia está localizada em uma das regiões de maior crescimento econômico do país, que teve seu início na década de 70, e deu origem a uma série de problemas. A partir desta década, alguns municípios da bacia do Rio Jaguari passaram a constituir polos de atração de diversas atividades altamente consumidoras e degradadoras de recursos hídricos.

A bacia do rio Jaguari está caracterizada pela sua escassez qualitativa e quantitativa, ambas associadas à degradação ambiental, crescimento econômico e desperdícios generalizados. A escassez qualitativa nesta bacia é caracterizada pelo excesso de lançamentos de efluentes domésticos, industriais e agrícolas (in

natura), e, pela ausência de estações de tratamento de esgoto. A escassez quantitativa é determinada pelo grande crescimento econômico regional e pelo aumento da população causado, principalmente, pela migração de moradores advindos da conurbação paulista. Além disso, temos que considerar a reversão do Sistema Cantareira de 31 m³/s para a bacia do Alto Tietê, região metropolitana de São Paulo (Hidroplan, 1997).

No período de estiagem, compreendida entre os meses de abril a setembro, as limitações de vazão nas comportas da barragem do Cantareira e as diversas captações em seu curso, fazem o rio Jaguari passar pelo município de Jaguariúna–SP, bastante debilitado, só ganhando corpo com a afluência do rio Camanducaia Paulista, fato importante para captações situadas abaixo deste ponto, como é o caso do município de Limeira–SP. Em Bragança Paulista–SP, o rio Jaguari, perde grande volume em seu represamento, perda essa que tende a se agravar em função do crescimento continuado desta região.

O acentuado aumento populacional e a intensificação das atividades agroindustriais na calha do Rio Jaguari, vêm acarretando o aumento do consumo de água urbano, industrial e agrícola e, também, causando sensível deterioração da qualidade deste recurso natural (Consórcio Intermunicipal da Bacia do Piracicaba, 1992).

A par do desenvolvimento industrial, surgiu o crescimento urbano que vem se firmando como um dos principais fatores responsáveis pela degradação da qualidade da água. A maior causa de deterioração da qualidade das águas superficiais na bacia do rio Jaguari são os lançamentos de esgotos “in natura” que são gerados pelas populações urbanas e os efluentes industriais que apresentam uma carga poluidora altamente nociva ao meio ambiente, responsável por uma situação de poluição crescente, que coloca em risco o abastecimento de água da população e agrava as condições de saúde pública.

Com relação ao esgoto nesta bacia, apesar de cerca de 75% da população urbana ser atendida por redes de esgotos, os sistemas de coleta quase sempre lançam os efluentes nos cursos de água, sem tratamento (Consórcio Intermunicipal da Bacia do Piracicaba, 1992). Isto significa que se não forem tomadas medidas preventivas com a urgência que o caso requer, o ritmo atual de crescimento urbano, industrial e agrícola, poderá conduzir o rio Jaguari, a uma situação extremamente crítica do ponto de vista de poluição e de abastecimento de água.

O processo de ocupação da bacia do Jaguari é marcado pela sua localização estratégica e, também, por características ambientais que favorecem o desenvolvimento da agricultura e da indústria. O processo de industrialização que vem ocorrendo desde a década de 1970, já a transformou em uma região de grande densidade populacional e de grande concentração de atividades econômicas. A bacia vive intensamente o conflito entre o desenvolvimento econômico e a preservação ambiental, entre a expansão industrial e a preservação dos recursos hídricos.

Os empreendimentos industriais intensivos acabam por causar impactos negativos na utilização dos recursos hídricos. Essa região tem, no momento, grandes sobreposições de regionalizações e grande parte dos problemas que afligem os municípios dizem respeito à água, fundamental para o desenvolvimento da região. No momento, já se faz necessário à conjugação de esforços para enfrentamento de questões relacionadas com saúde pública.

No município de Jaguariúna, em parte da bacia do Jaguari que está constituída no município, se concentra a maior quantidade da população instalada e de residências, distribuídas em 9.211 lotes com, aproximadamente, 95% de taxa de urbanização, conforme pode ser observado na Figura 4.17.



Figura 4.17 - Município de Jaguariúna, com delimitação a região da bacia do Jaguari.

Nesta região da cidade, se encontram também instaladas grandes quantidades de indústrias de diversos ramos, tais como, vestuário, artefatos de cimento, cerâmico, refratário, metalúrgico, plástico, alimentos e bebidas, eletroeletrônico, telecomunicação, biológico, farmacêutico, nutricional, automotivo, fundição e usinagem, veterinário, de cosméticos e perfumes, dentre outros. Com 59 indústrias de médio e grande porte, Jaguariúna já é considerada um exemplo de cidade industrializada, cuja segmentação integra 633 unidades de comércio e 751 unidades de serviço, conforme se observa na Figura 4.18.

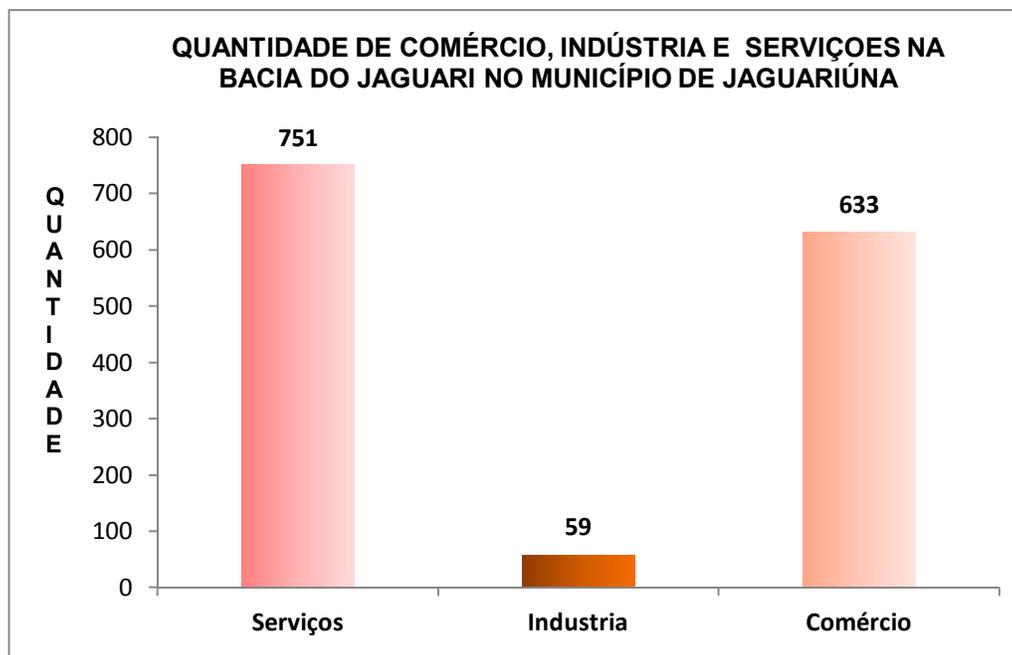


Figura 4.18 - Distribuição do comércio, indústria e serviços na Bacia do Jaguarí, no município de Jaguariúna.

4.1.7 Bacia do Camanducaia

Um dos mais importantes afluentes da bacia do Piracicaba é o rio Camanducaia. Na porção final do rio Jaguarí, um dos rios principais da bacia PCJ, recebe seu mais importante afluente, o rio Camanducaia, conforme se observa na Figura 4.19.

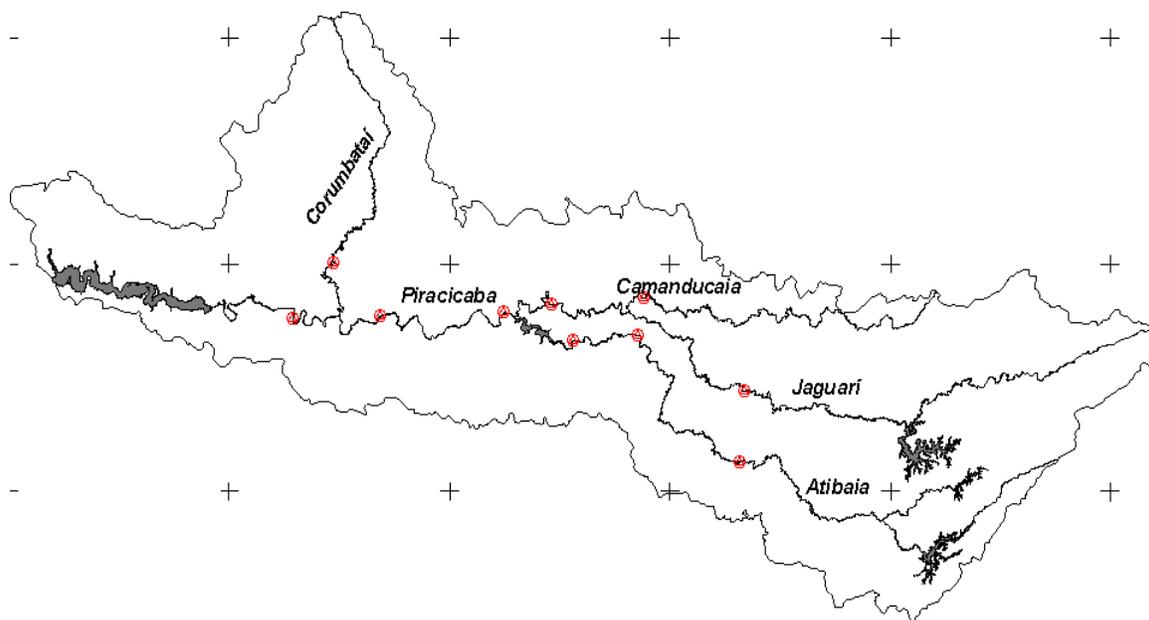


Figura 4.19 - Principais rios e tributários da bacia do Piracicaba. Fonte: CENA/USP.

O Rio Camanducaia nasce na cidade de Toledo, Estado de Minas Gerais, e tem sua foz no Rio Jaguari na cidade de Jaguariúna (SP), tornando-se assim, um Rio de domínio da União. Deságua no rio Jaguari, que por sua vez, desemboca no rio Atibaia, formando assim o rio Piracicaba. Portanto, desempenha importante papel nas Bacias dos rios Piracicaba-Capivari-Jundiaí. O rio Camanducaia tem sua maior porção protegida por área de preservação ambiental – APA, como pode ser observado na Figura 4.20.

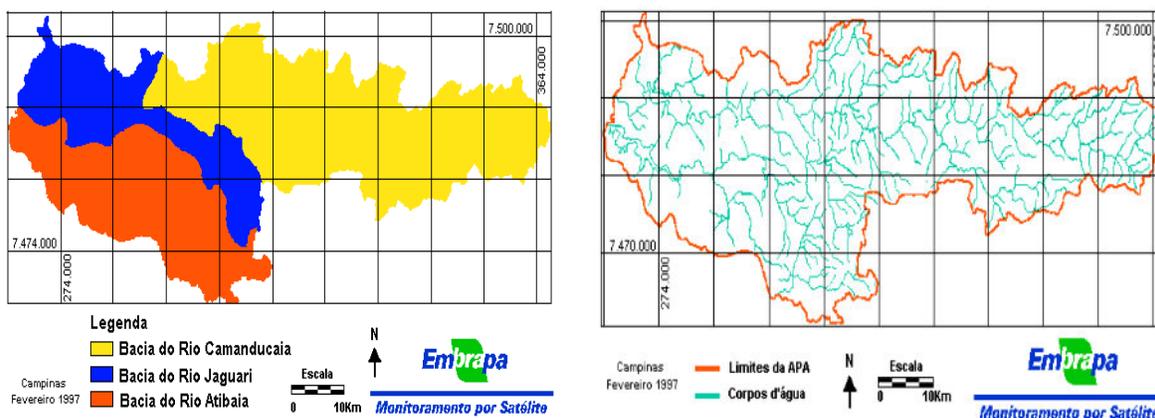


Figura 4.20 - Divisão das Bacias Hidrográficas dos Rios Camanducaia, Jaguari e Atibaia e o mapa hidrológico com a região de APA – Fonte: Embrapa

A área da Bacia do Rio Camanducaia tem 870,68 km² de extensão, o que corresponde a 6,7% de toda Bacia dos rios Piracicaba-Capivari-Jundiá. A Bacia do Rio Camanducaia integra em seus limites territoriais os municípios de Amparo, Jaguariúna, Monte Alegre do Sul, Pinhalzinho, Serra Negra, Socorro e Toledo (MG), além de abranger também alguns municípios denominados de borda, tais como, Pedra Bela, Pedreira, Tuiuti, Santo Antônio de Posse e Holambra.

O Rio Camanducaia na sua Caracterização dos Recursos Hídricos apresenta boa disponibilidade hídrica, com uma vazão superficial disponível de 3.593 m³/s e vazão subterrânea disponível de 1.052 m³/s (Cristalino 0,976 m³/s).

No município de Jaguariúna, a bacia do Camanducaia, apesar de se estender pela região menos populosa do município, apresenta hoje grande expansão urbana, com loteamentos e condomínios em fase de aprovação ou já aprovados. A bacia do Camanducaia já abriga hoje, aproximadamente 5.330 lotes residenciais, áreas de lazer (parques e jardins) e a Estação de Tratamento de Esgoto da cidade – ETE Camanducaia. Localizada na margem direita do rio Camanducaia, a ETE -Camanducaia que trata, atualmente, 43% do esgoto gerado

no município, foi projetada para tratar todo esgoto gerado, inclusive o gerado na calha do rio Jaguari (Figura 4.21). A reversão do esgoto gerado na bacia do rio Jaguari está prevista para o final do ano de 2014, com a conclusão da obra dos emissários.



Figura 4.21 - Município de Jaguariúna, com delimitação a região da bacia do Camanducaia.

Na porção da bacia do rio Camanducaia abrangida pelo município de Jaguariúna, predominam atividades de comércio como representação de produtos químicos, lojas de conveniência, lanchonetes, panificadoras, confeitarias, representação de produtos nacionais e internacionais e lojas de materiais para construção. Dentro desse quadro de atividades representativas destacam-se ainda, 17 unidades industriais dos ramos de extração mineral, artefatos de plásticos, asfáltico, cerâmico, cosmético, metalúrgico, elétrico e automobilístico, complementado por 155 unidades de serviços (Figura 4.22).

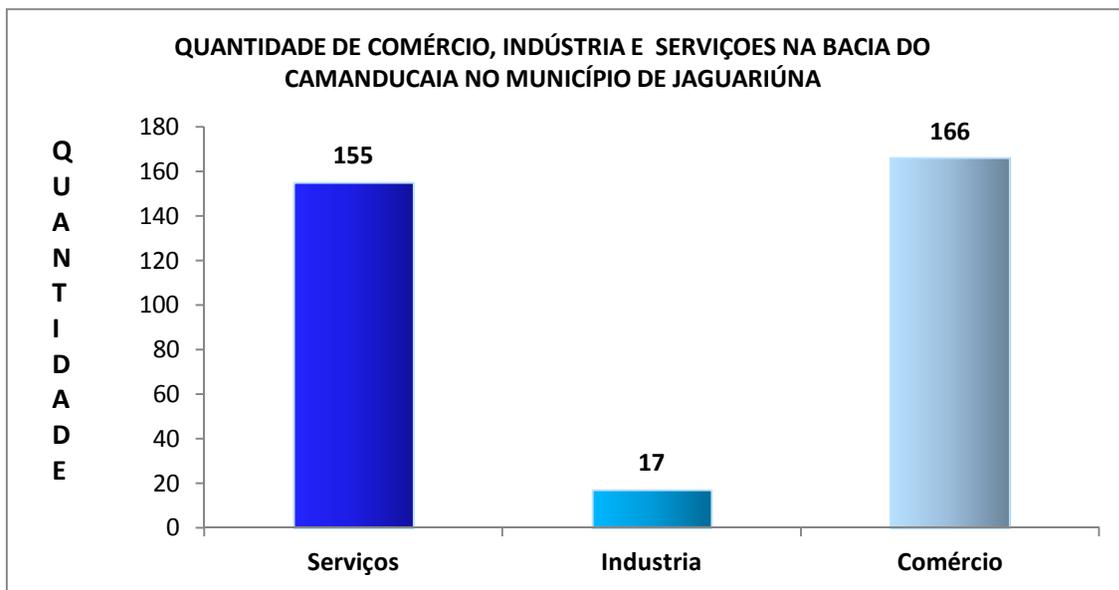


Figura 4.22 - Representação da quantidade de serviços, indústria e comércio na Bacia do Camanducaia, no município de Jaguariúna.

4.2 O esgoto sanitário

A poluição da água está relacionada com o nível populacional e industrial de crescimento que a região apresenta. O Estado de São Paulo tem se mostrado um grande centro industrial e tecnológico e, nas últimas décadas tem se destacado a Região Metropolitana de Campinas, que integra dezenove cidades e que apresenta um elevado grau de urbanização e industrialização. O efeito colateral, resultante desse crescimento acelerado e muitas vezes desordenado, é a poluição dos rios caracterizada pelo aumento das concentrações de substâncias contaminantes nos cursos d'água, que recebem despejos sem prévio tratamento (OLIVEIRA, 2004).

Os esgotos estão classificados em dois grupos principais: domésticos/sanitários e industriais. Os primeiros são constituídos essencialmente de despejos domésticos, uma parcela de águas pluviais e águas de infiltração. Eventualmente uma parcela de despejos industriais é misturada ao esgoto doméstico (FRANÇA, 2003).

Os esgotos domésticos ou sanitários provêm principalmente de residências, edifícios comerciais, instituições ou quaisquer edificações que contenham instalações de banheiros, lavanderias, cozinhas, ou qualquer dispositivo de utilização da água para fins domésticos. Já os esgotos industriais provêm de qualquer utilização da água para fins industriais e apresentam características extremamente diversas, uma vez que a característica do efluente depende do que é produzido pela indústria. Portanto, cada indústria deverá ser considerada separadamente, uma vez que seus efluentes diferem até mesmo em processos industriais similares (FRANÇA, 2003).

Os esgotos municipais são águas servidas, coletadas nas áreas residenciais, comerciais e institucionais, de uma determinada cidade, podendo ou não receber o lançamento de efluentes industriais. Em média, o esgoto municipal é constituído de 99,9% de água e apenas 0,1% de sólidos, sendo que do total de sólidos, 70% são orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras, etc.) e 30% inorgânicos (areia, sais, metais, etc.), segundo FERNANDO (2000). Entre os sólidos, existem grandes quantidades de microorganismos, inclusive patogênicos, oriundos das fezes humanas (METCALF e EDDY, 1977).

A definição do esgoto sanitário, segundo a norma brasileira NBR 9648 (ABNT, 1986), é o “despejo líquido constituído de esgotos sanitário e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”. Essa mesma norma define ainda:

- Esgoto doméstico é o “despejo líquido resultante do uso das águas para higiene e necessidades fisiológicas humanas”;

- Esgoto industrial é o “despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitados os padrões de lançamento estabelecidos”;
- Água de infiltração é “toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações”;
- Contribuição pluvial parasitária é “a parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário”.

O esgoto doméstico é gerado a partir da água de abastecimento e, portanto, sua medida resulta da quantidade de água consumida. Esta é geralmente expressa pela “*taxa per capita*”, variável segundo hábitos e costumes de cada localidade. É usual a taxa de 200L/hab.dia, mas em grandes cidades de outros países essa taxa de consumo chega a ser três a quatro vezes maiores, resultando num esgoto mais diluído, já que é praticamente constante a quantidade de resíduo produzido por pessoa. Nesse caso, as vazões escoadas são maiores.

A água de infiltração e a parasitária por ligações pluviais clandestinas ambas inevitáveis parcelas dos esgotos sanitários, chegam às canalizações de várias formas. A primeira, por percolação no solo fragilizado pela escavação da vala otimizada, pela superfície externa do tubo, por onde escoam até encontrar uma falha que permite sua penetração. Ocorre principalmente quando o nível do lençol freático está acima da cota de assentamento dos tubos, o que deve ser verificado ao se considerar a respectiva taxa de contribuição. A segunda, por penetração direta dos tampões de poços de visita ou outras eventuais aberturas, ou ainda, pelas áreas internas das edificações, por onde escoam para a rede coletora, especialmente, por ocasião das chuvas mais intensas com expressivo escoamento superficial.

O sistema de esgoto sanitário separador, segundo a norma brasileira NBR-9648 (ABNT, 1986), é o “conjunto de condutos, instalações e equipamentos destinados a coletar, transportar, condicionar e encaminhar, somente esgoto

sanitário, a uma disposição final conveniente, de modo contínuo e higienicamente seguro”.

A tabela 4.1 apresenta uma ideia da constituição qualitativa do esgoto doméstico *in natura*, lançados nos corpos d’água (ALMEIDA, 1985; JORDÃO e PESSOA, 1995).

Tabela 4.1 – Composição do esgoto doméstico *in natura*.

Tipos de Substâncias	Origem	Observações
Sabões	Lavagem de louças e roupas	-----
Detergentes (biodegradáveis ou não)	Lavagem de louças e roupas	A maioria dos detergentes contém o nutriente fósforo na forma de polifosfato
Cloreto de sódio	Cozinhas e na urina humana	Cada ser humano elimina pela urina de 7 a 15 gramas/dia
Fosfatos	Detergentes e urina humana	Cada ser humano elimina, em média, pela urina, 1,5 gramas/dia
Sulfatos	Urina humana	-----
Carbonatos	Urina humana	-----
Uréia, amoníaco e ácido úrico	Urina humana	Cada ser humano elimina de 14 a 42 gramas de uréia por dia
Gorduras	Cozinhas e fezes humanas	-----
Substâncias córneas, ligamentos da carne e fibras vegetais não digeridas	Fezes humanas	Vão se constituir na porção de matéria orgânica em decomposição, encontrada nos esgotos
Porções de amido e de proteínas	Fezes humanas	Idem
Urobilina, pigmentos hepáticos	Urina humana	Idem
Mucos, células de descamação epitelial	Fezes humanas	Idem
Vermes, bactérias, vírus e leveduras	Fezes humanas	Idem

Segundo ARAÚJO (2007), as principais finalidades da implantação de sistema de esgoto sanitário numa cidade, precisam contemplar três aspectos básicos: o higiênico, o social e o econômico:

- Do ponto de vista higiênico, o objetivo é a prevenção, o controle e a erradicação das inúmeras doenças de veiculação hídrica, responsáveis por altos índices de mortalidade precoce, mormente de mortalidade infantil, um dos maiores e dos mais sensíveis indicadores de saúde pública. Nesse sentido, recomenda-se o tratamento de todo tipo de efluente, antes de lançá-lo nos corpos receptores naturais, de maneira rápida e segura;
- Sob o aspecto social, o objeto visa à melhoria da qualidade de vida da população, pela eliminação de odores desagradáveis, repugnantes e que prejudicam o aspecto visual, a estética, bem como a recuperação das coleções de águas naturais e de suas margens para a prática recreativa, esportes e lazer;
- Do ponto de vista econômico, o objetivo envolve questões como o aumento da produtividade geral, em especial, das produtividades industrial e agropastoril, devido à melhoria ambiental, urbana ou rural, bem como, a proteção dos rebanhos e a produtividade dos trabalhadores.

4.3 Tratamento de esgoto

A preocupação com o tratamento dos despejos surgiu primeiramente na Inglaterra, após uma nova epidemia de cólera ocorrida em 1848, com 25.000 vítimas fatais. Esse país, devido a pouca extensão de seus rios e ao crescimento acelerado de algumas cidades foi, aparentemente, um dos primeiros a sofrer as consequências da poluição hídrica decorrente do lançamento dos esgotos, sem

tratamento, nos corpos d'água. Foi também pioneiro na promulgação das primeiras leis de saneamento e saúde pública (METCALF e EDDY, 1977). Ainda em Londres, no ano de 1854, foi estabelecido um marco muito importante: John Snow provou cientificamente a relação entre certas doenças e a qualidade das águas.

Em virtude do grande crescimento das cidades ocorrido a partir do final do século XIX e início do século XX, muitos países seguiram o exemplo inglês e começaram a se preocupar com o tratamento de despejos domésticos e industriais. No Brasil, somente a partir de 1970, começaram a surgir os primeiros avanços nessa área. Apesar do tempo decorrido, a maioria das cidades não faz o tratamento do despejo sanitário gerado por seus habitantes. De um modo geral, o efluente doméstico é lançado *in natura* nos cursos d'água que banham os respectivos municípios.

O lançamento do esgoto doméstico sem prévio tratamento nos corpos d'água, acarreta sérios prejuízos à qualidade da água. Além do aspecto visual desagradável, ocorre declínio dos níveis de oxigênio dissolvido e exalação de gases mal cheirosos, decorrentes da degradação da matéria orgânica. A atividade bacteriana intensa aumenta a possibilidade de contaminação dos organismos aquáticos, dos animais e dos seres humanos pelo consumo ou contato com essa água (OLIVEIRA, 2004).

Após as coletas de dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE foi elaborado um relatório em 2008, e constatado que apenas 28,5% dos municípios brasileiros fazia tratamento de esgoto. Entre as regiões, o Sudeste liderava (48,4%), seguido do Centro-Oeste (25,3%), Sul (24,1%), Nordeste (19%) e Norte (7,6%). Com exceção do Distrito Federal, em apenas três unidades da federação mais da metade dos municípios tratavam seu esgoto, que são: São Paulo (78,4%), Espírito Santo (69,2%) e Rio de Janeiro (58,7%). Os menores

percentuais foram registrados em Sergipe (9,3%); Amazonas (4,8%); Pará (4,2%); Rondônia (3,8%); Piauí (2,2%) e Maranhão (1,4%).

Ainda segundo o IBGE, apesar de menos de um terço dos municípios terem tratamento de esgoto, o volume tratado representava 68,8% do total coletado no país. Houve melhora considerável frente a 2000 e 1989, quando o percentual de tratamento era, respectivamente, de 35,3% e 19,9%. E em grandes produtores como são os municípios com mais de 1 milhão de habitantes, o percentual de esgoto tratado foi superior a 90%. A Figura 4.23, mostra a evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil, entre os anos de 2000 e 2008.

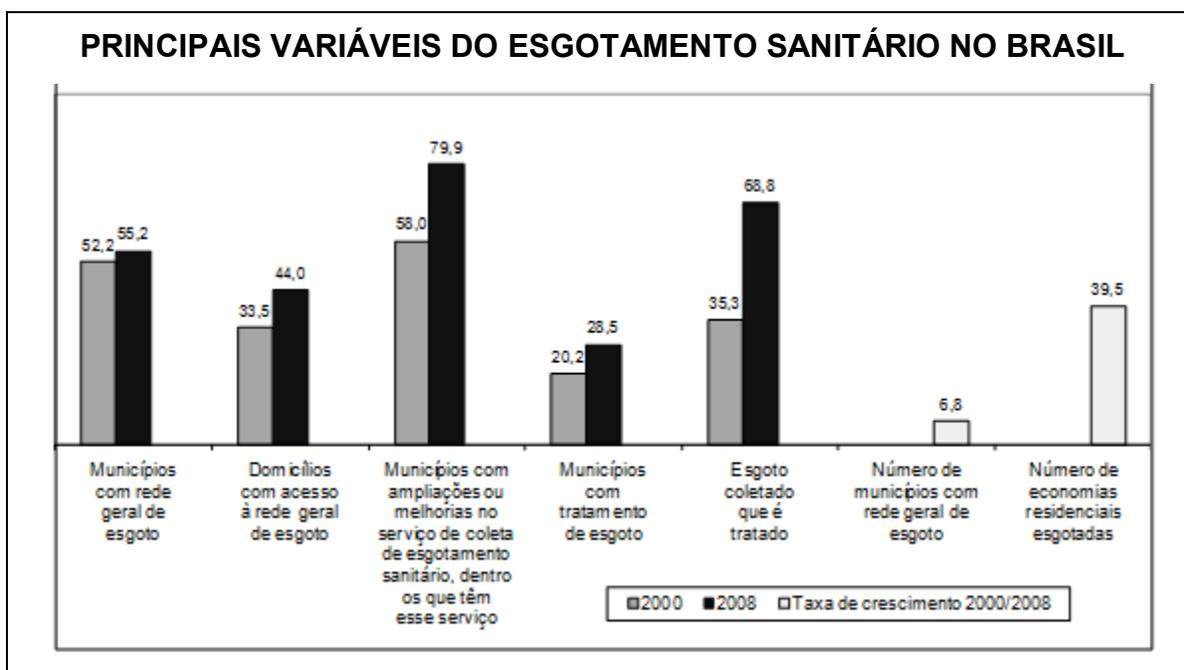


Figura 4.23 - Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil. Fonte : IBGE, 2011.

Basicamente, nas estações de tratamento de esgotos, procura-se remover os sólidos presentes no esgoto. Segundo a ABNT (1990), uma estação de

tratamento de esgoto é um conjunto de unidades de tratamento, equipamentos, órgãos auxiliares, acessórios e sistemas de utilidades, cuja finalidade é a redução das cargas poluidoras do esgoto sanitário e condicionamento da matéria residual resultante do tratamento.

METCALF e EDDY (1991) classificam as unidades de tratamento em:

- Unidades de operação física: métodos de tratamento nos quais a aplicação de forças físicas predomina. Sendo estes, os primeiros métodos utilizados em resposta à observação da natureza pelo homem. Grades, floculação, sedimentação, flotação e filtração são exemplos típicos destas unidades de operação;
- Unidades de operação química: métodos de tratamento onde é utilizada a adição de produtos químicos ou reações químicas para tratamento dos esgotos. Precipitação, transferência de gás, adsorção e desinfecção são os exemplos mais comuns utilizados no tratamento de esgotos.
- Unidades de processos biológicos: o tratamento biológico é usado primeiramente para remover substâncias orgânicas biodegradáveis (coloidal ou dissolvida) contidas no esgoto. Basicamente, estas substâncias são convertidas em gases e em massa biológica, para que possam ser posteriormente removidas por meio de sedimentação.

O principal objetivo do tratamento dos esgotos antes de seu lançamento nos corpos d'água receptores é a proteção do meio ambiente, e cada método de tratamento aplicado a esgotos domésticos apresenta suas próprias características, mas é realizado por meios físicos, químicos e biológicos. A produção de lodo é variável segundo o tipo de tratamento. O esgoto deve ser tratado de forma a adequá-lo a classificação do corpo receptor. Estes tratamentos concentram e removem a matéria orgânica e os demais poluentes que constituirão o lodo de esgoto. Esta decisão é de responsabilidade dos órgãos ambientais por ocasião do

licenciamento. O setor de saneamento é extremamente dependente da qualidade ambiental, indispensável para prestação de um bom serviço e requisito básico para uma gestão ambiental eficaz.

Os sistemas de tratamento de esgotos normalmente utilizam, de forma otimizada, os fenômenos de biodegradação que já ocorrem na natureza. Os métodos mais comuns de tratamento são os biológicos, que utilizam os microorganismos presentes no esgoto para degradar a matéria orgânica e purificar a água. Qualquer política de recebimento de resíduos industriais deve ser regida pelo princípio de jamais lançar poluentes na rede. Uma política de gestão para a destinação de lodo se inicia com a concepção do sistema a ser escolhido (FRANÇA, 2003).

Segundo CHERNICHARO *et al.*, 1999, o esgoto pode ser biologicamente tratado quando controlado adequadamente e classifica os processos de tratamento biológico dos esgotos, como:

- Processos biológicos anaeróbios: lagoa anaeróbia, decanto-digestor (fossa-séptica), filtro anaeróbio, UASB e leito expandido ou fluidificado.
 - Processos biológicos aeróbios: filtração biológica e lodos ativados
- variações econômicas: lagoas de estabilização aeróbias, lagoas aeradas e valos de oxidação.

A remoção dos poluentes no tratamento de forma a adequar o lançamento a uma qualidade desejada ou ao padrão de qualidade vigente, está associada aos conceitos de nível e de eficiência do tratamento.

O tratamento de esgoto é usualmente classificado através dos seguintes níveis: Preliminar; Primário; Secundário e Terciário.

O tratamento preliminar objetiva apenas a remoção dos sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa à remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Em ambos predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes. Já no tratamento secundário, onde predominam mecanismos biológicos, o objetivo é a remoção da matéria orgânica e, eventualmente, nutriente (nitrogênio e fósforo). E ainda a remoção de patógenos. Geralmente o tratamento terciário é considerado uma etapa do polimento do efluente. A matéria orgânica removida no tratamento secundário pode ser fina e em suspensão, que tenha sido removida no tratamento primário ou matéria orgânica solúvel, na forma de sólidos dissolvidos. O tratamento terciário tem como objetivo a remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis), a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário (VON SPERLING, 1996).

Tabela 4.2 - Níveis do Tratamento dos esgotos.

Nível	Remoção
<i>Preliminar</i>	Sólidos grosseiros em suspensão (materiais de maiores dimensões e areia)
<i>Primário</i>	Sólidos sedimentáveis em suspensão DBO em suspensão (matéria orgânica constituinte dos sólidos sedimentáveis em suspensão)
<i>Secundário</i>	DBO em suspensão (matéria orgânica fina, em suspensão, não removida no tratamento primário) DBO solúvel (matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos)
<i>Terciário</i>	Nutrientes Germes patogênicos Compostos não biodegradáveis Metais pesados Sólidos inorgânicos dissolvidos Sólidos em suspensão remanescentes

NOTA: a remoção de nutrientes (por processos biológicos) e de patogênicos pode ser considerada como integrante do tratamento secundário, dependendo da concepção de tratamento local. Fonte: VON SPERLING, 1996.

4.3.1 O sistema de lodos ativados por aeração prolongada

O sistema de lodos ativados por aeração prolongada é um processo biológico no qual o esgoto afluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados, no tanque de aeração, ocorrendo à decomposição da matéria orgânica pelo metabolismo dos microorganismos presentes, ou seja, às reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica. O lodo ativado formado é o floco produzido no esgoto bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias, na presença de oxigênio dissolvido, e é acumulado em concentração suficiente devido ao retorno de outros flocos previamente formados.

Após o gradeamento e a caixa de areia, nos decantadores primários, quando existentes na planta, faz-se a remoção dos sólidos sedimentáveis, também chamado lodo primário; no reator biológico, os sólidos não sedimentáveis dissolvidos e finamente particulados, são incorporados à massa biológica retirada no decantador secundário, o chamado lodo secundário, onde parte desse lodo é recirculado de volta ao reator, visando manter a quantidade adequada de microorganismos nessa unidade, enquanto a outra parte é descartada (NUVOLARI, 2007).

A concentração de biomassa no reator é bastante elevada, devido à recirculação dos sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário. A biomassa permanece mais tempo no sistema do que o líquido, o que garante uma elevada eficiência na remoção de demanda bioquímica de oxigênio-DBO. O fornecimento de oxigênio é feito por aeradores mecânicos ou ar difuso.

Os sistemas de lodos ativados por aeração prolongada, normalmente, não são dotados de decantadores primários, ou seja, o esgoto, após ter passado pela caixa de areia, vai diretamente para o reator de lodos ativados. Nesse tipo de sistema, procura-se evitar a geração de lodo que tenha a necessidade de

estabilização, uma vez que o lodo secundário já sai biologicamente estável, dessa forma, evita-se a instalação de decantadores primários. Com isto, obtém-se uma grande simplificação no fluxograma do processo: não existem decantadores primários nem unidades de digestão do lodo (VON SPERLING, 1996).

No decantador secundário ocorre a sedimentação dos sólidos, lodo, permitindo que o efluente final saia clarificado. Parte dos sólidos sedimentados no fundo do decantador secundário é recirculada para o reator, para se manter uma desejada concentração do lodo no mesmo, a qual é responsável pela elevada eficiência do sistema. O lodo é separado no decantador secundário devido à sua propriedade de flocular e de sedimentar. Tal se deve à produção de uma matriz gelatinosa, que permite a aglutinação das bactérias, protozoários e outros microrganismos, responsáveis pela remoção da matéria orgânica, em flocos macroscópicos. Os flocos possuem dimensões bem superiores às dos microrganismos, individualmente, o que facilita sua sedimentação.

Assim, o lodo secundário resultante da aeração prolongada, apresenta características um pouco distintas dos lodos convencionais. Estes não necessitam passar por unidades de digestão, uma vez que já foram digeridos aerobiamente. Apresentam teores de sólidos totais na faixa de 0,8 a 2,5% (METCALF e EDDY, 1991).

Nos sistemas de lodos ativados por aeração convencional, o lodo permanece no sistema de 4 a 10 dias. Com este período, a biomassa retirada no lodo excedente requer ainda uma etapa de estabilização no tratamento do lodo, por conter ainda um elevado teor de matéria orgânica na composição de suas células.

Caso a biomassa permaneça no sistema por um período mais longo, da ordem de 20 a 30 dias (aeração convencional), recebendo a mesma carga de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) do esgoto bruto que o sistema

convencional, haverá uma menor disponibilidade de alimento para as bactérias. Para que a biomassa permaneça mais tempo no sistema, é necessário que o reator seja maior, ou seja, que o tempo de detenção do líquido seja em torno de 16 a 24 horas. Portanto, há menos matéria orgânica por unidade de volume do tanque de aeração. Em decorrência, as bactérias, para sobreviver, passam utilizar nos seus processos metabólicos a própria matéria orgânica componente das suas células. Esta matéria orgânica celular é convertida em gás carbônico e água através da respiração, correspondendo a uma estabilização da biomassa, ocorrendo no próprio tanque de aeração. Enquanto no sistema convencional a estabilização do lodo é feita em separado, na etapa de tratamento do lodo, na aeração prolongada ela é feita conjuntamente, no próprio reator (VON SPERLING, 1996).

4.3.2 O sistema de tratamento de esgoto do município de Jaguariúna – ETE CAMANDUCAIA

O processo de tratamento adotado para os despejos do município de Jaguariúna foi o de Lodos Ativados, tipo Aeração Prolongada. A ETE Camanducaia está preparada para receber todo o esgoto do município, tanto da bacia do rio Jaguari, quanto da bacia do rio Camanducaia, provenientes das regiões mais populosas e onde estão instaladas importantes indústrias no município. A Figura 4.24 mostra a região que está sendo tratada, constituída pela bacia do Camanducaia e parte da bacia do Jaguari, bem como, a região que irá ser futuramente tratada pela ETE Camanducaia.



Figura 4.24 – Contém as bacias de esgotamento sanitário que atendem/abastecem a Estação de Tratamento de Esgoto Camanducaia e Jaguari.

O processo de aeração prolongada projetado é utilizado para tratamento de efluentes domésticos, com bons resultados, ocorrendo remoções de matéria orgânica superiores a 90%. A Figura 4.25 mostra uma visão geral da estação de tratamento de esgoto Camanducaia em Jaguariúna.

Além da eficiência descrita, outras vantagens que o sistema oferece contribuem para esta opção, dentre as quais citamos as mais relevantes:

- Sistema aerado, não gera odores desagradáveis;
- Não atrai vetores tais como ratos, baratas, moscas e outros;
- Sistema com operação relativamente fácil e bastante conhecida;
- Tecnologia moderna em tratamento de águas residuárias.

Para o desaguamento do lodo foi feito a instalação de um sistema mecânico, adotando-se uma centrífuga horizontal, em substituição aos convencionais leitos de secagem de lodo. Desta forma, é possível otimizar o processo de secagem e evitar a formação de odores e proliferação de vetores, comuns em unidades do tipo leitos de secagem.



Figura 4.25 - Visão geral da estação de tratamento de esgoto do município de Jaguariúna – ETE CAMANDUCAIA.

Chegando à E.T.E., os despejos passam por um tratamento preliminar, constituído de gradeamento (Figura 4.26) e caixa de areia (Figura 4.27), onde são removidos os sólidos grosseiros.

As grades previstas na entrada da E.T.E são do tipo fina. Esta remoção dos sólidos tem as seguintes finalidades:

- Proteção dos dispositivos de transportes de esgotos nas suas diferentes fases, líquida e sólida (lodo), tais como: bombas, tubulações, transportadores e peças especiais;
- Proteção dos dispositivos de tratamento dos esgotos, tais como: aeradores, raspadores, bem como dispositivos, de entrada e saída;
- Remoção parcial da carga poluidora, contribuindo para melhorar o desempenho das unidades subsequentes de tratamento.



Figura 4.26 – Gradeamento.



Figura 4.27 - Caixa de Areia da ETE Camanducaia.

Após o tratamento preliminar, os despejos passam por um medidor de vazão (Figura 4.28) tipo Parshall e seguirão para a Caixa de Distribuição, onde é efetuada a divisão dos volumes para tratamento em 03 tanques aerados (Figura 4.29), iniciando-se assim, a fase biológica do tratamento.



Figura 4.28 - Medidor de Vazão.



Figura 4.29 - Visão geral dos tanques de aeração.

A medição de vazão através da calha Parshall, é um indicativo importante para a operação do sistema, indicando dados do processo tais como tempo de detenção, dosagem de reagentes e outros.

O oxigênio requerido para a manutenção do processo será garantido por aeradores superficiais flutuantes. Passado o processo de oxidação biológica nas lagoas de aeração, os despejos seguem para os três decantadores (Figura 4.30), onde ocorre a sedimentação do lodo e a clarificação dos despejos.

A finalidade do decantador é promover a clarificação dos líquidos aerados, através da sedimentação dos sólidos presentes, permitindo a obtenção de um efluente com baixa turbidez e concentração de sólidos em suspensão inferior a 30 mg L^{-1} . Além disso, o decantador deve promover o adensamento do lodo sedimentado, garantindo um teor mínimo de 0,5% na recirculação para as lagoas de aeração.



Figura 4.30 - Visão geral dos decantadores.

O lodo sedimentado segue por gravidade para o tanque de lodo (Figura 4.31), onde parte desse lodo voltará para as lagoas aeradas, passando pelos medidores de vazão tipo Parshall, caracterizando-se assim, o tratamento dos esgotos pelo processo "lodos ativados". E a parte excedente do lodo é enviada para a centrífuga (Figura 4.32).

O tanque de lodo tem quatro bombas submersas, que retira o lodo dos decantadores e o enviam para as lagoas aeradas (recirculação) e outras duas bombas submersas que enviam o lodo para a centrífuga (descarte). As calhas Parshall localizadas junto às lagoas de aeração têm por finalidade permitir o controle da vazão de recirculação de lodo.



Figura 4.31 - Tanque de lodo.



Figura 4.32 – Centrífuga da ETE Camanducaia.

Os líquidos clarificados através do processo de decantação passam pela Calha Parshall (Figura 4.33) e seguem para o tanque de contato, onde são submetidos à desinfecção, através da ação do hipoclorito de sódio (Figura 4.34).

Este tanque tem como finalidade principal a desinfecção do efluente, eliminando os organismos patogênicos, onde será adicionada a solução de

hipoclorito de sódio a 3%. Neste caso o hipoclorito será usado somente para desinfecção não sendo utilizado para diminuir a concentração de DBO do afluente.



Figura 4.33 - Calha Parshall na saída dos decantadores.



Figura 4.34 - Tanque de contato.

A quantidade necessária de cloro está relacionada com o estado do efluente a ser clorado. A aplicação do hipoclorito é feita em dosagens entre 2 e 8 mg L^{-1} , com um tempo de contato de cerca de 30 minutos.

A centrífuga destina-se a retirar água em excesso, do lodo gerado pelo tratamento, reduzindo o volume inicial e permitindo a redução dos custos de transporte e disposição final.

A fase sólida e a fase líquida escoam em sentido contrário. Pela ação da força centrífuga, os sólidos mais pesados são levados às paredes internas do tambor, enquanto a fase líquida escoar para a extremidade oposta, de onde é retirada (recebe comumente o nome de drenado, e retorna ao início do tratamento). Os sólidos separados são então arrastados pela ação de uma rosca, para a extremidade cônica, de onde são igualmente retirados como torta seca. O parafuso gira numa rotação ligeiramente inferior à rotação do tambor.

Como nos demais sistemas de desidratação, as centrífugas requerem um pré-condicionamento do lodo, normalmente por polieletrólitos catiônicos, que promovem a floculação, e melhoram a clarificação e as características do escoamento da fase sólida.

A seleção e dosagem do polímero mais indicado é função das características do lodo a tratar, uma vez que interfere diretamente nos resultados de teor de sólidos na torta, na recuperação de sólidos e nas características do drenado.

Após o tanque de contato, os despejos, agora tratados, finalmente serão lançados no corpo receptor, no caso, o Rio Camanducaia (Figura 4.35).

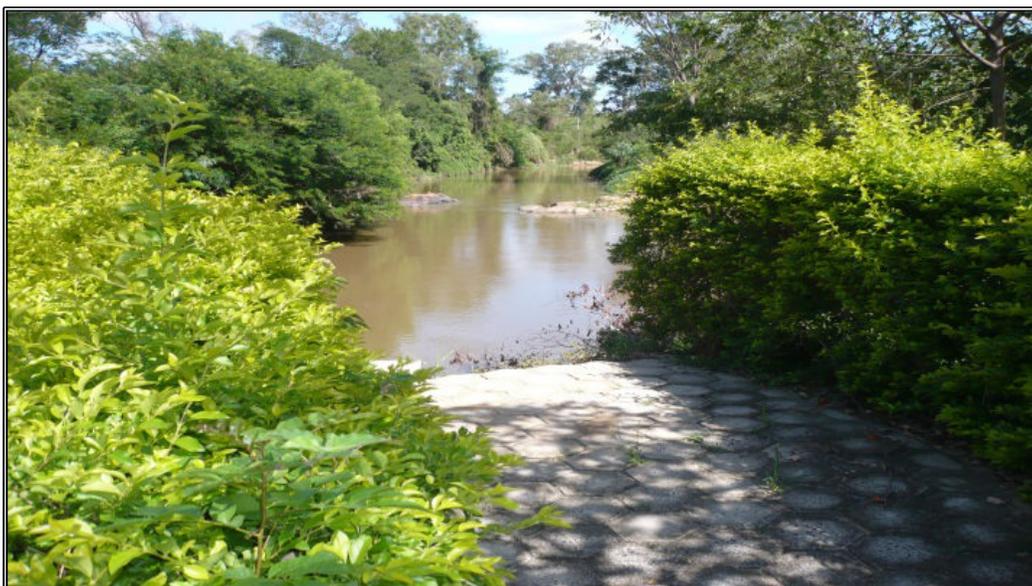


Figura 4.35 - Lançamento do esgoto tratado no rio Camanducaia.

4.3.3 Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e manta de lodo (UASB's)

Após o desenvolvimento dos sistemas de segunda geração, destaca-se a aplicação do digestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB). Os UASB são reatores de manta de lodo no qual o esgoto afluyente entra no fundo do reator e em seu movimento ascendente, atravessa uma camada de lodo biológico que se encontra em sua parte inferior, e passa por um separador de fases enquanto escoar em direção à superfície.

Os reatores anaeróbios de manta de lodo denominados UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), desenvolvidos na década de 70 foram nomeados no Brasil, como digestor anaeróbio de fluxo ascendente (DAFA) ou reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA). A tecnologia anaeróbia aplicada ao tratamento de esgotos sanitários encontra-se bem consolidada proporcionando, dentre outras vantagens, grandes economias de área. Entretanto, segundo CHERNICHARO (2001) esses sistemas apresentam capacidade limitada de remoção de matéria orgânica e, em alguns casos, de remoção de nutrientes e patógenos, que em geral demandam pós-tratamento, seja para o lançamento em corpos receptores, seja para o reuso.

Para esses reatores, como pré-tratamento, deve-se prever o gradeamento e a remoção de areias e gorduras. Possuem as mesmas limitações inerentes aos processos anaeróbios (baixa eficiência, controle operacional difícil em alguns casos, etc), que resulta em áreas bastante reduzidas, tornando-se atrativa quando comparado com lagoas anaeróbias, por exemplo, em especial no tratamento de efluentes de alta carga orgânica (NUVOLARI, 2003).

Nestes reatores, a biomassa cresce dispersa no meio, e não aderida a um meio suporte especialmente incluída, como no caso dos filtros biológicos. A própria biomassa, ao crescer, pode formar pequenos grânulos, correspondente a

aglutinação de diversas bactérias. Esses pequenos grânulos, por sua vez, tendem a servir de meio suporte para outras bactérias. A granulação auxilia no aumento da eficiência do sistema, mas não é fundamental para o funcionamento do reator.

A concentração de biomassa no reator é bastante elevada, justificando a denominação de manta de lodo. Devido a esta elevada concentração, o volume requerido para os reatores anaeróbios de manta de lodo é bastante reduzido, em comparação com todos os outros sistemas de tratamento.

O fluxo do líquido é ascendente. Como resultados das atividades anaeróbias, são formados gases (principalmente o metano e gás carbônico), cujas bolhas apresentam também uma tendência ascendente. De forma que para reter a biomassa no sistema, impedindo que ela saia com o efluente, a parte superior dos reatores de manta de lodo apresenta uma estrutura que possibilita as funções de separação e acúmulo de gás e de separação e retorno dos sólidos (biomassa), (SPERLING, 1996).

O gás é separado e coletado na parte superior e os sólidos sedimentados na parte superior, retornam ao corpo do reator. Os efluentes saem clarificados e a concentração de biomassa no reator é mantida elevada.

Este tipo de tratamento se dá pela ação de bactérias anaeróbias presentes na biomassa, dentro do reator. A matéria orgânica passa por diversos processos metabólicos resultantes das ações de bactérias fermentativas, acidogênicas, acetoclásticas, metanogênicas e sulfetogênicas.

As bactérias fermentativas hidrolíticas, degradam por hidrólise os polímeros complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em compostos orgânicos menores, tais como, açúcares, aminoácidos e peptídeos que, por sua vez, podem ser assimilados pelas bactérias fermentativas acidogênicas, gerando ácidos orgânicos como ácido propiônico e ácido butírico, os quais são metabolizados pelas bactérias acetogênicas, gerando o substrato que será utilizado pelas bactérias metanogênicas.

As arqueas metanogênicas se dividem em dois grupos, as acetoclásticas e hidrogenotróficas. As acetoclásticas consomem o acetato gerado na fase anterior, e são responsáveis por aproximadamente de 65% da produção de metano. As hidrogenotróficas produzem metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono.

Neste tipo de sistema, a produção de lodo é bem baixa e este já sai estabilizado, podendo ser desidratado em leitos de secagem.

O sucesso de qualquer processo anaeróbio, especialmente os de alta taxa, depende fundamentalmente da manutenção dentro dos reatores, de uma biomassa adaptada com elevada atividade microbiológica e resistente a choques. Um dos aspectos mais importantes do processo anaeróbio através de reatores de manta de lodo é sua habilidade em desenvolver e manter um lodo de elevada atividade e de excelentes características de sedimentação. Para que isto ocorra, diversas medidas devem ser observadas em relação ao projeto e a operação do sistema (von SPERLING, 1996).

O Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) tem demonstrado ser o sistema de maior sucesso entre os reatores anaeróbios, devido a vários motivos técnicos e econômicos. Uma das suas principais características é a configuração que lhe permite essencialmente o desenvolvimento de uma grande quantidade de biomassa ativa, de flocos ou de grânulos de alta densidade e resistência mecânica, e sua retenção no reator, o que lhe confere um elevado tempo de detenção celular. Com isso, ele pode acomodar altas cargas orgânicas volumétricas, com o tempo de detenção hidráulica curto, da ordem de grandeza de algumas horas, dependendo das condições operacionais e das características dos esgotos. Outra característica essencial, além da alta retenção de lodo biológico, é a adequada agitação e mistura hidráulica e o conseqüente contato biomassa-

esgoto, promovidas pelo próprio fluxo hidráulico ascendente e gases gerados das reações de processamento da matéria orgânica (KATO *et al.*, 1999).

Os reatores UASB possuem inúmeras vantagens, principalmente, com relação a pequena quantidade de área para construção quando comparado com outros sistemas, simplicidade e baixos custos de projeto, operação e manutenção. Apesar disso, alguns aspectos negativos são constatados, tais como, a possibilidade de emissão de maus odores, elevado intervalo de tempo necessário para partida do sistema, a necessidade de uma etapa de pós-tratamento e a baixa capacidade do sistema de tolerar cargas tóxicas.

4.3.4 O sistema de tratamento de esgoto do município de Campinas - ETE ANHUMAS

O município de Campinas está situado em uma região cuja topografia apresenta um grande número de microbacias, o que requer a adoção de um elevado número de sistemas de esgotamento sanitário, entre os quais se destaca o setor de esgotamento Anhumas. Este esgotamento recebe vinte e quatro bairros e o esgoto encaminhado para ETE Anhumas é tratado e lançado no ribeirão Anhumas, que contribui para o abastecimento das cidades de Paulínia, Sumaré, Americana e Piracicaba, o que eleva o grau de importância desta ETE, com relação à saúde pública da região.

A estação de tratamento do Anhumas foi inaugurada em fevereiro de 2007 e é considerada a maior estação de tratamento de esgoto do interior do Brasil, utilizando uma tecnologia mista, associando tratamento biológico (anaeróbio) com físico-químico. Preparada para atender aproximadamente 250.000 pessoas, com vazão média diária de $1.200 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, recebe toda contribuição do setor de esgotamento do ribeirão Anhumas, aproximadamente $650 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, o que equivale a pouco mais da metade de sua capacidade em volume.

Os principais afluentes do ribeirão Anhumas são os córregos Proença, Brandina, Lagoa do Taquaral e São Quirino. O ribeirão Anhumas desemboca na margem esquerda do Rio Atibaia, dentro dos limites da área da Indústria Química Rhodia, que está localizada no município de Paulínia.

O setor de esgotamento Anhumas é o maior e o mais importante sistema de esgoto sanitário de Campinas. Abrange a região central da cidade, bem como, alguns bairros mais tradicionais de Campinas, tais como, Cambuí, Guanabara, Taquaral, dentre outros. É esgotado pelo ribeirão Anhumas e seus afluentes, cuja malha possui nascentes dentro do município de Campinas, ao longo das avenidas José de Souza Campos e Orozimbo Maia, região essa, densamente ocupada por inúmeras construções verticais, residenciais e comerciais. Como essa ocupação é predominantemente residencial de alta densidade, o esgoto gerado possui características de esgoto doméstico-sanitário, resultante da inexistência de atividades industriais poluentes de grande porte na região.

A Figura 4.36 mostra o fluxograma geral da estação de tratamento de esgoto Anhumas, destacando os módulos biológico e físico-químico.

O esgoto chega por gravidade até a estação elevatória de esgoto B – EEEB, onde passa pelo gradeamento grosseiro, antes de ser recalcado para o tratamento preliminar. O material retirado no gradeamento é encaminhado por meio de esteira transportadora até uma caçamba, onde é removido e enviado a um aterro sanitário. O tratamento preliminar está em cota bem elevada, para garantir a carga hidráulica no processo de tratamento. O esgoto flui por gravidade para o tratamento preliminar, passando pelo peneiramento, medição de vazão e remoção de areia e, na sequência, encaminhado ao tratamento biológico. Todo o material retirado do tratamento preliminar é encaminhado para aterro sanitário.

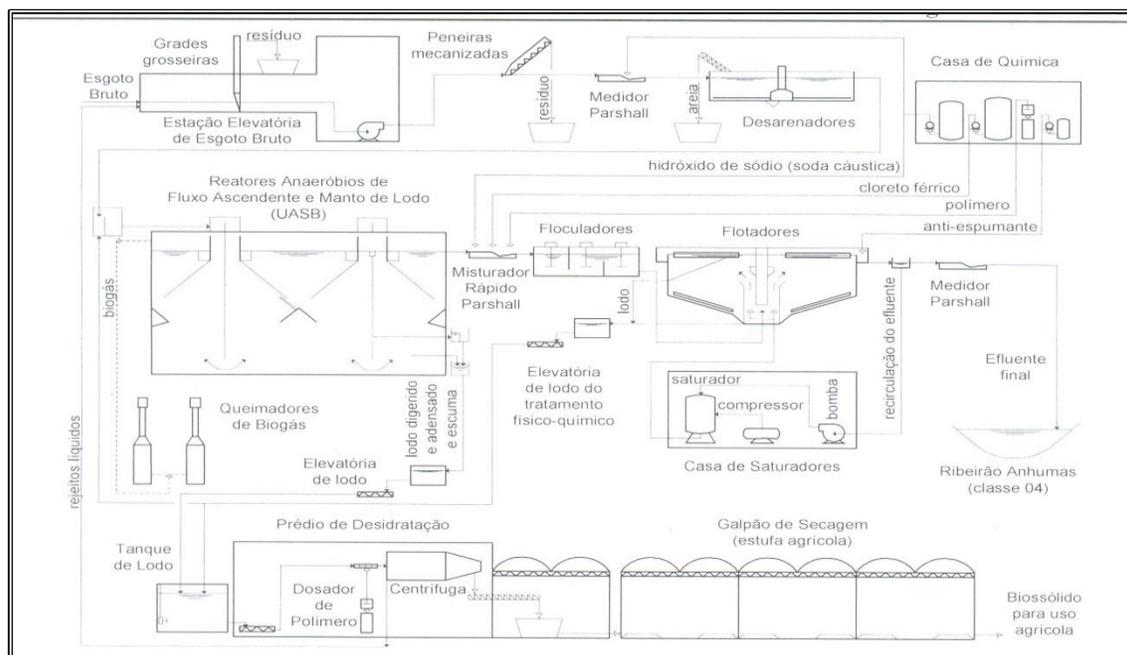


Figura 4.36 - Fluxograma simplificado do tratamento de esgoto Anhumas. Fonte: SANASA 2008.

Após o tratamento preliminar, dá-se início ao tratamento biológico, realizado por quatro baterias de reatores UASB constituídas de quatro unidades cada, totalizando dezesseis reatores dimensionados para um tempo de detenção de 9 horas na vazão média. O efluente dos reatores segue para o tratamento físico-químico e os gases produzidos pelos reatores são recolhidos e encaminhados para um conjunto de queimadores, conforme pode ser observado na Figura 4.37.



LEGENDA

- 1-EEEB
- 2-Tratamento Preliminar
- 3-Reatores UASB
- 4-Floculadores
- 5-Flotadores
- 6-Edif. Saturação Ar
- 7-Edif. Desidratação Lodo
- 8-Estufas Agrícolas
- 9-ETA de Serviço
- 10-Casa de Química
- 11-Calha Parshall Final
- 12-CCO/Administração

Figura 4.37 - Visão geral da estação de tratamento Anhumas Campinas. Fonte: SANASA

Os esgotos dos interceptores Anhumas localizados no trecho final próximo à ETE, construídos em concreto, têm cerca de 2,0 m de diâmetro e vai até a câmara de entrada da estação elevatória de esgoto bruto-EEEB. Da câmara de entrada, os esgotos fluem por gravidade para duas grades mecanizadas grosseiras do tipo vertical. Cada grade está instalada em um canal de 2,20 m de largura, sendo formada por barras de aço retangulares com 1 cm de espessura, espaçadas de 4 cm. O material retido nas grades é transportado e encaminhado, para caçambas estacionárias. Após o gradeamento, os esgotos fluem por gravidade para o poço de sucção da estação elevatória de esgoto.

Para o recalque do esgoto, estão disponíveis três conjuntos motor-bomba de eixo vertical e de velocidade variável, com inversor de frequência. Cada conjunto, operando em paralelo com outro em rotação máxima, atende a uma vazão máxima de 1.000 L s^{-1} para uma altura manométrica de 25,50 mca, com um rendimento mínimo de 70%. A Figura 4.38 apresenta uma visão geral do tratamento preliminar.



Figura 4.38 - Visão geral do tratamento preliminar. Fonte SANASA.

O esgoto bruto é recalcado pela estação elevatória de esgoto bruto B - EEEB para a unidade de tratamento preliminar. O tratamento preliminar localizado na parte mais alta do terreno é constituído por três peneiras (Figura 4.39), instaladas em um canal com 1,65 m de largura e espaçamento de 3 mm. O material retido é descarregado para uma caçamba e encaminhada para o aterro sanitário.

A medição de vazão da calha Parshall (Figura 4.40) é efetuada por um sensor de nível, acoplado a um conversor que envia sinal de vazão para o Centro de Controle Operacional da ETE (CCO). As duas caixas de areia existentes (Figura 4.41) possuem a função de reter grãos com diâmetros superiores a 0,2 mm.



Figura 4.39 – Peneira.



Figura 4.40 - Calha Parshall na entrada do efluente bruto.



Figura 4.41 - Caixa de areia da ETE Anhumas.

A Estação dispõe de quatro módulos de **Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente (UASB's)** (Figura 4.42). Um esquema simplificado de um reator anaeróbio de fluxo ascendente é mostrado na Figura 4.43.



Figura 4.42 - Reator anaeróbio de fluxo ascendente.

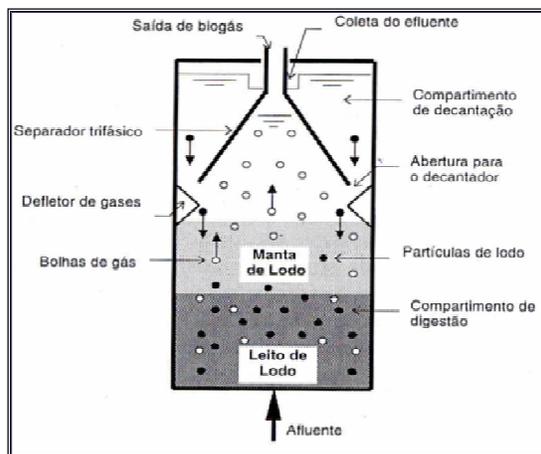


Figura 4.43 - Desenho esquemático de um reator anaeróbio de fluxo ascendente.

O efluente das caixas de areia passa por uma caixa divisora de vazão, afim de que cada módulo de reatores receba parcelas iguais de esgoto. Da mesma forma, cada módulo possui caixas divisoras de vazão para que cada reator também receba parcelas iguais, onde o esgoto é distribuído por tubos de 75 mm, cada um com grande declividade para prevenir entupimentos.

Entrando pelo fundo do reator, o esgoto passa por um leito de lodo, onde a matéria orgânica sofre uma decomposição biológica através da ação de bactérias anaeróbias de diversos tipos. Para evitar o aumento excessivo do leito de lodo, o lodo excedente é extraído, periodicamente, e encaminhado para um poço de onde é recalcado para um tanque de acúmulo e posteriormente submetido à desidratação.

Compostos a base de enxofre como sulfato e sulfeto são reduzidos a sulfeto por bactérias sulforedutoras. Estas bactérias são consideradas bastante versáteis, uma vez que utilizam vários tipos de compostos.

Dessa forma, o processo se torna economicamente interessante, pois não consome energia elétrica, produz pouco lodo se comparado aos sistemas aeróbios, ocupa pouca área e ainda produz o gás metano que possui um elevado teor calorífico e pode ser utilizado para geração de energia.

Os microorganismos anaeróbios podem ser afetados por descargas de esgotos não domésticos, com teores elevados de amônia, sais, sulfeto e metais pesados. Por essa razão, torna-se extremamente importante o monitoramento do efluente de entrada da ETE, pois qualquer alteração brusca de alguma característica do lodo, tais como, pH, cor, odor, temperatura, entre outras, pode prejudicar todo o sistema.

Com o movimento ascendente das bolhas de gás, ocorre o carreamento de lodo, sendo necessária a instalação de um separador trifásico (gases, sólidos e líquidos) na parte superior do reator, de forma a permitir a retenção e o retorno do lodo. No entorno e acima do separador trifásico, adota-se uma câmara de sedimentação, onde o lodo mais pesado é removido da massa líquida e retorna ao compartimento de digestão, enquanto as partículas mais leves deixam o sistema, juntamente com o efluente final.

O afluente dos reatores UASB's ainda poderá receber o lodo removido na flotação, denominado lodo de excesso, para ser digerido, podendo ser encaminhado para um ou mais módulos através de comportas.

Os gases produzidos pelos reatores são coletados entre a laje de cobertura e o nível de água dos reatores e, por aumento de pressão, encaminhados para os queimadores de gases.

O efluente tratado nos reatores UASB's, com uma remoção média de DBO na faixa de 65 a 70%, flui por gravidade para os floculadores (Figura 4.44), onde recebe a adição de produtos químicos chamados coagulantes, que proporcionam

a formação de flocos propícios à flotação. Esse sistema de floculação é formado, basicamente, por uma calha Parshall que favorece a mistura dos produtos químicos e, eventualmente, um alcalinizante e um anti-espumante, caso necessário. Ocasionalmente poderá ocorrer a adição de soda cáustica para a correção do pH.



Figura 4.44 – Floculador.

Adicionado o coagulante e o auxiliar de floculação, o efluente passa por uma calha Parshall de dimensões idênticas a instalada no tratamento preliminar e que possui duas funções importantes: a primeira é medir a vazão exata de efluente que está passando, pois a partir deste dado, o sistema supervisorio calculará a vazão de produto químico que deve ser dosado, através de parâmetros pré-estabelecidos; a segunda função é proporcionar um elevado gradiente de mistura.

O efluente após passar pela calha Parshall que alimenta os floculadores, poderá ser dividido em até quatro floculadores em paralelo, dependendo da vazão afluente que está sendo tratada. Cada unidade de floculação possui três câmaras de mistura para flocular o efluente previamente coagulado. Com dimensões de 6m

de lado e 4,2 m de altura útil, cada unidade é dotada de um agitador mecânico do tipo turbina.

Uma vez que os reatores UASB's não removem surfactantes, é possível o surgimento de espumas nos flocladores e flotadores. Caso isso ocorra, procede-se a aplicação de anti-espumante nesta fase do processo.

A planta conta com quatro flotadores (Figura 4.45) com dimensões de 17,80 m de diâmetro e 4,40 m de profundidade. O esgoto floclado entra pela parte inferior interna, em uma câmara circular da unidade, juntamente com uma emulsão de água e ar (água saturada). Cada flotador conta com seis raspadores de superfície. Parte dos flocos que não flotarem, serão removidos por um raspador de fundo que opera na mesma frequência.



Figura 4.45 – Flotador.

A flotação é um processo que envolve três fases: líquida, sólida e gasosa. É utilizado para separar partículas suspensas e materiais graxos ou oleosos de uma fase líquida. A separação é produzida pela combinação de bolhas de gás, geralmente o ar, com a partícula, resultando num agregado, cuja densidade é

menor que a do líquido e, que por esse motivo, sobe à superfície do mesmo, podendo ser coletada em uma operação de raspagem superficial (METCALF e EDDY, 1991).

O efluente clarificado passa por baixo de uma cortina e é coletado em vertedores. Parte deste efluente volta para o sistema como água saturada (Figura 4.46) ou ainda como água de reuso, antes de seguir para o corpo receptor. São três conjuntos de saturação, cada qual capaz de atender dois tanques de flotação. A Figura 4.47 mostra um desenho simplificado do flotador.



Figura 4.46 – Saturadores.

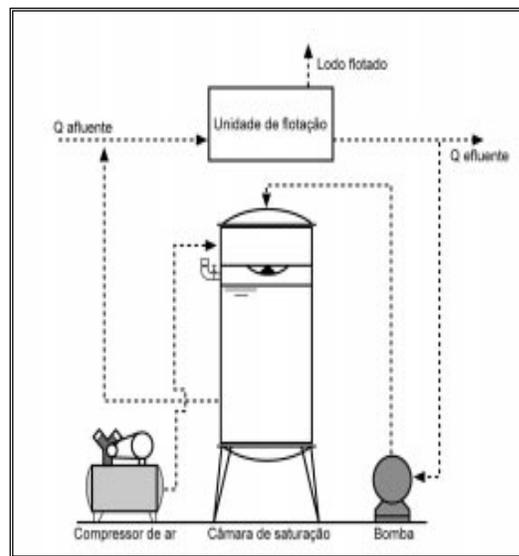


Figura 4.47 - Modalidades da flotação por ar dissolvido, com pressurização (FAD). Fonte: REALI (1991).

O ar é injetado dentro do vaso de saturação. Ao chegar ao flotador, nos difusores, ocorre uma descompressão brusca da emulsão e, em consequência, ocorre o desprendimento de bolhas finas que fazem com que o agregado se torne menos denso que a água.

O lodo removido na flotação segue para uma elevatória de lodo dotada de bombas, que enviam o mesmo para o tanque de acúmulo existente à montante do sistema de desidratação (Figura 4.48), junto com o lodo removido dos reatores UASB's.

O lodo que foi descartado dos reatores UASB's e removido na flotação, fica armazenado em um tanque de acúmulo, equipado com quatro misturadores submersíveis para equalização do lodo dentro do tanque localizado próximo à casa de desidratação que, por sua vez, está dotada de duas centrífugas (Figura 4.49) do tipo “decanter” com capacidade de até $22 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ cada.



Figura 4.48 - Casa de desidratação.



Figura 4.49 – Centrifuga da ETE Anhumas.

O efluente clarificado da centrifuga segue por uma tubulação de descarga de fundo (DFU), até a elevatória de esgoto bruto, retornando novamente para o sistema.

4.4 Lodo de Esgoto

A crescente demanda social pela melhoria e manutenção das condições ambientais tem exigido do Estado e da iniciativa privada, novas atividades capazes de compatibilizar o desenvolvimento com as limitações de exploração dos recursos naturais.

Com a finalidade de minimizar a poluição dos rios, tem sido realizado o tratamento dos efluentes domésticos e industriais, cujo produto final é denominado lodo. O seu manuseio e disposição final são as fases mais preocupantes do processo. A disposição final adequada deste resíduo é fundamental na operacionalização de uma Estação de Tratamento de Efluentes – ETE, entretanto esse cuidado, geralmente, tem sido negligenciado.

A parte sólida resultante do tratamento de esgoto é composta de, aproximadamente, 70% de produtos orgânicos, formados pela combinação de átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre, constituintes originais das proteínas, carboidratos, óleos e gorduras e microorganismos. Os 30% restantes são constituídos de produtos inorgânicos, resultantes da mistura de areia, argilominerías e metais (MORAES, 2003).

Os metais constituintes da parte inorgânica podem estar nas formas solúvel, precipitada, co-precipitada, ou ainda, na forma de óxidos, adsorvido ou complexado pelo resíduo. As características físicas, químicas e biológicas do lodo de uma estação de tratamento de esgoto podem variar de acordo com a origem e com o tratamento dispensado ao esgoto e que, por isso, podem refletir a presença de produtos químicos aditivados, como polímero, cal e cloreto férrico.

O tratamento dos subprodutos sólidos gerados nas diversas unidades é uma etapa essencial do tratamento dos esgotos. Ainda que o lodo possa na maior parte das etapas do seu manuseio ser constituído de mais de 95% de água,

apenas por convecção é designado por fase sólida, visando distingui-lo do fluxo do líquido sendo tratado (SPERLING, 1996).

Os subprodutos sólidos gerados no tratamento dos esgotos são: material gradeado, areia, espuma, lodo primário e lodo secundário. Dentre esses, o principal em termos de volume e importância, é representado pelo lodo.

Estudos recentes apontam algumas alternativas para dispor o lodo resultante do tratamento de esgoto sanitário. Dentre elas, podemos destacar: incineração, aterro sanitário, *landfarming* e reciclagem agrícola. A incineração e a disposição em aterros sanitários requerem tecnologias sofisticadas e podem apresentar alto custo por tonelada tratada (ANDREOLI e PEGORINI, 1998).

O aproveitamento do lodo proveniente do tratamento dos esgotos pode se tornar viável, à medida que o seu lançamento no solo se tornar recomendável. Isso poderá ser feito com a finalidade de melhorar as condições de solos destinados à agricultura, de recuperação de áreas degradadas, além de recuperação e manutenção das áreas verdes de parques, jardins, florestas ou terrenos marginais.

Das diversas alternativas para a adequada disposição do lodo gerado em nas Estações de Tratamento de Esgoto, destaca-se a reciclagem agrícola como a mais promissora, tanto sob o aspecto ambiental quanto econômico, pois transforma um rejeito em um importante insumo agrícola.

As práticas de disposição do lodo de esgotos municipais nos países desenvolvidos são antigas e ultrapassadas. A partir da década de 70, devido à utilização indiscriminada de algumas práticas, com pouco ou nenhum controle ambiental, começou a haver preocupação com a falta de regulamentação dessas técnicas. Apesar do lodo ser rico em matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes das plantas, podendo substituir, pelo menos parcialmente, os

fertilizantes minerais e ainda melhorando as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, o uso agrícola do lodo de esgoto precisa ser melhor avaliado, devido ao seu potencial poluidor atribuído há alguns fatores, dentre eles, a concentração de metais.

O lodo proveniente das estações de tratamentos de esgotos domésticos, geralmente, tende a apresentar baixos teores de metais. Entretanto, quando os efluentes industriais contribuem com percentual acentuado no esgoto urbano, o lodo de esgoto gerado pode conter teores mais elevados de metais pesados, aumentando seu potencial poluidor, ampliando os riscos ao meio ambiente e à saúde das plantas, dos animais e do homem.

Segundo OLIVEIRA (2008), apesar da alternativa de utilização agronômica do lodo de esgoto ser mais econômica e trazer vantagens para a agricultura ela pode causar danos ao meio ambiente, uma vez que este resíduo pode conter metais em concentrações elevadas e de outros poluentes, dependendo da origem do esgoto tratado.

De acordo com VICENT e CRITCHLEY (1984), a Comissão da Comunidade Européia (Commission of the European Communities), em 1980, encarregou-se da padronização de regulamentos e, em casos, da fixação de estritas limitações à utilização do lodo no solo, nos países da Comunidade Européia.

A USEPA (1983) propõe que, antes de se utilizar o lodo no solo, seja realizada uma campanha de ensaio do lodo, com um ou dois anos de duração, o que evitaria eventuais sazonalidades, que podem ocorrer em campanhas isoladas.

STEINLE (1993) expõe a situação da aplicação de lodo de esgotos municipais em áreas rurais da Alemanha, onde as pequenas estações de tratamento de esgoto, após a degradação do lodo, mantinham o lodo líquido

armazenado até que os fazendeiros viessem buscá-lo, para aplicação em solos agrícolas.

A matéria orgânica proveniente do tratamento das águas residuárias, é um insumo que pode influenciar positivamente algumas características do solo, melhorando sua sustentabilidade com reflexos ambientais imediatos como a redução da erosão e a consequente melhoria da qualidade dos recursos hídricos.

No Brasil, após vários estudos e reuniões, foi elaborada a Resolução CONAMA nº 375 de 19 de agosto de 2006, publicada no D.O.U. de 19 de agosto de 2006, em Brasília, que define parâmetros para a disposição do lodo no solo.

Os microorganismos e a matéria orgânica cumprem um papel importante na manutenção e fertilidade dos solos. A microflora do solo é bastante diversificada e parâmetros microbianos podem ser utilizados para determinar ações de agentes poluentes sobre atividades e dinâmica destas comunidades. Portanto, a microflora do solo é alterada, quando sofre interferências de agentes externos como, por exemplo, a adição de biossólido, isto é, os microorganismos têm que se adaptar e esta nova condição do meio, devido a grande variedade de microorganismos do lodo (MORAIS, 2007).

A decomposição do lodo de esgoto pelos organismos do solo produzem agentes complexantes que facilitam a movimentação de fosfatados combinados com elementos como, por exemplo, o Fe e Al, além de permitir melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas, dentre outros benefícios. Mas, a definição de políticas para a reciclagem agrícola do lodo de esgoto deve, contudo, ser baseada em cuidadosos estudos que definam critérios agronômicos, ambientais e sanitários, de modo a garantir sua utilização segura.

A utilização agrícola do lodo, como fonte de nutrientes e matéria orgânica, é um método alternativo de disposição final desse resíduo, no qual se podem

obter benefícios. Mas, a presença de metais pesados restringe sua aplicação no solo, na medida em que o acúmulo desses elementos pode causar maior absorção pelas plantas e, portanto provocar sua entrada na cadeia alimentar. Então, torna-se necessário determinar as concentrações disponíveis desses elementos no solo.

A presença da matéria orgânica melhora a estrutura do solo, interferindo favoravelmente na sua capacidade de aeração, de drenagem, de retenção de água, de resistência à erosão e na capacidade de troca catiônica. A matéria orgânica é transformada em húmus, através de ação microbiológica. A presença de húmus é que confere ao solo essas propriedades. Os nutrientes, presentes no lodo, melhoram também as características de fertilidade do solo, aumentando a disponibilidade desses elementos para as plantas.

Para o lançamento do lodo no solo, foram recentemente definidas normas brasileiras, estabelecidas pelo CONAMA nº 375/06. Mas é necessário levar em consideração as peculiaridades relacionadas com os tipos de solo, de clima, e principalmente com a realidade econômica do país.

A simples disposição em aterros sanitários ou mesmo em aterros específicos para lodos (“monofil”) é uma tendência, mas não é considerada uma solução definitiva. Essas práticas também exigem cuidados especiais na escolha da área, do projeto, da forma de implantação e do tipo de monitoramento.

Um dos aspectos relacionados com o lançamento de lodo no solo é a capacidade que estes apresentam de degradar a matéria orgânica. A velocidade com que essa degradação ocorre depende das condições físicas, químicas e biológicas do solo e das quantidades de lodo aplicadas.

4.5 Reuso

A água é um recurso natural e essencial, seja como componente bioquímico de seres vivos, como meio de vida de várias espécies vegetais e animais, como elemento representativo de valores sociais e culturais e até como fator de produção, final e intermediário, de vários bens de consumo. Apesar dessa grande importância deste recurso, o mesmo encontra-se demasiadamente degradado devido ao aumento crescente das atividades humanas (FAZZA, 2007).

O esgoto tratado de origem essencialmente doméstica ou com características similares deve ser reutilizado para fins que exigem qualidade de água não potável, mas sanitariamente segura, tais como, irrigação dos jardins, lavagem de pisos e dos veículos automotivos, na descarga de vasos sanitários, na manutenção paisagística dos lagos e canais com água, na irrigação dos campos agrícolas, pastagens, entre outros.

Também, em condições de reuso, pode ser utilizado para atender à demanda industrial ou outra demanda da área próxima. No caso de utilização como fonte de água para canais e lagos para fins paisagísticos, dependendo das condições locais, pode ocorrer um crescimento intenso das plantas aquáticas devido a abundância de nutrientes no esgoto tratado. Neste caso, deve-se dar preferência a alternativa de tratamentos que removam eficientemente o fósforo do esgoto.

O reuso é o reaproveitamento do efluente após uma extensão de seu tratamento, pois existem casos em que estes efluentes exigem um processo bastante específico de purificação. Essas adequações devem sempre respeitar o princípio da adequação da qualidade da água à sua utilização, devendo-se sempre observar uma série de providências e cuidados, bem como, atender as instruções da Norma ABNT 13.969/97 (TELLES e COSTA, 2007).

Segundo a norma ABNT 13.969/97: O "reuso" reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Essa prática, atualmente muito discutida, posta em evidência e já utilizada em alguns países é baseada no conceito de substituição de mananciais. Tal substituição é possível em função da qualidade requerida para um uso específico. Dessa forma, grandes volumes de água potável podem ser poupados pelo reuso quando se utiliza água de qualidade inferior (geralmente efluentes pós-tratados) para atendimento das finalidades que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de potabilidade.

O homem utiliza a água para diversas atividades e sua escassez é fator limitante ao desenvolvimento econômico e social de uma região e a multiplicidade de seu uso pode gerar competição e conflitos.

O aumento da demanda da água para uso doméstico e agrícola ocasionado pela variação espacial e temporal das precipitações, o aumento de consumo de água nas estações quentes e a dificuldade de aduzir água de boa qualidade das fontes para os grandes centros, pode limitar o crescimento econômico de uma região.

Em caso de escassez, o reuso da água para fins não potáveis compensa a dificuldade de atendimento da demanda da água e preserva mananciais próximos de qualidade adequada. Com a política de reuso, importantes volumes de água potável são poupados, usando-se a água de qualidade inferior, geralmente efluentes secundários pós-tratados, para atendimento de finalidades menos nobres (ABES, 1997).

Este conceito de "substituição de fontes" mostra-se, então, como a alternativa mais plausível, para satisfazer as demandas menos restritivas, reservando a água de melhor qualidade para usos mais nobres, como o abastecimento doméstico.

A demanda crescente da água tem feito do reuso planejado um tema atual e de grande importância. Entretanto, deve-se considerá-lo mais abrangente que o uso racional ou eficiente da água. O reuso compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

A reutilização ou reuso de águas residuárias, tem sido praticado em todo o mundo há muitos anos, inclusive com a disposição de esgotos e sua utilização na irrigação. Por outro lado, a crescente demanda de água tem feito do reuso planejado um tema atual e de enorme importância. Devido ao exposto, deve-se considerar o reuso de água como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também, a minimização da produção de efluentes e do consumo de água e o controle de perdas e desperdícios.

Dentro dessa ótica, os esgotos tratados têm um papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como um substituto para o uso de águas destinadas a fins agrícolas e de irrigação, entre outros. Ao liberar as fontes de água de boa qualidade para abastecimento público e outros usos prioritários, o uso de esgotos contribui para a conservação dos recursos e acrescenta uma dimensão econômica ao planejamento dos recursos hídricos.

Nesse sentido, este trabalho teve como um dos seus objetivos, a avaliação da qualidade dos efluentes tratados em duas estações de tratamento de esgoto, de duas cidades da Região Metropolitana de Campinas – RMC, Campinas e Jaguariúna, ambas industrializadas e, comparar os dados obtidos com os parâmetros estabelecidos pelas legislações vigentes, tais como, a Resolução CONAMA N°357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como,

estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementada pela Resolução CONAMA N°430/2011 que altera a resolução CONAMA N°357/2005, e ainda, a norma técnica da CETESB n°31/2006, que dispõe sobre a aplicação de água de reuso proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico na agricultura.

4.6 Metais

Alguns metais são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são, porém, mesmo aqueles essenciais podem sob certas condições, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, em contaminantes ou poluentes de solo e água e, conseqüentemente, ao ser humano.

Os metais apresentam graus diversos de toxicidade e de bioacumulação que justificam a necessidade de estudos. São denominados “metais pesados” elementos químicos que apresentam massa atômica superior à do Cálcio (40,078g), ou também definido por elementos que cuja densidade é maior que 5 g.cm⁻³, tais como Cd, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn, Zn, (CSUROS, 1997), todavia há discussão quanto ao uso do termo “metais pesados” (DUFFS, 2002).

O termo metal pesado tem conotação de toxicidade, no entanto, entre os elementos denominados metais pesados, estão incluídos elementos essenciais aos seres vivos (FAZZA, 2007).

É recomendável que se diferenciem os elementos essenciais, como B, Mn, Fe, Cu, Zn e Mo, daqueles não essenciais como Pb, Cd, Hg, As, etc., ainda que todos sejam classificados como metais pesados e potencialmente tóxicos (OLIVEIRA, 2008).

Toda forma de vida orgânica depende dos íons metálicos para sobreviver, os metais essenciais são: Sódio, Cálcio, Magnésio, Zinco, Manganês, Ferro, Cobalto, Cobre e Molibdênio, (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Porém alguns metais são tóxicos e mesmo os metais essenciais, em concentrações elevadas, podem causar danos à saúde humana, podendo levar a graves intoxicações e doenças (OLIVEIRA, 2004).

Segundo a IUPAC o termo “metal pesado” tem tido o seu uso incrementado em publicações e na legislação relacionada a elementos químicos perigosos e ao seu uso seguro. Várias vezes este termo é utilizado para nomear um grupo de metais e semi-metais que tem sido associado com toxicidade, potencial de toxicidade ou ecotoxicidade. A utilização deste termo reflete inconsistência na literatura científica, além de ser um termo muito impreciso (LAZO, 2010).

Em águas naturais, os metais traço estão presentes em diferentes formas químicas. Sua biodisponibilidade para diferentes organismos aquáticos é fortemente dependente destas formas (RUZIC, 1996) e dependendo da concentração e do grau de complexação, o metal pode limitar o crescimento ou ser tóxico para organismos vivos (MEYLAN *et al.*, 2004).

A importância de avaliar a presença e quantidade de metais nas frações ambientais é devido à necessidade de conhecer e diagnosticar o impacto e seus efeitos no meio ambiente.

Estudos envolvendo análise de risco para os diferentes metais presentes no solo e na água representam um grande avanço no que diz respeito à minimização de possíveis impactos negativos. Definindo situações que

representem maior risco, pois os níveis de exposição desses metais devem estar sempre abaixo dos valores máximos permitidos pelos testes toxicológicos.

A avaliação dos metais nos esgotos permite conhecer a potencialidade de sua acumulação nos efluentes tratados e no lodo de esgoto, bem como o risco de que os elementos sejam introduzidos na cadeia alimentar, seja por meio do consumo de culturas ou animais ou pelo uso de águas superficiais, subterrâneas e de reuso, com níveis elevados de metais.

O presente trabalho tem como objetivo discutir alguns aspectos relacionados com a dinâmica de alguns metais presentes no efluente tratado e no lodo de esgoto, aspectos estes essenciais para se avaliar o impacto no ambiente. Além disso, visa também identificar algumas fontes principais, alternativas de utilização do efluente e do lodo de esgoto tratado, bem como, formas de minimizar os impactos que, porventura, venham a ser causados por esses elementos.

A seguir são discutidos alguns metais, considerados como elementos potencialmente tóxicos, com suas principais características, bem como, a ocorrência no ambiente e seus efeitos sobre a saúde humana.

4.6.1 Cromo (Cr)

O elemento químico cromo de número atômico 24, é um metal de transição do grupo VIB da tabela periódica e um metal cinzento, brilhante, com ponto de fusão de 1860°C. É o 21º elemento mais comum na crosta terrestre (USEPA, 2005b), com uma concentração média de 100 mg kg⁻¹ e, por essa razão, bastante difundido no solo e na água. Este elemento ocorre no ambiente nos estados de oxidação (+3) e (+6), sendo o Cr⁺³, considerado o mais estável. Os compostos de Cr⁺⁶ são mais tóxicos aos humanos do que os de Cr⁺³. O íon de

Cr^{+6} quando dissolvido em água, é extremamente irritante e tóxico aos tecidos do corpo humano, devido ao seu alto potencial de oxidação.

A contaminação por cromo pode ter origem em várias fontes. Dentre essas se destacam: os resíduos industriais com pigmentos à base de cromo, os resíduos de curtume, os resíduos da fabricação de couro, da indústria têxtil, da indústria metalúrgica, da indústria de material refratário, além dos lodos provenientes das estações de tratamento de esgotos domésticos.

Para o ser humano o cromo é importante para o metabolismo dos açúcares. A sua deficiência nos organismos pode levar à neuropatia periférica, diabetes, ansiedades, fadiga e problemas de crescimento, porém, seu excesso pode causar dermatites, úlcera, problemas renais e hepáticos e o Cr^{+6} em altas concentrações na água, pode causar câncer (CUNHA e MACHADO, 2004).

O Cr^{+3} , em condições de pH neutro, é convertido em hidróxidos insolúveis. A maior parte dos compostos solúveis de cromo, em água de superfície, pode estar presente na forma de cromo hexavalente (Cr^{+6}) e uma pequena parte como cromo trivalente (Cr^{+3}) em complexos orgânicos. O cromo hexavalente (Cr^{+6}) pode ser reduzido a cromo trivalente (Cr^{+3}), por matérias orgânicas presentes na água e pode, eventualmente, depositar-se nos sedimentos.

O cromo no solo está presente principalmente na forma de óxido insolúvel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de baixa mobilidade no solo. Após um período de mobilidade, o cromo forma complexos insolúveis, dificilmente lixiviados. O cromo é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica. Enchentes e a decomposição anaeróbia de detritos de plantas podem elevar a mobilização do cromo trivalente (Cr^{+3}) no solo, devido a formação de complexos solúveis. Esta complexação é favorecida quando o pH do solo é baixo. Uma pequena porcentagem total do cromo no solo existe nas formas solúveis de cromo hexavalente Cr^{+6} e cromo trivalente Cr^{+3} , de maior mobilidade no solo. A

mobilidade destas formas depende das características de adsorção do solo: teor de argila, teor de F_2O_3 e matéria orgânica. A matéria orgânica presente no solo pode converter o cromo hexavalente Cr^{+6} em cromo trivalente Cr^{+3} .

O cromo é um elemento essencial para o metabolismo da glicose, lipídio e para a utilização de aminoácidos em vários sistemas e parece ser também necessário na prevenção de diabetes e arteriosclerose nos seres humanos. O cromo é absorvido através do trato gastrointestinal e respiratório, sendo seu efeito tóxico dependente da forma química: o Cr^{+3} a forma essencial para o ser humano e o Cr^{+6} a forma tóxica (SOUZA, 2003).

Segundo SOUZA, a forma do cromo hexavalente é reconhecida como carcinogênica, causando câncer no trato digestivo e nos pulmões, podendo causar também, dermatites, úlceras na pele e nas narinas, necroses no fígado, nefrites e morte.

4.6.2 Manganês (Mn)

O elemento químico manganês de número atômico 25, é um metal de transição do grupo VIIB da tabela periódica. O manganês pode se apresentar como um sólido frágil, quebradiço, lustroso ou como um pó branco acinzentado. Este é o 5º metal e 12º elemento mais abundante da crosta terrestre.

É um dos metais de maior abundância na litosfera, ocorrendo comumente em todas as rochas da crosta terrestre, especialmente, nas rochas eruptivas básicas que apresentam concentrações elevadas de Mn, concentrações essas que podem chegar a 1000-2000 $mg\ kg^{-1}$. Nas rochas eruptivas básicas a concentração de Mn situa-se na faixa 200-1200 $mg\ kg^{-1}$, enquanto nas rochas calcárias é de 400-600 $mg\ kg^{-1}$ e nas sedimentares, de 20-500 $mg\ kg^{-1}$ (MALAVOLTA, 1994).

O manganês pode existir nos estados de oxidação de Mn^{+2} à Mn^{+7} . Os íons Mn^{+2} , Mn^{+3} e o Mn^{+4} ocorrem nos minerais em combinação com o oxigênio, gás carbônico e sílica, sendo o estado oxidativo Mn^{+2} , o mais frequente. O manganês (Mn^{+2}) é a principal fonte de manganês na água, a não ser que ocorra oxidação em pH mais elevado, compreendido entre 8-9.

O manganês é encontrado, nos oceanos, na forma de dióxido (MnO_2), produzido através da ação de bactérias sobre os sais do metal. A transporte do manganês é favorecido, principalmente pelas variações de pH e em meio ácido circula pela forma livre podendo atingir água subterrâneas e se precipitar, quando níveis médios de pH são atingidos, resultando em um aumento do manganês no sedimentos. Na faixa de pH que vai de 4 à 7, predomina o manganês na forma de Mn^{+2} que está associado a carbonato e possui solubilidade baixa.

Todos os compostos com manganês (Mn) são importantes na constituição e propriedades do solo, por ser elemento essencial na nutrição vegetal, controlar o comportamento de vários outros micronutrientes e regular o sistema de equilíbrio do pH. Em solos bem drenados, a solubilidade do Mn aumenta com o aumento da acidez do solo, ocorrendo o contrário com o aumento da alcalinidade.

Os ciclos de manganês no solo envolvem as formas bivalente Mn^{+2} e trivalente Mn^{+3} . A forma Mn^{+2} é transformada, por meio da oxidação biológica, na forma trivalente Mn^{+3} que, por sua vez, é reduzida a Mn^{+2} em solos muito ácidos. Já em solos alcalinos esta forma, praticamente, desaparece. O potencial de oxidação/redução está diretamente relacionado com a atividade dos microorganismos, que podem alterar o pH.

Os compostos que contém Mn são conhecidos por sua rápida oxidação e redução em solos de ambientes variáveis, com reflexos na sua disponibilidade para as plantas e na movimentação pelo perfil do solo.

Segundo SOUZA (2003), os problemas de poluição ambiental causado pelo manganês, são relativamente insignificantes em comparação com os problemas associados aos demais metais, sendo seus efeitos biológicos tóxicos mais comuns nas plantas, quando expostas a doses naturais excessivas de manganês nos solos sujeitos à inundações.

4.6.3 Ferro (Fe)

O elemento químico ferro de número atômico 26, é um metal de transição do grupo VIII B da tabela periódica. O ferro puro é um metal branco-prateado, maleável, muito reativo, facilmente oxidável e o ferro em pó é substância cinzenta e brilhante. É raramente encontrado na natureza em sua forma elementar, aparecendo geralmente combinado com oxigênio, enxofre e silício, formando os minérios de ferro de coloração variada. Os estados de oxidação dos compostos de ferro variam de (+2) à (+6).

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do oxigênio, alumínio e silício e é, ao lado do alumínio, o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre. Uma pequena parte ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício e enxofre. A maior parte do ferro na crosta terrestre, esta presente como Fe^{+2} , mas é rapidamente oxidado na superfície da terra a Fe^{+3} , que é insolúvel em água.

Em soluções aquosas, o ferro ocorre como ferro II (Fe^{+2}) ou ferro III (Fe^{+3}) ou como complexos orgânicos de ferro II ou ferro III. Em condições aeróbicas ou quando o pH se aproxima da neutralidade, a forma férrica (Fe^{+3}) dos sais inorgânicos é a que prevalece. Nessas condições, todo ferro ferroso é oxidado e convertido a ferro férrico, mais estável.

Dentre as formas de contaminação ambiental se destacam:

- A natural, que é o desgaste natural das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos e escoamento superficial do metal;
- As antropogênicas, de origem industrial, provocadas por emissões das atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e uso de compostos de ferro, bem como, as de origem urbana, resultantes dos efluentes de esgotos municipais e industriais, do escoamento superficial urbano e do uso de fertilizantes na agricultura.

A ingestão diária de ferro pelo alimento é a maior fonte de exposição ao metal e varia de 10-14 mg kg⁻¹. Na água potável os níveis de ferro, devem estar com níveis de no máximo 0,3 mg kg⁻¹. O ferro é considerado um dos principais minerais do organismo, responsável pelo transporte do oxigênio nas hemácias, fundamental na produção da energia corporal.

Na água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, com estados de oxidação di e ou trivalente, no estado coloidal ou disperso na água. O ferro ocorre na forma iônica se a água estiver livre de oxigênio ou seu pH estiver abaixo de 3. Em valores de pH acima de 3, íons ferrosos são convertidos à óxido hidratado fracamente solúvel e, em faixas de pH acima de 8, íons ferrosos são parcialmente convertidos à hidróxido de ferro II, insolúvel.

A temperatura, luz, pH e suprimento de oxigênio, são condições críticas para o crescimento de ferrobactérias, as quais obtém energia através da oxidação de ferro II para ferro III. As ferrobactérias são, na verdade, um grupo diversificado de seres microscópicos e estão presentes em uma grande variedade de ambientes, incluindo lagos, brejos, pântanos, valas de drenagem e sistemas de esgoto. Esses seres possuem a capacidade de depositar hidróxido de ferro ao redor de suas células (uma substância dura e amarelada), uma vez que retiram energia da reação de transformação do ferro solúvel em ferro insolúvel. Além

disto, excretam uma substância gelatinosa semelhante a um limo, que acaba por formar uma espécie de lodo. Esse material é o agente responsável pela formação de acúmulo de lodo e sedimentação, e conseqüentemente, pela diminuição da vazão.

Nos solos, a concentração de Fe está relacionada com o material de origem e também com a poluição causada pelas atividades antrópicas, variando de 0,5 a 5,0%. Em solos muito arejados a contribuição do Fe^{2+} é muito pequena, a não ser em condições de acidez elevada. O Fe tem grande habilidade em formar complexos e quelados com a matéria orgânica, de tal forma a facilitar sua movimentação no perfil do solo e sua absorção pelas plantas. As formas de Fe^{3+} são insolúveis, de tal forma que as formas de Fe disponíveis para as plantas são as de Fe^{2+} .

O ferro é um micronutriente essencial para a manutenção da vida, em plantas, ele está relacionado a diversas atividades metabólicas, participando da formação de algumas enzimas (catalase, peroxidase, citocromo oxidase e xantina oxidase), além de ser indispensável nos processos de respiração, fotossíntese, fixação de N_2 e transferência de elétrons através do ciclo entre o Fe^{+2} e Fe^{+3} . Porém, em excesso, este elemento pode causar uma redução de crescimento e, portanto, uma diminuição na produtividade das plantas.

4.6.4 Níquel (Ni)

O elemento químico níquel de número atômico 28, é um metal de transição do grupo VIII B da tabela periódica. O níquel é um metal prateado, razoavelmente duro, dúctil e maleável. Possui diferentes estados de oxidação, podendo atingir níveis de Ni^{-1} à Ni^{+4} e o mais frequente é o Ni^{+2} , que tem a capacidade de formar vários complexos. Forma compostos inorgânicos solúveis,

como os hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, e insolúveis, como os óxidos e sulfetos. É o 24º metal em abundância na crosta terrestre, com uma concentração média de 75 mg kg^{-1} .

O níquel é utilizado principalmente na fabricação de aço inoxidável por ser resistente à corrosão, na galvanoplastia do cromo para conferir adesão do cromo ao ferro, como catalisador em algumas reações de hidrogenação, na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias.

No ser humano, um alto teor de níquel é mais frequente em trabalhadores de siderúrgicas e refinarias, sendo relacionado às dermatites, rinite, sinusite, bronquite crônica, asma, diminuição da função pulmonar, efeitos carcinogênicos nos pulmões e seios nasais, podendo ainda afetar nervos cardíacos.

Os níveis naturais do metal encontrados na água doce variam de 2 a $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ e de 0,2 a $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água do mar (CETESB, 2012). Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, embora concentrações de mais de $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração. Concentrações de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce.

O níquel emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos. O níquel se apresenta, nas águas naturais, na forma de Ni^{+2} , formando complexo estáveis com ligantes orgânicos, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre e os ligantes inorgânicos como os haletos, sulfetos, fosfatos, carbonilas e carbonatos.

Como fontes antropogênicas de níquel no solo, tem se a liberação pelos emissores em operações de processamento de metais e a deposição atmosférica

resultante da queima de carvão, óleo, combustíveis, fundição, mineração, a aplicação de lodo de esgoto no solo e os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena quantidade de níquel, pode ser uma fonte importante de níquel.

O níquel pode ser muito móvel em solos com alta capacidade de complexação, rico em matéria orgânica ou solo poluído. Geralmente a solubilidade do níquel no solo é inversamente relacionada ao pH do solo.

Em lodos de esgoto o níquel está disponível para plantas, principalmente na forma orgânica quelada, podendo ser altamente fitotóxico. Tratamentos do solo, como adição de cal, fosfato ou matéria orgânica, diminuem a disponibilidade deste metal para as plantas. A absorção do níquel pelas plantas é fácil, quando fornecido na forma iônica, diminuindo quando o mesmo se apresenta na forma de quelato.

4.6.5 Cobre (Cu)

O elemento químico cobre de número atômico 29, é o primeiro metal de transição do grupo IB da tabela periódica. Metal marrom-avermelhado e nobre como o ouro (Au) e a prata (Ag). Apresenta quatro estados de oxidação: metálico (Cu^0), íon cuproso (Cu^{+1}), íon cúprico (Cu^{+2}) e o íon trivalente (Cu^{+3}). Tem elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, baixa corrosividade e grande durabilidade. O cobre ocupa o 26º lugar, em termos de abundância na crosta terrestre, com sua concentração média de 55 mg kg^{-1} .

No meio ambiente aquático, o estado de oxidação mais importante é o bivalente (Cu^{+2}). O cobre monovalente (Cu^{+1}) no meio aquático, quando não se encontra complexado, é rapidamente oxidado por qualquer agente oxidante do entorno. O íon cúprico (Cu^{+2}) tem grande habilidade em interagir quimicamente

com componentes minerais e orgânicos do solo, podendo formar precipitados com alguns ânions, como sulfatos, carbonatos e hidróxidos, via oxigênio e os compostos orgânicos através de grupos fenólicos e carboxílicos e também é fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argila. A forma trivalente (Cu^{+3}) é um forte oxidante, ocorrendo em poucos compostos, mas nenhum deles apresenta relevância industrial e ambiental (PEDROSO e LIMA, 2001).

A combinação das propriedades dos metais proporciona ampla aplicação no mercado, na forma de ligas, na manufatura de fios e condutores, na galvanoplastia, nos utensílios domésticos, nas tubulações residenciais, bem como, na fabricação de moedas, inseticidas, fungicidas, algicidas desinfetantes, tintas antiincrustantes, baterias, eletrodos e pigmentos.

As fontes antropogênicas do cobre resultam das atividades de mineração e fundição, queima de carvão como fonte de energia, incineradores de resíduos municipais, agente antiaderente de pinturas e, na agricultura, através de excretas de animais e humanos.

As principais formas solúveis do cobre encontradas nas águas doces e salgadas são Cu^{+2} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A maior parte do Cu^{+2} dissolvido está na forma de complexos e não como íon cúprico livre.

O cobre na água pode estar dissolvido ou associado à colóides ou material particulado. A parte coloidal inclui hidróxidos e complexos com aminoácidos. O cobre na forma particulada inclui precipitados, complexos orgânicos insolúveis e cobre adsorvidos à argila ou outros minerais sólidos. O metal forma complexo estáveis com ligantes orgânicos, como o ácido húmico, ligando-se aos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{SH}$ e em menor proporção ao grupo $-\text{OH}$. Em águas naturais, os materiais húmicos respondem por mais de 90% das ligações do cobre total.

O cobre ocorre nas águas naturais, em concentrações inferiores a $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Concentrações de 5 mg L^{-1} tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido e a 20 mg L^{-1} o cobre já é prejudicial à saúde. Um teor diário total de 100 mg L^{-1} , produz intoxicações humanas, com lesões no fígado, problemas renais e úlceras gástricas.

A toxicidade do cobre geralmente decresce com o aumento da dureza da água, provavelmente pela competição entre o cálcio e o cobre, portanto quanto maior a concentração do cálcio, menor é a adsorção do cobre (WHO, 1998).

O cobre, em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano, facilitando a cura de anemias.

Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Assim, trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros, morrem em dosagens de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os peixes morrem pela coagulação do muco das brânquias e consequente asfixia (ação oligodinâmica). Os microrganismos perecem em concentrações superiores a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. O Cobre aplicado em sua forma de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em dosagens de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ é um poderoso algicida.

O limite de potabilidade do cobre recomendado pela WHO para água potável, é de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, recomendações essas, baseadas nos efeitos sobre a saúde. Quando se leva em conta as alterações de sabor e cor, esse limite cai para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

A contaminação de solos por cobre é resultante da utilização de materiais que contêm este elemento, tais como fertilizantes, emissões industriais e outros resíduos municipais ou industriais. Embora seja um elemento solúvel, portanto

potencialmente móvel e disponível para as plantas, as formas como ele ocorre no solo são de grande importância na prática agronômica.

As interações físico-químicas com os componentes do solo fazem com que o cobre se combine com a matéria orgânica, carbonatos, argila ou ferro hidratado e óxido de manganês. A força iônica e o pH do solo afetam as suas cargas superficiais influenciando a interação iônica.

Quando a quantidade da matéria orgânica é baixa, a concentração de minerais de ferro, manganês e óxidos de alumínio tornam-se importante na adsorção do cobre. Como o cobre liga-se mais fortemente ao solo que outros cátions bivalentes, sua distribuição é menos influenciada pelo pH, quando comparados a outros metais. Portanto, este elemento se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas. A mobilização apreciável do cobre no solo, ocorre somente com a lixiviação em pH próximo de 3 (PEDROSO e LIMA, 2001).

As fontes antropogênicas de cobre para o meio ambiente incluem corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, e precipitação atmosférica de fontes industriais. As principais fontes industriais incluem indústrias de mineração, fundição e refinação.

O cobre é um elemento essencial para toda a biota e um catalisador biológico, necessário para o crescimento ótimo de todas as plantas e animais, respeitando os seus valores máximos de referência (WHO, 1998).

Para adultos saudáveis e não expostos ao cobre, a principal via de introdução é a via oral. A variação da quantidade ingerida por dia é decorrente de

diferenças nos hábitos alimentares, nas práticas agrícolas e processamento de alimentos. A água ingerida é uma importante fonte de exposição ao cobre e o valor máximo permitido (VMP) recomendável de concentração deste elemento no água de abastecimento no Brasil, segundo a Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, que Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, é de 2,0 mg L⁻¹. As dietas normais contribuem com 1 a 5 mg de Cu por dia e, em um adulto a quantidade de cobre é de 100 a 150 mg (BAKER, 1990). A demais vias de exposição, inalatória e dérmica, são insignificantes em comparação com a oral, quando em condições normais (WHO, 1998).

4.6.6 Zinco (Zn)

O elemento químico zinco de número atômico 30, é o primeiro metal de transição do grupo IIB da tabela periódica. O zinco é um metal brilhante encontrado na crosta terrestre, o 25º elemento mais abundante com teor de 70 mg kg⁻¹. Apresenta coloração branco-azulada, é duro e quebradiço à temperatura ambiente, porém maleável entre 100 e 150°C. O Zn não apresenta nível de oxidação variável, mostrando-se sempre com o número de oxidação II (Zn⁺²) e apresentando grande afinidade para ligantes contendo enxofre.

É usado na fabricação de ligas resistentes à corrosão e na galvanização de produtos de ferro e aço, o maior uso, proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. Os principais compostos de zinco são os óxidos (ZnO), utilizados nas indústrias de cerâmica, borracha e tintas, sulfato de zinco (ZnSO₄) com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco; e o cloreto de zinco usado para preservar madeiras e em pilhas secas e tintas. Outros compostos são empregados na indústria farmacêutica para fabricação de

bloqueadores solares, desodorantes, preparações para tratamento de micoses, acne e xampu anticaspa (CETESB, 2012).

O zinco é um elemento necessário para o organismo em pequenas quantidades. A deficiência em zinco pode causar falta de apetite, diminuição do paladar e olfato, doenças imunológica, cicatrização lenta, retardo no crescimento e dermatite. O metal é essencial para o adequado desenvolvimento de crianças. Estes efeitos geralmente são reversíveis quando a deficiência em zinco é corrigida. No entanto, o consumo de grandes quantidades do metal, seja por água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode afetar a saúde. A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. A ingestão de altas doses por vários meses pode causar anemia, dano ao pâncreas e diminuição do colesterol HDL.

Segundo SOUZA (2003), nas águas naturais o zinco pode apresentar associado a ligantes inorgânicos, formando $Zn(OH)_2$ relativamente estável em pH superior a 8 e em pH próximo a 6,7 onde o zinco apresenta-se como Zn^{+2} sendo disponível para a adsorção aos coloides, minerais suspensos e complexação com a matéria orgânica. Já a associação a ligantes orgânicos, a estabilidade dos complexos zinco-orgânico é aumentada pela presença de nitrogênio (N) e enxofre (S) no ligante.

O zinco é um metal essencial para plantas, microrganismos e animais, fazendo parte integrante de enzimas como a anidrase carbônica. A maior parte do zinco que entra nos organismos é relacionado pela dieta e pela água de abastecimento que geralmente é baixa, 5 mg L^{-1} , segundo a Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. O consumo ideal de Zn para homens adultos é da ordem de $15 \text{ a } 20 \text{ mg dia}^{-1}$.

O Zn é pouco móvel na planta, de tal modo que os sintomas de deficiência aparecem nas folhas mais jovens. O melhoramento de solos contaminados é

comumente baseado no controle da disponibilidade pela adição de cal e/ou de matéria orgânica. A elevação de uma unidade no pH diminui em 100 vezes a solubilidade do Zn^{2+} .

O zinco tem uma função na síntese e metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos e na divisão mitótica das células. A diferença entre os níveis essencial e tóxico são relativamente grandes, mas quando há a toxicidade, os sintomas são vômitos, desidratação, dores de estômago, náusea, desmaios e descoordenação dos músculos (SOUZA, 2003).

O zinco, quando presente em elevadas concentrações, mostra-se fitotóxico. A principal emissão natural de zinco é por erosão. As fontes antropogênicas são: mineração, produção de zinco, produção de ferro e aço, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e outros combustíveis, eliminação e incineração de resíduos, uso agrícola de lodo de esgoto, uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco.

4.6.7 Bário (Ba)

O elemento químico bário de número atômico 56, pertence à família dos alcalinos terrosos do grupo IIA da tabela periódica. Um elemento de cor branco-prateada e altamente eletropositivo. O bário ocorre na natureza somente na forma combinada e os principais compostos são o $BaSO_4$ (sulfato de bário) e o $BaCO_3$ (carbonato de bário). Também é encontrado em quantidades-traço em rochas ígneas semelhantes a feldspatos e micas (USEPA, 2005a).

O sulfato de bário é a principal fonte de obtenção de bário metálico que, juntamente com seus compostos, são usados na fabricação de diversos produtos industriais, como plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes,

ligas metálicas, sabão, borracha e é usado na clínica médica como contraste em radiografias.

As emissões antropogênicas de bário podem ocorrer a partir da mineração, refino e tratamento de minérios de bário, da fabricação de produtos de bário e queima de combustíveis fósseis.

A principal fonte de bário no ar atmosférico é a emissão industrial, particularmente combustão de carvão e óleo diesel e incineração de resíduos. A concentração do metal no ar geralmente é menor que $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, com relato de valores entre $0,00015$ e $0,95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (CETESB, 2012). O tempo de permanência das partículas no ar depende do tamanho, mas invariavelmente estas acabam se depositando no solo.

O bário ocorre naturalmente na maioria das águas superficiais e sua concentração depende do teor de bário lixiviado das rochas e o metal também pode estar presente na água subterrânea. A água potável contém $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de bário segundo portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. Emissões na água podem ocorrer durante a purificação do minério barita e o subsequente descarte dos efluentes. O bário é encontrado em muitos alimentos e a maioria contém menos de $3 \text{ mg}/100\text{g}$, exceto castanhas do Brasil que podem conter altas concentrações do metal ($150\text{-}300 \text{ mg}/100\text{g}$) (CETESB, 2012).

O sulfato de bário no solo não é muito móvel devido à formação de sais insolúveis em água e a sua incapacidade de formar complexos solúveis com materiais húmicos e fúlvicos (USEPA, 1984). A solubilidade do BaSO_4 é de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ indicando que apenas uma quantidade muito pequena de sólidos de bário dissolvidos em água, liberam quantidades relativamente pequenas deste elemento no ambiente.

O bário não é um elemento essencial ao ser humano do ponto de vista biológico e são considerados muito tóxicos quando estão presentes no ambiente,

mesmo em baixas concentrações, porque são acumulativos nos organismos dos homens e dos animais (CUNHA e MACHADO, 2004).

A toxicidade do metal é produzida pelo cátion livre e os compostos muito solúveis são mais tóxicos que os insolúveis, como o sulfato de bário. Em dezembro de 2003 devido à toxidez do bário a USEPA (United States Environmental Protection Agency) adicionou o bário à sua lista com outros 15 elementos e compostos, como elemento de risco e poluente por exposição ao ambiente (USEPA, 2003).

A principal via de exposição da população geral é a ingestão de água e alimentos. O pão é considerado a principal fonte alimentar de bário, contribuindo com cerca de 20% do ingresso total. A ingestão de pequenas quantidades de bário em curtos períodos de tempo pode provocar vômito, cólica estomacal, diarreia, crises convulsivas, dificuldade respiratória, alteração da pressão sanguínea, adormecimento da face e debilidade muscular. A ingestão de altas quantidades de compostos de bário solúveis em água ou no conteúdo estomacal pode causar alterações no ritmo cardíaco e paralisia, e levar a óbito se não houver tratamento (CETESB, 2012).

4.6.8 Chumbo (Pb)

O elemento químico chumbo de número atômico 82, pertence ao grupo IVA da tabela periódica. O chumbo é um metal cinza-azulado, mole, flexível, pesado e é um elemento que tem grande afinidade com o enxofre. O metal pesado Pb pode se apresentar em dois estados de oxidação, II e IV, mas na natureza ocorre principalmente com o nível de oxidação II. Dentre os metais pesados, o chumbo tem se destacado como um dos maiores poluentes do meio ambiente, devido ao seu grande uso industrial (USEPA, 2005c). A ocorrência

natural de chumbo na crosta terrestre é de aproximadamente 15g/ton ou 0,002% (USEPA, 2005c).

O chumbo constitui veneno cumulativo, provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo, que consiste no efeito danoso sobre o sistema nervoso central, com consequências bastante sérias. Outros sintomas de exposição crônica ao chumbo, quando afeta no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico, o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias. Como padrão de potabilidade do chumbo, foi fixado o valor máximo permissível de 0,03 mg L⁻¹, pela Portaria nº 1469 do Ministério da Saúde.

Devido as suas propriedades químicas, o chumbo vem sendo utilizado pelo homem desde há muito tempo. No campo de suas aplicações destacam-se os seguintes ramos: extrativo, petrolífero, vidros e cristais, acumuladores de energia elétrica, vernizes, tintas, eletrodeposição, metalurgia e corantes. Segundo CAMARGO *et al.*, 2001, as fontes antropogênicas são responsáveis por 96% das emissões de Pb ao ambiente, o que corresponde a 1,6 milhão de tonelada de chumbo por ano nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos, nestes últimos, naturalmente, por contaminação e na embalagem. Está presente na água devido às descargas de efluentes industriais como, por exemplo, os efluentes das indústrias de acumuladores (baterias), bem como devido ao uso indevido de tintas, tubulações e acessórios a base de chumbo (materiais de construção).

Embora a queima de gasolina contendo Pb ainda seja uma fonte importante de emissão antropogênica em alguns países, as liberações industriais oriundas de

fundições, fábricas de baterias e indústrias químicas são hoje as fontes mais importantes de contaminação do solo pelo metal, pois o chumbo encontrado na atmosfera na forma particulada, é eliminado com relativa rapidez por deposição seca e úmida e, partículas pequenas podem ser transportadas a longas distâncias

O teor de Pb no solo está fortemente ligado ao material de origem, tendendo a ser mais elevado naqueles originados de rochas máficas. Mas é também muito influenciado pelas atividades antropogênicas. Este elemento está intimamente ligado a matéria orgânica que apresenta cerca de 43% do total presente no solo, limitando sua mobilidade, e o restante encontra-se ligado a outros compostos como óxidos e hidróxidos de ferro, hidróxidos de alumínio, carbonatos e fosfatos. Segundo BORGES e COUTINHO (2004a) o aumento do valor pH do solo, eleva a capacidade da matéria orgânica em complexar esse metal.

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2A), com base em estudos com animais que apresentaram tumores renais quando expostos a altas concentrações desses compostos na dieta. O chumbo é classificado no Grupo 2B – como possível cancerígeno e os compostos orgânicos de chumbo no Grupo 3 – não classificáveis quanto à oncogenicidade. A classificação no Grupo 3 comumente é usada para agentes para os quais a evidência de câncer é inadequada em humanos e inadequada ou limitada em animais de experimentação (CETESB, 2004).

4.7 Trabalhos realizados com a técnica da fluorescência de raios X na pesquisa ambiental

Em uma pesquisa, o conhecimento das concentrações de elementos químicos presentes em um meio e suas variações ao longo do tempo, são primordiais para o monitoramento da qualidade deste local. A análise química de muitos elementos, busca a necessidade de avaliar quantidades cada vez menores desses elementos químicos presente no meio ambiente, eliminar as interferências devido à complexidade de suas matrizes e de diferenciar várias espécies de um mesmo elemento.

Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas mais eficazes e precisas, constitui-se trabalho imprescindível para o desenvolvimento de pesquisas, que buscam respostas rápidas para as alterações do meio ambiente. Nesse contexto, a Fluorescência de Raios X (XRF), ocupa um lugar de destaque, principalmente em casos de uma rápida análise do perfil das amostras.

A seguir são apresentados vários trabalhos que utilizam a técnica de Fluorescência de Raios X (XRF).

CHAN *et al* (1970) , utilizaram radioisótopos e tubo de raios X convencional como fontes de excitação das amostras, para a determinação dos elementos S, Cl, K, Ca, e Ti, em águas naturais. Empregando a espectrometria de fluorescência de raios X convencional, os resultados evidenciaram um melhor desempenho com a excitação por tubo de raios X em relação à fonte de radioisótopos.

COOPER (1973) detectou a presença de elementos-traço em amostras de águas naturais por meio de um sistema comparativo de excitação de amostras por partícula e por fótons de raios X. O sistema de análise foi baseado em ED-XRF convencional, e a excitação por tubo de raios X apresentou um melhor desempenho.

Sedimentos de lagos foram analisados por KULKARNI *et al* (1975) *apud* NASCIMENTO FILHO (1999) empregando a ED-XRF com excitação radioisotópica de 0,26 GBq de Cd(109) e detector semiconductor de Si(Li). Foram detectados elementos do Ti ao Zr. A técnica foi comparada com a técnica usual de absorção atômica e foi evidenciada a vantagem da ED-XRF no tempo de análise e no preparo de amostras.

PAREKH (1981) detectou a presença de metais em solos orgânicos e em sedimentos, com a utilização de um sistema de espectrometria de raios X por dispersão de energia. Substituiu os cristais de difração por detectores semicondutores, e a investigação de elementos-traço em amostras ambientais, biológicas e geológicas, foi ampliada com a obtenção de valores das concentrações na faixa de parte por bilhão.

A ED-XRF com excitação pelos radiosótopos Fe-55 e Cd-109 foi empregada para análise quantitativa de amostras geológicas certificadas por SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO (1994). A distribuição dos elementos S, Cl, K e Ca, ao longo de perfis de solos de duas diferentes texturas, também foram estudadas, após tratamento com vinhaça, um subproduto da produção de álcool. Foi verificado um aumento significativo na concentração desses elementos nos solos tratados. Um mesmo comportamento foi observado para os elementos Cu, Zn, Rb e Sr. Por outro lado, as concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zn não apresentaram variações em relação ao solo de controle.

Amostras de água de chuva de quatro locais diferentes da cidade de Campinas-SP foram analisadas por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SRTXRF). O elemento Ga foi utilizado como padrão interno e, os limites de detecção alcançados são da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (SIMABUCO e MATSUMOTO, 1999b).

Com a finalidade de obter informações relacionadas ao nível da poluição ambiental da cidade de Campinas, SP, MATSUMOTO (2001) analisou a fração inalável do ar com material particulado fino e grosso, em dois postos localizados na cidade de Campinas utilizando as técnicas EDXRF com tubo de raios X, para a análise de água de rio e TXRF com radiação síncrotron, para a análise de particulado atmosférico e água de chuva. Este estudo mostrou que o nível de concentração de particulados na atmosfera é satisfatório, enquanto que os rios apresentaram indícios de contaminação por alguns elementos. Foram usados dois dispositivos de amostragem seqüencial, um deles instalado na região central da cidade e o outro, no campus da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

SALVADOR *et al* (2004) determinaram a presença de metais pesados através da SR-TXRF para obtenção dos espectros, em espécies vegetais da família *Amaranthaceae*: *Alternanthera brasiliana* e *Pfaffia glabrata*. A espécie foi escolhida por sua alta adaptabilidade em condições ambientais adversas, como variações na salinidade da água, pH do solo, altitude, poluição, agrotóxicos e outros. As amostras foram colhidas nos estados da Bahia, Minas Gerais e São Paulo. Foram encontrados os elementos P, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr e Pb em todas as amostras e o limite de detecção variou de 0,315(Cu) a 121,4(P) $\mu\text{g.g}^{-1}$. Segundo os autores, a alta capacidade das plantas em acumular metais, pode indicá-las como uma importante ferramenta na descontaminação de ambientes.

A absorção de metais provenientes do esgoto doméstico, aplicado através de um sistema de irrigação por sulcos, para uma cultura de milho foi avaliada por MOREIRA, *et al* (2005). A cultura foi submetida à irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento, as plantas colhidas foram divididas em duas partes em grãos e folhas. Estas diferentes partes foram submetidas a procedimento de digestão em sistema aberto e a seguir analisadas por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). Observou-se que a concentração de metais nas plantas submetidas à irrigação com esgoto, foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água. As

concentrações obtidas indicaram que a taxa absorção de metais está diretamente relacionada com a taxa de irrigação com água.

A contaminação das águas subterrâneas por metais pesados, no município de Campinas-SP foi avaliada por MOREIRA, *et al* (2006) que utilizaram a técnica SR-TXRF. As concentrações foram comparadas com os valores máximos permitidos, estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. O Aterro Pirelli apresentou os elementos Mn, Fe, Ba e Pb acima dos respectivos valores máximos permitidos. E os poços de abastecimento da UNICAMP a concentração de Cr foi de 0,467 mg L⁻¹, superior a valor máximo permitido que é de 0,050 mg L⁻¹. Para a média dos poços de abastecimento da região de Campinas, o elemento Zn estava acima da VMP com 14,0 mg L⁻¹ contra 5,0 mg L⁻¹, previsto pela legislação.

FAZZA, (2007) determinou através da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF), concentrações de metais presentes na água e nos sedimentos dos ribeirões Graminha e Águas da Serra, cujas nascentes estão na zona urbana de Limeira, SP. A cidade tem um grande número de indústrias de galvanização. As concentrações dos metais foram superiores aos valores máximos permissíveis estabelecidos pela legislação vigente para vários elementos tanto nas amostras de água quanto nas amostras de sedimento. Os resultados apontam para a necessidade de ações para recuperar a qualidade dos mananciais bem como protegê-los das alterações antrópicas negativas. Segundo a autora, a metodologia aplicada foi eficiente, porque permitiu a determinação dos metais a níveis exigidos pela legislação brasileira.

MELO (2007), analisou o material particulado na região de Campinas e Paulínia através das técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação síncrotron. Foram montados postos na Avenida Anchieta, região central da cidade e uma via com grande fluxo veicular, no distrito de Barão

Geraldo (no campus da UNICAMP) e o terceiro em Paulínia (próxima ao Pólo Petroquímico), onde foram coletados o material particulado, em suas duas frações grossa e fina, para um período de amostragem de 24 horas, durante 21 semanas. Utilizando a SR-TXRF foram identificados e quantificados 19 elementos (Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Br e Pb). Pelos resultados obtidos verificou-se que a poeira do solo contribui com 48%, 79% e 46% do total da fração grossa no posto de Barão Geraldo, Paulínia e Centro de Campinas, respectivamente.

A espectroscopia de raios X combinada a Quimiometria foi utilizada por PEREIRA (2007) para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados. O trabalho teve o objetivo de detectar modificações orgânicas em tintas utilizando Espectroscopia de Raios X (XRS, *X-Ray Spectroscopy*) e Análise de Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*) e para isto foram utilizadas amostras de vernizes, tintas e *primers*. Este estudo mostrou a possibilidade de efetuar classificações de vernizes, tintas e *primers* utilizando a XRS, PCA e imagens, de acordo com modificações gradativas relacionados com testes de desempenho, resultando em métodos confiáveis e isentos de interpretações subjetivas. A informação mais relevante para aplicações industriais foi a diferenciação de processos de degradação de compostos orgânicos utilizados nas formulações das tintas e produtos relacionados, a aplicação direta sobre controle de qualidade e o desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada. Os valores dos erros relativos foram da ordem de 4 a 10% mostrando que o procedimento proposto é promissor para a previsão das propriedades, tais como, massa específica para as amostras de vernizes e viscosidade Stormer para as de tintas.

As frações, fina e grossa, do material particulado coletado na cidade de Limeira, SP, foram estudadas por CANTERAS e MOREIRA (2011) empregando a SR-TXRF. Foram quantificados 16 elementos: S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb. Foram empregadas análises estatísticas multivariadas

(análise dos componentes principais e análise de cluster) para agrupar os elementos de acordo com suas similaridades, e a partir disso, definir as possíveis fontes emissoras de poluentes. Na fração fina do material particulado a principal fonte de emissão foi a poeira do solo, responsável por 79% da formação do material particulado. As emissões veiculares contribuíram com 13% e, as emissões industriais representaram 8%. Para a fração grossa a fonte principal de emissão foi a ressuspensão do solo contribuindo com 57% na formação do material particulado, seguida da emissão veicular, com 30% e finalmente a industrial, com apenas 13%.

A determinação de metais pesados em amostras de água subterrânea, água superficial e chorume advindos de locais de disposição de resíduos sólidos da cidade de Campinas, SP – Aterro Delta, Aterro Parque Santa Bárbara e Lixão da Pirelli foram realizada por FARIA (2012). As amostras foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron. Para a determinação do teor total de metais totais as amostras de água superficial foram submetidas a extração ácida, empregando o método EPA 200.8 e para quantificação dos metais dissolvidos as amostras foram filtradas. Para as amostras de chorume, foi utilizada a metodologia de extração EPA 3050B. No Lixão da Pirelli, as maiores concentrações de metais foram encontradas em um dos poços localizados à jusante do aterro (em relação ao fluxo de água subterrâneo) – o poço de monitoramento PM04, extrapolando o valor de intervenção estipulado pela CETESB. Para o Aterro Santa Bárbara num dos poços localizados à montante do aterro, as concentrações de Ni, Mn, Pb e Cr, excederam o valor máximo permitido. No Aterro Delta as concentrações de manganês foram mais altas nos poços localizados a jusante do aterro e em relação ao chumbo, mais de 50% dos poços analisados superaram o valor máximo permitido para águas subterrâneas. Em se tratando das águas superficiais localizadas nas proximidades dos aterros estudados, os metais que extrapolaram o valor máximo permitido pela legislação na maioria dos pontos analisados foram Mn, Cu e Pb. Em relação às amostras de chorume coletadas no Aterro Delta, as

concentrações médias de Mn, Ni, Cu, Zn e Pb não excederam os valores máximos permitidos. Já no Aterro Santa Bárbara as concentrações médias detectadas de Mn, Cu e Zn ultrapassaram os limites permitidos, bem como ocorrido no Aterro Pirelli para o Mn.

A técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) tem sido muito utilizada, tem grande aplicação em diversas áreas, e destaca-se no monitoramento da contaminação ambiental.

5 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras dos efluentes bruto e tratado e, do lodo das estações de tratamento de esgoto de Campinas e Jaguariúna, ETE Anhumas e ETE Camanducaia respectivamente, foram preparadas nos Laboratórios de Saneamento (LABSAN) e no Laboratório de Fluorescência de Raios X (LABFRX) do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas UNICAMP.

As análises quantitativas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF), na linha D09B-XRF.

5.1 Amostragem

As coletas de efluente bruto, tratado e do lodo foram realizadas nos horários de maior e menor vazão, das estações de tratamento de esgoto Camanducaia, no município de Jaguariúna e Anhumas, no município de Campinas.

A confiabilidade dos resultados está diretamente relacionada à preservação das amostras. Quando se trata de análise de elementos traços, a

amostra tem que ser bem preservada. Portanto, no caso dos efluentes, as amostras foram acidificadas e levadas para a geladeira até o momento do preparo. No caso específico do lodo, as amostras foram coletadas e colocadas em estufa para secar.

Parte das amostras estudadas que foram coletadas no município de Jaguariúna, Estado de São Paulo, localizado na latitude 22°45'36.00 S, longitude 46°08'48.84 W, integrante da região metropolitana de Campinas, com população aproximada de 46.000 mil habitantes e distante 120 km da capital, São Paulo. Trata-se de município altamente industrializado.

O clima regional é o tropical alternadamente seco e úmido, altitude de 570 m, com temperatura média anual de 16 a 26 °C, média mínima de 10 a 23 °C e média máxima de 19 a 28 °C, entre os anos de 2009 a 2010, conforme dados do Centro integrado de informações agrometeorológicas - CIIAGRO. As precipitações médias anuais na estação chuvosa, entre os meses de outubro à março, chegam a 1100 mm, enquanto que na estação seca, entre os meses de abril a setembro, chegam a 300 mm, conforme pode ser observado na Figura 5.1.

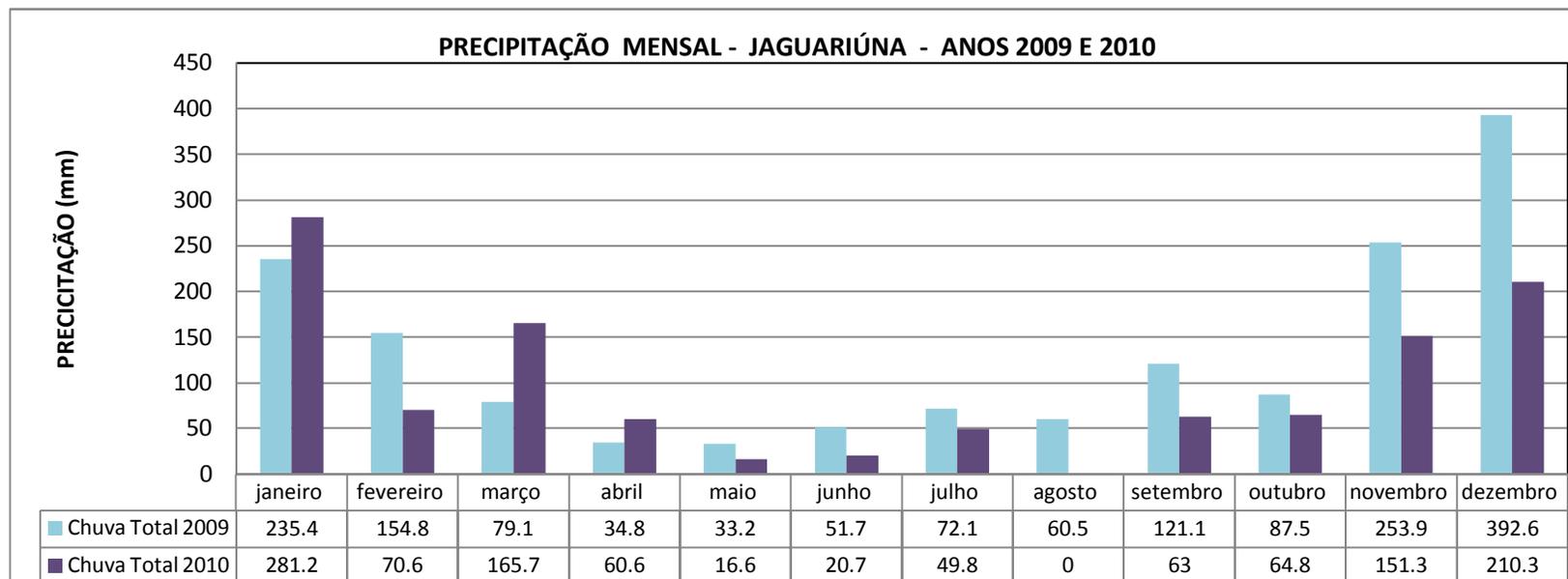


Figura 5.1 – Precipitação mensal na cidade de Jaguariúna, nos anos de 2009 e 2010. Fonte: CIIAGRO, 2012.

Conforme pode ser observado na Figura 5.1, o município de Jaguariúna apresenta um período seco, que abrange os meses de abril a setembro, bem caracterizado. Mesmo no ano de 2009 que apresentou uma diferença em relação ao ano de 2010, quando ocorreu precipitação acima do normal, ainda percebe-se um período de poucas chuvas. No período chuvoso, que está compreendido nos meses de outubro a março, percebe-se uma grande precipitação, em especial, nos meses de janeiro, novembro e dezembro. No ano de 2009 esta precipitação, praticamente, dobrou em relação ao ano de 2010, especialmente, nos meses de fevereiro, novembro e dezembro.

As figuras 5.2, 5.3 e 5.4 mostram os pontos de coletas das amostras de esgoto bruto, tratado e lodo, respectivamente, na estação de tratamento de esgoto Camanducaia.



Figura 5.2 - Chegada do efluente bruto (ponto 1) e local de coleta do esgoto bruto na ETE Camanducaia (ponto 2).



Figura 5.3 – Calha Parshall do efluente tratado (ponto1) - Ponto de coleta do esgoto tratado na ETE Camanducaia e despejo do efluente tratado no rio Camanducaia (ponto 2).



Figura 5.4 – Casa de química (ponto 1) coleta do lodo após a centrífuga e centrífuga (ponto 2) ETE Camanducaia.

A outra parte das amostras estudadas foram coletadas no município de Campinas, Estado de São Paulo, localizado na latitude 22°50'43"S e longitude 47°1'48"W, sede da região metropolitana de Campinas, com população de 2,3 milhões de habitantes, aproximadamente, e distante 100 km da capital, São Paulo. Trata-se também de região altamente industrializada e com um grande potencial tecnológico no estado de São Paulo.

A cidade de Campinas está próxima ao trópico de Capricórnio, num ponto em que se aproximam as áreas de clima tropical e subtropical, alternadamente seco e úmido. Localiza-se a uma altitude de 685 m, com temperatura média anual de 19 a 25 °C, média mínima de 12 a 22 °C e média máxima de 19 a 27 °C, entre os anos de 2009 a 2010, conforme dados CIIAGRO. Campinas possui dois períodos bem distintos de precipitação, a estação chuvosa que se prolonga de outubro a março, e a estação seca que vai de abril a setembro. As precipitações médias anuais chegam a 1100 mm na estação chuvosa e, a 300 mm na estação seca (Figura 5.5).

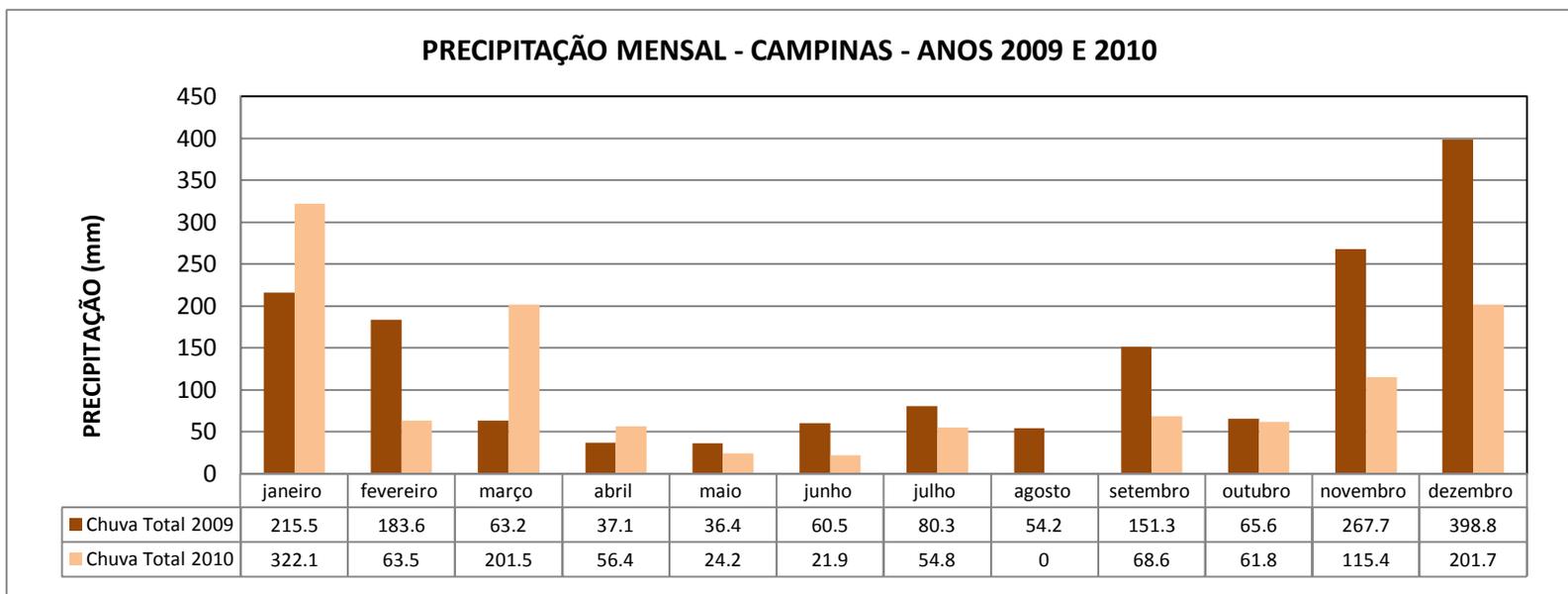


Figura 5.5 - Precipitação mensal na cidade de Campinas, nos anos de 2009 e 2010. Fonte: CIAGRO, 2012.

Da mesma forma, a exemplo do que ocorre em Jaguariúna, o município de Campinas possui um período seco bem caracterizado, que compreende os meses de abril à setembro. Os meses de abril, maio e agosto apresentaram um dos mais baixos índices pluviométricos nos anos de 2009 e 2010, conforme pode ser observado na Figura 5.5. No período chuvoso, que corresponde aos meses de outubro à março, percebe-se uma grande precipitação nos meses de janeiro, março e dezembro. No ano de 2009 esta precipitação praticamente dobrou em relação ao ano de 2010 nos meses de novembro e dezembro e, praticamente, triplicou nos meses de fevereiro e março.

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram os pontos de coletas das amostras de esgoto bruto, tratado e de lodo, respectivamente, na Estação de Tratamento de Esgoto Anhumas.

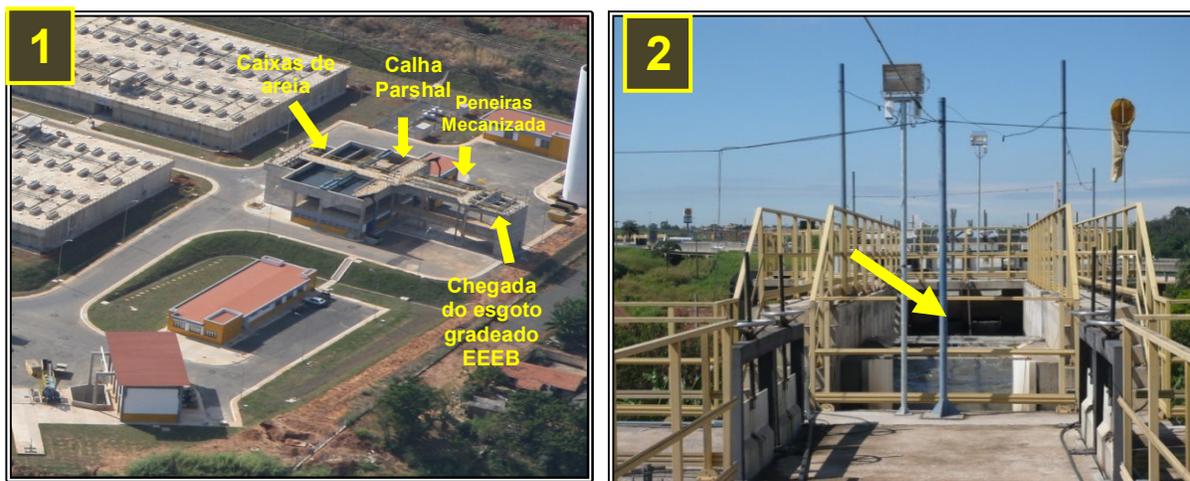


Figura 5.6 – Tratamento preliminar ETE anhumas (ponto 1) e local de coleta do esgoto bruto na ETE Anhumas – calha Parshall (ponto 2).

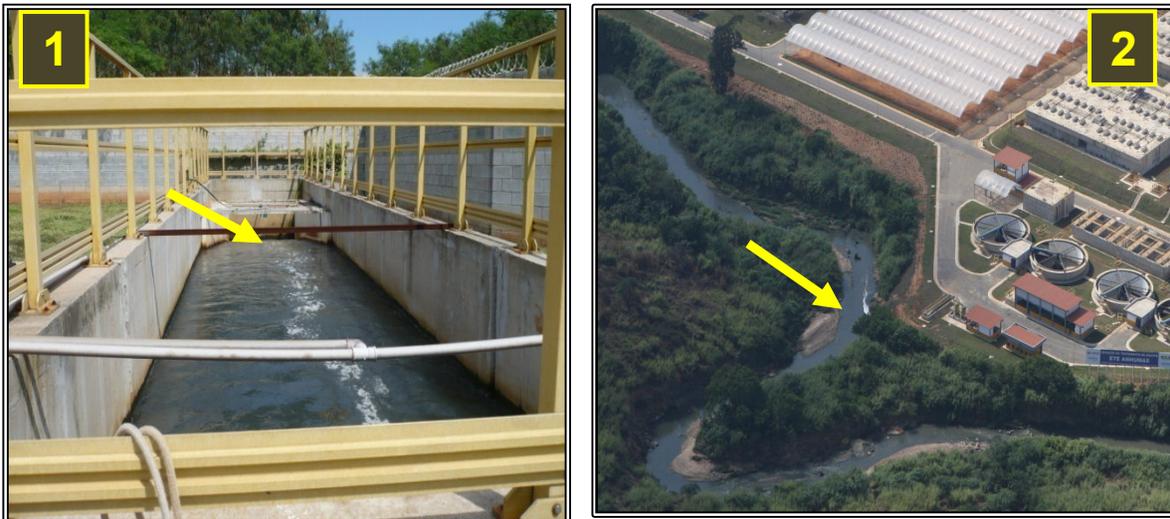


Figura 5.7 - Ponto de coleta do esgoto tratado na ETE Anhumas –canal de saída do efluente tratado (ponto 1) e despejo do efluente tratado no rio Anhumas (ponto 2).



Figura 5.8 – Centro de centrifugação do lodo (ponto 1) e lodo dispostos na caçamba após centrifigados (ponto 2) - ponto de coleta do lodo ETE Anhumas.

As amostras de esgoto bruto, de esgoto tratado e de lodo foram coletadas, inicialmente, a intervalos de 6 dias, 15 dias, 30 dias e, finalmente, 60 dias, com início, no primeiro semestre de 2009.

Todos os frascos utilizados nas coletas das amostras foram previamente lavados para remoção dos agentes contaminantes. A limpeza foi realizada deixando os frascos imersos em uma solução de ácido nítrico HNO_3 a 10% (volume) por cerca de 60 minutos, em seguida os frascos foram enxaguados com água deionizada e desmineralizada e, secos a temperatura ambiente.

As amostras dos efluentes bruto e tratado coletadas foram acidificadas em campo, com ácido nítrico (HNO_3) com $\text{pH} < 2$, colocadas em geladeira e conservadas a 4°C , até o momento da preparação. O volume coletado foi de 250 mL, considerado suficiente para o preparo das amostras, incluindo repetições futuras, caso necessário.

As amostras sólidas do lodo das estações de tratamento de esgoto coletadas, foram acondicionadas em sacos plásticos e colocadas em estufa à temperatura de 50°C . Após secas, foram trituradas e moídas para reduzir a variabilidade da amostra e em seguida colocadas no dessecador, até a data da preparação da amostra. A quantidade de lodo amostrada foi de aproximadamente 300 g (gramas), sendo suficiente para o preparo das amostras, inclusive as de repetições futuras, caso necessário.

5.2 Preparo das amostras

Para as análises por SR-TXRF as amostras de esgoto e lodo, foram submetidas a um processo de digestão em meio ácido, segundo indicado pela USEPA (1996), o método de extração foi o 3050 B que possibilita a determinação dos metais ambientalmente disponíveis.

O lodo coletado foi seco em estufa com temperatura de 50°C (\pm 2°C), após seco e triturado, foi peneirado (\leq 1,5 mm) utilizando-se uma peneira de plástico, uma vez que não poderia ser utilizado nenhum equipamento com componentes metálicos na preparação das amostras. Após o peneiramento das amostras foi efetuado o quarteamento para separação de uma alíquota representativa para a digestão. As amostras secas e quarteadas foram acondicionadas em sacos plásticos.

As amostras líquidas de esgoto foram conservadas em geladeira a 4°C até o momento da digestão. Em seguida, foram retiradas da geladeira até atingir a temperatura ambiente, antes de serem preparadas.

Para a digestão do lodo, utilizou-se 1 g de amostra, enquanto que para a digestão do esgoto foram tomados 25 mL.

O método 3050B empregado é baseado no proposto por KIMBROUGH e WAKAKUWA (1989), cujas etapas são descritas a seguir:

- Foi adicionado 10 mL de HNO₃ 1:1 (volume), aqueceu-se até 95°C, mantendo o refluxo por 15 minutos, em seguida a amostra é retirada do aquecimento, até atingir temperatura ambiente;
- Após o resfriamento foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado, aquecendo novamente a amostra a 95°C e, mantendo o refluxo por 30 minutos. Em seguida a amostra é retirada do aquecimento até atingir a temperatura ambiente.
- Posteriormente foram adicionados 2 mL de água deionizada e desmineralizada e, 10 mL de H₂O₂ (30% em volume). Em seguida a amostra foi aquecida a 95°C e mantida em refluxo por 2 horas.
- Finalmente o material resultante foi filtrado em filtro de éster de celulose de 0,45 μ m de porosidade e 47 mm de diâmetro e o volume final aferido para 100 mL.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam um fluxograma das digestões dos efluentes bruto e tratado e, do lodo de esgoto, no preparo das amostras para a leitura no LNLS, utilizando o método USEPA 3050.

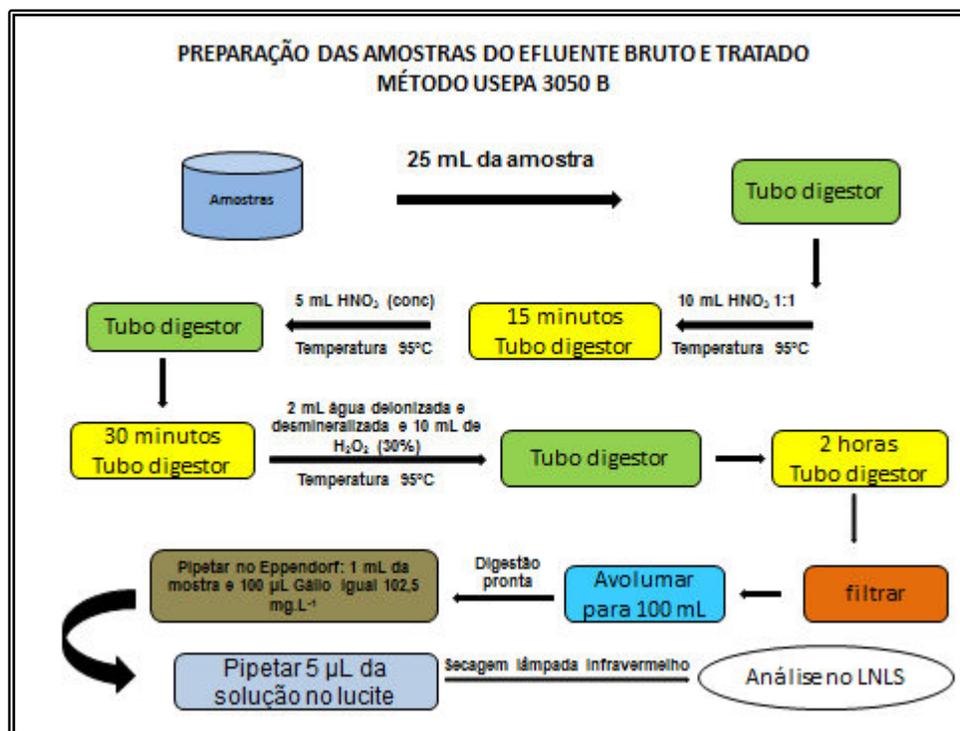


Figura 5.9 - Fluxograma da digestão dos efluentes bruto e tratado, para o preparo das amostras para as leituras no Laboratório de Luz Síncrotron, Campinas-SP.

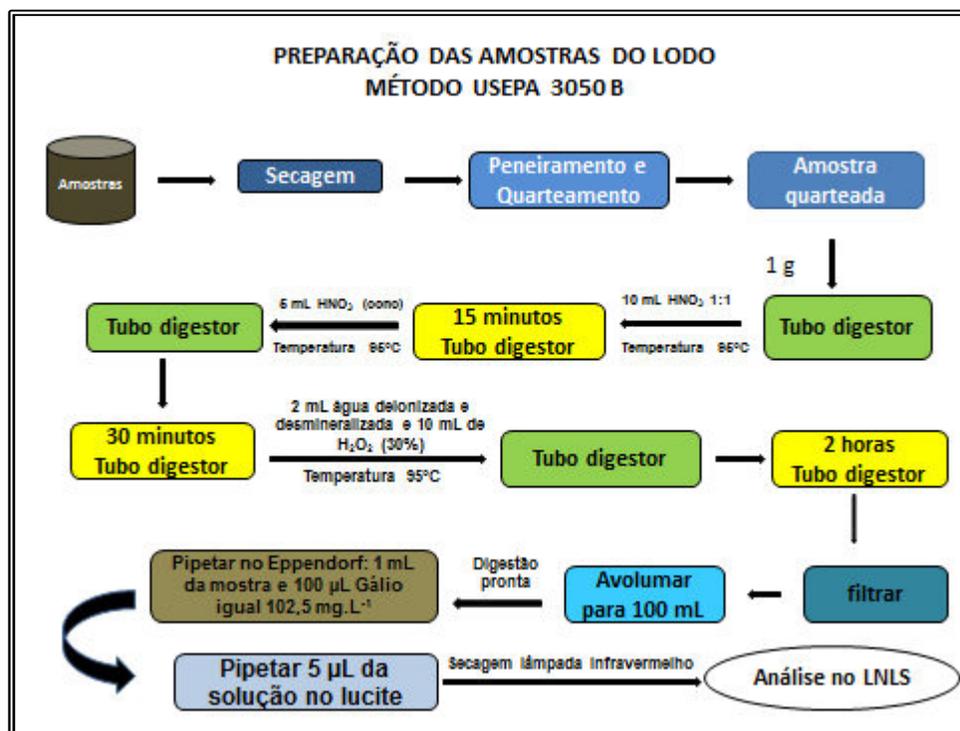


Figura 5.10 - Fluxograma da digestão do lodo, para o preparo das amostras para as leituras no Laboratório de Luz Síncrotron, Campinas-SP.

Para a análise das amostras por SR-TXRF foi retirada uma alíquota de 1 mL da amostra e transferida para tubos Eppendorf, em seguida foi adicionado 100 µL de uma solução de gálio (Ga) com concentração igual a 102,5 mg L⁻¹, usado como padrão interno. Dessa mistura 5 µL foram pipetados em suportes de Perspex (Lucite) com 3 mm de espessura e 3 cm de diâmetro, e submetidos à secagem com uma lâmpada infravermelho.

Normalmente na TXRF são empregados suportes de quartzo como refletor. Entretanto estes apresentam algumas desvantagens: a radiação fluorescente do silício presente no quartzo torna inviável uma determinação quantitativa de silício na amostra. Além disso, os suportes de quartzo são caros e a limpeza, tanto dos suportes novos, quanto dos usados, deve ser feita

cuidadosamente, caso contrário, pode permanecer uma contaminação, principalmente, pelos elementos Fe, Cu e Zn (MELO JR, 2007).

Dessa forma neste trabalho foram utilizados suportes de Lucite (Perspex), composto apenas de hidrogênio, carbono e oxigênio. O lucite é um material plano e liso, como é exigido pela técnica adotada, e ainda é mais barato do que os suportes de quartzo, o que possibilita o descarte após o uso, sem a necessidade de lavagem para reaproveitamento do material, o que pode implicar em contaminações.

O padrão interno é utilizado para eliminar a não uniformidade da alíquota no suporte, porque o filme fino formado sobre o substrato não possui geometria regular. Dessa forma, a intensidade dos raios X obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, a posição da amostra (MELO JR, 2007).

Todas as amostras foram preparadas em triplicata e estas, depois de secas, foram armazenadas em placas de Petri, as quais evitam o contato com o meio externo, com o objetivo de prevenir as contaminações, conforme pode ser observado na Figura 5.11. As amostras acondicionadas em placas de Petri foram armazenadas em um dessecador, para evitar a exposição das amostras à umidade. Juntamente com a digestão das amostras, foi feita um branco analítico.

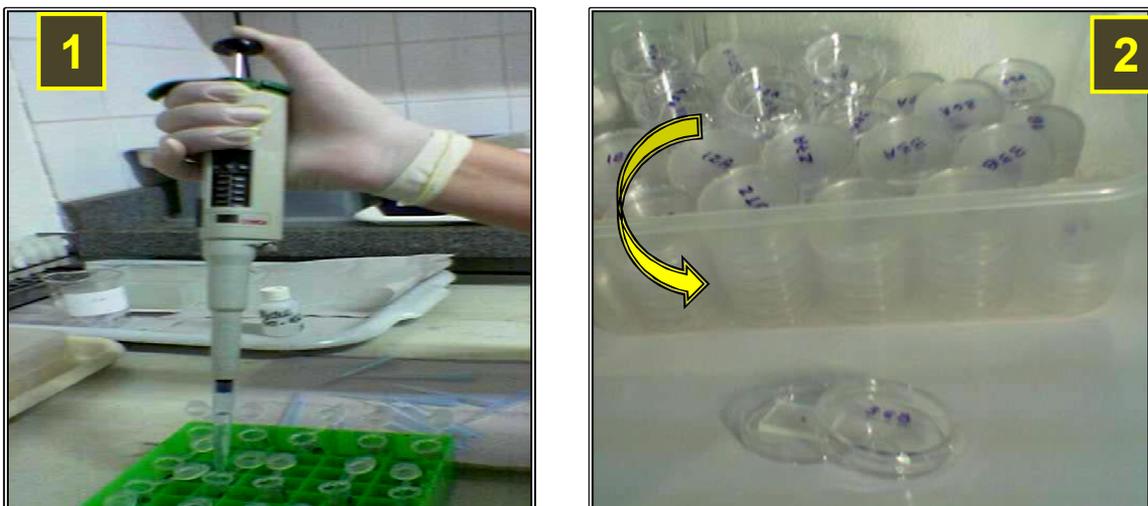


Figura 5.11- Preparação das amostras no Eppendorf (1) e acondicionamento das amostras preparadas para posterior leitura no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (2).

5.3 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), é o único existente na América Latina e o primeiro instalado no Hemisfério Sul e está localizado em Campinas. O Laboratório é aberto a usuários do Brasil e do exterior, oferecendo condições para a realização de pesquisas.

O LNLS, possui uma infra-estrutura que inclui Linhas de Luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron, microscópios eletrônicos de alta resolução, microscópios de varredura de ponta e espectrômetros de ressonância magnética nuclear e outras instrumentações de uso científico (LNLS, 2009).

Para o desenvolvimento do projeto foram utilizadas as instalações e serviços oferecidos pelo Laboratório de LNLS, mais precisamente a linha D09B-XRF, destinada à fluorescência de raios X.

Na detecção dos raios X produzidos pelos elementos presentes nas amostras e padrões foi utilizado um detector de Si(Li), com resolução de 165 eV e para excitação foi empregado um feixe branco de radiação síncrotron com 3,0 mm de largura e 2,0 mm de altura sob condição de reflexão total, acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora de pulsos multicanal, inserida dentro de um microcomputador.

5.3.1 Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 Ge (corrente em torno de 100 mA);
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;
- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro;
- Acelerador linear de elétrons: 18 m;
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV;
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;
- Fluxo de fótons, à 8 keV, em uma área de 20 mm² : 4,2x10⁹ fótons/s;
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);
- Alto grau de polarização do feixe;
- Detectores semicondutores, de Si (Li), com resolução de 165 eV à 5,9 keV e de Ge (HP), com resolução de 150 eV à 5,9 keV;
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ *et al*, 1999 *apud* FARIA, 2007).

Na Figura 5.12, tem-se uma vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS e o esquema da emissão de luz síncrotron.

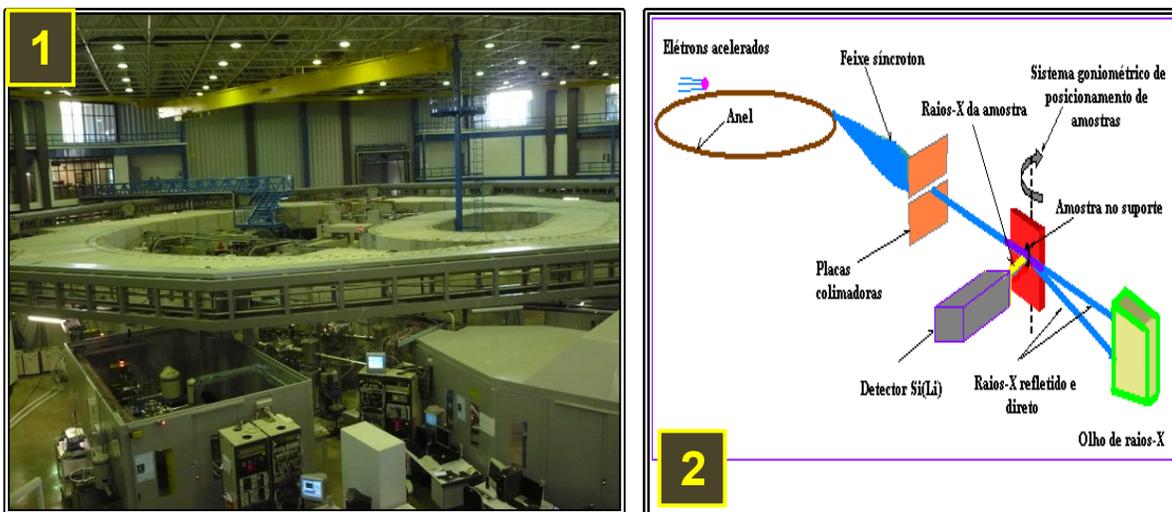


Figura 5.12 - Vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS (1), e o desenho esquemático da emissão de luz síncrotron num dipolo do anel (2).

5.3.2 Linha DO9B – XRF Fluorescência de Raios X

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X é destinada a análise da composição química multi-elementar ($Z > 14$), a níveis de traços e ultra-traços, em materiais provenientes das áreas do meio ambiente, ciências dos materiais, biológicas e geológicas, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico. As principais características da linha XRF são apresentadas na Tabela 5.1 (LNLS, 2009).

Tabela 5.1 – Características Gerais da linha de Fluorescência de Raios X (DO9B) do LNLS.

Fonte	Ímã defletor D09B(15°), $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8 keV.
Monocromador	Monocromador <i>channel-cut</i> .
Cristais	Si(111) ($2d=6.217$ Å): 4-14 keV ($E/\Delta E=2800$); Si(220) ($2d=3.84$ Å): 5-23 keV ($E/\Delta E=15000$).
Detectores	Detectores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150 eV) e Si(Li) (resolução de 165 eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 μ m de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (2-10 mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X, é utilizado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μ m de espessura, uma área ativa de 30 mm², acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador.

5.3.3 Arranjo experimental da fluorescência de Raios X por Reflexão Total com excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)

O arranjo experimental tem a geometria disposta de modo a propiciar a condição de reflexão total. A amostra preparada fica alocada numa placa de retangular de lucite (Perspex) fixada no porta-amostra, onde incide um feixe branco de luz síncrotron sobre a alíquota depositada na placa, permitindo a visualização dos elementos contidos na amostra. A Figura 5.13 mostra uma vista geral e parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS, enquanto a Figura 5.14 mostra o lucite alocado no porta-amostra.

Para a excitação das amostras foi utilizado um feixe policromático com energia máxima de 20 keV, altura de 200 μm e largura de 4 mm. O ângulo de incidência foi de aproximadamente 1,0 mrad. A distância entre a amostra e o detector foi de aproximadamente 13 mm.

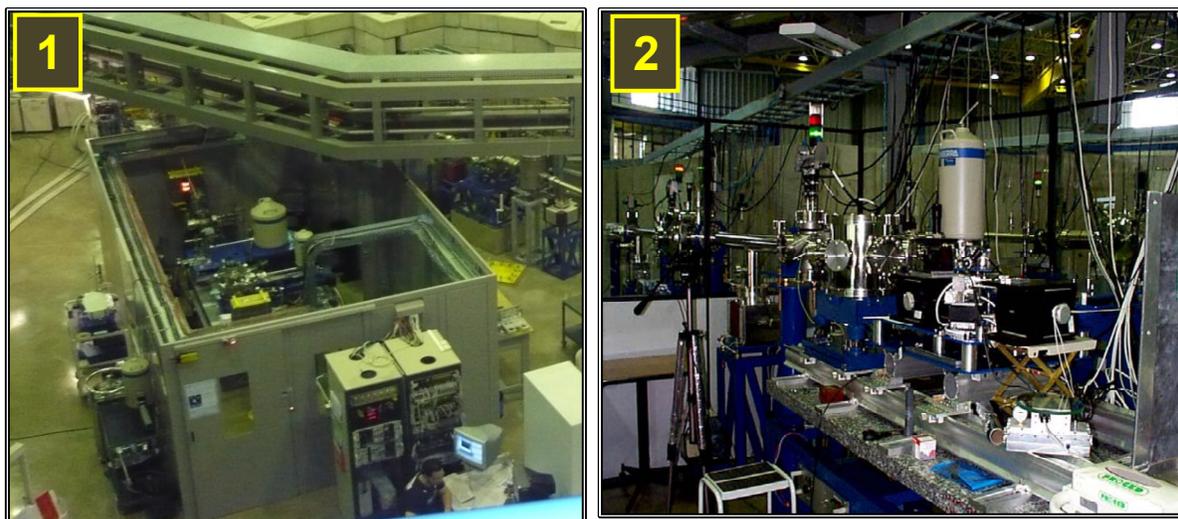


Figura 5.13 - Vista geral (1) e parcial (2) da estação de fluorescência de raios X do LNLS.

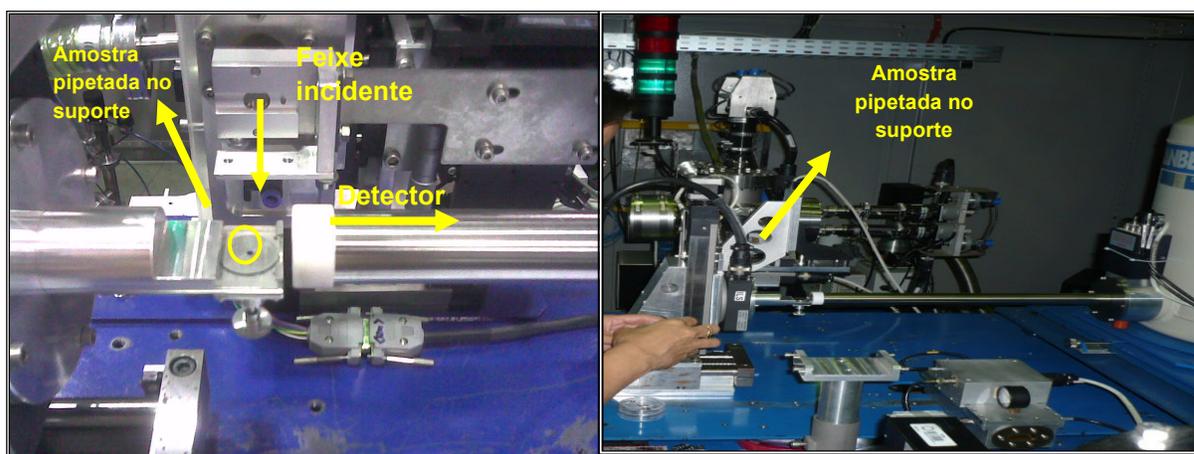


Figura 5.14 - Suporte e amostra alocados para a análise por SR-TXRF no LNLS (arranjo experimental).

Para a detecção foi empregado um detector de Si(Li) com resolução de 165 eV (5,9 keV), com janela de berílio de 8 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal,

inserida em microcomputador. O tempo de aquisição dos espectros de raios X das amostras e padrões foi de 100 segundos.

5.4 LEGISLAÇÕES

Os parâmetros analisados foram comparados às legislações vigentes, com a finalidade de ser verificar a viabilidade de lançamento do efluente tratado nos corpos d'água e de reuso da agricultura. Assim como a reutilização do lodo do esgoto gerado nas estações de tratamento, na agricultura.

Por essa razão os resultados obtidos para o efluente tratado, foram comparados com os valores máximos permitidos pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 17/03/2005, que *“dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”*, a qual foi alterada Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 *que Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e, altera a Resolução nº 357*. Os dados foram também comparados com a norma técnica nº 31 da CETESB de 20 de outubro de 2006, que dispõe sobre a aplicação de água de reuso proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico na agricultura.

A Resolução nº 357 foi alterada durante o andamento do trabalho para a Resolução nº 430/2011, que altera somente aos padrões de lançamentos do efluente tratado e mantém na Resolução 357/2005 na classificação dos corpos d'água. A tabela 5.2 apresenta os valores máximos permitidos (VMP) das legislações citadas acima.

Tabela 5.2 - Padrões de lançamento de efluente tratado estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 e alterada pela 430 de 13/05/2011 e a padrões para reuso do efluente na agricultura definido pela instrução técnica nº 31 CETESB de 20/10/06.

	CONAMA 357	CONAMA 430	CETESB 31
	Lançamento de efluente tratado		Reuso do efluente na agricultura
Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo Permitido (VMP) em mg L ⁻¹		
Bário total (Ba)	5,0	5,0	5,0
Chumbo total (Pb)	0,5	0,5	0,5
Cobre dissolvido (Cu)	1,0	1,0	0,2
Cromo total (Cr)	0,5	---	0,10
Cromo hexavalente (Cr ⁺⁶)	---	0,1	---
Cromo trivalente (Cr ⁺³)	---	1,0	---
Ferro dissolvido (Fe)	15,0	15,0	5,0
Manganês dissolvido (Mn)	1,0	1,0	0,20
Níquel total (Ni)	2,0	2,0	0,2
Zinco total (Zn)	5,0	5,0	2,0

O não tratamento de efluentes industriais e domésticos contendo espécies metálicas acarretará o acúmulo de concentrações de diversos elementos, alterando as características físico-químicas da água, reduzindo a biodiversidade e contaminando os organismos vivos. Por esse motivo, as características dos compostos inorgânicos das águas, como os metais, são de grande importância, pois podem indicar problemas de saúde, inviabilizar o uso da água e exigir tratamentos específicos.

Em geral, a presença de metais no metabolismo dos organismos vivos se faz necessária, mas, quando em concentrações elevadas estes podem ser tóxicos aos microorganismos responsáveis pela bio-degradação da matéria orgânica, retardando a recuperação do ambiente e promovendo a deterioração da qualidade dos recursos hídricos. Por outro lado, o acúmulo dessas substâncias químicas na cadeia alimentar, poderá causar a intoxicação dos seres vivos, inclusive humanos, podendo sobrevir a morte.

Com relação à presença de metais em lodo de esgotos, os parâmetros foram comparados a Resolução nº 375 , de 29 de Agosto de 2006 que “*define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências*”.

Tabela 5.3 - Padrões para a aplicação do lodo na agricultura estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 375 de 29/08/06.

Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo Permitido (VMP) (base seca) mg kg⁻¹
Bário	1300
Cobre	1500
Chumbo	300
Cromo	1000
Níquel	420
Zinco	2800

A presença de metais pesados em lodos orgânicos oriundos de despejos industriais descartados junto a esgotos domésticos, ou de aditivos utilizados em agroindústrias, têm constituído um entrave na generalização do seu uso. Aplicações sucessivas podem conduzir ao acúmulo destes elementos no ambiente e a entrada na cadeia alimentar pelo caminho: lodo ⇒ solo ⇒ planta ⇒ animal ⇒ homem.

Os metais pesados adicionados no solo por despejo de resíduos, podem estar sob diferentes formas disponíveis ou não às plantas e/ou sujeitos à lixiviação. As características mineralógicas e eletroquímicas dos solos, assim como a natureza das substâncias húmicas presentes no solo e no resíduo, são elementos base na retenção de metais, e podem informar sobre a estabilidade das ligações formadas.

Nas plantas os metais podem causar alterações em processos biológicos, como a inibição da fotossíntese e da respiração, redução na absorção de água, alteração da permeabilidade das raízes e efeitos adversos nas atividades enzimáticas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985).

As consequências da presença de metais nas frações ambientais que possam ser consumidas pelo homem geram preocupação devido aos malefícios característicos de cada elemento na saúde do organismo humano. A biodisponibilidade é a porção da substância ingerida que é absorvida e utilizada pelo organismo. A importância de avaliar a presença e a quantidade de metais nas frações ambientais se deve à necessidade de conhecer e diagnosticar o impacto presente na fração de estudo e seus efeitos. As respostas desses estudos podem nortear ações preventivas, corretivas, mitigadoras ou compensatórias (FAZZA, 2007).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Cálculo da sensibilidade relativa

Para determinar as concentrações dos elementos presentes nas amostras dos efluentes bruto e tratado e o do lodo, foi necessário primeiramente determinar a sensibilidade relativa do sistema de detecção para cada um dos elementos contidos nas soluções-padrões.

As intensidades fluorescentes foram obtidas após o ajuste dos espectros de amostras e padrões, empregando o software Win-QXAS, distribuído gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica.

Para calcular a sensibilidade relativa, foram utilizadas cinco soluções padrão, para cada uma das séries, K e L, contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga), utilizado como padrão interno. As soluções padrão assim como um branco analítico foram preparadas em triplicata e foram medidas por 100 segundos na linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Foram realizadas 15 medidas para cada solução padrão, totalizando 45 leituras para cada uma das séries.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os valores das concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão, para determinação das sensibilidades relativas experimentais, para as séries K e L, respectivamente.

A sensibilidade relativa experimental para cada elemento contido na solução-padrão foi determinada pela equação 3.13. Em seguida os dados da sensibilidade relativa experimental S_{Ri} são plotados em função do número atômico Z_i em um plano cartesiano e faz-se um ajuste polinomial, obtendo-se com isso a sensibilidade relativa do sistema para o intervalo de número atômico desejado, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões disponíveis.

Tabela 6.1 - Concentração (mg L^{-1}) dos elementos (Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Se, Sr e Mo) nas soluções padrões da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1K	2K	3K	4K	5K
19	K	5,39	10,17	15,26	21,13	25,43
20	Ca	5,40	10,20	15,30	21,19	25,51
22	Ti	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
24	Cr	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
26	Fe	5,34	10,08	15,12	20,94	25,20
28	Ni	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
30	Zn	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
34	Se	5,24	9,90	14,85	20,56	24,75
38	Sr	5,37	10,15	15,23	21,08	25,38
42	Mo	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25

Tabela 6.2 - Concentração (mg L^{-1}) dos elementos (Ga, Mo, Ba, Sm, Lu, Pt, Pb) nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
42	Mo	16,23	32,86	47,02	63,42	75,76
56	Ba	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51
62	Sm	5,41	10,95	15,67	21,14	25,25
71	Lu	5,37	10,87	15,55	20,97	25,05
78	Pt	5,25	10,62	15,20	20,51	24,49
82	Pb	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51

As figuras 6.1 e 6.2 apresentam as curvas de sensibilidade relativa experimental e ajustada em função do número atômico, para as séries K e L, respectivamente.

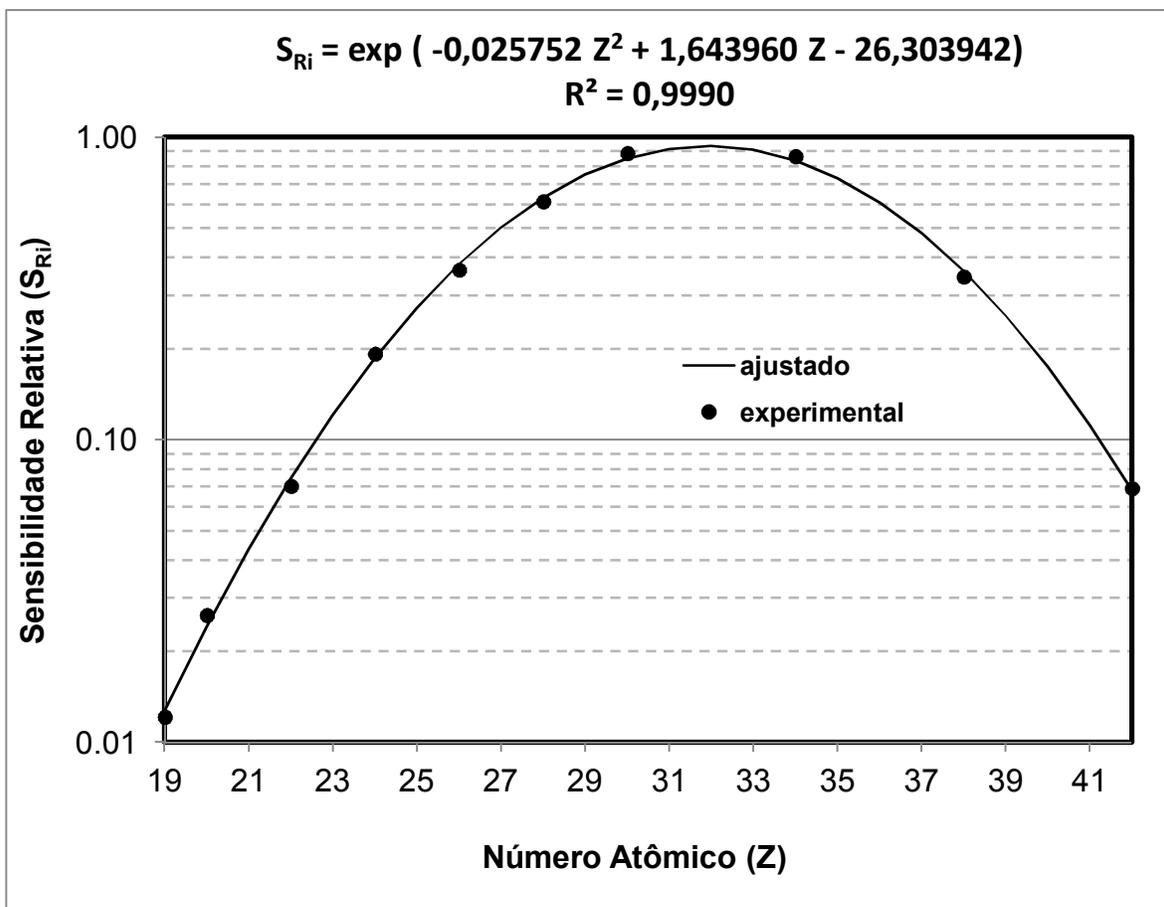


Figura 6.1 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico, utilizando SR-TXRF.

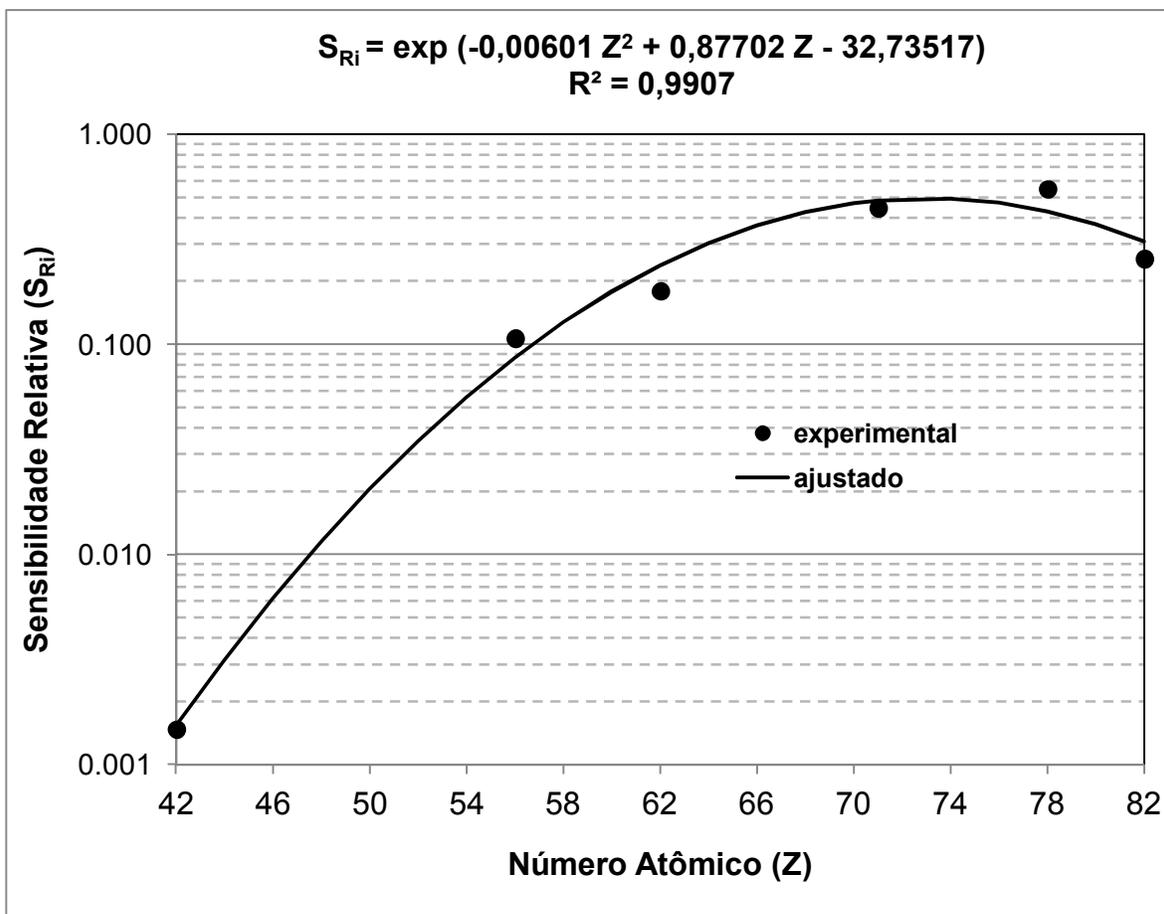


Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico, utilizando SR-TXRF.

6.2 Cálculo do Limite Mínimo de Detecção (LMD)

O limite mínimo de detecção (LMD) foi obtido com base no espectro da radiação de fundo, área abaixo do pico de cada elemento de interesse, das amostras de efluente bruto e tratado e também do lodo. Os limites mínimos de detecção foram calculados pela equação 3.16. Os resultados apresentados representam a média de vinte amostras tomadas ao acaso.

A Figura 6.3 apresenta o limite mínimo de detecção para as amostras de efluente bruto e tratado, e na Figura 6.4 os limites de detecção para as amostras de lodo, para um tempo de contagem de 100 segundos.

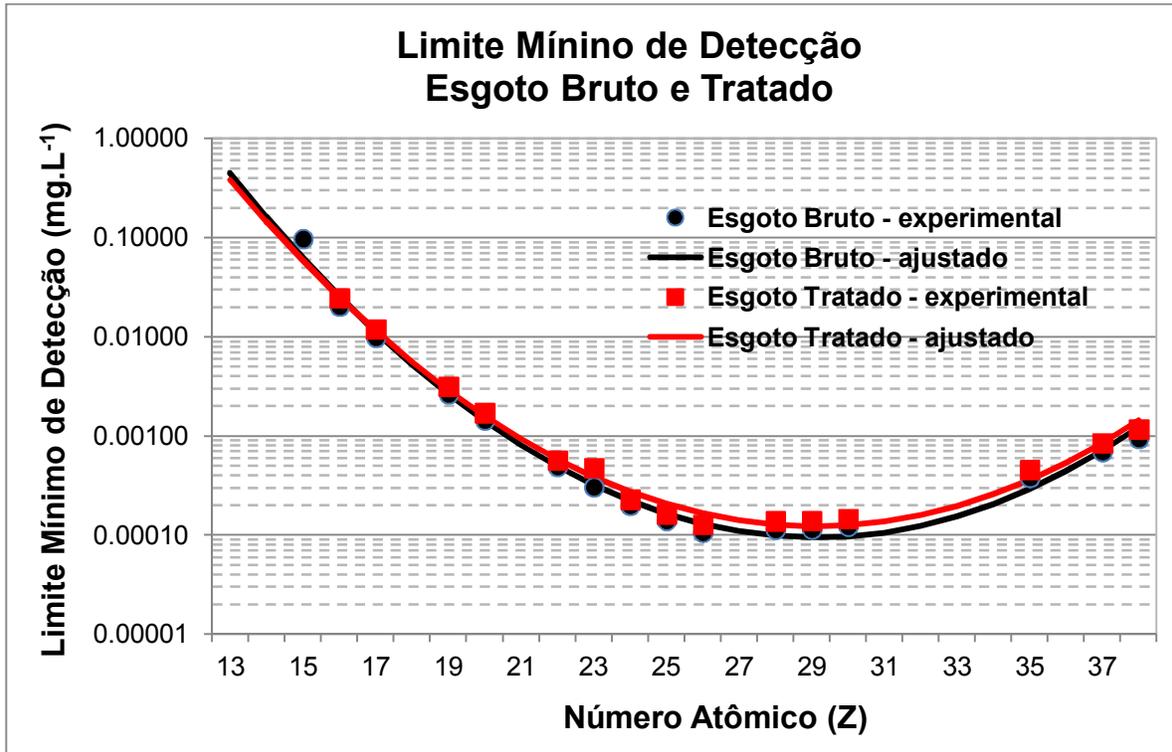


Figura 6.3 - Limites Mínimos de Detecção para os elementos contidos na série K para as amostras de efluente bruto e tratado.

A partir do ajuste dos limites de detecção experimentais foram obtidas as equações 6.1 e 6.2 para os efluentes, bruto e tratado, respectivamente:

$$LMD_i = \exp(0,03253 Z^2 - 1,89496 Z + 18,33031) \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0,9904$$

$$LMD_i = \exp(0,03101 Z^2 - 1,80476 Z + 17,25423) \quad (6.2)$$

$$R^2 = 0,9908$$

A Tabela 6.3 apresenta os limites mínimos de detecção para os elementos bário e chumbo nas amostras do efluente bruto, tratado e de lodo. Para a série L foram detectados apenas os elementos Ba e Pb e, por isso não foi possível levantar a curva do limite de detecção em função do número atômico.

Tabela 6.3 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos Ba e Pb nas amostras de efluentes bruto, tratado e lodo.

Limite Mínimo de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Esgoto Bruto	Esgoto Tratado	Lodo
Ba	0,90788	0,98548	2,00164
Pb	0,67693	0,75961	0,71579

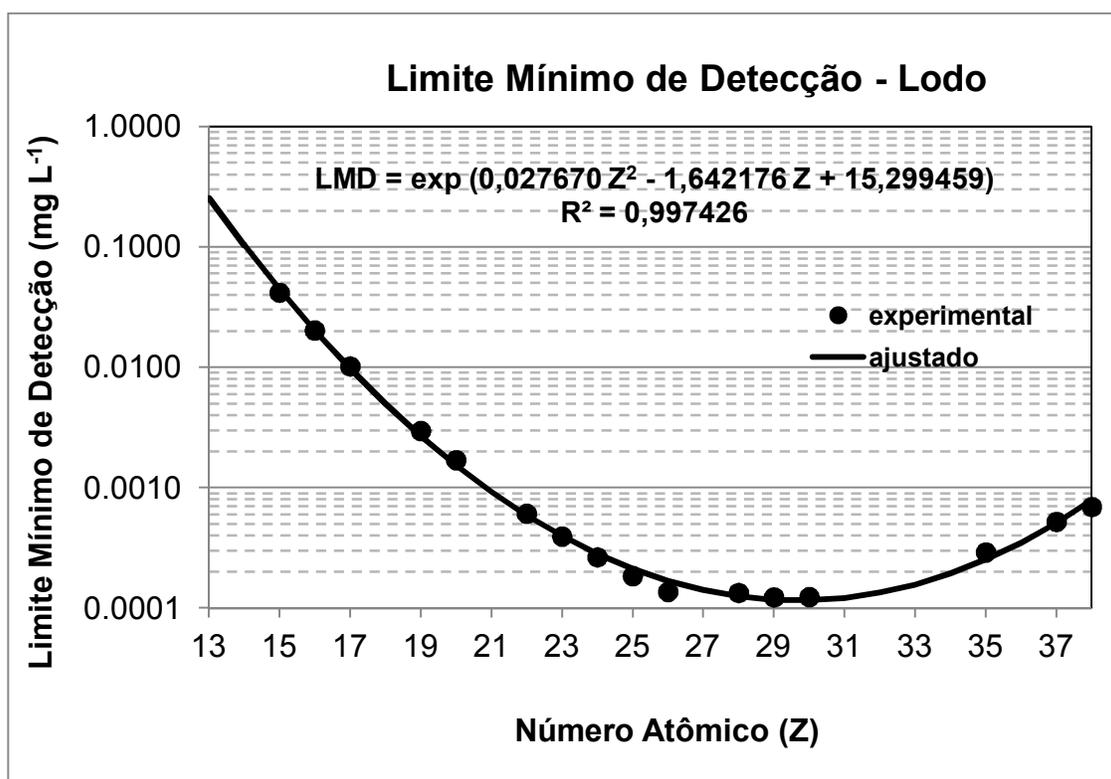


Figura 6.4 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de lodo por SR-TXRF.

As Figuras 6.5, 6.6 e 6.7 apresentam os espectros dos raios X característicos de uma amostra de esgoto bruto, tratado e de lodo de esgoto, respectivamente.

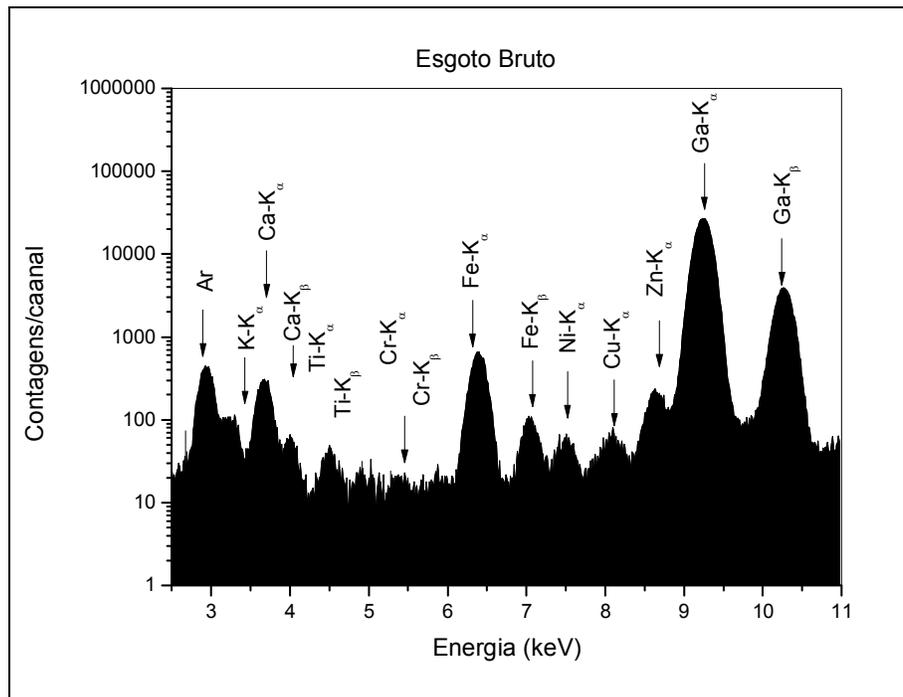


Figura 6.5 – Espectro dos raios X característicos de uma amostra de esgoto bruto.

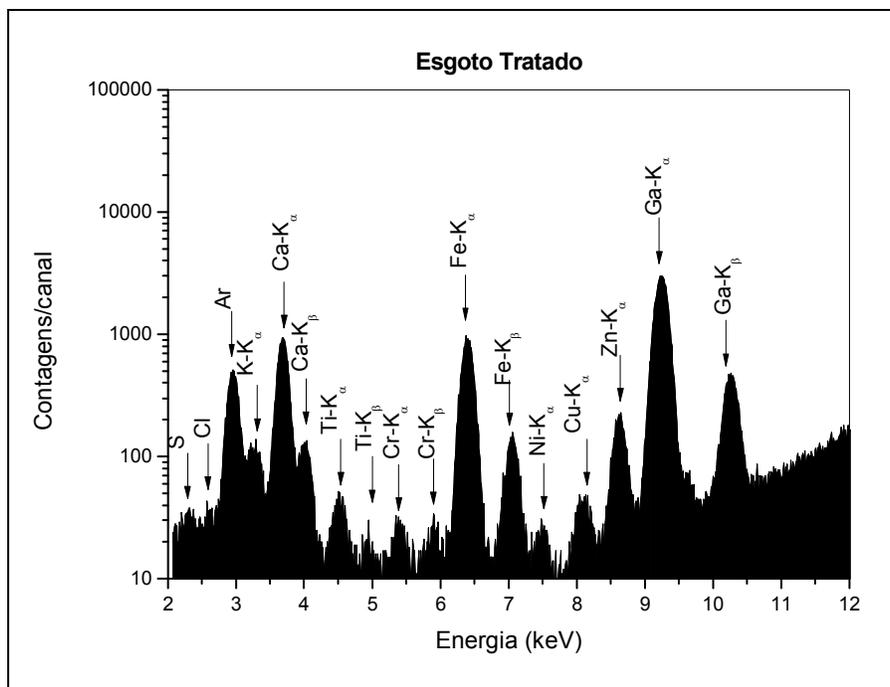


Figura 6.6 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra de esgoto tratado.

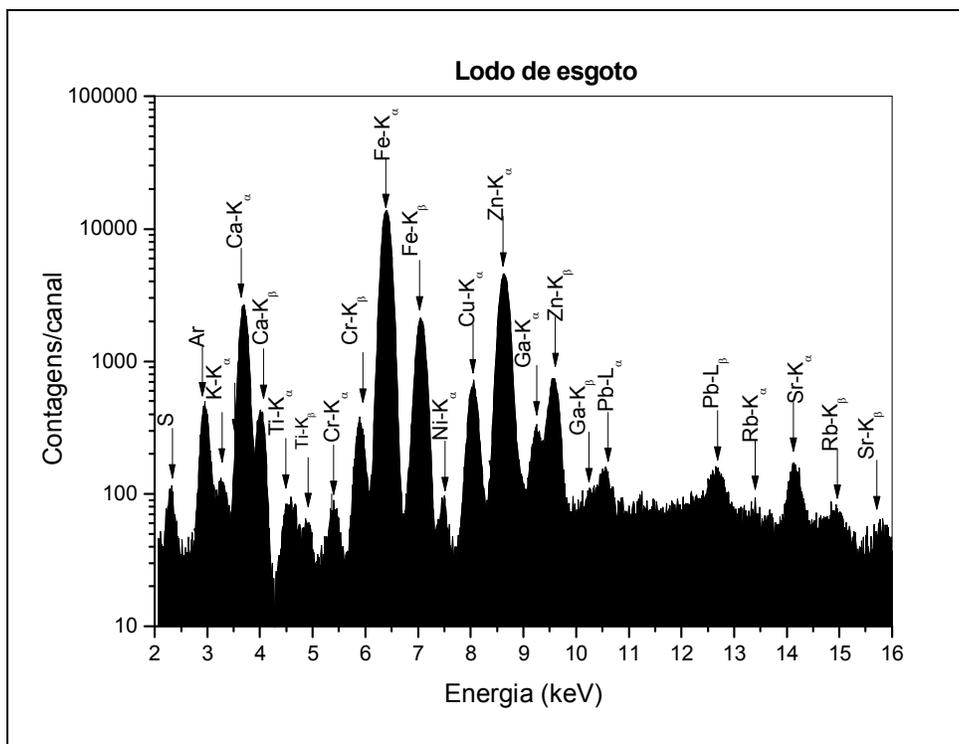


Figura 6.7 – Espectro dos raios X característicos de uma amostra de lodo de esgoto.

6.3 Validação da Metodologia

Para validar a calibração do sistema de SR-TXRF, foram analisadas duas amostras de referência certificadas submetidas ao mesmo procedimento de extração utilizada nas amostras, ou seja, o método USEPA 3050B, e os resultados obtidos foram comparados com os valores certificados. O primeiro material de referência analisado foi o *Drinking Water Pollutants* (DWP) fornecido pela Aldrich contendo poluentes em água potável. A Tabela 6.4 apresenta a comparação entre os valores medidos (média de 45 leituras), com o respectivo intervalo de confiança (95%) e os valores certificados.

Tabela 6.4 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência certificado contendo poluentes em água potável (*Drinking Water Pollutants*) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança (mg L ⁻¹)	Valor Certificado e Intervalo de Confiança (mg L ⁻¹)
Cr	9,72 ± 0,03	9,09 ± 0,45
As	9,17 ± 0,19	9,09 ± 0,45
Se	4,61 ± 0,16	4,54 ± 0,23
Cd	3,97 ± 0,38	4,54 ± 0,23
Ba	79,69 ± 0,31	90,91 ± 4,55
Pb	9,08 ± 0,35	9,09 ± 0,45

O segundo material de referência analisado foi o de lodo doméstico fornecido pelo *National Institute of Standards & Technology* - NIST 2781. A Tabela 6.5 apresenta a comparação entre os valores medidos (média de 45 leituras), com o respectivo intervalo de confiança (95%) e os valores certificados.

Tabela 6.5 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência de lodo doméstico (NIST 2781) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança	Valor Certificado e Intervalo de Confiança
Cr (ppm)	174±0,6	143±14
Cu (ppm)	623±0,3	627,4±13,5
Fe (%)	3,0±0,3	2,8 ± 0,1
Mn (ppm)	992±0,8	745 ± 33
Ni (ppm)	74,5±0,2	80,2 ± 2,3
Pb (ppm)	232±0,4	202,1±6,5
Zn (ppm)	1321±0,3	1273±53

Como pode ser observado pelas Tabelas 6.4 e 6.5, os valores medidos das amostras de referência concordam com os valores certificados, confirmando um bom ajuste das curvas de sensibilidade e a adequação da metodologia empregada.

6.4 Resultados das amostras de esgoto bruto e tratado e, do lodo da ETE Anhumas, Campinas e ETE Camanducaia, Jaguariúna

Dentre os elementos determinados, a ênfase foi dada aos elementos cromo, ferro, manganês, níquel, cobre, zinco, bário e chumbo nos efluentes bruto e tratado enquanto que para o lodo de esgoto, foram enfatizados os elementos cromo, níquel, cobre, zinco, bário e chumbo, para comparação com as legislações vigentes.

Foram elaborados gráficos e tabelas comparando os efluentes bruto e tratado e, também, o lodo das estações de tratamento de esgoto doméstico, da ETE Anhumas em Campinas e da ETE Camanducaia em Jaguariúna,

correspondente aos períodos seco e chuvoso, que abrangem os meses de abril à setembro e de outubro à março, respectivamente.

Os resultados das amostras dos efluentes brutos e tratados foram comparados aos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05 alterada e complementada pela 430/11 e pela norma técnica da CETESB nº 31/06. Já os resultados das amostras do lodo de esgoto foram comparados com os valores estabelecidos pela CONAMA 375/06.

6.4.1 Resultados das amostras de esgoto bruto e tratado e do lodo da ETE Anhumas, Campinas.

Na estação de tratamento esgoto - ETE Anhumas foram realizadas 36 coletas do esgoto bruto, 36 do esgoto tratado e 30 do lodo, totalizando 102 coletas. As coletas do esgoto foram realizadas nos horários de maior e menor vazão no período de 24 horas e, o lodo sempre coletado nos horários de pico, entre 11:00 e 14:00 horas.

A Tabela 6.6 apresenta as concentrações médias de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nos efluentes bruto e tratado, coletados na ETE Anhumas, Campinas, durante os anos de 2009 e 2010.

As concentrações de Cr na ETE Anhumas ficaram acima do valor máximo permitido (VMP) que é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, estabelecido pela Instrução Técnica nº 31 da CETESB, e desta forma não pode ser utilizado para reuso na irrigação. Entretanto quando os teores de cromo são comparados ao VMP da legislação CONAMA 357, pode-se observar que tanto no efluente bruto quanto no tratado, para ambos os períodos seco e chuvoso, estes teores estão abaixo do VMP, sendo então indicado o lançamento do efluente tratado, nos cursos d'água.

Para o elemento cromo da ETE Anhumas, percebe-se uma diminuição, no período chuvoso, da concentração deste elemento, nos dois anos de experimento, no efluente bruto uma redução de 56,3% no período de chuvas no ano de 2009 e 43,9% no ano de 2010. A ETE mostra uma eficiência no tratamento quando se trata da redução da concentração deste elemento, pois nota-se claramente uma redução do elemento durante o processo, com exceção do ano de 2010 no período seco, onde observamos um aumento da concentração do elemento no efluente tratado de aproximadamente 40,7%.

Esse aumento da concentração de cromo pode ser explicado por ações antrópicas tais como a poluição atmosférica. Segundo ATSDR (2000) a deposição de partículas de cromo presentes no ar atmosférico é uma fonte de exposição significativa. Refinarias de petróleo, combustão de óleo, manufatura de aço e ferro-ligas, incineração de resíduos e produção de cimento são algumas fontes de emissão de cromo na atmosfera.

Tabela 6.6 – Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nos efluentes bruto e tratado, coletados na ETE Anhumas, Campinas.

Concentrações médias (mg L⁻¹) dos efluentes bruto e tratado da ETE Anhumas									
Período		Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
ANO 2009									
BRUTO	Seco	0,403±0,009	0,194±0,007	11,390±0,035	0,225±0,005	0,343±0,006	1,468±0,008	0,318±0,018	0,114±0,001
	Chuvoso	0,227±0,016	0,120±0,008	4,358±0,391	0,322±0,026	0,510±0,056	1,100±0,085	0,411±0,072	0,162±0,014
TRATADO	Seco	0,366±0,024	0,205±0,010	14,090±0,945	0,149±0,006	0,232±0,019	1,295±0,033	0,354±0,003	0,266±0,005
	Chuvoso	0,166±0,009	0,164±0,007	6,222±0,306	0,188±0,018	0,251±0,037	1,017±0,144	<LMD	<LMD
ANO 2010									
BRUTO	Seco	0,248±0,014	0,380±0,009	10,127±0,900	0,171±0,011	0,355±0,034	2,034±0,103	0,262±0,038	0,131±0,012
	Chuvoso	0,109±0,003	0,810±0,018	1,995±0,091	0,027±0,001	0,121±0,004	0,259±0,013	0,117±0,002	0,128±0,001
TRATADO	Seco	0,349±0,0017	0,344±0,060	15,923±0,800*	0,228±0,034	0,720±0,066	2,776±0,173	0,380±0,013	0,221±0,002
	Chuvoso	0,083±0,003	0,094±0,005	3,829±0,366	0,026±0,003	0,095±0,005	0,192±0,030	0,042±0,005	0,112±0,002
CONAMA 357		0,5	1	15	2	1	5	5	0,5
CETESB 31		0,1	0,2	5	0,2	0,2	2	5	0,5
CONAMA 430		--	1	15	2	1	5	5	0,5

* valor acima do estabelecido pelo CONAMA n° 357

Negrito - valor acima da norma técnica CETESB n° 31

O lançamento de esgotos industriais não tratados, como os provenientes da indústria de galvanoplastia, produção de refratários, produção de ferro cromo, refino de minério de cromo, produção de cimento, também são fontes de contaminação por cromo.

O elemento manganês apresentou no ano de 2009, para o período chuvoso uma concentração menor do que o período seco, mas no ano de 2010, a concentração de Mn no efluente tratado (Tabela 6.6) praticamente dobrou sua concentração no período chuvoso.

Em alguns países, a combustão da gasolina contendo ciclopentadienil manganês tricarbonil (MMT) contribui com aproximadamente 8% para os níveis de tetróxido de manganês no ambiente urbano. As partículas contendo manganês podem ser removidas da atmosfera principalmente por força gravitacional e pelas chuvas. O MMT, após sofrer combustão, é emitido e rapidamente decomposto fotoquimicamente a tetraóxido de manganês (Mn_3O_4) e outras formas sólidas, tais como óxidos e carbonatos (SILVA e PEDROSO, 2001).

Desta forma o aumento da concentração de Mn no período chuvoso, no ano de 2010 em relação ao período seco, pode estar associado à emissão veicular, onde o MMT é usado como aditivo de gasolina.

Durante o período de amostragem no ano de 2009, podemos verificar que houve um pequeno aumento da concentração do Mn no efluente tratado em relação ao efluente bruto, mas para as coletas realizadas no ano de 2010 ocorreu uma considerável redução da concentração no efluente tratado.

Os teores de Mn foram superiores ao valor máximo permitido pela instrução técnica nº 31 da CETESB que é $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, e desta forma não possibilita a aplicação deste efluente, como reuso para irrigação.

No que tange ao lançamento destes efluentes nos cursos d'água, as concentrações de Mn foram inferiores ao VMP da CONAMA 357 e desta forma o descarte poderia ser realizado.

As concentrações de ferro durante o período seco foram superiores ao estabelecido pela Instrução Técnica nº 31 da CETESB cujo VMP é de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, inviabilizando seu reuso para a agricultura.

Para o período chuvoso as concentrações foram inferiores ao VMP, com exceção do efluente tratado, no ano de 2009. Um aumento da concentração de ferro pode ser explicado pela adição de cloreto férrico utilizado no processo de tratamento.

Em relação a legislação do CONAMA nº 357 que estabelece o limite de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o elemento Fe, os resultados obtidos apresentaram valores abaixo do VMP, com exceção do período seco no efluente tratado, ligeiramente superior ao VMP.

Entre as fontes antropogênicas de ferro de origem industrial estão as emissões nas atividades de mineração, uso de fertilizantes na agricultura, fundição, soldagem, polimento de metais e o uso de composto de ferro como agente antidetonante da gasolina (ILO, 1997). As fontes antropogênicas de ferro de origem urbana podem ser os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano (ABUHILAL, BADRAN, 1990).

As concentrações de níquel na ETE Anhumas mais elevadas foram observadas no efluente bruto. Os valores em sua maioria encontram-se abaixo do VMP da instrução técnica nº 31 CETESB, com exceção do efluente tratado no período seco.

Em relação à resolução CONAMA 357, os teores de níquel são inferiores ao VMP (2 mg L^{-1}) e, portanto possibilitam o lançamento dos efluentes nos cursos d'água.

No caso do Cu, de forma geral as concentrações no período chuvoso foram inferiores as observadas no período de estiagem. A eficiência do tratamento com relação a remoção deste elemento apresenta um bom resultado, visto que as concentrações no efluente tratado em geral são inferiores a do efluente bruto.

Quando comparado à instrução técnica nº 31 CETESB, nota-se que somente no período chuvoso do ano de 2010, as concentrações de Cu foram inferiores ao VMP de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, inviabilizando desta forma o reuso do efluente tratado. Mas, quando os resultados são comparados com a legislação CONAMA 357, todos os valores estão abaixo do VMP ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), viabilizando o descarte nos cursos d'água.

As fontes antropogênicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizante, algicida, suplemento alimentar) e excretas de animais e humanos (esgotos) (ATSDR, 1990; WHO, 1998).

As principais formas solúveis de cobre encontradas nas águas doce e salgada são Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em valores de pH e concentrações de carbonato características de águas naturais a maior parte do Cu (II) dissolvido acha-se preponderantemente na forma de complexos, e não como íon cúprico livre (WHO, 1998).

Vários processos influenciam a disponibilidade do cobre no sistema aquático, incluindo a complexação a ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a

óxidos metálicos, argila e material particulado em suspensão, bioacumulação e troca entre sedimento e água (WHO, 1998).

As fontes antropogênicas de zinco são: mineração, instalações de produção de zinco e de metal, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e combustível, remoção e incineração de lixo, e uso de fertilizantes e agroquímicos.

De forma geral, as concentrações de zinco no período seco foram superiores as do período chuvoso. Podemos ainda observar que no processo de tratamento ocorre uma redução considerável em sua concentração, que é mais acentuada no ano de 2010.

No período seco de 2010, os efluentes bruto e tratado, apresentaram concentrações acima do estabelecido pela instrução técnica nº 31 da CETESB (2 mg L⁻¹), mas estes valores e todos os outros foram inferiores ao VMP (5 mg L⁻¹) da legislação do CONAMA 357. Portanto o efluente tratado, no que se refere ao teor de Zn, não permite a possibilidade de reuso na irrigação, mas satisfaz a condição para o lançamento nos cursos d'água.

O bário pode ocorrer naturalmente na água, na forma de carbonatos, decorrente principalmente das atividades industriais e da extração da bauxita. Os sais de bário são utilizados industrialmente na elaboração de cores, fogos de artifício, fabricação de vidro, inseticidas, etc.

As concentrações de bário quando comparadas com as legislações apresentaram valores abaixo dos VMP, tanto da instrução técnica CETESB nº31 quanto do CONAMA 357, permitindo o reuso para agricultura e também o lançamento nos mananciais.

Os teores mais elevados de chumbo, na ETE Anhumas, tanto no efluente bruto quanto no tratado, foram observados no período seco, durante todo o período estudado.

Durante o processo de tratamento, observou-se uma redução da concentração de Pb no efluente tratado no período chuvoso, mas no período seco foi observado um aumento da concentração do elemento no efluente tratado, indicando a influência das precipitações pluviais.

Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ATSDR, 1993). O teor de chumbo no solo é muito influenciado por atividades antropogênicas e pelo transporte do metal através do ar, oriundo de várias fontes. Tanto a deposição seca quanto a úmida são importantes vias de contaminação (WHO, 1995).

Um dos fatores mais importantes que influenciam a toxicidade aquática do metal é a concentração iônica livre, a qual interfere na disponibilidade do chumbo para os organismos. A toxicidade do sal inorgânico de chumbo é muito dependente das condições ambientais, como a dureza da água, pH e salinidade (WHO, 1989). Em geral, compostos inorgânicos do chumbo apresentam toxicidade mais baixa para os microrganismos do que os compostos, tri e tetralquil.

Contudo as concentrações do chumbo, tanto no efluente bruto quanto tratado e em todos os períodos, seco e chuvoso, estão abaixo do VMP, tanto da instrução técnica n° 31 CETESB, quanto da legislação CONAMA 357, podendo então ser utilizado para o reuso na irrigação e permitido o lançamento do efluente nos cursos d'água.

A Tabela 6.7 apresenta o teste *t-Student* para as amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas (Campinas), comparando-se os períodos seco e chuvoso, para os elementos estudados. Foram consideradas estatisticamente diferentes quando $p < 0,05$, com um grau de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 6.7 – *p-values* para os elementos estudados no esgoto bruto e tratado da ETE Anhumas, comparando os períodos seco e chuvoso.

Elemento	<i>p-values</i>	
	Esgoto bruto	Esgoto tratado
Cr	0,005	0,001
Mn	0,737	0,003
Fe	0,001	0,001
Ni	0,786	0,508
Cu	0,926	0,071
Zn	0,001	0,014
Ba	0,784	0,800
Pb	0,959	0,050

(em negrito $p\text{-value} < 0,05$)

Como podemos observar no efluente bruto, os elementos Cr, Fe e Zn apresentaram diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso, enquanto que no efluente tratado, os elementos que diferiram significativamente nos períodos, seco e chuvoso, foram Cr, Mn, Fe, Zn e Pb.

A Tabela 6.8 apresenta as concentrações médias de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo coletadas na ETE Anhumas, Campinas.

Tabela 6.8 - Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo coletadas na ETE Anhumas, Campinas.

Concentrações médias (mg kg⁻¹) nas amostras de lodo - ETE Anhumas						
Período	Cr	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
ANO 2009						
Seco	41,5±1,8	20,7±0,9	88,1±3,5	391,7±13,2	15,6±0,5	19,2±0,7
Chuvoso	104,3±4,7	62,3±1,6	341,4±4,5	968,5±14,7	<LMD	29,4±0,1
ANO 2010						
Seco	94,0±4,7	86,7±3,3	376,7±6,6	786,4±11,5	172,6±6,7	29,8±1,3
Chuvoso	88,1±3,9	48,6±1,1	176,2±2,9	448,3±4,2	428,2±13,8	20,9±0,7
CONAMA 375	1.000	420	1.500	2.800	1.300	300

Como pode ser visto pela Tabela 6.8 as concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE Anhumas estão abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação CONAMA 375 e, desta forma a aplicação do lodo no solo é viável.

Na Tabela 6.9 são apresentados os *p-values* determinados pelo teste *t-Student* para as amostras de lodo de esgoto da ETE Anhumas (Campinas), comparando-se os períodos, seco e chuvoso.

Tabela 6.9 – *p-values* para os elementos estudados no lodo de esgoto da ETE Anhumas (Campinas), comparando os períodos seco e chuvoso.

Elemento	<i>p-values</i>
Cr	0,04
Ni	0,88
Cu	0,54
Zn	0,18
Ba	0,09
Pb	0,43

Aplicando-se o teste *t-Student*, podemos observar pela Tabela 6.9 que apenas o elemento Cr ($p < 0,05$) apresentou uma diferença significativa ao nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$) para as amostras de lodo coletadas no período seco e chuvoso.

6.4.2 Resultados das amostras de esgoto bruto e tratado e o lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna

Na estação de tratamento esgoto Camanducaia foram realizadas 47 coletas do esgoto bruto, 45 do esgoto tratado e 39 do lodo, totalizando 131 coletas. As coletas foram realizadas da mesma forma que na ETE Anhumas, as amostras de esgoto foram coletadas nos horário de maior e menor vazão no

período de 24 horas e o lodo, sempre coletado nos horários de pico, entre 11:00 e 14:00 horas.

Na ETE Camanducaia, observa-se uma diminuição da concentração do cromo, no período chuvoso, com exceção no ano de 2009, onde o efluente bruto no período chuvoso apresentou um aumento de 16% em relação ao período seco, conforme pode ser observado na Tabela 6.10.

A eficiência do tratamento, na ETE Camanducaia pode ser comprovada pela redução da concentração de Cr, em todos os períodos, seco e chuvoso. No período seco temos uma redução da concentração do cromo no sistema de tratamento de aproximadamente 18,3% no ano de 2009 e 9,2% no ano de 2010. Já no período chuvoso observa-se uma redução ainda maior, de 48,5% no ano de 2009 e 26,9% no ano de 2010.

As concentrações de Cr, na ETE Camanducaia, foram superiores ao VMP da Instrução Técnica n° 31 da CETESB, que é $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, para todos os períodos estudados, e portanto não pode ser reutilizado na irrigação. E quando comparado com a legislação CONAMA 357, somente no ano de 2009 o efluente bruto do período chuvoso apresentou concentração média de Cr acima do valor máximo permitido (8%).

Todas as concentrações médias de Mn foram inferiores ao valor máximo permitido ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) da CONAMA 357 mas em relação ao limite da CETESB (Instrução Técnica n° 31), mais de 50% dos dados ultrapassam este valor ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$).

De forma geral a concentração média do Mn, na ETE Camanducaia, diminuiu no efluente tratado, com exceção do período chuvoso, no de 2009, onde a concentração média aumentou aproximadamente 52%. Isto pode ser explicado pelas emissões antropogênicas na atmosfera, principalmente pelas atividades de mineração.

Tabela 6.10 - Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo coletadas na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Concentrações médias (mg L ⁻¹) do efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia									
	Período	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
ANO 2009									
BRUTO	Seco	0,465±0,010	0,271±0,012	8,088±0,034	0,112±0,003	0,544±0,007	1,545±0,011	0,545±0,028	0,232±0,001
	Chuvoso	0,540±0,008*	0,199±0,007	7,779±0,022	0,135±0,004	0,123±0,003	1,011±0,009	0,243±0,002	<LMD
TRATADO	Seco	0,380±0,016	0,250±0,013	8,996±0,355	0,152±0,011	0,438±0,007	1,669±0,122	0,716±0,017	0,260±0,001
	Chuvoso	0,278±0,010	0,303±0,016	8,132±0,385	0,124±0,004	0,326±0,018	0,790±0,083	0,327±0,001	<LMD
ANO 2010									
BRUTO	Seco	0,215±0,013	0,255±0,0154	7,023±0942	0,133±0,029	0,291±0,014	1,419±0,054	0,410±0,004	0,279±0,011
	Chuvoso	0,129±0,007	0,154±0,006	3,461±0,241	0,068±0,011	0,167±0,014	0,714±0,043	0,170±0,023	0,088±0,020
TRATADO	Seco	0,242±0,008	0,221±0,016	8,039±0,718	0,215±0,102	0,336±0,031	2,100±0,117	0,248±0,018	0,145±0,004
	Chuvoso	0,130±0,005	0,158±0,005	4,496±0,269	0,087±0,003	0,168±0,034	0,759±0,058	0,250±0,014	0,226±0,014
CONAMA 357		0,5	1	15	2	1	5	5	0,5
CETESB INT TÉC N°31		0,1	0,2	5	0,2	0,2	2	5	0,5
CONAMA 430		--	1	15	2	1	5	5	0,5

* valor acima do estabelecido pelo CONAMA n° 357

Negrito - valor acima da norma técnica CETESB n° 31

No ano de 2010, durante o período chuvoso, observa-se um decréscimo na concentração de Fe, na ETE Camanducaia, tanto no efluente bruto quanto no tratado, porém no ano de 2009, foi observado um aumento na concentração média de ferro, tanto no efluente bruto quanto no tratado. Este acréscimo nas concentrações pode ter ocorrido devido às atividades de mineração na cidade de Jaguariúna.

Em relação a resolução CONAMA 357 as concentrações médias de Fe para todo o período estudado foram inferiores ao VMP (15 mg L^{-1}) permitindo o descarte do efluente nos cursos d'água. Entretanto em relação a possibilidade de reuso, as concentrações de Fe foram superiores aos estabelecidos pela CETESB para os períodos praticamente todos os períodos, com exceção do período chuvoso para as amostras coletadas em 2010.

Nas áreas urbanas, próximo às atividades de mineração e próximo às indústrias de ferro e aço, as concentrações de ferro tendem a serem superiores aquelas encontradas em locais afastados dessas atividades (WHO, 1996).

As concentrações médias de Ni foram superiores ao VMP ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$) da instrução técnica da CETESB apenas para as amostras coletadas no ano de 2010, no efluente tratado e durante o período seco. Mas em relação ao CONAMA 357, todas as amostras apresentaram concentrações inferiores ao VMP ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Na ETE Camanducaia as concentrações médias de cobre para os períodos secos de 2009 e 2010, foram superiores ao VMP da instrução técnica n° 31 CETESB, enquanto que no período chuvoso de 2009 apenas o efluente tratado apresentou concentração média superior ao VMP. Em relação ao CONAMA 375 todos os resultados obtidos foram inferiores ao VMP. Portanto o efluente tratado está indicado para lançamento nos cursos d'água, mas não está indicado para o reuso na irrigação.

As concentrações médias de zinco no período seco são superiores as do período chuvoso e o mesmo comportamento pode ser observado em relação ao efluente bruto e tratado. Em relação à resolução CONAMA 357, todas as concentrações de Zn foram inferiores ao VMP que é 5,0 mg L⁻¹, e no que se refere a instrução técnica da CETESB, apenas para o período seco de 2010 o efluente tratado apresentou concentrações superiores ao VMP (2,0 mg L⁻¹).

Para os elementos bário e chumbo as concentrações médias foram bem inferiores aos valores máximos permitidos definidos pelas duas legislações a CONAMA 357 e a CETESB, e desta forma no que se refere as estes dois parâmetros seria possível a utilização na agricultura e ainda o lançamento dos efluentes nos cursos d'água.

A Tabela 6.11 apresenta o teste *t-Student* para as amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia (Jaguariúna), comparando-se os períodos seco e chuvoso, para os elementos estudados. Foram consideradas estatisticamente diferentes quando $p < 0,05$, com um grau de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela 6.11 – *p-values* para os elementos estudados no esgoto bruto e tratado da ETE Camanducaia, comparando os períodos seco e chuvoso.

Elemento	<i>p-values</i>	
	Esgoto bruto	Esgoto tratado
Cr	0,232	0,001
Mn	0,073	0,486
Fe	0,017	0,049
Ni	0,399	0,246
Cu	0,057	0,061
Zn	0,010	0,008
Ba	0,001	0,001
Pb	0,004	0,344

Como pode ser visto pela Tabela 6.11, para as amostras de esgoto bruto da ETE Camanducaia (Jaguariúna) os elementos que apresentaram uma diferença significativa ($\alpha=0,05$) entre os períodos, seco e chuvoso, foram Fe, Zn, Ba e Pb. No esgoto tratado a diferença foi significativa para os elementos Cr, Fe, Zn e Ba.

A Tabela 6.12, apresenta as concentrações médias de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna, para os períodos seco e chuvoso. Como pode ser visto por esta tabela, os teores para este elementos foram inferiores aos limites estabelecidos pela legislação CONAMA 375.

Tabela 6.12 - Concentrações médias e intervalos de confiança de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna, para os períodos seco e chuvoso.

	Concentrações médias (mg kg⁻¹) no lodo da ETE Camanducaia					
	Cr	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
Ano 2009						
Seco	59,4±2,1	11,6±0,3	119,4±2,9	711,8±6,1	154,3±4,5	91,1±2,4
Chuvoso	51,2±2,5	13,7±0,2	157,7±4,7	883,7±34,4	<LMD	19,1±0,5
Ano 2010						
Seco	74,6±2,5	21,3±1,1	144,4±5,6	924,7±14,9	9,8±0,6	17,4±0,9
Chuvoso	35,8±1,2	6,0±0,4	50,8±1,3	390,5±4,4	13,9±1,3	17,1±0,9
VMP CONAMA 375	1.000	420	1.500	2.800	1.300	300

Negrito - valor do parâmetro acima do CONAMA 375

A Tabela 6.13 apresenta os *p-values* determinados pelo teste *t-Student*, quando comparamos os períodos seco e chuvoso, nas amostras de lodo de esgoto da ETE Camanducaia (Jaguariúna).

Tabela 6.13 – *p-values* para os elementos estudados no lodo de esgoto da ETE Camanducaia (Jaguariúna), comparando-se os períodos, seco e chuvoso.

Elemento	<i>p-values</i>
Cr	0,004
Ni	0,401
Cu	0,266
Zn	0,262
Ba	0,609
Pb	0,248

Como pode ser visto pela Tabela 6.13, para as amostras de lodo de esgoto da ETE Camanducaia, apenas o elemento Cr apresentou uma diferença significativa ($\alpha=0,05$) entre os períodos seco e, chuvoso. Este mesmo comportamento foi observado para a ETE Anhumas. Desta forma concluímos que a precipitação pluvial influenciou os teores de cromo nas amostras de lodo da ETE Camanducaia, em Jaguariúna.

6.5 Gráficos Box Plot

Com a finalidade de se avaliar a sazonalidade e a dispersão dos resultados, as concentrações dos elementos determinados, nas amostras de esgotos, brutos e tratados, e também do lodo, durante os períodos seco e chuvoso, para a ETE Anhumas (Campinas) e Camanducaia (Jaguariúna), foram plotadas em um gráfico Box Plot para melhor visualização.

6.5.1 Gráficos Box Plot – Efluentes Bruto e Tratado , ETE Anhumas

As Figuras 6.8 e 6.9 apresentam as variações das concentrações de Cr durante os períodos seco e chuvoso, para as amostras de efluentes, bruto e tratado, respectivamente, na ETE Anhumas.

Como pode ser visto por estas figuras as concentrações de cromo no efluente bruto e tratado apresentam as mesmas amplitudes nos períodos seco e chuvoso. Além disso, como esperado as concentrações no período chuvoso são inferiores aos do período seco.

Nas Figuras 6.10 e 6.11 podem ser visualizadas as variações das concentrações de Mn durante os períodos seco e chuvoso, para as amostras de efluentes bruto e tratado, respectivamente, na ETE Anhumas.

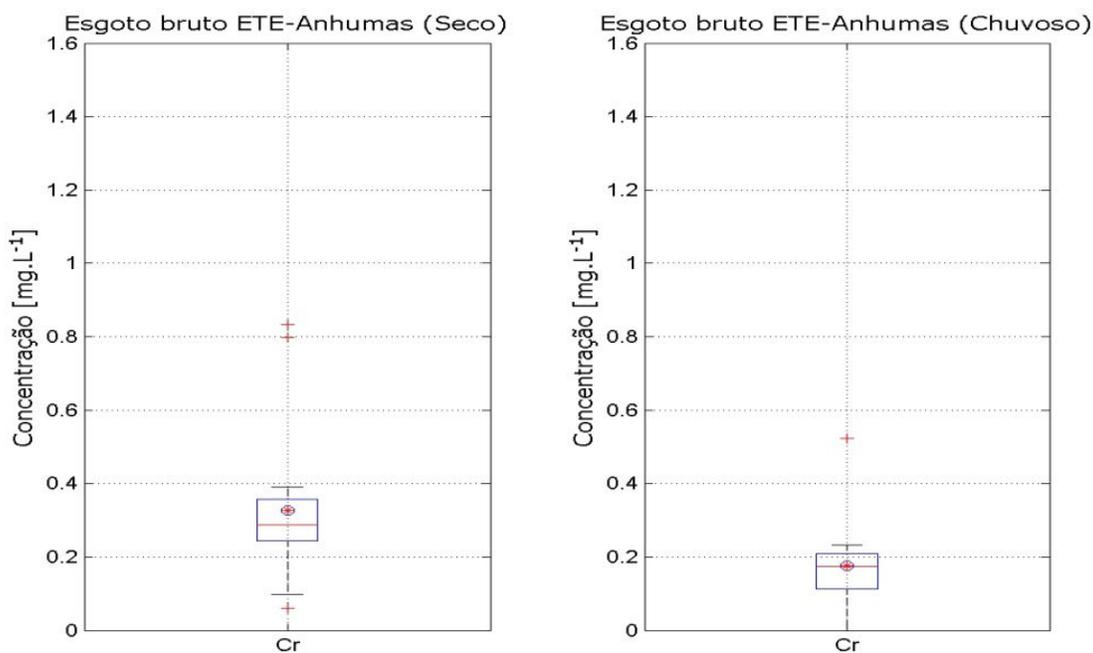


Figura 6.8 – Gráfico Box Plot para o elemento cromo no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

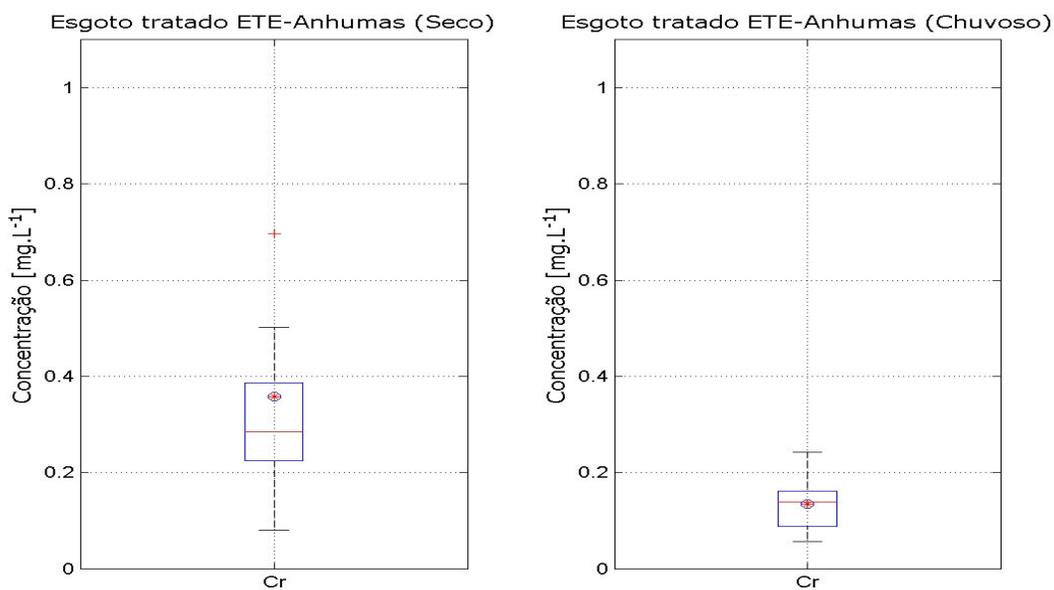


Figura 6.9 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

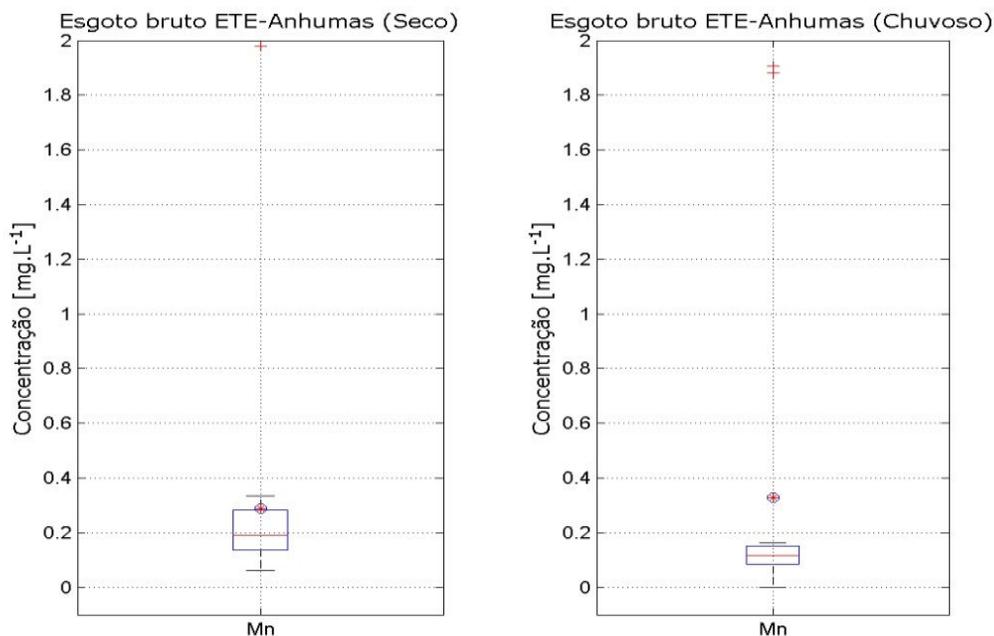


Figura 6.10 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

Na Figura 6.10 podemos observar que as concentrações de manganês no efluente bruto durante o período seco são ligeiramente superiores as do período chuvoso.

Pela Figura 6.11 podemos verificar que as concentrações de Mn no efluente tratado apresentaram uma maior dispersão, em relação ao efluente bruto. Mas não se observam diferenças significativas entre as concentrações do efluente bruto e tratado, para ambos os períodos.

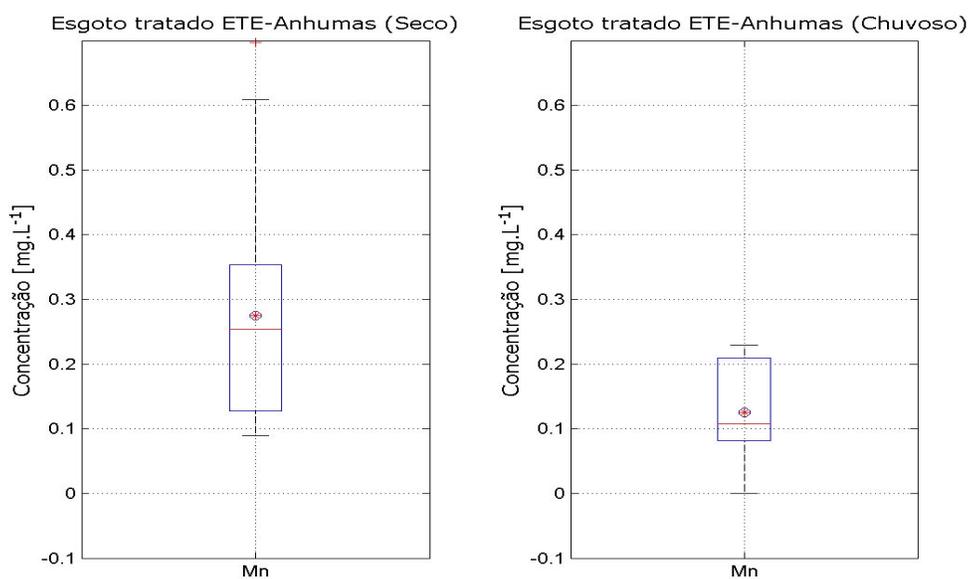


Figura 6.11 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

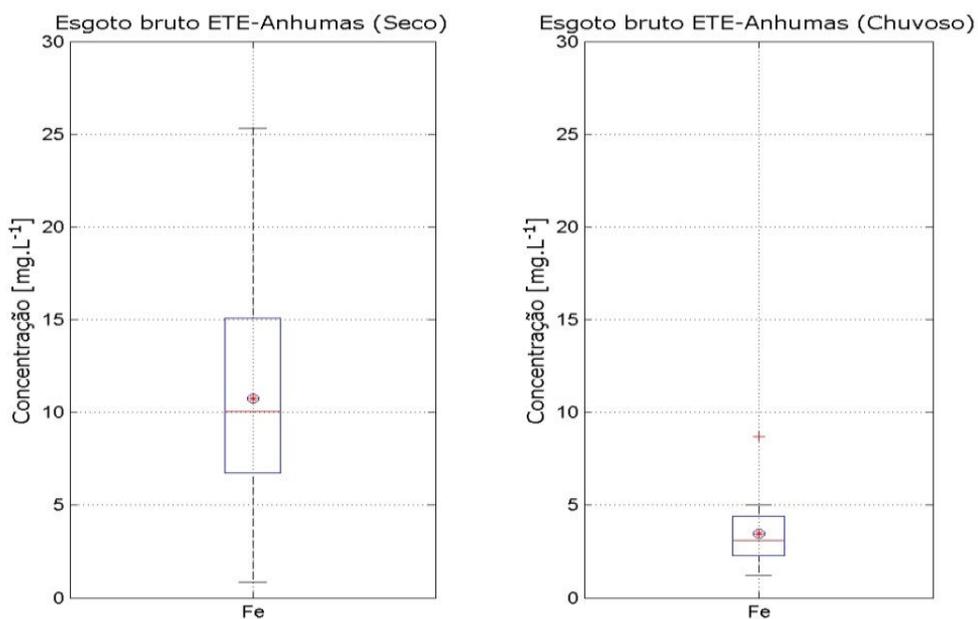


Figura 6.12 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

Para o elemento Fe podemos observar que o esgoto bruto durante o período seco apresentou uma maior dispersão em comparação com o período chuvoso (Figura 6.12). Nota-se ainda que as concentrações de Fe no período seco são maiores do que no período chuvoso. A concentração média de Fe no período seco foi de aproximadamente 10 mg L^{-1} enquanto que no seco foi inferior a 4 mg L^{-1} . O mesmo comportamento pode ser observado para o esgoto tratado (Figura 6.13). A concentração média de Fe no esgoto tratado foi de 15 mg L^{-1} no período seco enquanto que no período chuvoso foi de 5 mg L^{-1} .

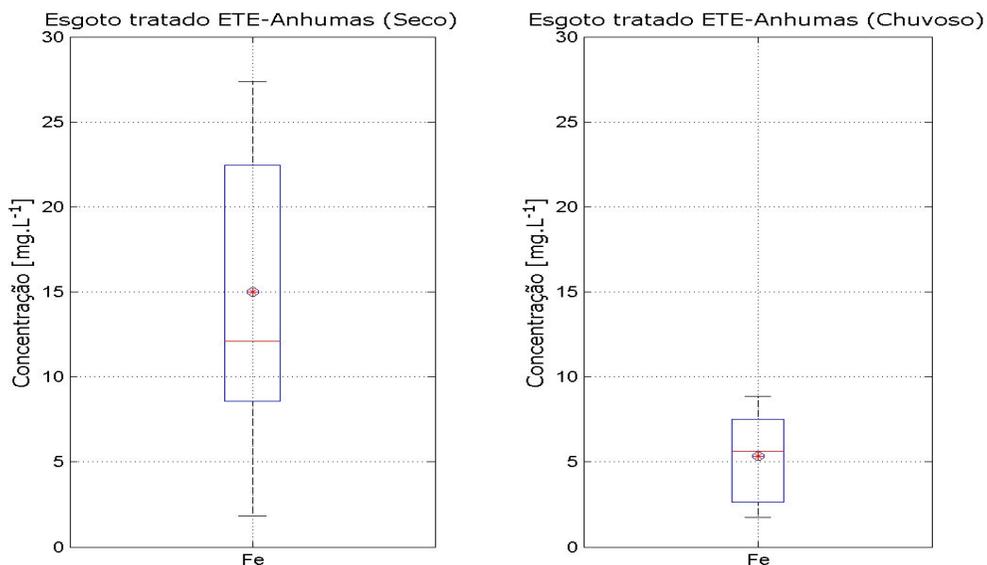


Figura 6.13 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

No caso do Ni, as concentrações no efluente bruto e tratado não apresentam diferenças significativas em termos de dispersão (Figuras 6.14 e 6.15), entretanto quando comparamos os períodos seco e chuvoso pode-se verificar um pequeno decréscimo nas concentrações tanto no efluente bruto quanto no tratado. As concentrações médias de Ni no efluente tratado são inferiores ao do período seco.

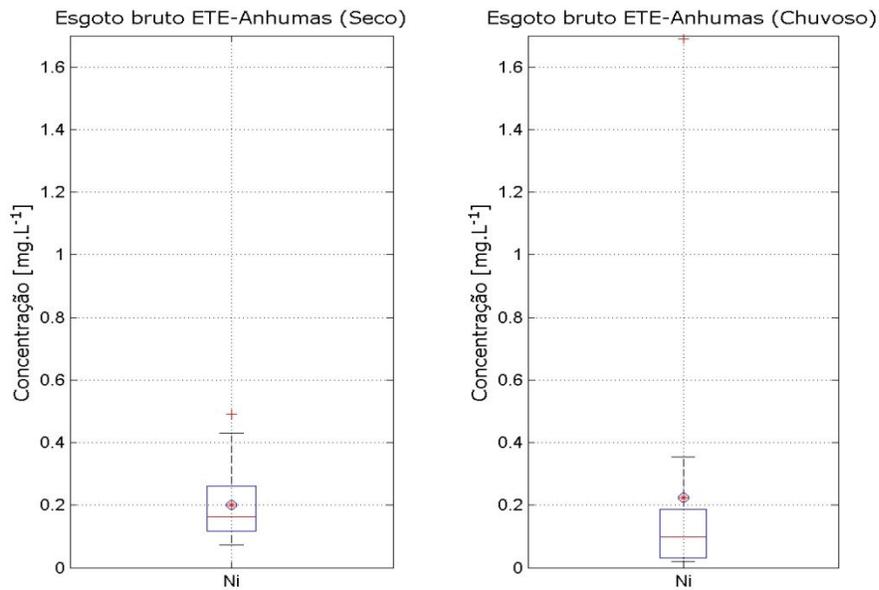


Figura 6.14 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

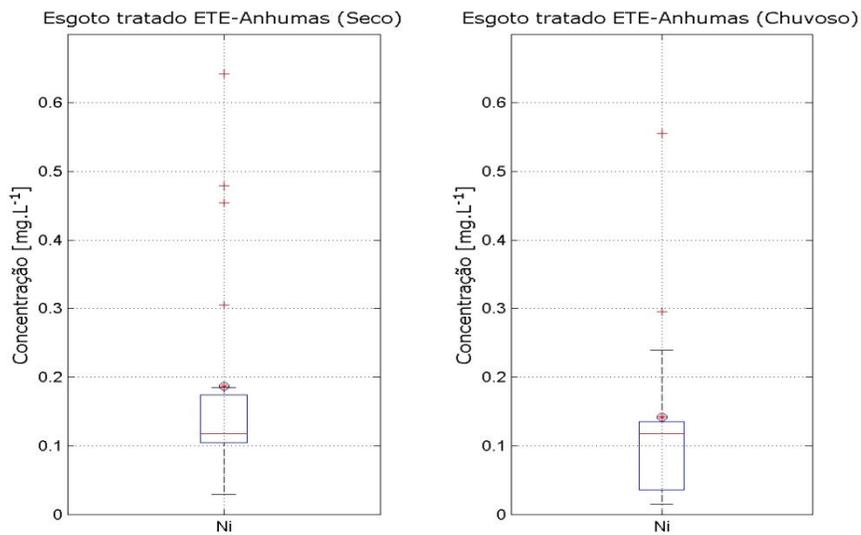


Figura 6.15 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

Para o efluente bruto as concentrações de Cu apresentaram o mesmo comportamento nos períodos seco e chuvoso (Figura 6.16). No caso do efluente tratado, o período chuvoso apresentou uma menor dispersão do que o seco, embora as concentrações sejam muito próximas aos do efluente bruto (Figura 6.17).

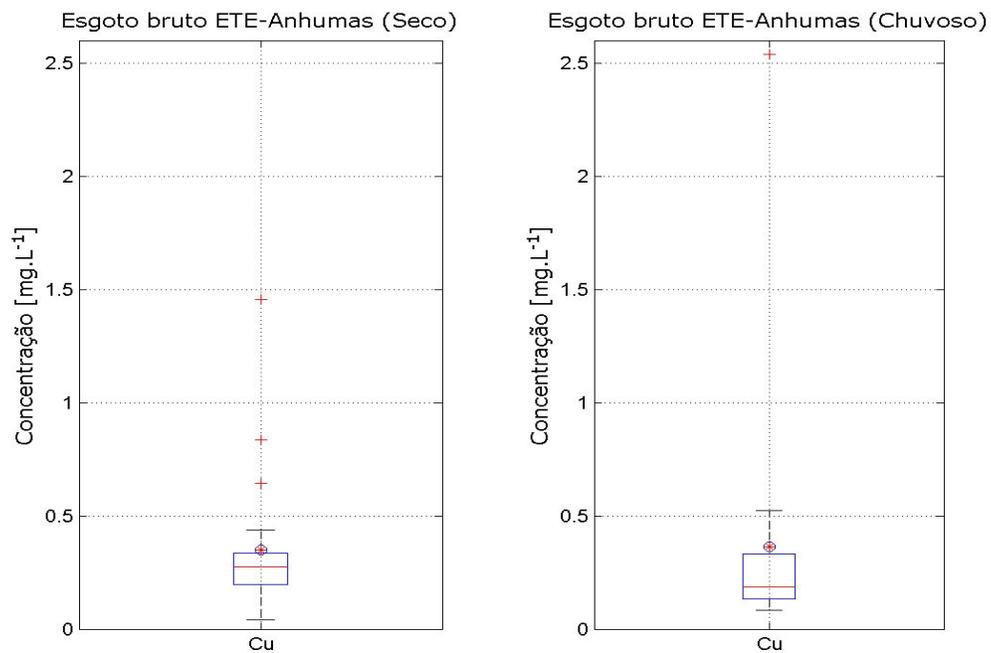


Figura 6.16 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

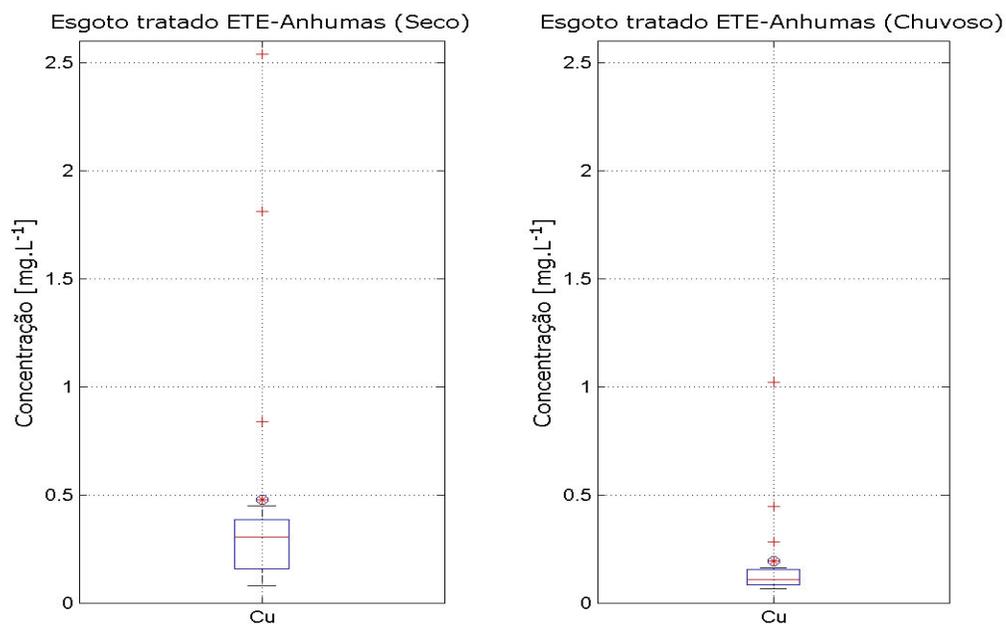


Figura 6.17 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

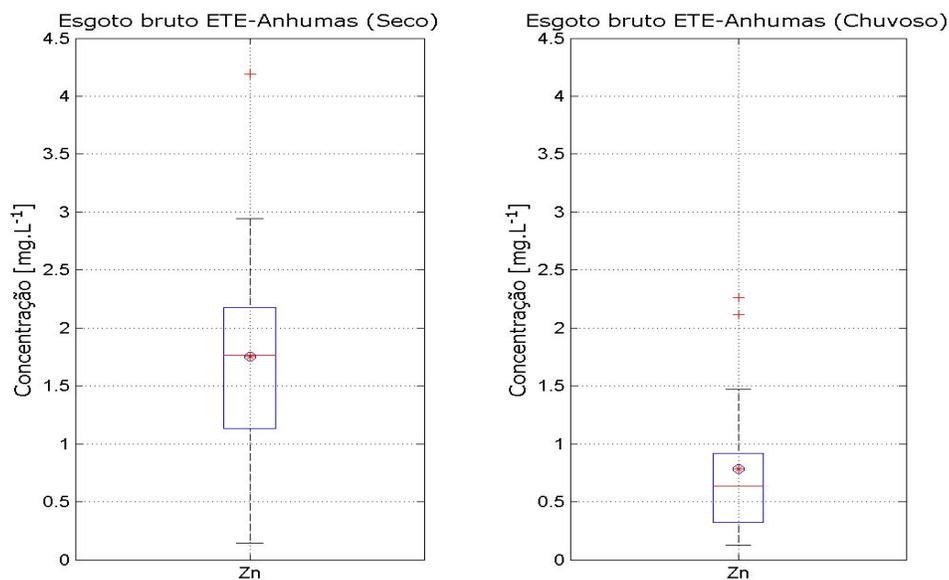


Figura 6.18 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

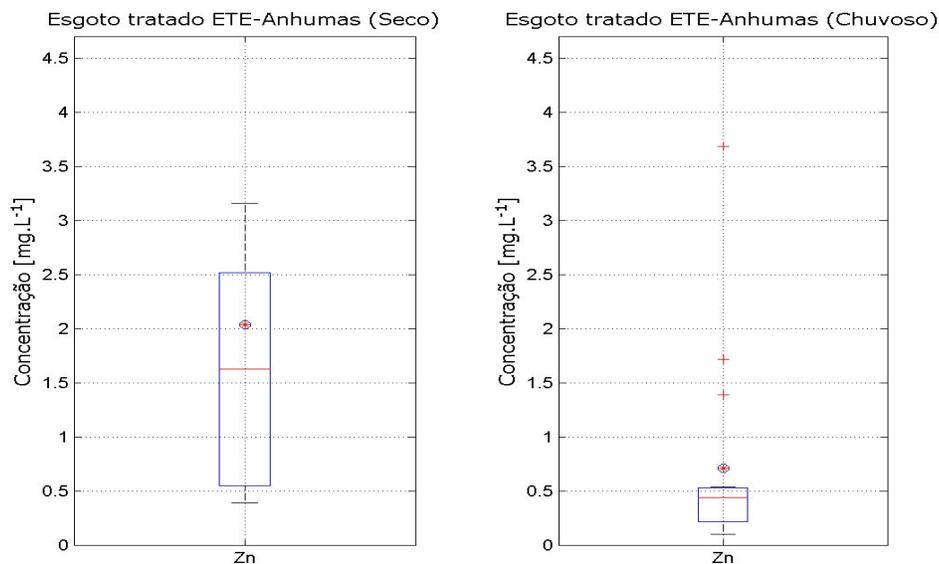


Figura 6.19 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

Pela Figura 6.18 podemos verificar a influência do período chuvoso nas concentrações de Zn no efluente bruto e também no tratado (Figura 6.19), visto que as concentrações no período seco são mais elevadas do que no período chuvoso. Comparando-se os efluentes bruto e tratado não se observam diferenças significativas na dispersão dos resultados no que se refere ao elemento zinco.

As concentrações de bário não diferiram muito no efluente bruto considerando-se os períodos seco e chuvoso. Portanto as precipitações pluviais não influenciam na variação das concentrações de bário no efluente bruto (Figura 6.20).

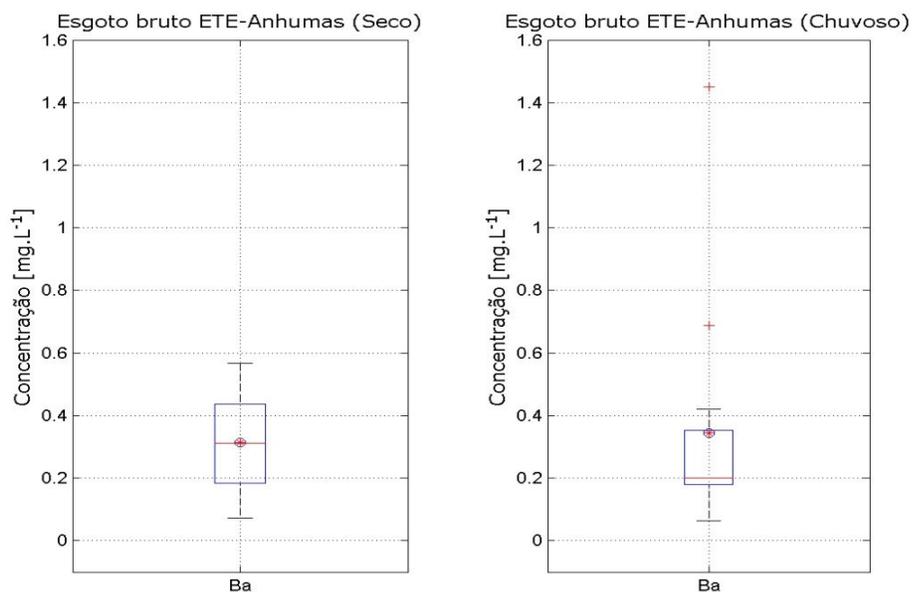


Figura 6.20 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

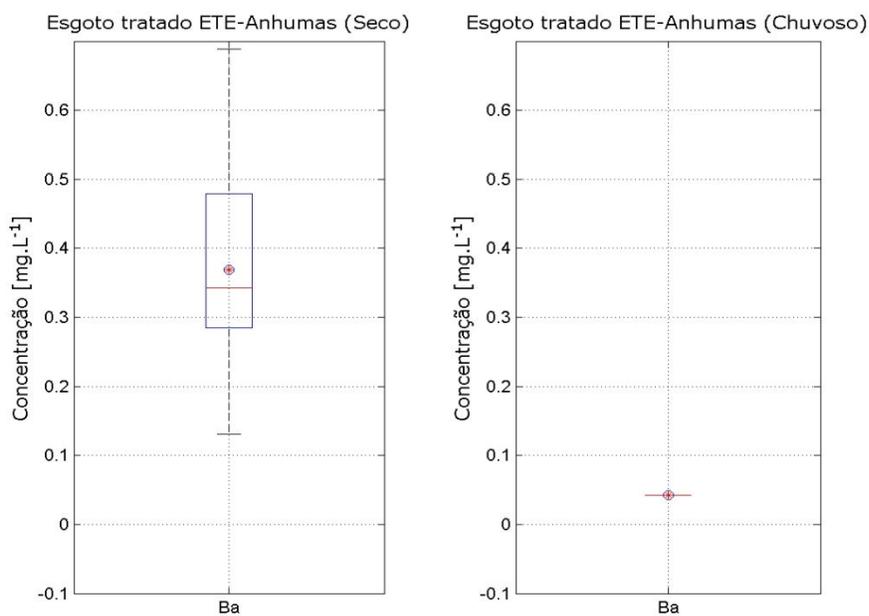


Figura 6.21 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

No caso do efluente tratado, as concentrações no período seco (Figura 6.21) são praticamente iguais a do efluente bruto e para o período chuvoso o pequeno número de amostras com concentrações acima do limite mínimo de detecção não permitem uma discussão mais detalhada.

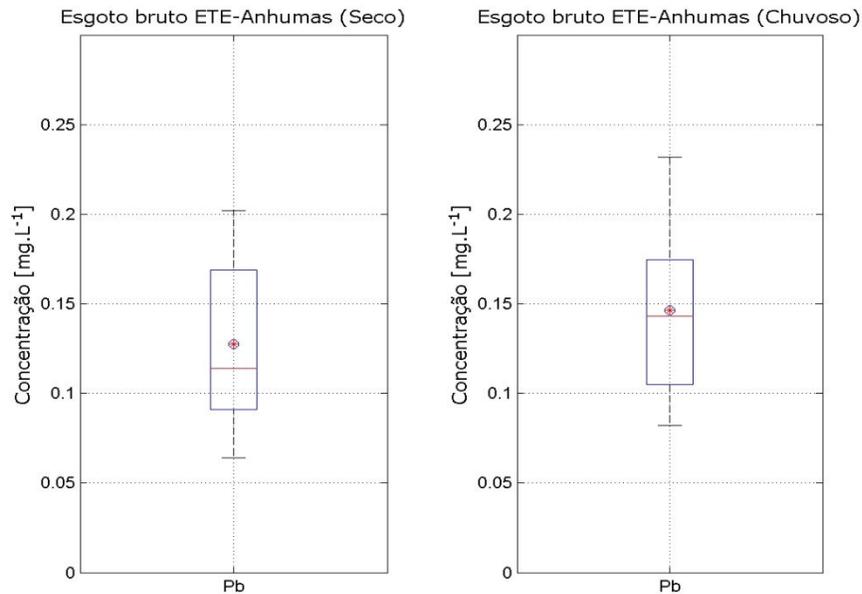


Figura 6.22 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no esgoto bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

Para o chumbo no período seco as concentrações no efluente bruto são em média inferiores ao do período chuvoso, indicando que as precipitações pluviais não interferem na dispersão dos teores de Pb e sim que as precipitações podem arrastar o Pb fazendo com que ocorra um acréscimo nas concentrações de Pb no período chuvoso (Figura 6.22).

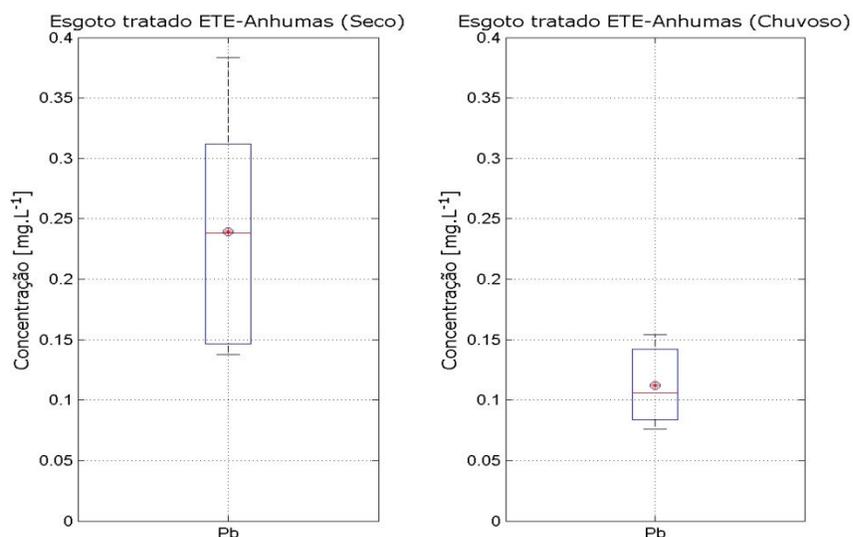


Figura 6.23 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no esgoto tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

No que se refere ao efluente tratado, o período chuvoso apresenta concentrações inferiores ao do período seco, indicando que o processo de tratamento é eficiente na remoção deste elemento. A dispersão dos resultados do efluente tratado é maior no período seco do que no chuvoso, mas a concentração média no período seco é maior do que no chuvoso, conforme pode ser observado na Figura 6.23.

6.5.2 Gráficos Box Plot – Lodo, ETE Anhumas, Campinas

As figuras 6.24 a 6.30 apresentam os gráficos Box plot para as amostras de lodo da ETE Anhumas, Jaguariúna, no período seco e chuvoso, para os elementos Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb, respectivamente.

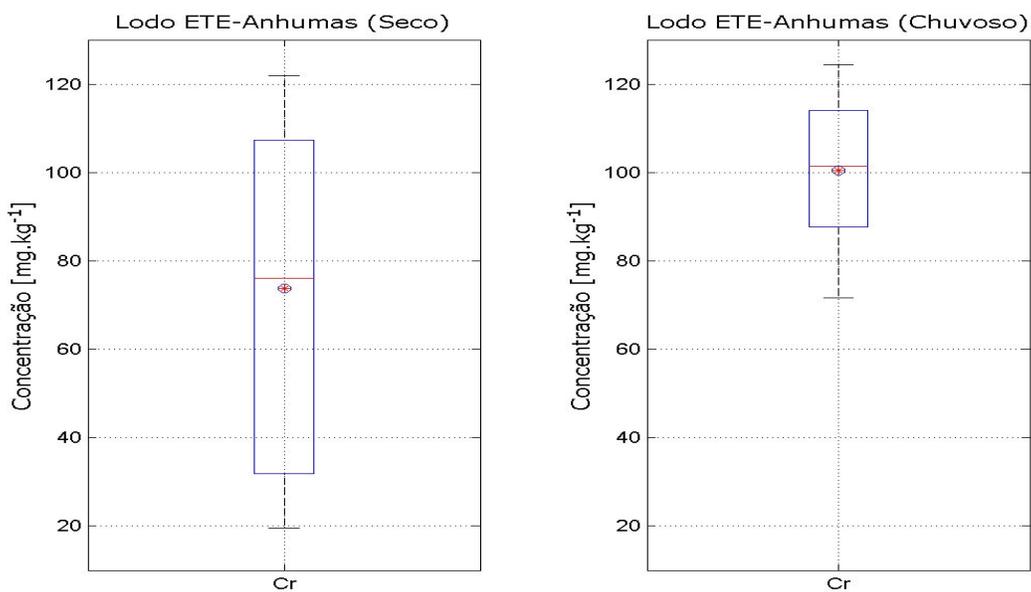


Figura 6.24 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

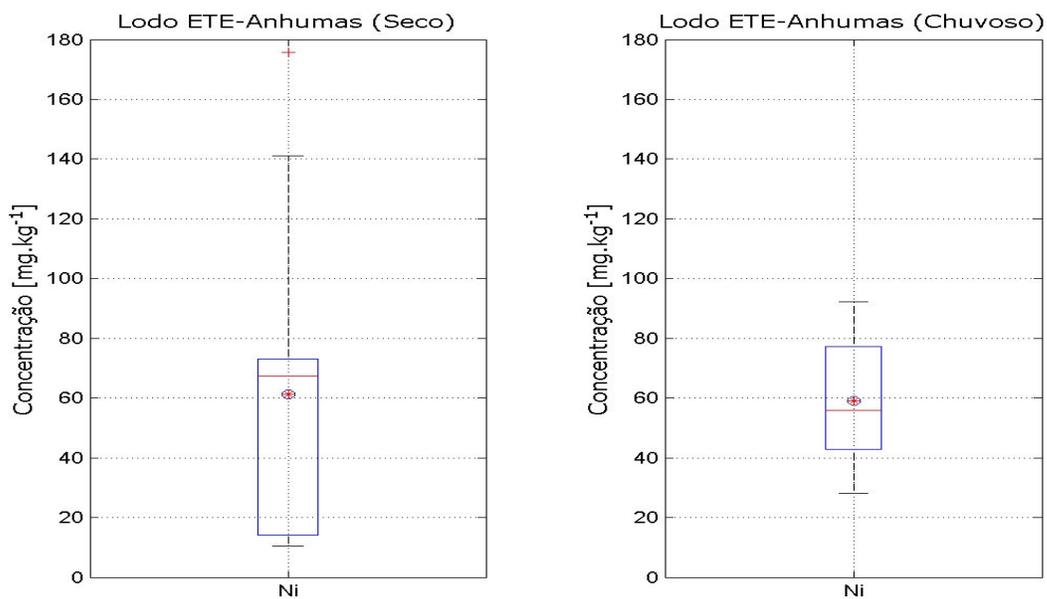


Figura 6.25 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

A concentração média de cromo no período seco é de aproximadamente 80 mg kg⁻¹ enquanto que no chuvoso é de 100 mg kg⁻¹. A dispersão dos resultados é maior no período seco do que no chuvoso.

A concentração média do níquel no lodo da ETE Anhumas apresenta o mesmo valor (60 mg kg⁻¹) para o período seco e chuvoso, mas em ambos os períodos as concentrações ficaram abaixo do VMP (420 mg kg⁻¹) da legislação CONAMA 375, indicando a possibilidade de aplicação em solos na agricultura. O valor máximo foi de 140 mg kg⁻¹ no período seco e de 90 mg kg⁻¹ no chuvoso (Figura 6.25).

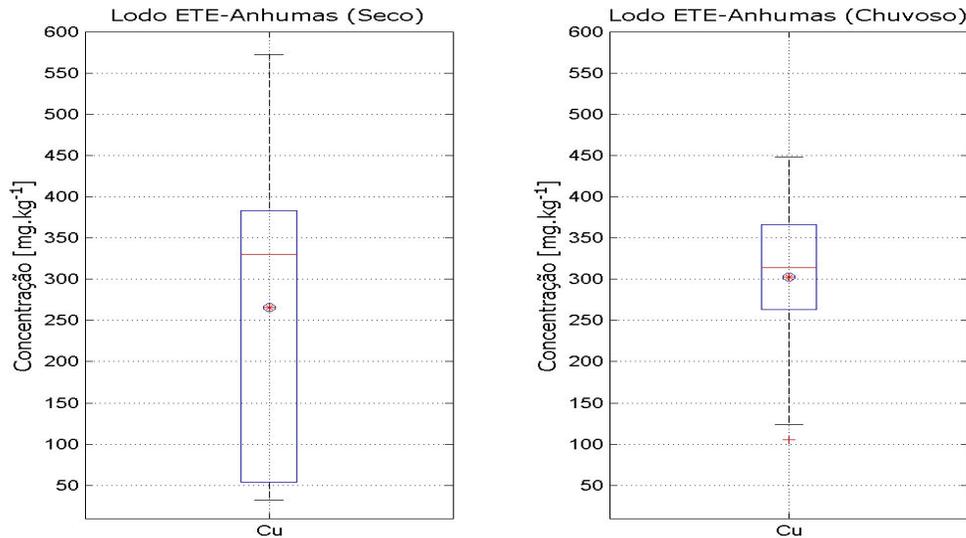


Figura 6.26 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

O cobre apresenta comportamento similar ao níquel, com concentrações inferiores ao limite da legislação CONAMA 375 para todas as amostras do período seco e chuvoso, apresentando a possibilidade do reaproveitamento do lodo na agricultura (Figura 6.26).

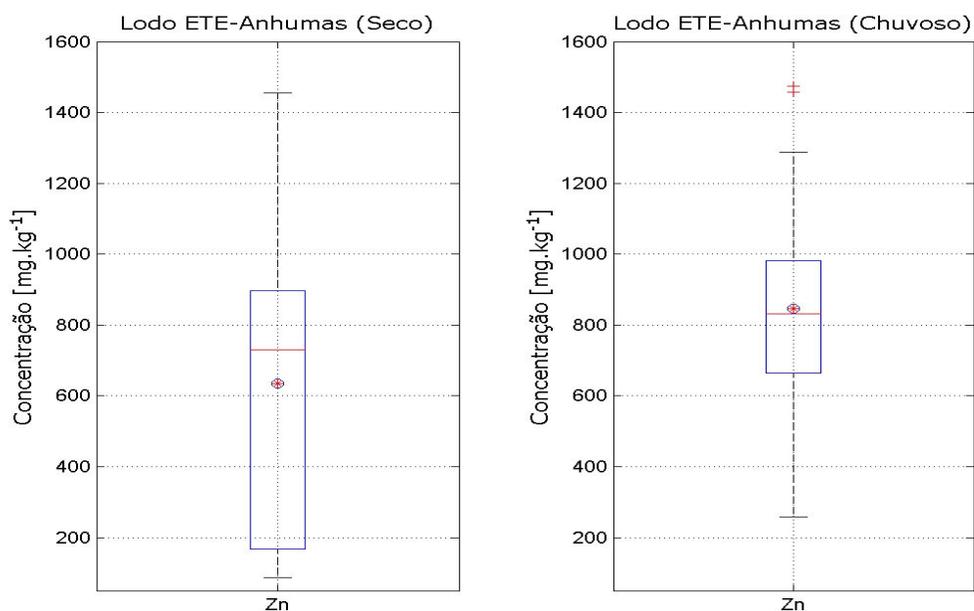


Figura 6.27 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

A dispersão dos resultados para o zinco no período seco é maior do que no período chuvoso (Figura 6.27). A concentração média no período seco foi de 600 mg kg^{-1} enquanto que no período chuvoso foi de 800 mg kg^{-1} , mas todos os teores de Zn estão abaixo do VMP da legislação CONAMA 375 (2800 mg kg^{-1}) e portanto com base nestes resultados seria possível utilizá-lo para aplicação nos solos.

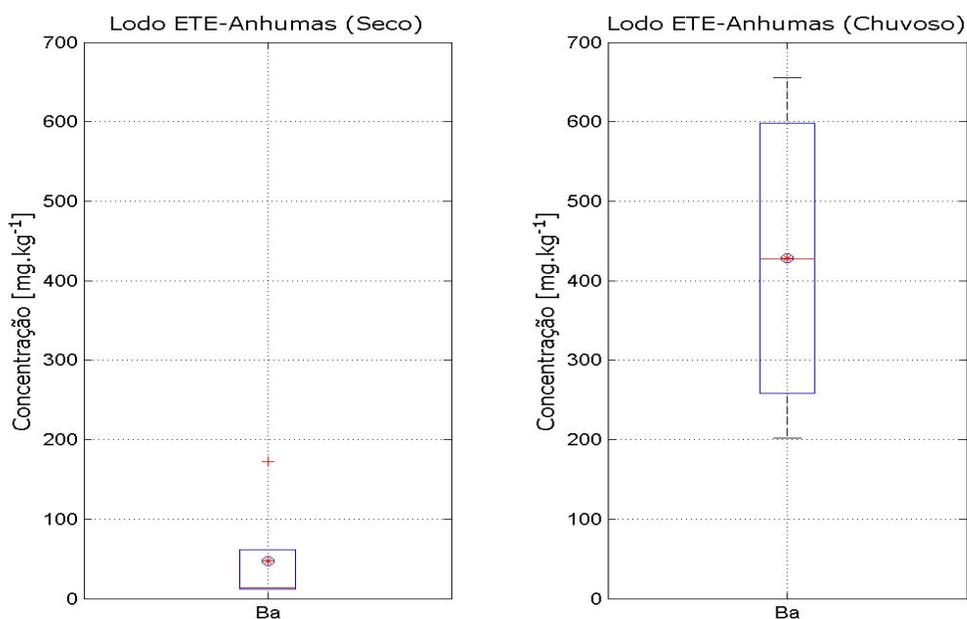


Figura 6.28 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

Para o período seco poucas amostras apresentaram concentrações de bário acima do limite mínimo de detecção e desta forma a discussão para este período torna-se mais difícil. Entretanto para o período chuvoso ocorre uma grande dispersão dos resultados com concentrações que variam de 200 a 650 mg kg⁻¹ de Ba, conforme pode ser visto pela Figura 6.28. Mas quando comparamos os resultados obtidos com o limite máximo da legislação CONAMA 375, verificamos que todos os valores são inferiores ao limite, sendo possível a sua utilização em solos para agricultura.

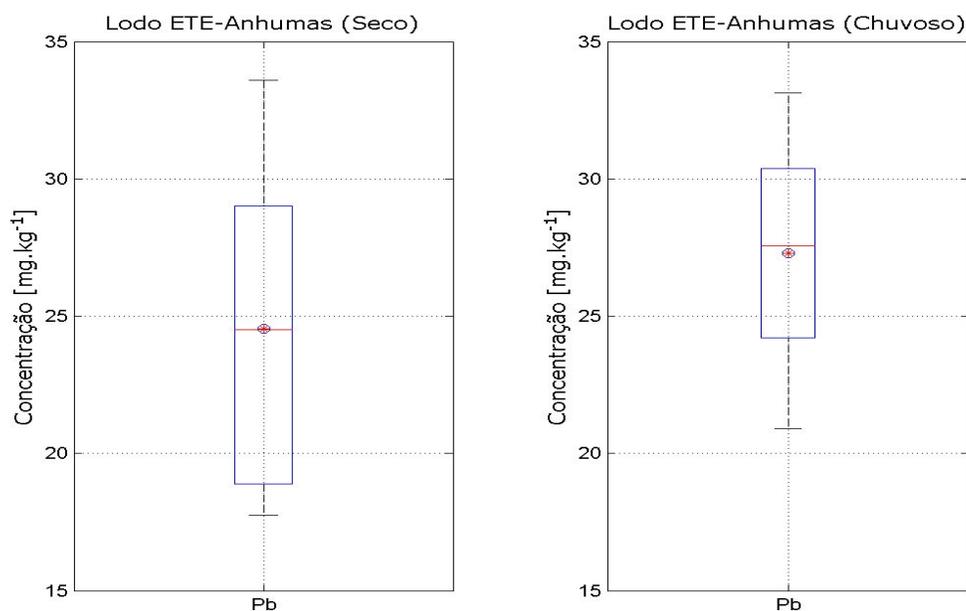


Figura 6.29 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no lodo para os períodos seco e chuvoso, na ETE Anhumas, Campinas.

A concentração média do elemento chumbo no lodo da ETE Anhumas, no período seco foi de 24 mg kg^{-1} enquanto que no período chuvoso foi de 27 mg kg^{-1} . A dispersão das concentrações foi similar para os dois períodos como pode ser visto pela Figura 6.29. Todos os valores de Pb ficaram abaixo do VMP da legislação CONAMA 375. Portanto, sendo possível sua aplicação no solo.

A contaminação do solo por Pb deve-se principalmente as indústrias de baterias e de sua reciclagem, atividades de mineração e fundição, refino de óleos e solventes, queima de combustíveis e produtos químicos farmacêuticos (ALLOWAY, 1990; KABATAPENDIAS & PENDIAS, 1992).

6.5.3 Gráficos Box Plot – Efluente Bruto e Tratado, ETE Camanducaia

Assim como realizado para a ETE Anhumas foram construídos gráficos Box plot para os elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb para os efluentes tratado e bruto, durante os períodos seco e chuvoso, com a finalidade de se verificar a dispersão dos resultados obtidos.

A Figura 6.30 mostra a variação das concentrações de cromo no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia. Como pode ser visto as concentrações durante o período seco foram superiores as do chuvoso.

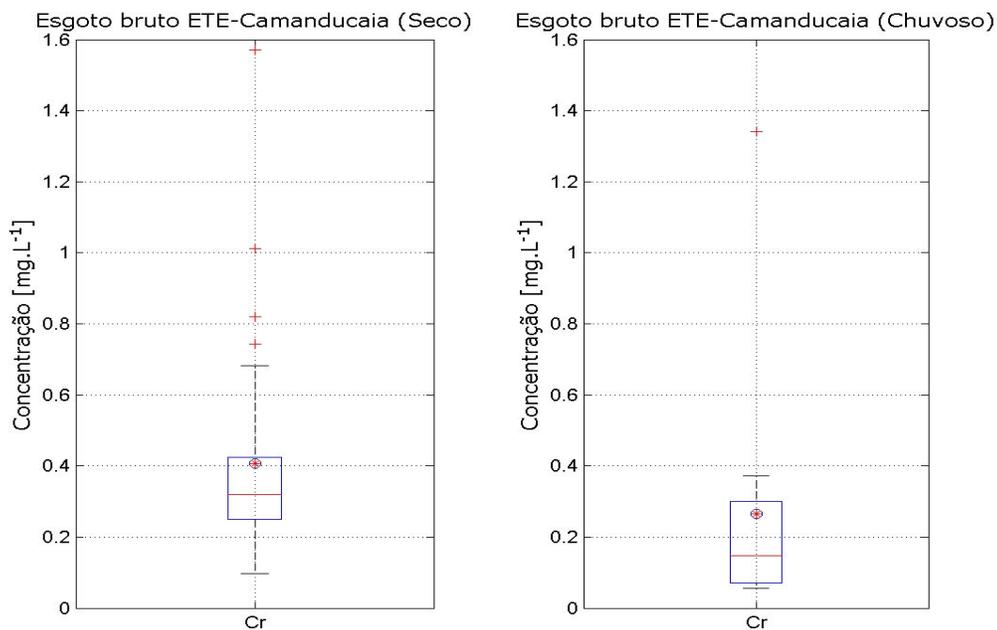


Figura 6.30 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

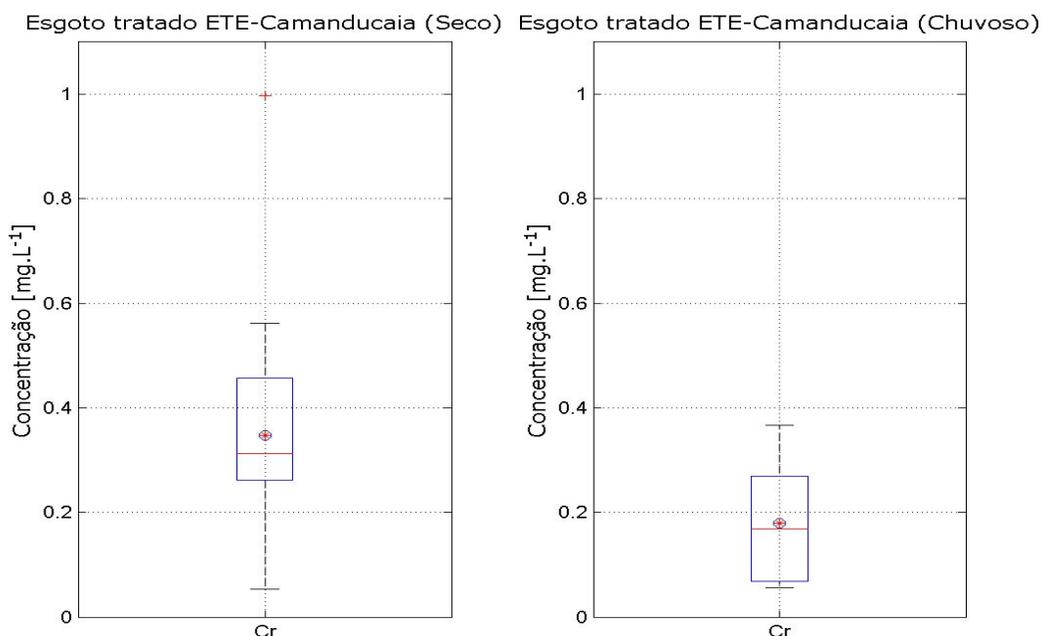


Figura 6.31 - Gráfico Box Plot para o elemento cromo no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Para o efluente tratado observa-se o mesmo comportamento que no efluente bruto, conforme mostra a Figura 6.31.

As concentrações de cromo podem se originar pela deposição seca ou úmida, visto que na cidade de Jaguariúna encontra-se instalada uma grande empresa fabricante de tubos de concreto e asfalto localizada no centro da cidade. Outras fontes de emissão de cromo podem ser as fábricas de galvanoplastia e refratários.

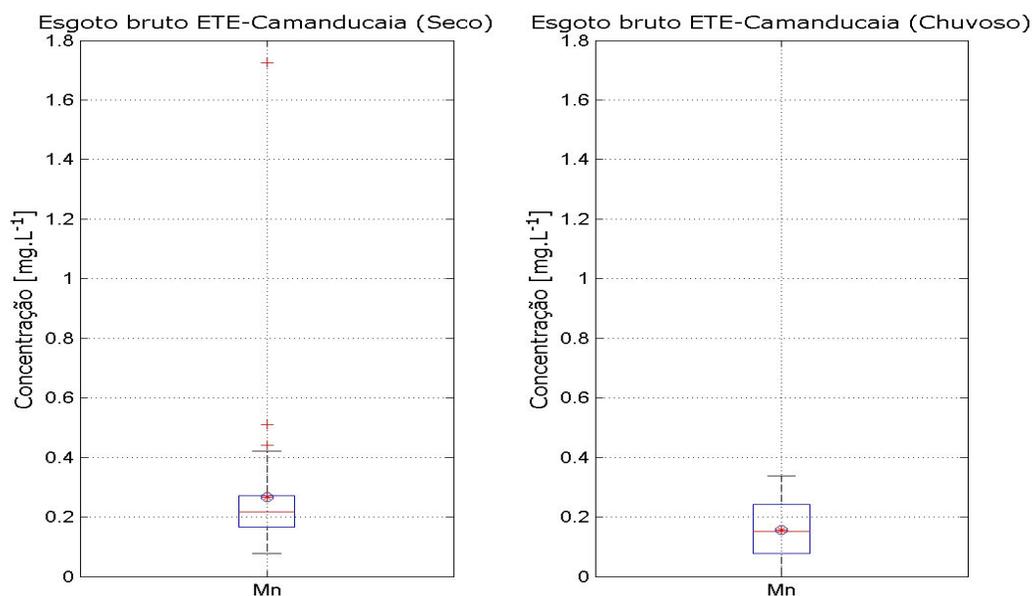


Figura 6.32 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Pela Figura 6.32 podemos verificar que as concentrações de Mn no efluente bruto, não sofrem influência das precipitações pluviais, visto que os teores de Mn não apresentam uma diferença significativa no período seco e chuvoso.

Para o efluente tratado (Figura 6.33), as concentrações de Mn apresentam uma dispersão maior no período chuvoso, embora as concentrações médias não difiram significativamente.

No ar, encontram-se na forma de material particulado derivado das emissões industriais ou da erosão do solo. As partículas contendo manganês podem ser removidas da atmosfera principalmente por força gravitacional e pelas chuvas. Partículas pequenas predominam em indústrias de pilha seca e ferromanganês,

enquanto as partículas grandes tendem a predominar próximo às minerações (WHO, 1999).

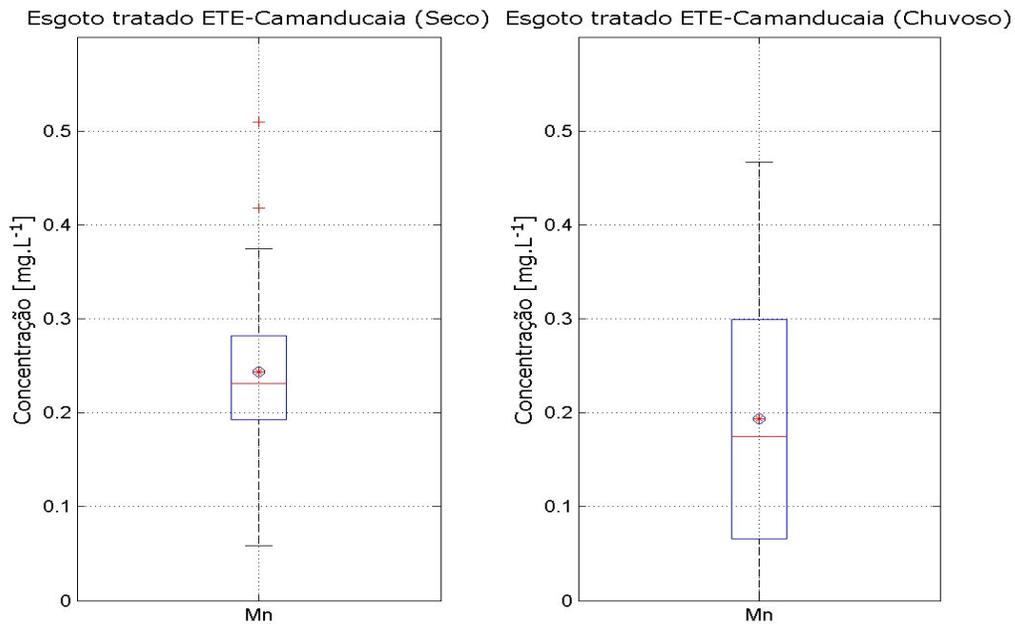


Figura 6.33 - Gráfico Box Plot para o elemento manganês no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Além disto, a emissão veicular do MMT, usado como aditivo de gasolina, pareceu ser uma importante fonte antropogênica, além do que, somado à emissão industrial, pode originar na atmosfera concentrações significativas de manganês.

O MMT tem sido persistente, tanto na água quanto no solo, na ausência da luz solar. Na presença da luz, a fotodegradação do MMT é rápida, formando produtos como o manganês carbonil que é oxidado a tetraóxido de Manganês (Mn_3O_4) e outras formas sólidas, tais como óxidos e carbonatos (BROWN et al., 1998; WHO, 1999). Em alguns países, a combustão da gasolina contendo MMT contribui com

aproximadamente 8% para os níveis de tetróxido de manganês no ambiente urbano (WHO, 1999; BARCELOUX, 1999).

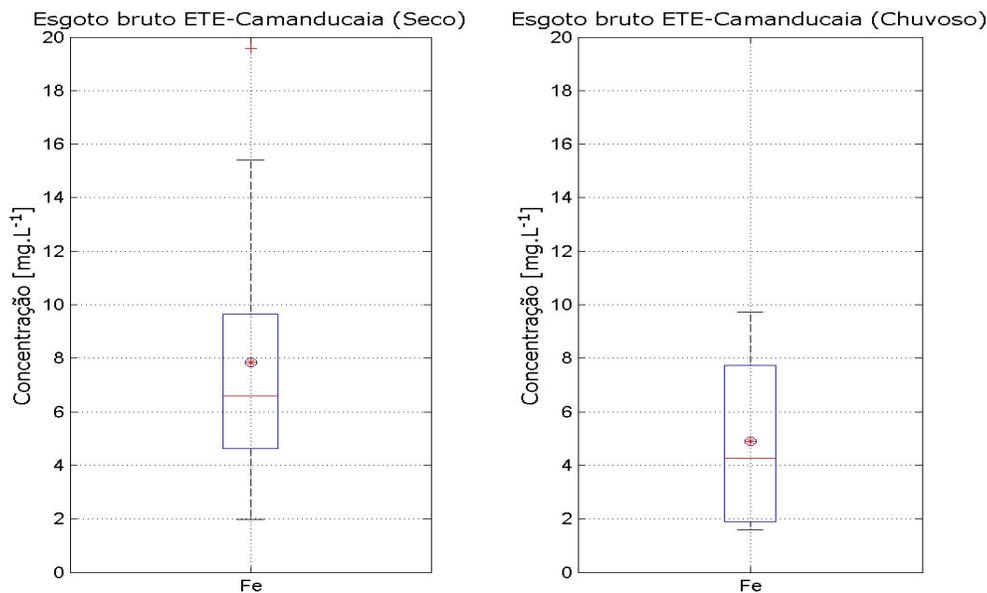


Figura 6.34 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Pela Figura 6.34 podemos verificar que a concentração média de Fe para o efluente bruto no período seco (8 mg L^{-1}) é maior do que no período chuvoso (5 mg.L^{-1}). Os resultados obtidos para o Fe no efluente bruto mostram que o período seco apresenta dispersão semelhante ao período chuvoso.

Vários parâmetros e processos influenciam a disponibilidade do ferro na água, como: pH e potencial redox do meio, deposição do metal no sedimento.

Segundo PEDROSO (2000), o efluente de esgoto não tratado possui elevado teor de matéria orgânica contribuindo efetivamente no padrão de distribuição desses elementos no sedimento. Pois o ferro no sedimento encontra-se complexoado,

principalmente às substâncias húmicas, que contêm grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e que são capazes de reduzir íons metálicos disponibilizando-os por aumentar a sua solubilidade (LU et al., 2000).

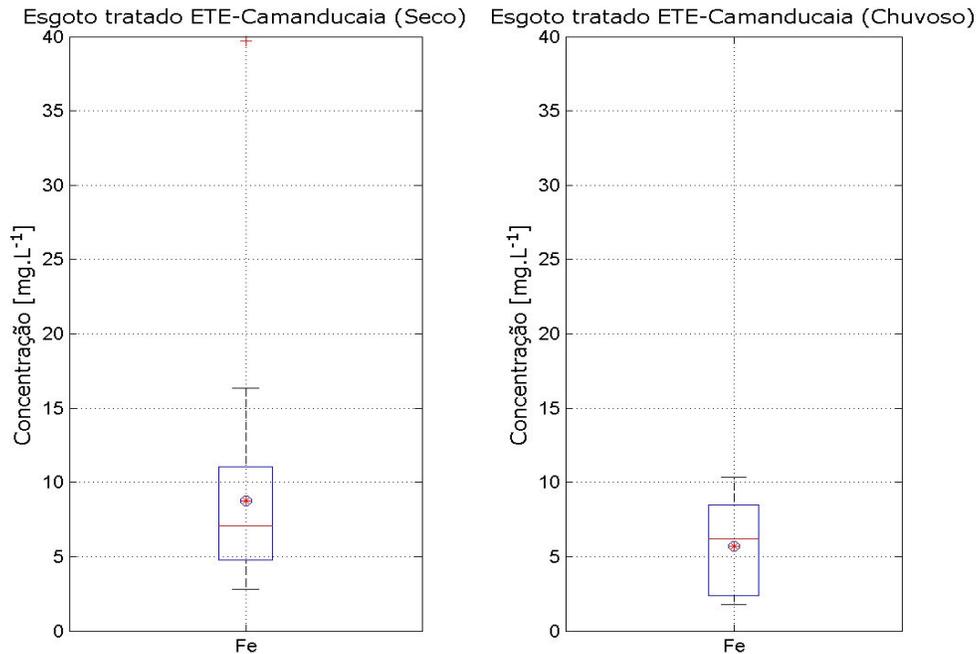


Figura 6.35 - Gráfico Box Plot para o elemento ferro no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

As concentrações de Fe no efluente tratado não diferem do observado para o período seco como mostra a Figura 6.35.

O ferro e seus compostos são liberados para a atmosfera principalmente na forma de material particulado. É removido por sedimentação ou pela água das chuvas, sendo essa remoção relacionada com o tamanho das partículas e as condições meteorológicas do local (temperatura do ar, velocidade dos ventos) (CERCASOV et al., 1998).

Na forma iônica ou complexada, divalente ou trivalente, o ferro pode ocorrer dissolvido, em estado coloidal ou disperso na água. O ferro ocorre na forma iônica se a água estiver livre de oxigênio ou seu pH estiver abaixo de 3. Em valores de pH acima de 3, íons ferrosos são convertidos a óxido hidratado fracamente solúvel e, em pH acima de 8, íons ferrosos são parcialmente convertidos a hidróxido de ferro (II) insolúvel (FRESENIUS et al., 1988).

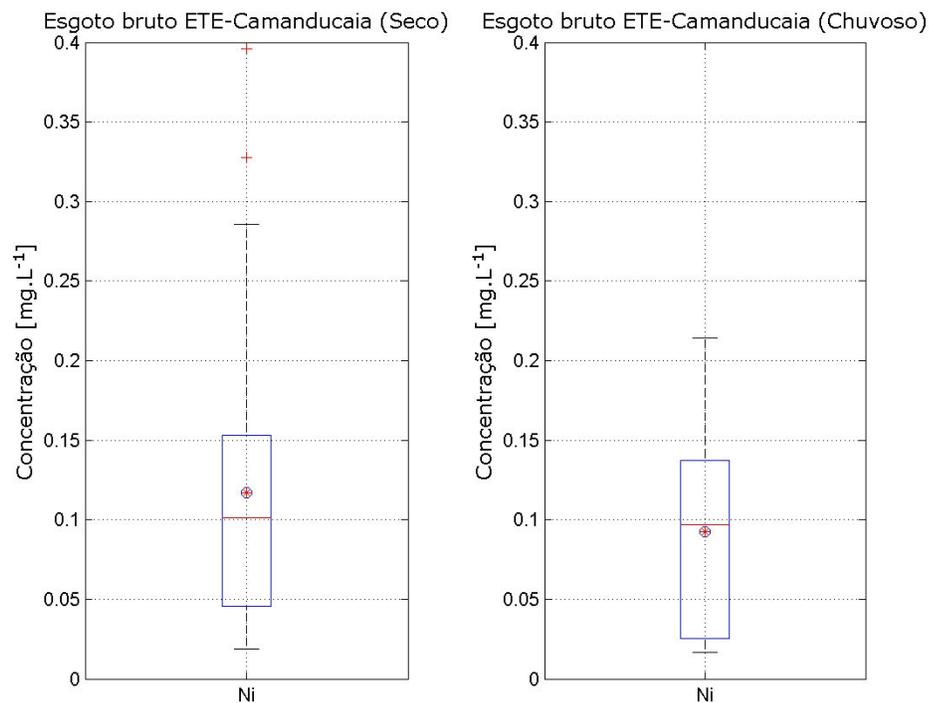


Figura 6.36 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

A dispersão observada para o efluente bruto é maior do que a do período úmido como mostram as Figuras 6.36 e 6.37. As concentrações médias não apresentam diferenças significativas quando comparamos o efluente bruto e o tratado e tampouco se comparamos os períodos seco e chuvoso.

As suas principais fontes antrópicas emissoras de níquel, são a queima dos combustíveis fósseis, processos de mineração e fundição de metal, fusão e modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2001).

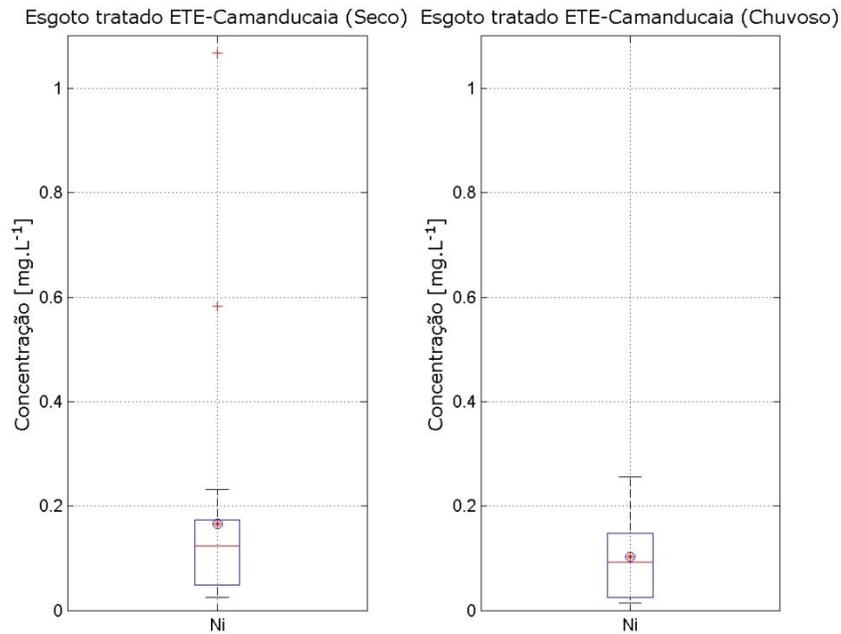


Figura 6.37 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

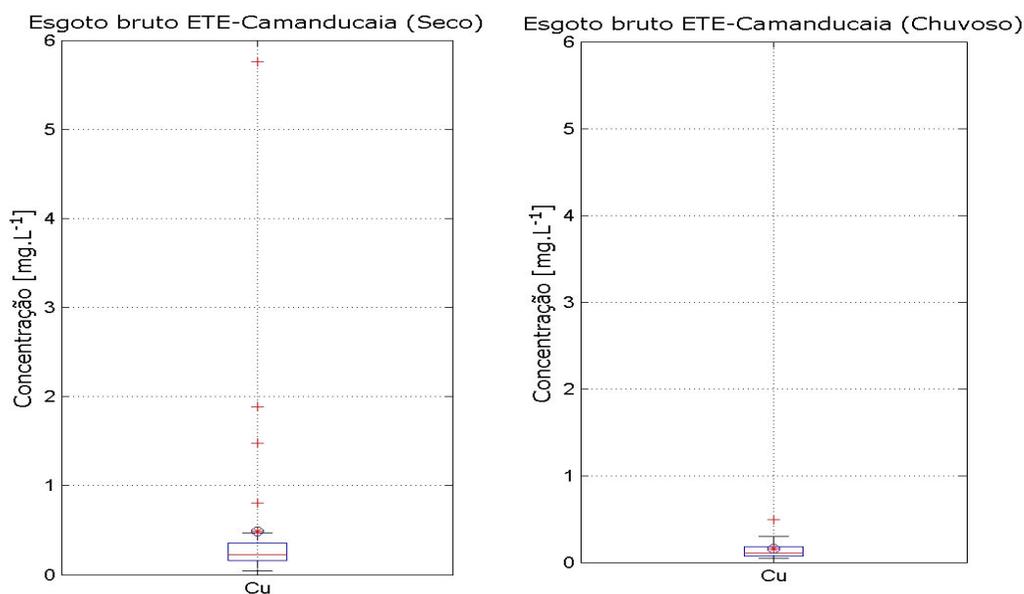


Figura 6.38 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Como pode ser visto pela Figura 6.38 os teores de cobre no efluente bruto apresentam uma dispersão muito pequena em torno da média, tanto para os períodos seco quanto chuvoso.

As atividades de mineração e refino de cobre são as fontes emissoras de cobre mais importantes. Várias ligas metálicas contêm cobre, como o latão (amalgama com o zinco) e o bronze (amalgama com cerca de 10% de estanho) (WHO, 1998).

O cobre na água pode estar dissolvido ou associado a colóides ou material particulado. A fração coloidal inclui hidróxidos e complexos com aminoácidos. O cobre na forma particulada inclui precipitados, complexos orgânicos insolúveis e cobre adsorvido à argila ou outros minerais sólidos (ATSDR, 1990).

No caso do efluente tratado, a dispersão dos teores de cobre são superiores as observadas para o efluente bruto, mas as concentrações médias do efluente tratado são praticamente iguais a do bruto (Figura 6.39).

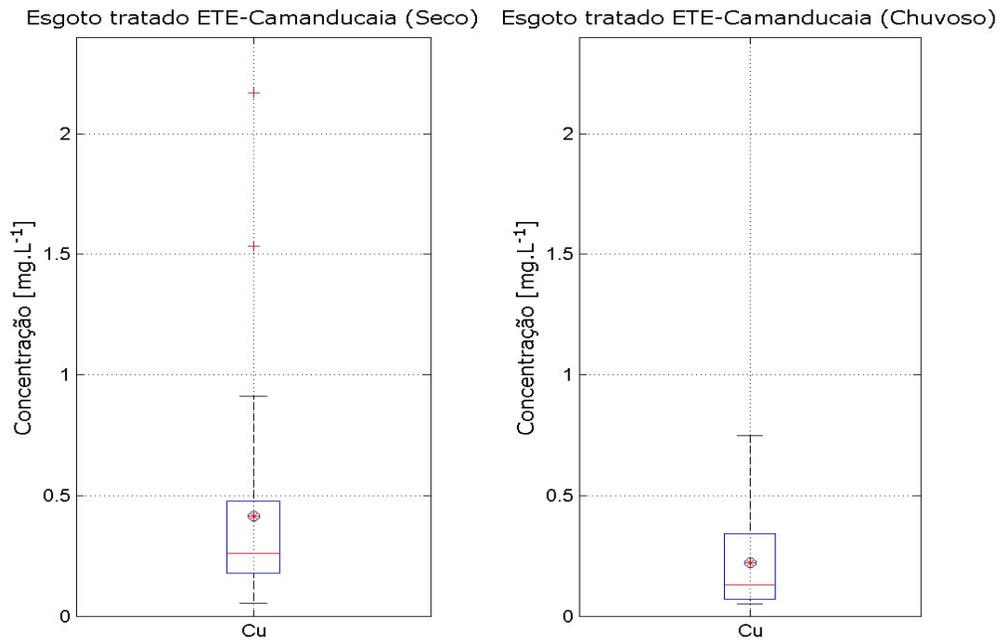


Figura 6.39 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

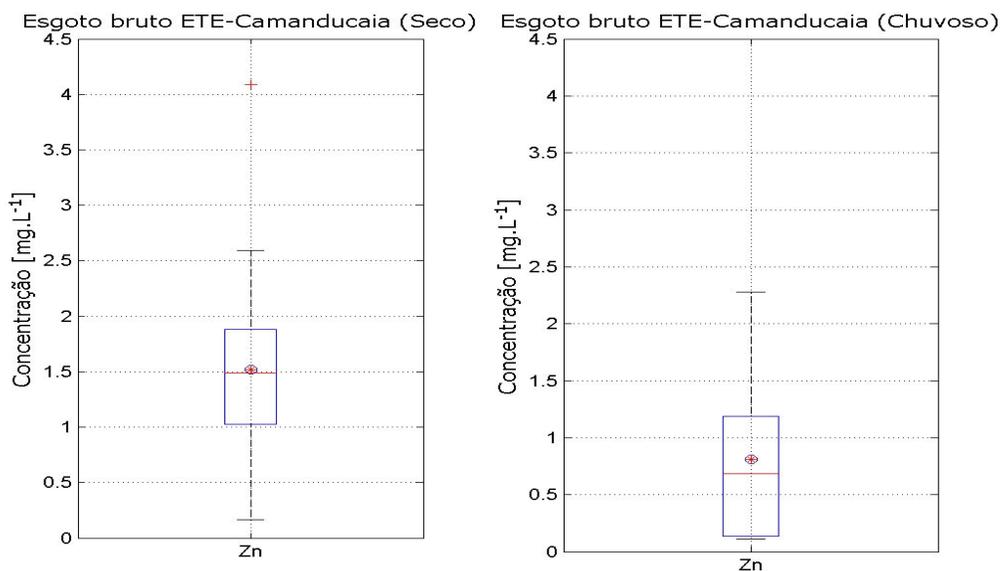


Figura 6.40 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

A alta facilidade de combinação do zinco com outros metais e a necessidade da indústria de metias de alta resistência a corrosão, permite a utilização do zinco como revestimento protetor na construção civil, nas indústrias automobilística e de eletrodomésticos e nas indústrias de galvanização.

O zinco está presente na atmosfera como material particulado e suas partículas são transportadas da atmosfera para o solo e água através da precipitação úmida e seca (WHO, 2001). Suas principais fontes de emissão se dão pela queima do carvão, outros combustíveis fósseis e a fundição de metais não ferrosos (ALLOWAY, 1995).

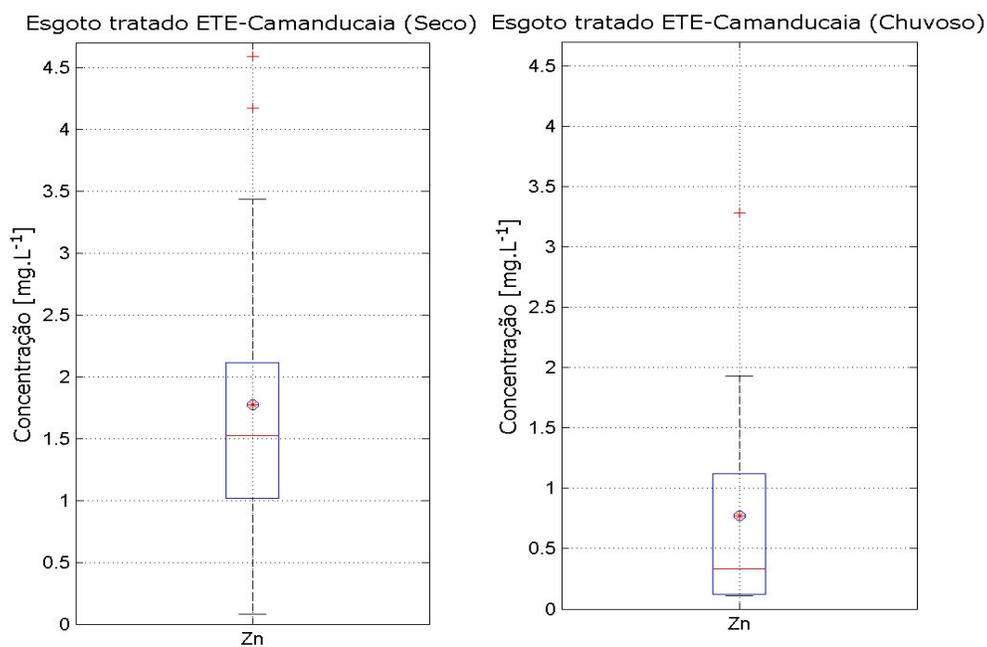


Figura 6.41 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

A Figura 6.41 mostra que no esgoto tratado as concentrações médias de zinco são maiores no período seco do que no chuvoso. A dispersão em torno da média é praticamente a mesma para os dois períodos.

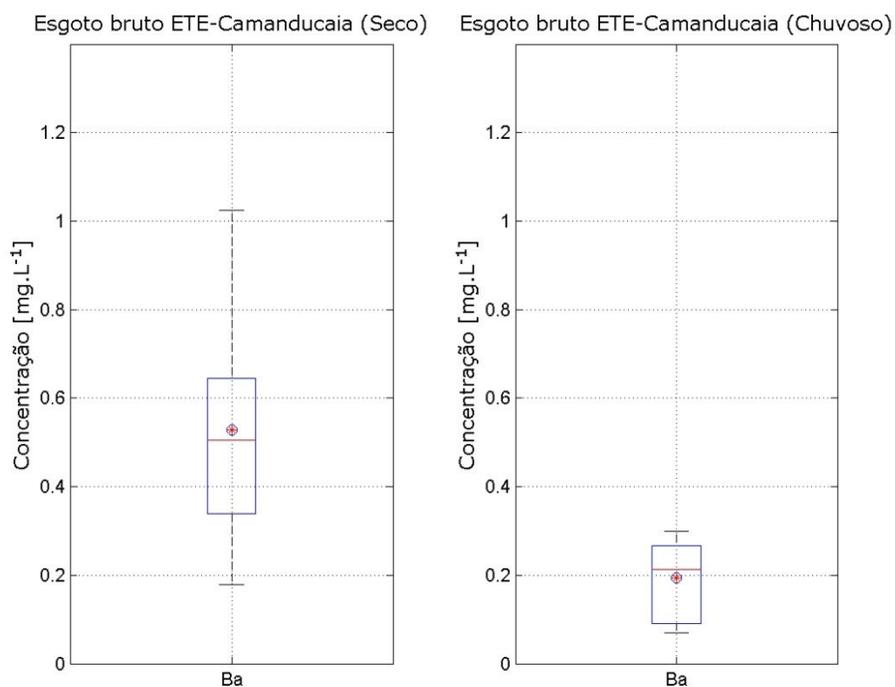


Figura 6.42 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

No que se referem ao Bário, as concentrações no efluente bruto durante o período seco são superiores as do chuvoso, conforme mostra a Figura 6.42. A dispersão dos teores de Ba no efluente bruto e tratado são similares, exceto para o efluente tratado no período chuvoso, onde a dispersão em torno da média é menor (Figura 6.43).

Em dezembro de 2003 devido à sua toxidez a USEPA (2003) adicionou o bário à lista de elemento de risco e poluente por exposição ao ambiente, com outros 15 elementos e compostos.

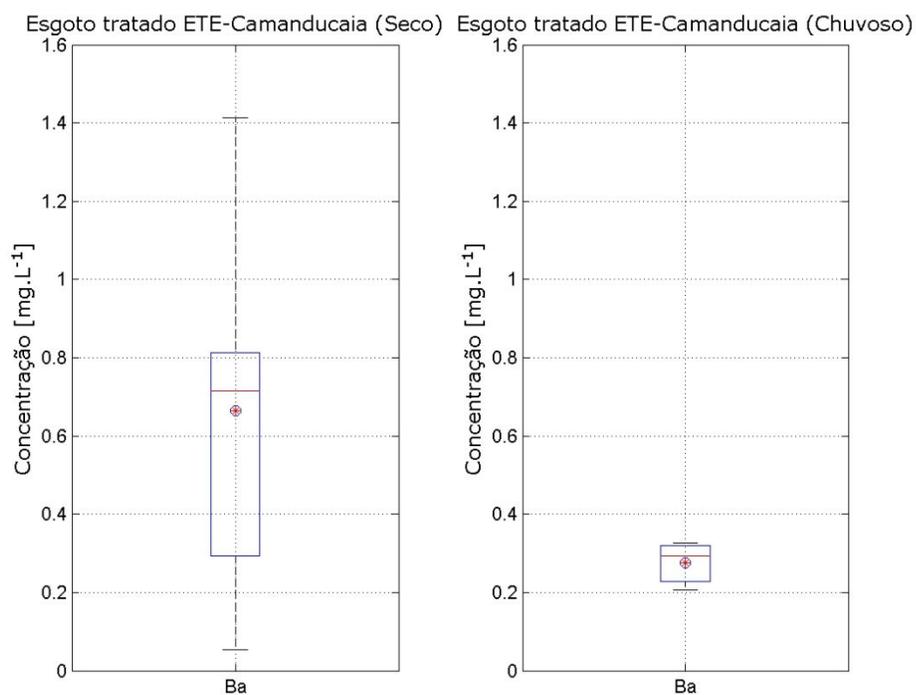


Figura 6.43 - Gráfico Box Plot para o elemento bário no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

As Figuras 6.44 e 6.45 apresentam a dispersão dos teores de chumbo para os efluentes bruto e tratado, respectivamente. Como mostram estas figuras, as dispersões no efluente bruto e tratado, durante o período seco, são bem diferentes da observada para o período chuvoso, onde a dispersão em torno do valor médio é bem menor.

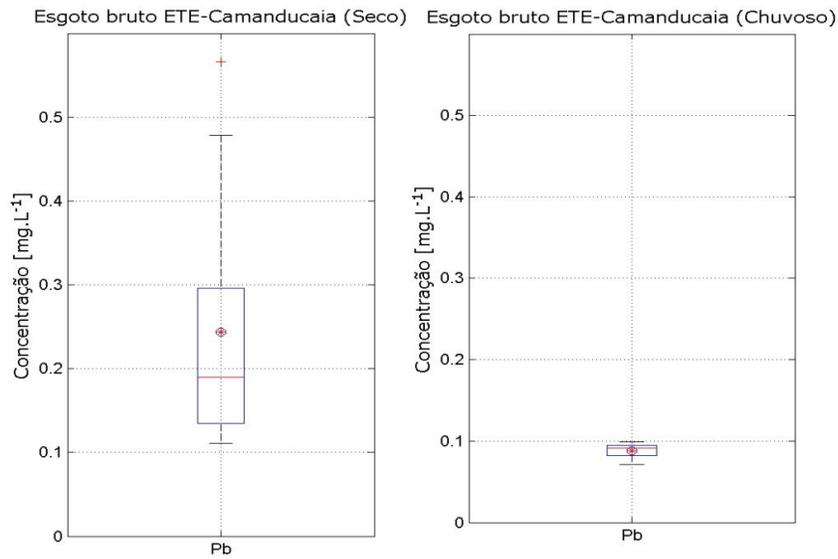


Figura 6.44 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no efluente bruto para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

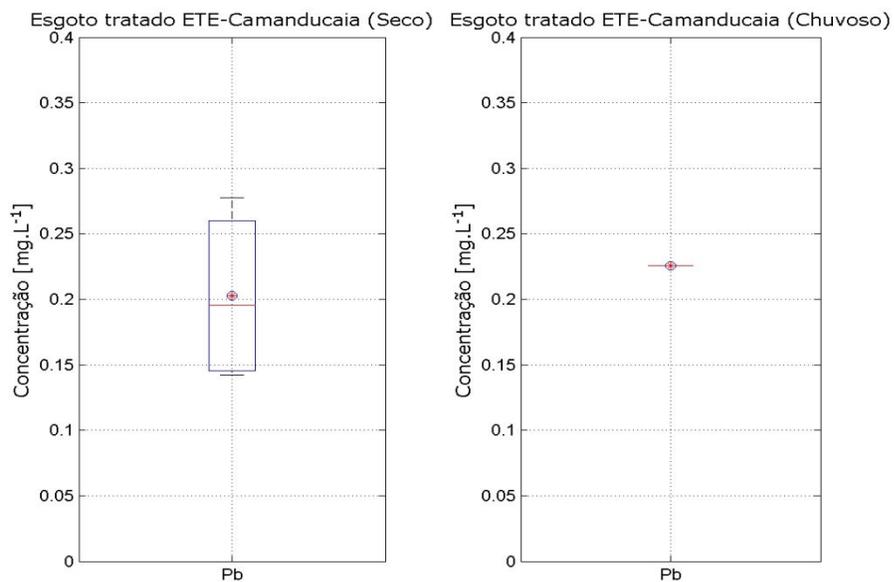


Figura 6.45 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo no efluente tratado para os períodos seco e chuvoso, na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

As atividades de mineração e fundição de chumbo primário (oriundo do minério) e secundário (oriundo da recuperação de sucatas ou baterias) constituem importantes fontes emissoras de chumbo. O impacto das atividades de mineração e fundição pode persistir por longo período de tempo no ambiente (WHO, 1995).

Emissões atmosféricas de chumbo, resultantes de operações de mineração e metalurgia foram responsáveis por cerca de 22% de todas as fontes antropogênicas do metal, no ano de 1983 (THORNTON, 1995). No ano de 1984, a combustão da gasolina com chumbo adicionado foi responsável por aproximadamente 90% do total de emissões antropogênicas. Em 1988, essa porcentagem diminuiu para 34% das emissões anuais de chumbo (ATSDR, 1993).

Com as medidas restritivas em relação ao uso do chumbo na gasolina em alguns países na década de 90, essa quantidade diminuiu ainda mais. Embora a combustão do chumbo na gasolina ainda seja uma fonte antropogênica importante de liberação do metal na atmosfera em alguns lugares, liberações industriais no solo, provenientes de fundições de metais, fábricas de baterias e indústrias químicas, são hoje os maiores contribuintes para o total de chumbo liberado (ATSDR, 1993).

O chumbo é depositado nos lagos, rios e oceanos, proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo, oriundo de fontes naturais ou antropogênicas. O metal que alcança a superfície das águas é adsorvido aos sólidos suspensos e sedimentos. Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (ATSDR, 1993).

Todas as concentrações, tanto no efluente bruto quanto no efluente tratado, estão abaixo dos valores máximos permitidos na instrução técnica nº 31 CETESB e na

resolução CONAMA 357. Portanto, sendo possível o reuso do efluente na irrigação e o lançamento deste nos cursos d'água.

6.5.4 Gráficos Box Plot – Lodo ETE Camanducaia, Jaguariúna

A seguir são apresentados os gráficos Box plot para as amostras de lodo nos períodos seco e chuvoso, para a ETE Camanducaia, Jaguariúna.

A Figura 6.46 mostra a variação das concentrações de Cr para as amostras coletada no ano de 2009 e 2010, separadas por período, seco e chuvoso.

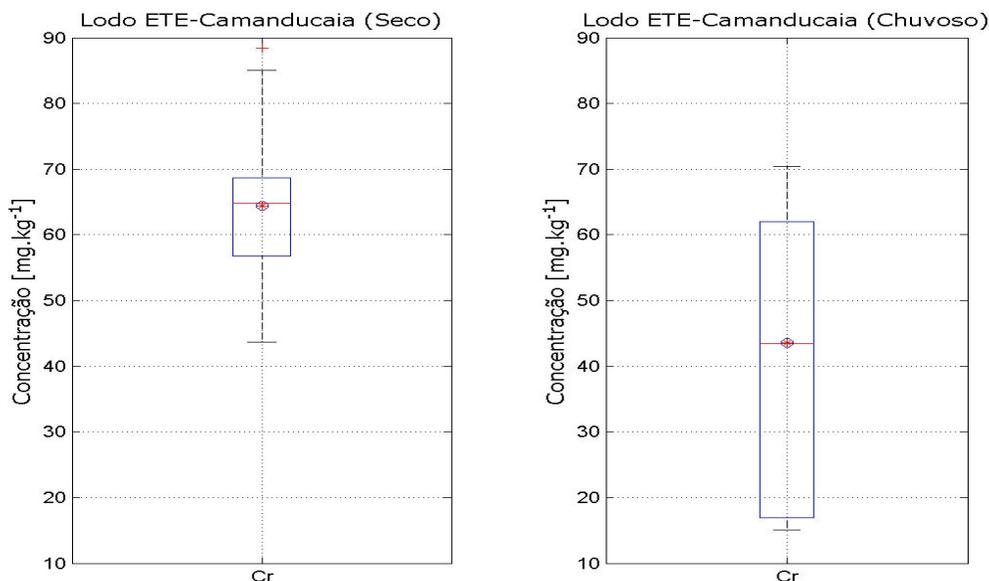


Figura 6.46 – Gráfico Box Plot para o elemento Cromo nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

Como podemos observar pela Figura 6.46, as concentrações de cromo na ETE Camanducaia, no período seco apresentam menor dispersão, com concentração média

de 64 mg kg^{-1} enquanto que no período chuvoso a concentração média foi de 44 mg kg^{-1} , mas os dados apresentaram uma maior dispersão.

Todas as amostras coletadas tanto no período seco quanto chuvoso apresentaram concentrações inferiores ao valor máximo permitido (1.000 mg kg^{-1}) e pela legislação CONAMA 375. A concentração máxima (88 mg kg^{-1}) de cromo na ETE Camanducaia foi observada no período seco e a mínima (15 mg kg^{-1}) no período chuvoso.

As fontes antropogênicas, liberam partículas para atmosfera que são depositadas na terra e na água por sedimentação ou através das chuvas. Vários produtos utilizados cotidianamente contêm cromo em sua composição, tais como: cimento, galvanoplastia, produtos têxteis, couro, madeira tratada, materiais de limpeza, óleo lubrificante, e entre outros.

O cromo pode ser transportado na atmosfera como aerossol e, o tempo de residência deste elemento na atmosfera é de cerca de 10 dias (ATSDR, 2000). O escoamento superficial do solo pode transportar, tanto as formas solúveis como os precipitados, para a água superficial.

Assim como outros cátions bivalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), o Ni^{2+} é conhecido por formar complexos e compostos orgânicos. Dependendo da natureza da matéria orgânica, esta pode fixar ou mobilizar o Ni.

O níquel na ETE Camanducaia apresenta como esperado, concentrações mais elevadas no período seco. A dispersão dos resultados obtidos para o período chuvoso é maior do que a observada no período seco (Figura 6.47). Embora as concentrações no período seco sejam superiores ao do chuvoso, todas estão muito abaixo do VMP (420 mg kg^{-1}) da legislação do CONAMA 375, sendo portanto, possível a utilização deste lodo em solos agrícolas.

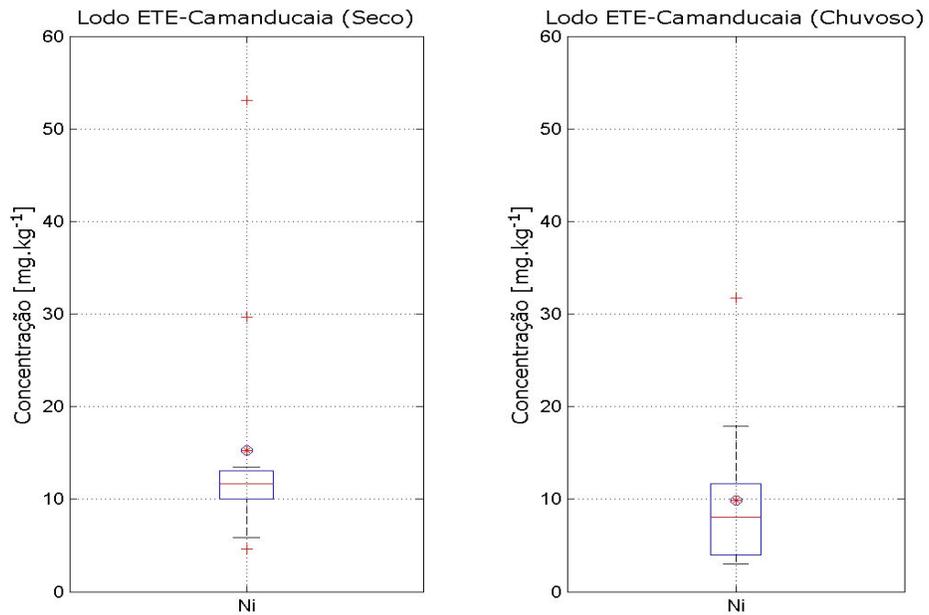


Figura 6.47 - Gráfico Box Plot para o elemento níquel nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

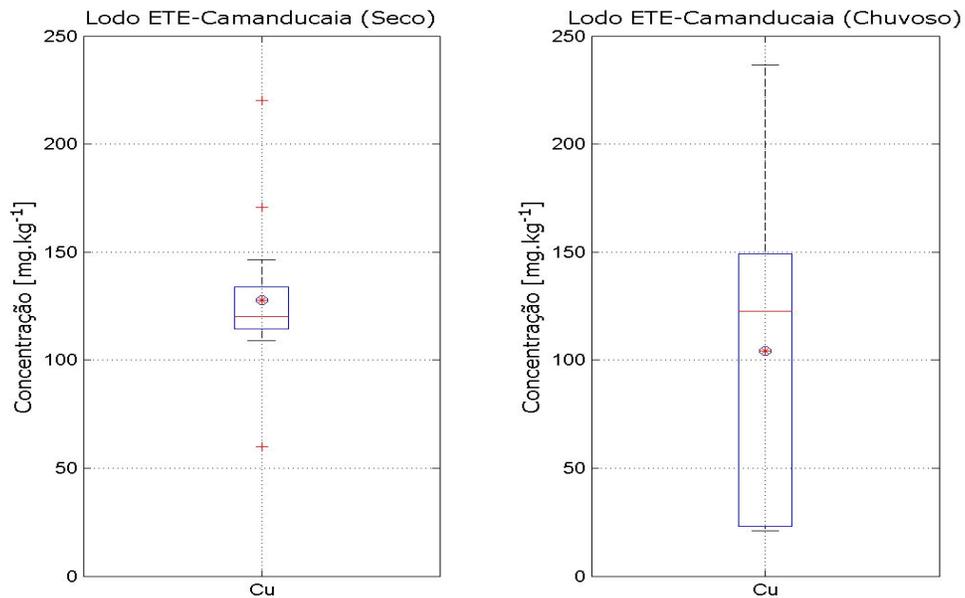


Figura 6.48 - Gráfico Box Plot para o elemento cobre nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

As concentrações de cobre no lodo durante o período chuvoso apresentaram grandes variações (Figura 6.48), que podem ocorrer devido ao arraste pelas águas pluviais de partículas provenientes das atividades de mineração na cidade de Jaguariúna. Frequentemente, as atividades de mineração e fundição de cobre apresentam concentrações que excedem de 1.000 mg kg^{-1} (WHO, 1998). O uso de fertilizantes ou fungicidas, ou a deposição de partículas provenientes de fontes industriais, urbanas ou da atividade de mineração elevam consideravelmente a concentração de cobre no solo.

Já no período seco podemos verificar que as concentrações de cobre não variam muito e a média é superior ao do período chuvoso, enquanto que a mediana é praticamente igual.

Os resultados obtidos mostram que as concentrações de cobre para os períodos seco e chuvoso não ultrapassaram o limite máximo permitido pela CONAMA 375 que é de 1500 mg kg^{-1} .

O zinco no lodo na ETE Camanducaia apresenta concentrações elevadas, tanto no período seco como chuvoso, sendo a média, do período seco, mais elevada do que no período chuvoso, como esperado (Figura 6.49). Mas as concentrações estão bem abaixo do VMP definido pela legislação CONAMA 375 (2800 mg kg^{-1}) e desta forma o lodo da ETE Camanducaia, pode ser utilizado na agricultura.

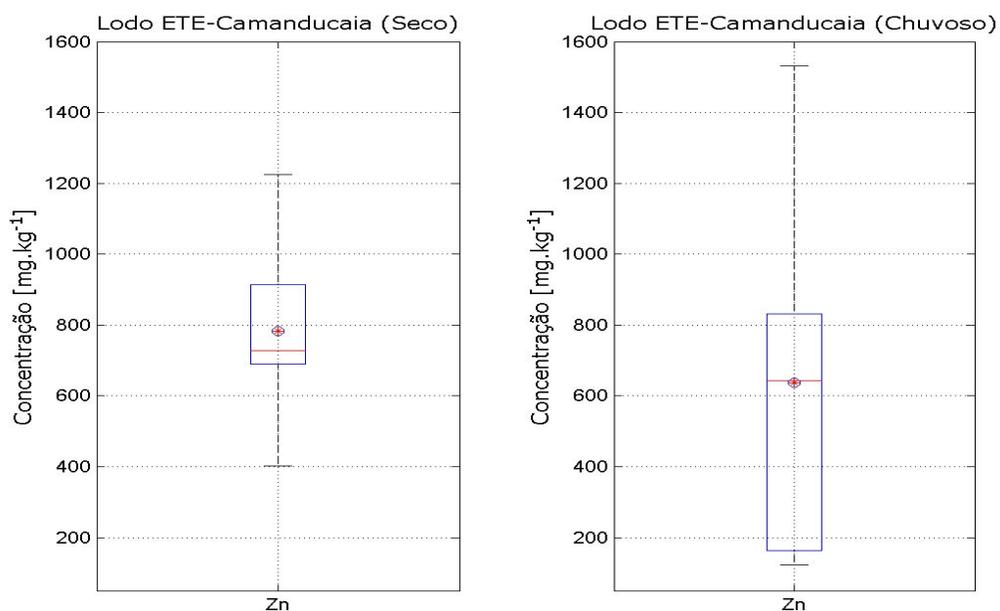


Figura 6.49 - Gráfico Box Plot para o elemento zinco nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

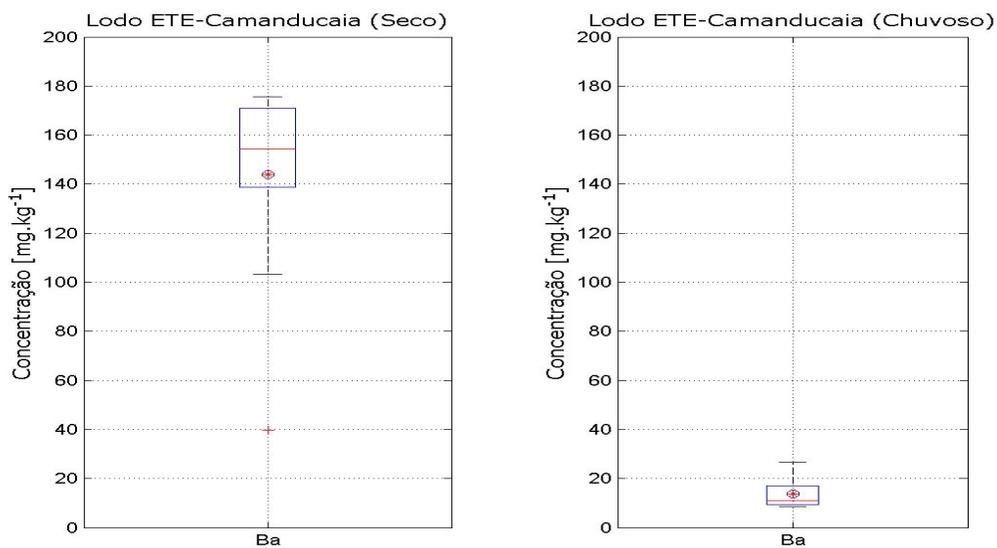


Figura 6.50 - Gráfico Box Plot para o elemento bário nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

O bário é ainda um elemento pouco estudado em solos tratados com lodo de esgoto, mas na natureza ele normalmente ocorre associado a outros elementos e as principais formas existentes são o sulfato e o carbonato de bário (BaSO_4 e BaCO_3) (USEPA, 2005).

As concentrações de bário no período seco são significativamente mais altas que as do período chuvoso. Comparando-se as médias dos dois períodos podemos ver que a média para o período seco é de aproximadamente 140 mg kg^{-1} enquanto que no período chuvoso é de cerca de 18 mg kg^{-1} . O limite máximo permitido de Ba na legislação CONAMA 375 é de 1.300 mg kg^{-1} e como podemos observar pela Figura 6.50 todas os resultados obtidos estão muito abaixo deste valor.

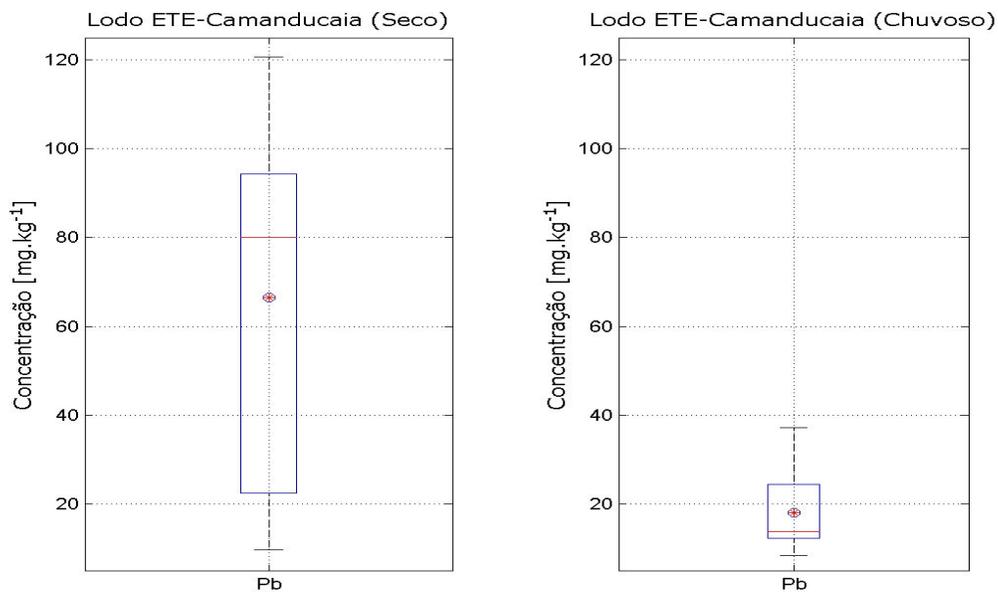


Figura 6.51 - Gráfico Box Plot para o elemento chumbo nas amostras de lodo para os períodos seco e chuvoso na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

O acúmulo do chumbo no solo ocorre principalmente em função da taxa de deposição (úmida ou seca) atmosférica. A forma orgânica tetravalente do chumbo é geralmente mais tóxica do que a divalente e a forma inorgânica (WHO, 1995).

O chumbo é fortemente adsorvido à matéria orgânica, e, embora não sujeito à lixiviação, pode estar presente nas águas superficiais como resultado da erosão do solo contaminado por chumbo.

Uma vez lançado no ambiente, o chumbo pode ser transformado de uma espécie inorgânica para outra, ou de um tamanho de partícula para outro. Entretanto, como elemento, não está sujeito degradação. A transformação do chumbo inorgânico para o chumbo tetrametilado tem sido observada em sistemas aquáticos, particularmente nos sedimentos (WHO, 1989).

Na ETE Camanducaia, observa-se claramente uma maior concentração do elemento chumbo no período seco, onde a matéria orgânica encontra-se mais concentrada. Porém, mesmo com concentrações mais elevadas no período seco, o valor máximo atingiu 120 mg kg^{-1} , com média em torno de 60 mg kg^{-1} , valores que são inferiores ao VMP da legislação CONAMA 375 (300 mg kg^{-1}), tornando viável a utilização deste lodo em solos para o uso agrícola (Figura 6.51).

7 SINÓPSE DOS RESULTADOS

Os resultados foram sintetizados nas tabelas 7.1 e 7.2, que indicam as concentrações de efluente tratado e de lodo que estão em conformidade ou não com a legislação.

Tabela 7.1 - Quadro dos resultados das avaliações das concentrações dos metais no efluente tratado em conformidade ou não com a legislação.

		INSTRUÇÃO TÉCNICA N° 31 CETESB		CONAMA 357	
		PERÍODO			
ETE	ELEMENTO	SECO	CHUVOSO	SECO	CHUVOSO
ANHUMAS					
EFLUENTE TRATADO	Cromo (Cr)				
	Manganês (Mn)				
	Ferro (Fe)				
	Níquel (Ni)				
	Cobre (Cu)				
	Zinco (Zn)				
	Bário (Ba)				
	Chumbo (Pb)				
CAMANDUCAIA					
EFLUENTE TRATADO	Cromo (Cr)				
	Manganês (Mn)				
	Ferro (Fe)				
	Níquel (Ni)				
	Cobre (Cu)				
	Zinco (Zn)				
	Bário (Ba)				
	Chumbo (Pb)				

Legenda: Resultados que atendem a legislação Resultados com meses alternando com concentrações que atendem ou não a legislação Resultados que não atendem a legislação

Como pode ser visto pela Tabela 7.1 as concentrações de todos os elementos estão abaixo do valor máximo permitido estabelecido pela legislação CONAMA 357, nas duas estações de tratamento de esgoto, Anhumas e Camanducaia, tornando possível o lançamento do efluente tratado nos mananciais, sem prejuízo ao meio ambiente, no que se refere aos elementos potencialmente tóxicos citados acima.

Entretanto para o reuso na agricultura, cujos valores máximos permitidos são estabelecidos pela Instrução Técnica nº 31 da CETESB, os efluentes não podem ser utilizados visto que a concentração de vários elementos são superiores ao permitido, tais como: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, na ETE Anhumas (Campinas) e Cr, Mn, Fe, Ni e Cu na ETE Camanducaia (Jaguariúna). As concentrações de Ba e Pb atendem aos limites da CETESB na ETE Anhumas enquanto que na ETE Camanducaia Zn, Ba e Pb atendem a legislação.

No que se refere ao lodo gerado nas estações de tratamento, como pode ser visualizado pela Tabela 7.2 todos os elementos apresentam concentrações inferiores ao valor máximo permitido definido pela legislação CONAMA 375.

Tabela 7.2 - Quadro dos resultados das avaliações das concentrações dos metais no lodo em conformidade ou não com a legislação.

		CONAMA 375	
		PERÍODO	
ETE	ELEMENTO	SECO	CHUVOSO
ANHUMAS			
	Cromo (Cr)		
	Níquel (Ni)		
	Cobre (Cu)		
	Zinco (Zn)		
	Bário (Ba)		
	Chumbo (Pb)		
CAMANDUCAIA			
	Cromo (Cr)		
	Níquel (Ni)		
	Cobre (Cu)		
	Zinco (Zn)		
	Bário (Ba)		
	Chumbo (Pb)		

Legenda:  Resultados que atendem a legislação  Resultados com meses alternando com concentrações que atendem ou não a legislação  Resultados que não atendem a legislação

8 CONCLUSÕES

A técnica da fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF) mostrou-se adequada para a detecção dos elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb em amostras de esgoto e lodo de estações de tratamento de esgoto.

O sucesso do monitoramento de metais depende, em parte, de um método químico eficiente para medir a fração desses elementos colocada à disposição no meio ambiente. A Espectrometria por Fluorescência de Raios X é uma ferramenta dinâmica e extremamente útil para a determinação quantitativa e qualitativa de vários elementos em uma ampla variedade de amostras. A técnica oferece como principal vantagem a detecção simultânea de vários elementos em uma única medida e ainda os baixos limites de detecção obtidos quando associada a excitação por radiação síncrotron.

Alguns metais podem apresentar um acréscimo nas concentrações do efluente tratado em relação ao bruto, principalmente quando estão presentes altas cargas de matéria orgânica e também devido ao descarte ilegal na rede coletora.

A concentração de um elemento pode ainda ser incrementada após a precipitação e o carreamento de partículas da atmosfera, além da lixiviação, nas regiões de grande industrialização e com empresas de mineração, como por exemplo, o manganês, níquel e cobre.

Em relação ao reuso na agricultura, os efluentes mesmo tratados não podem ser utilizados visto que a concentração de vários elementos são superiores ao permitido, tais como: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, na ETE Anhumas (Campinas) e Cr, Mn, Fe, Ni e Cu na ETE Camanducaia (Jaguariúna). Neste caso as estações de tratamento de esgoto precisam de melhorias para tornar o processo de tratamento mais eficiente na remoção dos elementos citados acima.

Quando comparamos os parâmetros dos efluentes com a legislação CONAMA 357, observamos que todas as estações de tratamento de esgoto apresentaram resultados abaixo desta legislação, com exceção do elemento ferro no efluente tratado da ETE Anhumas, no período seco de 2010. Porém o teor elevado de Fe pode ser corrigido através de inserção menor de cloreto férrico usado na coagulação. Portanto, considerando os resultados obtidos, os efluentes tratados podem ser lançados nos cursos d'água visto que atendem aos limites definidos pela legislação vigente.

A concentração de metais varia enormemente, nos efluentes e no lodo das estações de tratamento de esgoto doméstico-urbano. O lodo de esgoto doméstico possui baixas quantidades de metais pesados, mas quando esgotos industriais e águas de chuva são introduzidas no sistema de captação de esgoto doméstico, as concentrações podem aumentar significativamente.

Para a utilização do efluente tratado, as estações de tratamento de esgoto, devem fazer um tratamento de polimento deste esgoto tratado, para que se possa utilizá-lo como reuso.

A possibilidade dos lodos das estações de tratamento de esgotos serem aproveitados em áreas agrícolas é viável e desejável, já que todas as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos estudados durante os dois anos deste trabalho, estão abaixo do valor máximo permitido pela legislação CONAMA 375. A utilização do

lodo na agricultura é uma prática segura, mas a implantação de procedimentos de controle é extremamente fundamental para o sucesso da atividade.

9 SUGESTÕES

A quantificação dos teores de cromo, deve agora ser realizada para as duas diferentes espécies, trivalente e hexavalente, face a nova legislação a CONAMA 430/11 que estabelece limites máximos permitidos para as duas espécies separadamente, utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total associada a métodos de complexação e/ou especiação ou ainda a Espectroscopia de Absorção perto da Borda de Absorção (*XANES - X-ray absorption near-edge structure*).

Considerando que a matéria orgânica tem grande capacidade de complexar metais e que quanto maior a quantidade de matéria orgânica, maior a complexação dos metais no meio, alterando as suas formas e a sua biodisponibilidade, sugerimos que o teor de matéria orgânica seja também quantificado em trabalhos futuros, com a finalidade de avaliar a sua influência na disponibilidade dos metais.

Analisar os efluente brutos e tratados considerando os tempo de detenção hidráulica, para que se possa estudar as eficiências dos dois sistemas de tratamento de esgoto e identificar qual a melhor processo na redução de metais.

No caso do lodo, avaliar a influência do tempo de detenção celular, nos dois sistemas de tratamento de esgoto, que pode afetar a qualidade do efluente tratado.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma NBR 10004 – Resíduo Sólido – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABU-HILAL, A H.; BADRAN, M. M. Effect of pollution sources on metal concentrations in sediment cores from the Gulf of Aqaba (Red Sea). **Marine Pollution Bulletin.**, v. 21, n. 4, p. 190-197, 1990.
- ANDREOLI, C. V.; BONNET, B. R. P. (Coord.) **Manual de métodos para análises microbiológicas e parasitológicas em reciclagem agrícola de lodo de esgoto**. Curitiba: SANEPAR, 1998. p.43-50.
- ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S. Gestão de biosólidos: situação e perspectivas. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSÓLIDOS NO MERCOSUL. 1,1998, Curitiba. **Anais...**Curitiba: Companhia de Saneamento do Paraná/ Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1998.p. 11-18.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**, New York: Springer-Verlag, 1986, 533 p.
- ALCARDE, J. C.; CHITOLINA, J. C. Determinação do nitrogênio total em solos pelo método da lida de Raney. **Revista de Agricultura**, v.66, p.97-106, 1991.

- AIGINGER, H.; WOBRAUSCHECK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, v.144, p.1313- 1321, 1974.
- AIGINGER, H.; WOBRAUSCHECK, P. Total reflectance X-ray spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, v.28, p.281-297, 1985.
- ALVAREZ, J.; MARCÓ, L. M.; ARROYO, J.; GREAVES, E. D.; RIVAS, R. Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper, and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure. **Spectrochimica Acta Part B**. V.58, p. 2183-2189, 2003.
- AQUINO NETO, V. **Avaliação do aproveitamento agrícola de lodos de curtume**. 1998. 111f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas), Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- APHA. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21a edição, Washington, EUA, 2005.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, 1993. 307p.
- BARCELOUX, D. G. Manganese. **Clinical Toxicology**., New York, v. 37, n. 2, p. 293-307, 1999.
- BAKER, A. J. M.; MC GRATH, S. P.; SIDOLI, C. M. D.; REEVES, R. D. The Possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. **Resources, conservation and Recycling**, v.11, p.41-49, 1994.
- BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**.

2005.164f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

BERTONCINI, E. I. **Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto**. 1997. 90f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.737-744, 1999.

BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E.; ROSSETTO, R. Sugarcane Yield and Heavy Metal Availability in Two Biosolid-Amended Oxisols. **Journal of Plant Nutrition**, v.27, n.7, p.1243 –1260, 2004.

BETTIOL, W. Utilização do lodo de esgoto como fertilizante. In: Colóquio Regional sobre Matéria Orgânica do solo, Piracicaba, 1982. **Anais**. Piracicaba: CENA. 1982. p. 227-232.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Eds). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000.312 p.

BETTIOL, W; CARVALHO, P. C. T.; FRANCO, B. J. D. C. **Utilização do lodo de esgoto como fertilizante**. O solo, v.75, n.1, p.44-54, 1983.

BORGES, M. R.; COUTINHO, E. L M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II – disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.28, p.2557-568, 2004.

BORTOLETO, G. G.; **Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios X e quimiometria**. 2007.97f. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas , SP.

BOUMANS, P.; KLOCKENKÄMPER, R. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**. 44B. p. 433-549., 1989.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução Nº 357**, de 17 de março de 2005, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”.

_____. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução Nº 375**, de 29 de agosto de 2006, que “define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências”.

_____. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução Nº 430**, de 13 de maio de 2011, que “dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA”.

BRIGUENTI, E. C. **Mapeamento das áreas com risco de inundação na bacia do ribeirão Anhumas, Campinas/SP**. 2001. 129f. Monografia (Bacharelado em Geografia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP.

CAMPINAS. Secretaria Municipal de Planejamento, Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. **Campinas: Subsídios para a discussão do plano diretor**. Campinas: Prefeitura Municipal de Campinas. 292p, 1991.

_____. Secretaria Municipal de Planejamento, Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Plano Diretor de Campinas. Campinas: Prefeitura Municipal de Campinas. 153p, 1995.

_____. Secretaria Municipal de Planejamento, Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. O que é o Plano Diretor 2006. Campinas: Prefeitura Municipal de Campinas. 11p. Disponível em: www.campinas.sp.gov.br/seplama/projetos/planodiretor2006/pdfinal/pergresp.pdf.

- CARNEIRO, A. E. V., e V. F. NASCIMENTO FILHO - Análise quantitativa por fluorescência de raios X baseada no método dos parâmetros fundamentais e na radiação espalhada. In: **Anais II ENAN**, Caxambu, MG, 1993, p. 97-98.
- CARNEIRO, A. E. V.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. **Scientia Agricola**, v.53, p.95-105, 1996.
- CARNEIRO, A. E. V. **Análise quantitativa da composição química do sedimento depositado nas planícies de inundação de alguns rios da Amazônia**. 1995. 219f. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, SP.
- CANTERAS, F. B. **Avaliação da qualidade do Ar na Cidade de Limeira (SP) empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron**. 2010. 186f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento e Ambiente), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- CANTERAS, F. B.; MOREIRA, S. Quantitative Analysis of Particulate Matter in Limeira (Brazil) using SR-TXRF. **American Institute of Physics-Conference Proceedings**. V. 1412, 278-285. 2011.
- CERCASOV, V.; PANTELICA, A.; SALAGEAN, M.; SCHREIBER, H. Comparative evaluation of some pollutants in the airborne particulate matter in Eastern and Western Europe: two-city study, Bucharest-Stuttgart. **Environmental Pollution**, v. 101, p. 331-337, 1998.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação** (Manual Técnico – P4230). 32p. 1999.

_____. **Relatório de qualidade de águas interiores no Estado de São Paulo-2005/São Paulo**, 2006. 488p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 28/04/2011.

_____. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. CETESB, Secretaria de Estado do Meio Ambiente; Coord. Dorothy C.P. Casarini, Cláudio L. Dias. São Paulo : 2001. Série Relatórios Ambientais. 73 p.

_____. **Ficha de informação toxicológica – FIT -2012**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 24/10/12.

CHAN, F. L. , e W. B. JONES - Quantitative determination of sulfur, chlorine, potassium, calcium, scandium and titanium in aqueous solutions by radioisotope excited fluorescent spectrometer and by conventional X-ray spectrometer. **Advances in X-Ray Analysis**, **14**: 102-126, 1970.

CHERNICHARO, C. A. L.; HAANDEL, V. A; AISSE, M. M.; CAVALCANTI, P. F. F. **Reatores anaeróbios de manta de lodo**. In: **Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo/** José Roberto Campos (coordenador). 464p. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

CHERNICHARO, C. A. L. (Coordenador). **Pós-tratamento de efluentes anaeróbios**. Belo Horizonte: PROSAB, 544p, 2001.

CHRISTOFOLETTI, A, FEDERICI, H. **A terra campineira**. Campinas: Indústrias Gráficas Mousinho. 100p, 1972.

CIAGRO. Centro integrado de informações agrometeorológicas. Disponível em: <http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/quadros/q.chuvaperiodo.asp>- dados mensais.

- COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ. **ÁGUA**. São Paulo: FOCO, 135p, 2003.
- COMPANHIA DE ÁGUAS E ESGOTO DE BRASÍLIA (CAESB). **O lodo de esgotos na agricultura**. Brasília, 1996.
- COOPER, J. A. Comparison of particle and photon excited X-ray fluorescence applied to trace element measurement of environmental samples. **Nuclear Instruments and Methods, Amsterdam, 106**: 525, 1973.
- COSTA, A. C. M. **Análise da poluição ambiental produzida por metais pesados em águas superficiais da Baía de Sepetiba usando SRTXRF**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- COSTA, R. S. S.; CARMO, M. G. T.; SAUNDERS, C.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O.; SIMABUCO, S. M. Trace elements content of colostrum milk in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**. 15, 27-33, 2002.
- CSUROS, M. **Environmental sampling and analysis: Lab Manual**. Boca Raton, Lewis Publishers. 373p, 1997.
- CSUROS, M.; CSUROS, C. **Environmental Sampling and Analysis for metals**. Flórida – E.U.A, Lewis Publishers, 2002.
- CUNHA, F. G.; MACHADO, G. J. Estudos de geoquímica ambiental e o impacto na saúde pública no município de São Gonçalo do Piauí, estado do Piauí. Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica “PGAGEM”. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2004, 37p. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/gestao/estudo_geog_amb.pdf. Acesso em 22/06/2012.

- DIRCEU D'A. T.; COSTA R. H. P. G. **Reúso da Água: Conceitos, Teorias e Práticas**. V 1, São Paulo, 2007.
- DUARTE, R.P.S.; PASQUAL, A. Avaliação de Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos, **Energia na Agricultura**, v.15, n. 1, p. 46-58, 2000.
- DUFFUS, J. H. "Heavy metals" – A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v.74, n. 5, p. 793–807, 2002.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GRENNBERG, A. E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA; AWWA; WEF, 2000.
- ESPINOZA-QUINONES, F. R. **Estudo da bioacumulação de cromo pelas macrófitas aquáticas salvinia auriculata, pistia stratiotes e eicchornia crassipes, usando técnicas espectrométricas de raios X**. Monografia (professor associado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2007.
- ESTEVAM, M. Utilização de softwares em análises espectrais de XRF, **LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, v. 09, n. 02, 73p, 2005.
- EWING, G. W. - **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo, Edgard Blücher Editora, 296 p, 1972.
- FARIA, B. F. **Anéis de crescimento como indicadores de contaminação ambiental: o uso da técnica de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2007. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- FARIA, B. F. **A influência das áreas de disposição de resíduos sólidos da cidade de Campinas, SP na qualidade das águas: determinação de**

metais empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron. 2012, 225f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. SP.

FAZZA, E. V. **Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões graminha e águas da serra na cidade de Limeira – SP.** 2007. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, SP.

FERNANDES, F. Produção e processamento de biossólidos: estabilização e higienização. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais.** Curitiba: SANEPAR/ABES, 47-50, 1998.

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

FERNANDES, A. V. **Urbanização X Recursos Hídricos na Bacia do Piracicaba.** Tese (Doutorado). 2004. 311f. Faculdade de Arquitetura e Urbanismo. Universidade de São Paulo, SP.

FERREIRA, A.C.; ANDREOLI, C. V.; LARA, A. I. **Riscos associados ao uso do lodo de esgoto.** In: ANDREOLI, C.V.; LARA, A. I.; ILHENFELD, R.G. (Ed.). Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura. Rio de Janeiro: PROSAB, 97p, 1999.

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF).** 2004. 139f. (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, SP.

- FÖRSTNER, U.; WITTMANN G. T. W. **Heavy metal pollution in the aquatic environment** (2nd Ed). Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg New York, 486p, 1981.
- FLORA, S. Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis. **Carcinogenesis**, v.21, n.4, p.533-41, 2000.
- FRANÇA, R. G. **Remoção de metais de lodo de esgoto por biolixiviação visando a sua utilização agrícola**. 2003. 134f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- FREIRE, V. H.; VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Avaliação do desempenho de um sistema combinado UASB – Lodos Ativados no tratamento de efluentes sanitários. In: **Anais: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 20, Rio de Janeiro, ABES, 905-912, 1999.
- GERWINSKI, W.; GOETZ, D. Multielemental analysis of standard reference material with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). **Fresenius's Journal of Analytical Chemistry**, **327**: 690, 1987.
- HALMINTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman kaber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays environmental. **Science and Technology**, v.11, n.7, p. 714-719, 1997.
- HSDB. Hazardous Substance Data Bank. Copper. In: TOMES CPS TM SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.
- HUBBARD, R. K.; SHERIDAN, J.M. Nitrates in groundwater in the southeastern USA. In: ADRIANO, D.C.; ISKANDAR, A.K.; MURARKA, I.P. (Ed.) **Contamination of groundwaters**. Boca Raton: St. Lucie Press, 1999. cap. 10, p. 303 –345.

- IAEA. **Radioisotopes X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Vienna: International Atomic Energy Agency. **Technical Reports Series**. n. 115. 102p., 1970.
- IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Canal Cidades**. Disponível em: <http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow.htm>. Acesso em: 25 abril 2011.
- ILO. INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. **Encyclopaedia of occupational health and safety**. Metals: chemical properties and toxicity. 4th. ed. Geneve, 1997. v. 3, p. 63.1-63.68, 1997.
- INPE. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais** – <www.inpe.br> acesso em janeiro de 2010.
- JENKINS, R. **Chemical Analysis - X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York: Wiley Interscience, 1988.
- JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York: Wiley Interscience, 1999.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRP Press, 315p, 1985.
- KABATA-PENDIAS, A.; ENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Flórida: CRC Press, 365p, 1992.
- KATO, M. T.; ANDRADE NETO, C. O.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; CYBIS, L. F. **Configurações de reatores anaeróbios. In Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. José Roberto Campos (coordenador). Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 464p, 1999.
- KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto**. Piracicaba: Degaspari, 171p, 1998.

- KIMBROUGH, DAVID E.; WAKAKUWA, J. R. Acid Digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes. A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050, Environmental Science and Technology, 1989.
- KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 461-469, 1989.
- KLOCKENKÄMPER, R.; KNOTH, J.; PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. **Analytical Chemistry**, **64**: 1115A-1123A, 1992.
- KLOCKENKÄMPER, R. **Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis**. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons INC. New York. 245p. 1997.
- KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Total-reflection X-ray fluorescence moving towards nanoanalysis: a survey. **Spectrochimica Acta**, 56B, p. 2005-2018, 2001.
- KNÖCHEL, A. TXRF, PIXE, SYXRF: principles, critical comparison and applications. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 337: 614, 1990.
- KRINSKY, S.; PERLMAN, M. L.; WATSON, R. E. Characteristics of Synchrotron Radiation and its sources. Handbook of Synchrotron Radiation. E. E. Koch, 1983.
- KULKARNI, P. V., e I. L. PREISS - Use of radioisotope induced X-ray fluorescence for environmental studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 24: 423-431, 1975.
- LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 330A, p. 501-506, 1993.

- LAZO, A. R. **Nitrogênio, arsênio, bário e estado nutricional de plantas de milho cultivadas em latossolos tratados com lodo de esgoto**. Tese (Doutorado), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, 2010.
- LINDGREN, E. S.; HENRIKSSON, D.; LUNDIN, M.; THERNING, P.; LAURSEN, J.; PIND, N. Possible indicators for biomass burning in a small Swedish city as studied by energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry. **X-Ray Spectrometry**. v. 35, p. 19-26, 2006.
- LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: www.lnls.br. Acesso em 02 de Fevereiro de 2010.
- LU, X. Q.; HANNA, J. V.; JOHNSON, W. D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 1019-1033, 2000.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produquímica, p. 40-62, 1994.
- MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 150p. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Behavior of Metals in Soils. USEPA-United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-92/018. **Ground Water Issue**, 25p, 1992.
- MELO JÚNIOR, A. S. M.; **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação síncrotron**. 2007. 283f. Tese

(Doutorado). Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A.; LEITE, S. A. A. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com Cana-de-açúcar. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 18, p.449-455, 1994.

MELO, W. J. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Rio de Janeiro, 20-26 de julho de 1997.

METCALF; EDDY. **Tratamiento y depuración de las aguas residuales**, Madrid, Editorial labor, s.a., 1977.

METCALF; EDDY INC. **Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse**. 3ed., New York: McGraw Hill, 1334p, 1991.

MEYLAN, S.; BEHRA, R.; SIGG, L. Accumulation of copper and zinc in periphyton in response to dynamic variations of metal speciation in freshwater. **Environmental Science and Technology**. 37, 5204-5212, 2003.

MEYLAN, S.; ODZAK, N.; BEHRA, R.; SIGG, L. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. **Analytica Chimica Acta**. 510, 91-100, 2004.

MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR-TXRF. **Instrumentation Science and Technology**. V. 33, nº 1, p. 73-85, 2005.

MOREIRA, S.; FICARIS, M.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; DE JESUS, E. F. O. - Heavy Metals

- in 187 Groundwater using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Analysis. **Instrumentation Science and Technology**, 34: 567–585, 2006.
- MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; ZUCCHI, O. L. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) for evaluation of food contamination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. V. 270, nº 1, p. 147-153, 2006.
- MSPC, Informações Técnicas. Luz – Reflexão e Refração. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/elemag/opt0210.shtml>. Acesso em 08 de Abril de 2011.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba. Apostila, ESALQ-CENA/USP, 33 p., 1999.
- NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; ESPINOZA, E. P.; NAVARRO, A. A. Limits of detection of a total reflection X-ray fluorescence system with double reflection module. **Biological Trace Element Research**, 71/72, p. 423-430, 1999.
- NUVOLARI, A.; TELLES, D. D.; RIBEIRO, J. D.; MIYASHITA, N. I.; RODRIGUES, R. B.; ARAUJO, R. **Esgoto sanitário coleta transporte e reuso agrícola**. São Paulo: Edgard Blücher. 1ª ed., v 1, 520 p., 2003.
- OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**, São Paulo: Ed. Atheneu, 474p, 2003.
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ROSSETTO, R. Efeito de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo Amarelo Distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 505-519, 2002.

- OLIVEIRA, R. C. **Avaliação do Movimento de Cádmi, Chumbo e Zinco em solo calcário em solo tratado com resíduo-calcário.** Agronomia. Minas Gerais, Universidade de Lavras: 85. , 2003.
- OLIVEIRA, R. W. M. Avaliação da qualidade das águas do ribeirão Jacuba empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação Síncrotron (SR-TXRF). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil. Dissertação (Mestrado). Campinas, SP, 2004.
- OLIVEIRA, J. D.; FAVA, F. H.; FLORENTINO, A. O.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M. Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimento do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP. **In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.** - Livro de Resumos. Campinas-SP: Sociedade Brasileira de Química, 2006.
- PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus componentes, **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 3, 144 p., 2001.
- PAREKH, J. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of organic-rich soils and sediments. **Radiochemical Radioanalytical Letters**, **50**: 1, 1981.
- PÉREZ, C. A.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H. J.; TOLENTINO, H.; NEUENSWANDER, R.; BARG, W.; RUBIO, M.; BUENO, M. I. S.; RAIMUNDO, I. M.; ROHWEDDER, J. R. Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. **X-Ray Spectrometry**, v. 28, n. 5, p. 320-326, 1999.
- PEREIRA, F. M. V.; **Potencialidades da Espectroscopia de raios X combinada à Quimiometria para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados**, 2007. 164f. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

- PIRES, A. C. D. **Interação dos metais Zn^{+2} e Pb^{+2} com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR.** Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- PROSAB (PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO). **Uso e Manejo do lodo de esgoto na Agricultura.** Rio de Janeiro, 1999.
- RAIJ, B. VAN; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo.** 2.ed. Campinas: Instituto Agrônômico – Fundação IAC (Boletim Técnico 100) 285p, 1996.
- ROGALLA, F. Produção, caracterização e processamento de biossólidos. In: **Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul, Anais.** Curitiba: SANEPAR/ABES. p.35-40, 1998.
- RUZIC, I. Trace metal complexation at heterogeneous binding sites in aquatic systems. **Marine Chemistry.** 53,1-15, 1996.
- SALVADOR, V. L. **Introdução à técnica de fluorescência de raios X.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN (IPN-014), 2003.
- SALVADOR, M. J.; MOREIRA, S.; DIAS, A. A.; ZUCCHI, O. L. A. D. Determination of trace elements in *Alternanthera brasiliana* and *Pfaffia glabrata* by synchrotron radiation total reflection (SR-TXRF): Application in environmental pollution control. **Instrumentation Science and Technology**, v.32, n.3, p.321-333, 2004.
- SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Disponível em: www.ambiente.sp.gov.br/residuos/txbiossol.htm. Acesso em 03 de agosto de 2012.
- SANTOS, H. F. Normas e critérios para o uso agrícola dos biossólidos de estações de tratamento de esgotos (ETEs). In: SEMINÁRIO SOBRE

- GERENCIAMENTO DE BIODÉTRITOS DO MERCOSUL, 1. **Anais**. Curitiba: SANEPAR/ABES, 123-129, 1998.
- SCHWENKE, H.; KNOTH, J. A highly sensitive energy-dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. **Nuclear Instruments and Methods**, 193, p.239, 1982.
- SILVA, M. E. M. C. **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de flotação de precipitados**. 302p. Tese (Mestrado em Engenharia) Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 1991.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Cromo e seus compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, v.5, 100p, 2001.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Ferro e seus compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, v.4, 112p, 2001.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, v.3, 144p, 2001.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Cobre e seus compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, v.2, 128p, 2001.
- SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do Manganês e seus compostos, **Cadernos de Referência Ambiental**, Salvador, v.7, 122p, 2001.
- SAMPAIO S. A. **Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2007. 193f. Dissertação (mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas-SP.

- SIMABUCO, S. M., MATSUMOTO, E. - Synchrotron radiation total reflection for rainwater analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 55(7), 1173 – 1179, 2000.
- SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993. 153f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear Básica), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo-SP.
- SIMABUCO, S. M. - **Uso da ativação neutrônica e fluorescência de raios X com fontes radioativas (^{252}Cf e ^{241}Am) na análise quali-quantitativa instrumental e simultânea de alguns elementos em amostras de suplemento mineral para animais**. 1984. 153f. Dissertação (Mestrado), CENA-ESALQ/USP.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radio-isotopic excitation. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, **51** (2): 207-215, 1994.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa por fluorescência de raios X com dispersão de energia em amostras de água e efluentes industriais. In: **Anais V CGEN**, Rio de Janeiro, RJ, p. 841-845, 1994.
- SOLTANPOUR, P. N.; JONES JR, J.; WORKMAN, S. M. Optical emission spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R.(Ed). **Methods of Soil Analysis**. Madison: ASA, SSSA, 29-65, 1982.
- SOUZA, E. S. **Método de escoamento superficial no solo: quantificação e biodisponibilidade de metais no efluente, percolado, solo e planta**. 2003. Dissertação (mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas-SP.

- STEINLE, E. Sludge Treatment and Disposal Systems for Rural Areas in Germany. **Water Science and Technology**. v.27, nº 9, p. 159-171, 1993.
- STREETER, H. W.; PHELPS, E. B. **A study of the pollution and natural purification of the Ohio river**. Vol III, Public Health Bulletin, Nº 146, U.S. Public Health Service. 1925.
- STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AINGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35B, p. 947-952, 1992.
- TELLES, D. D.; COSTA, R. H. P. G.; **Reuso da Água: Conceitos, Teorias e Práticas**. 1ª Ed. São Paulo: Editora Blucher, 311p, 2007.
- TOMAZELLI, A.C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**, 2003, 126f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- TSUTIYA, M. T. **Biossólidos na Agricultura**. São Paulo: SABESP, 2001.
- TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Acid digestion of sediments, sludges and soils. Metod 3050b**. Washington: EPA, 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 15/06/2009
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **200.8 Methods for Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry**. Disponível em: <<http://servicio.us.es/sgiaus/Nuevo-Sia/Metodos/EPA200-8.pdf>>. Acesso em: 12/06/10.

- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **3050, 3051, 3052 Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/305x.pdf>>. Acesso em: 12/04/11.
- VALKOVIĆ, V. **X-Ray Spectroscopy in Environmental Sciences**. CRC Press, Inc. Flórida. 344p. 1989.
- VINCENT, A. J.; CRITCHLEY, R. F. A review of sewage sludge treatment and disposal in Europe. In: Bruce, A. (ed.) **Sewage Sludge Stabilization and Desinfection**. Chichester U.K., 550- 580, 1984.
- VIVES, A. E. S.; MOREIRA, S.; BRIENZA, S. M. B.; MEDEIROS, J. G. S.; TOMAZELLO FILHO, M.; ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Monitoring of the environmental pollution by trace elements analysis in tree-ring using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta, Part B**. V. 61, p. 1170-1174, 2006.
- VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**, v.01. Minas Gerais: ABES, 1995.
- VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lagoas de Estabilização**, v.03. Minas Gerais: ABES, 1996.
- VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodos Ativados**, v.04. Minas Gerais: ABES, 1997.
- ZAMBELLO, F. R. **Análise multielementar quantitativa de solos e sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios X**. 2001. 50f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.
- ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, K.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification

and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v.79, p.117-161, 1997.

YONEDA, Y.; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. **The Review of Scientific Instruments**, v.42, n.7, p.1069-1070, 1971.

WEBER NETO, J. **Avaliação de metais pesados em emissões atmosféricas de indústria automotiva por SR-TXRF**. 2007. 127f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

WHO. World Health Organization. **Manganese**. Environmental Health Criteria 17. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1981. Disponível em: <http://inchem.org/documents/ehc>. Acesso em 10/10/2009.

WHO World Health Organization. **Copper**. Geneva: WHO, Environmental Health Criteria 200, 1998.

ANEXO A – Concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas, Campinas

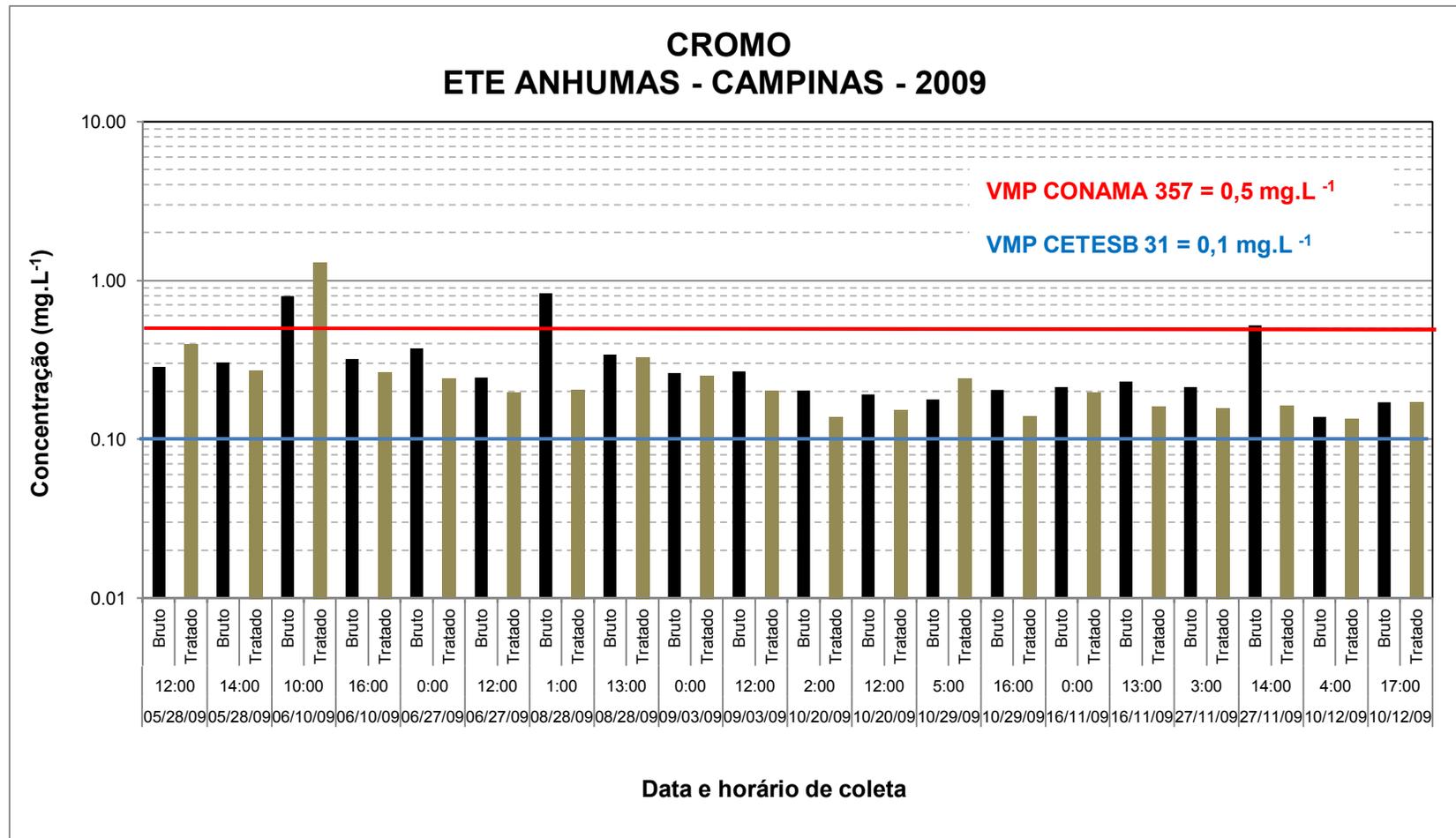


Figura 1A - Concentrações de Cromo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

MANGANÊS ETE ANHUMAS - CAMPINAS - 2009

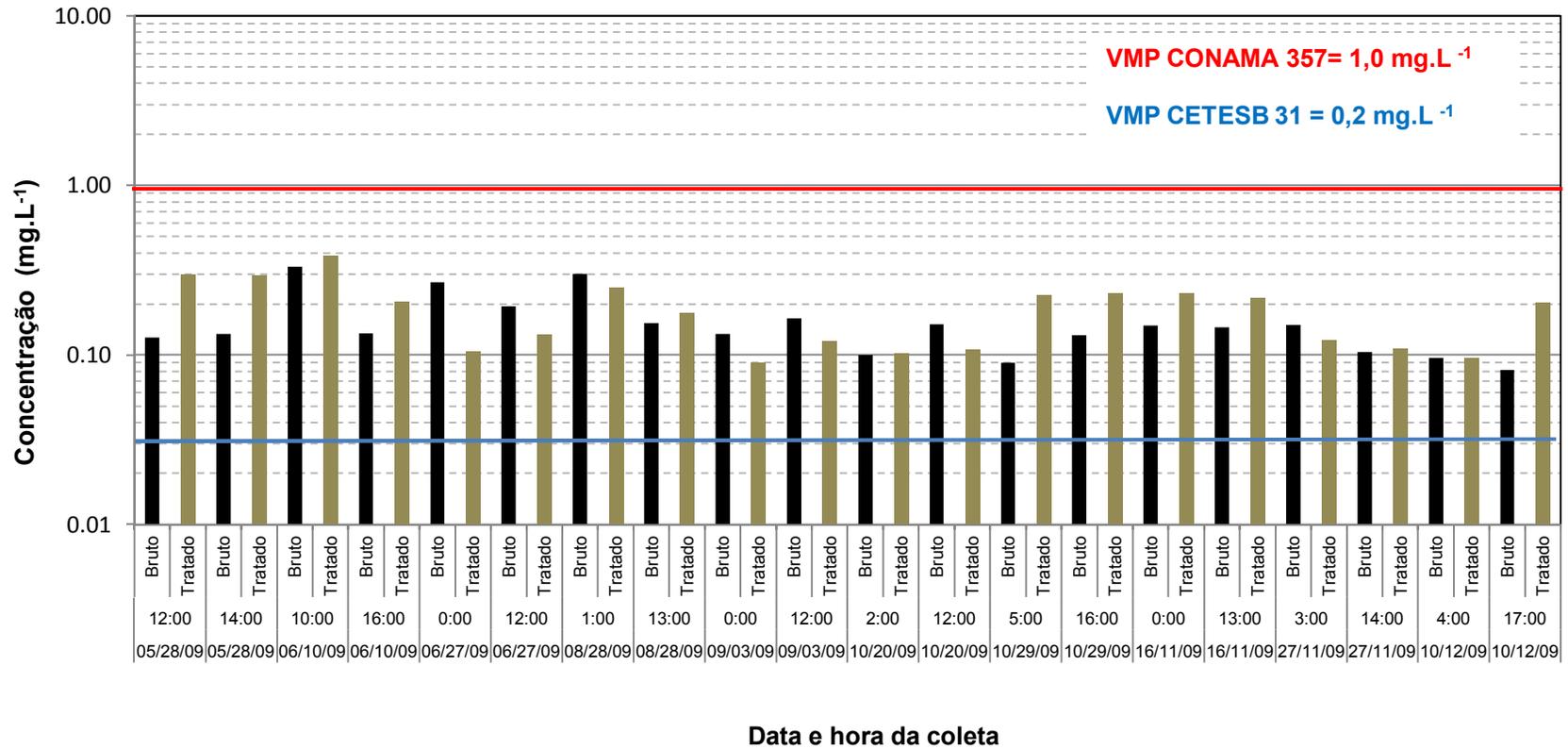


Figura 2A - Concentrações de Manganês nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

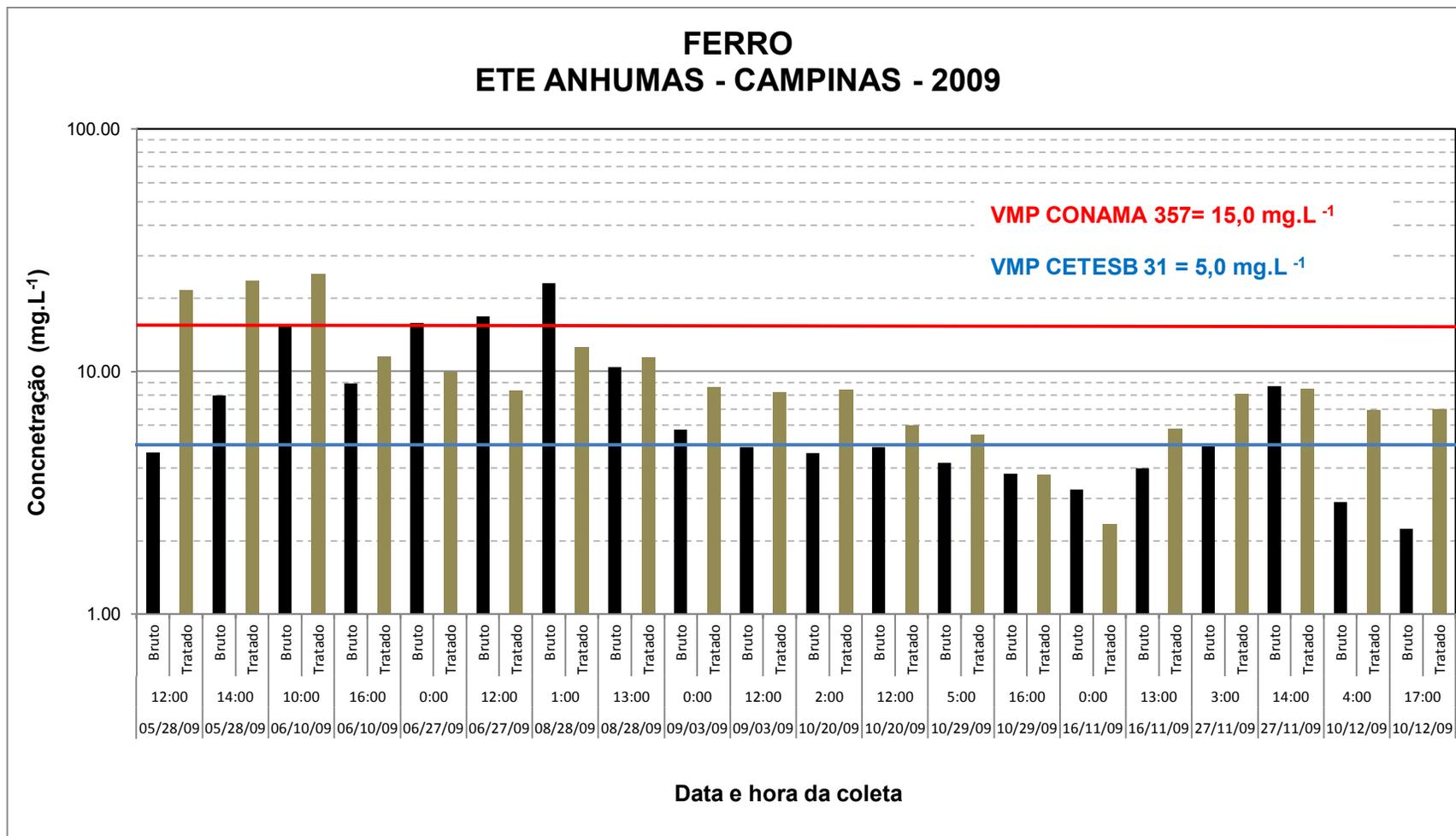


Figura 3A - Concentrações de Ferro nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

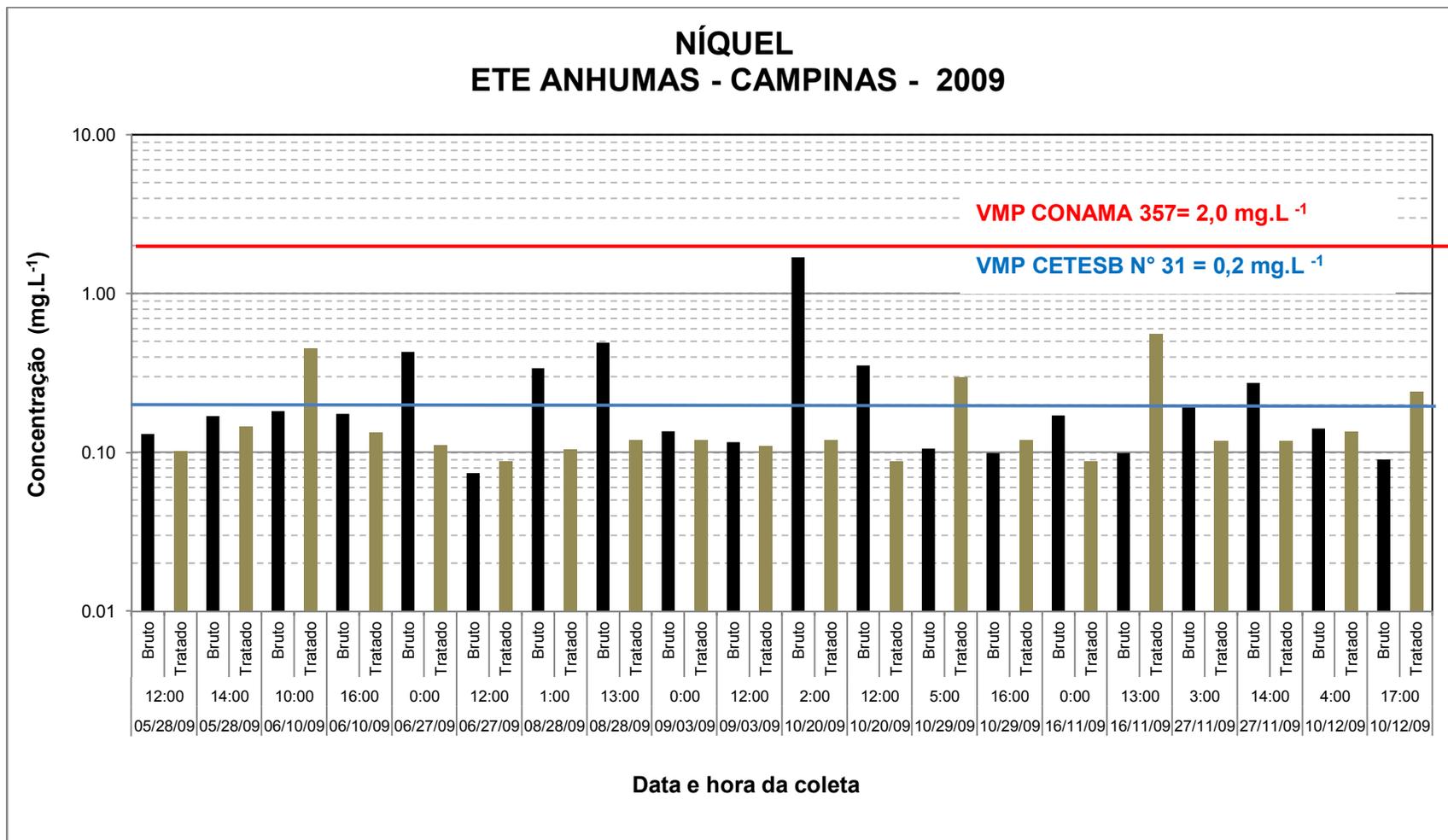


Figura 4A - Concentrações de Níquel nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

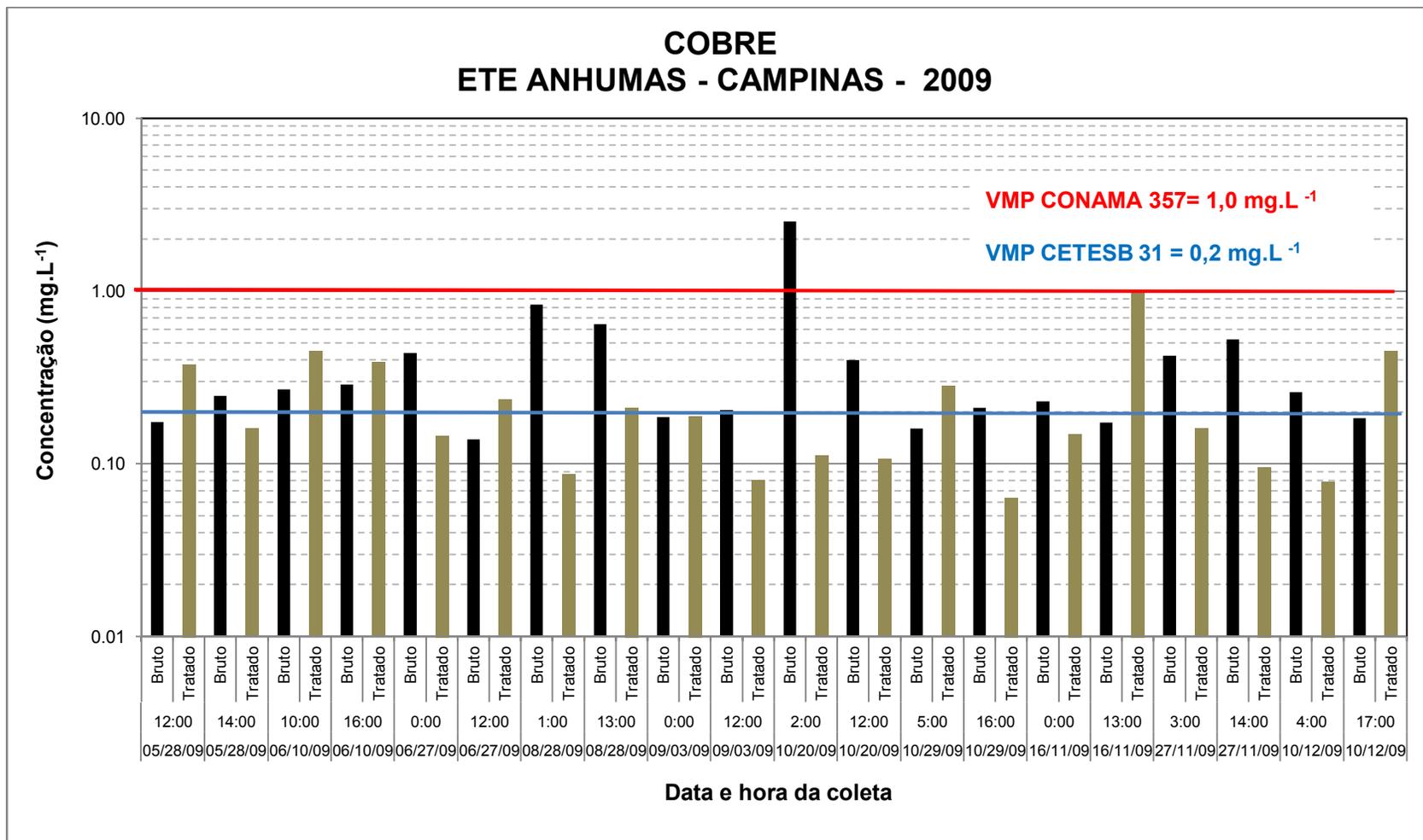


Figura 5A - Concentrações de Cobre nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

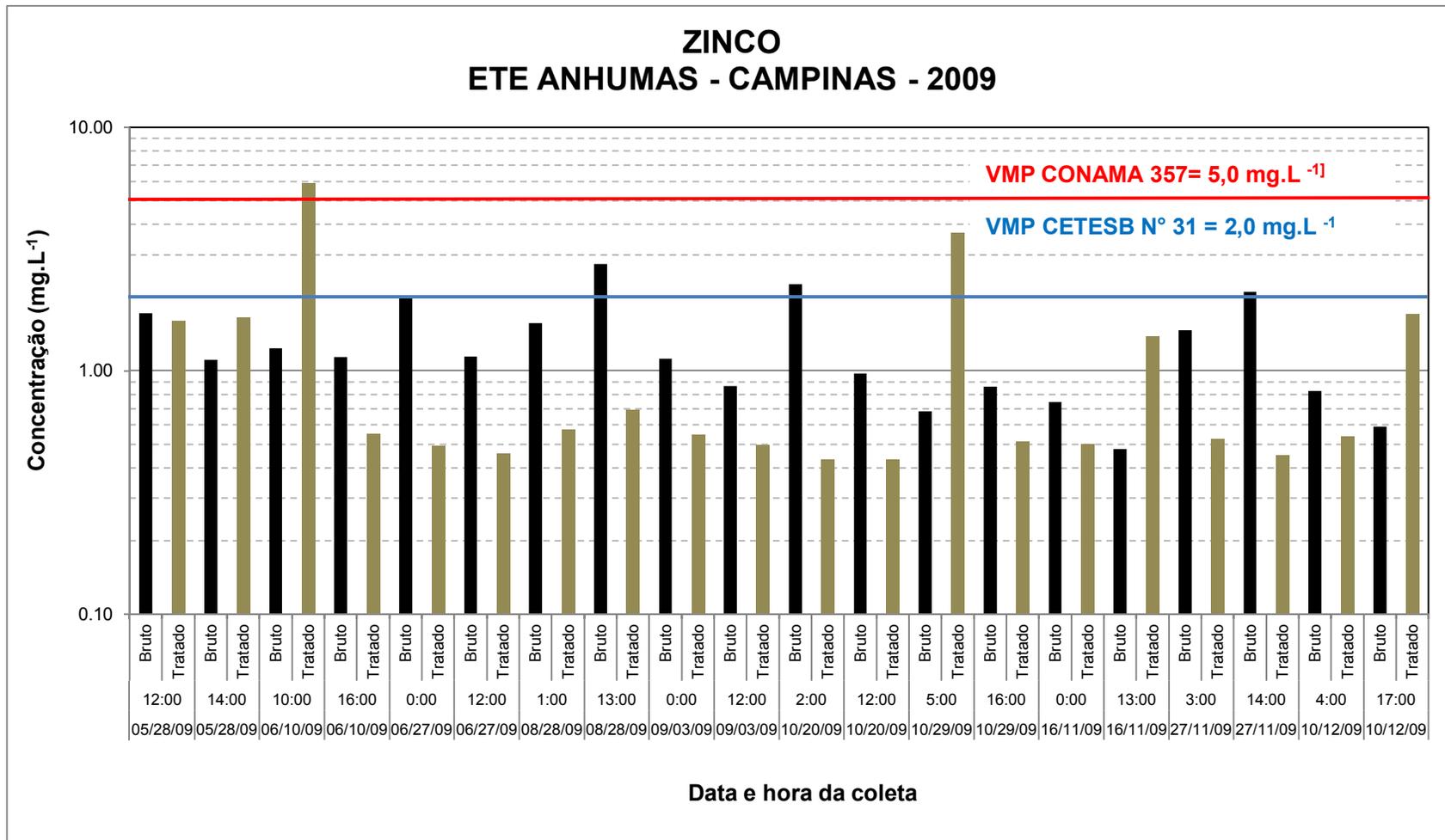


Figura 6A - Concentrações de Zinco nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

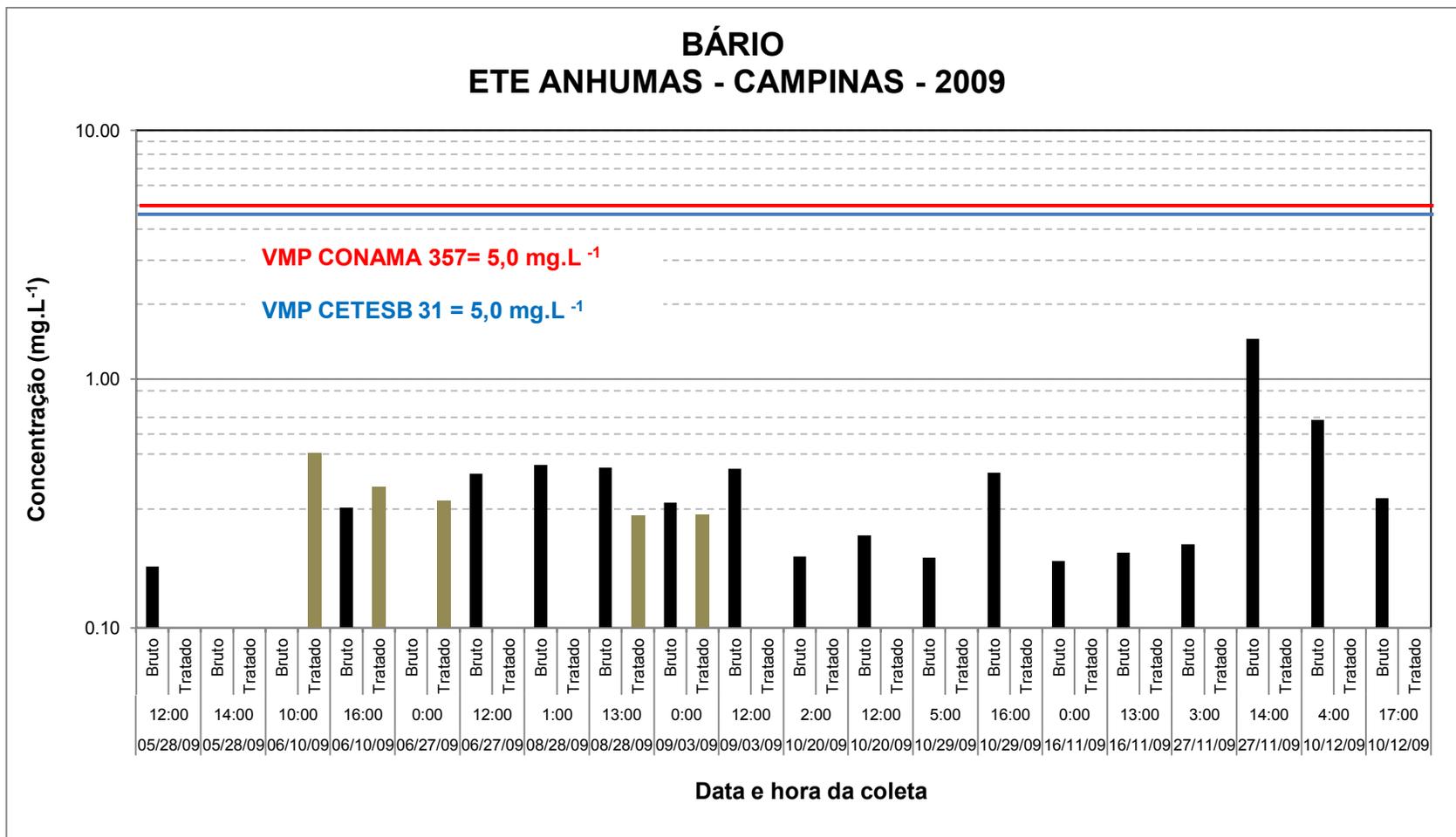


Figura 7A - Concentrações de Bário nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

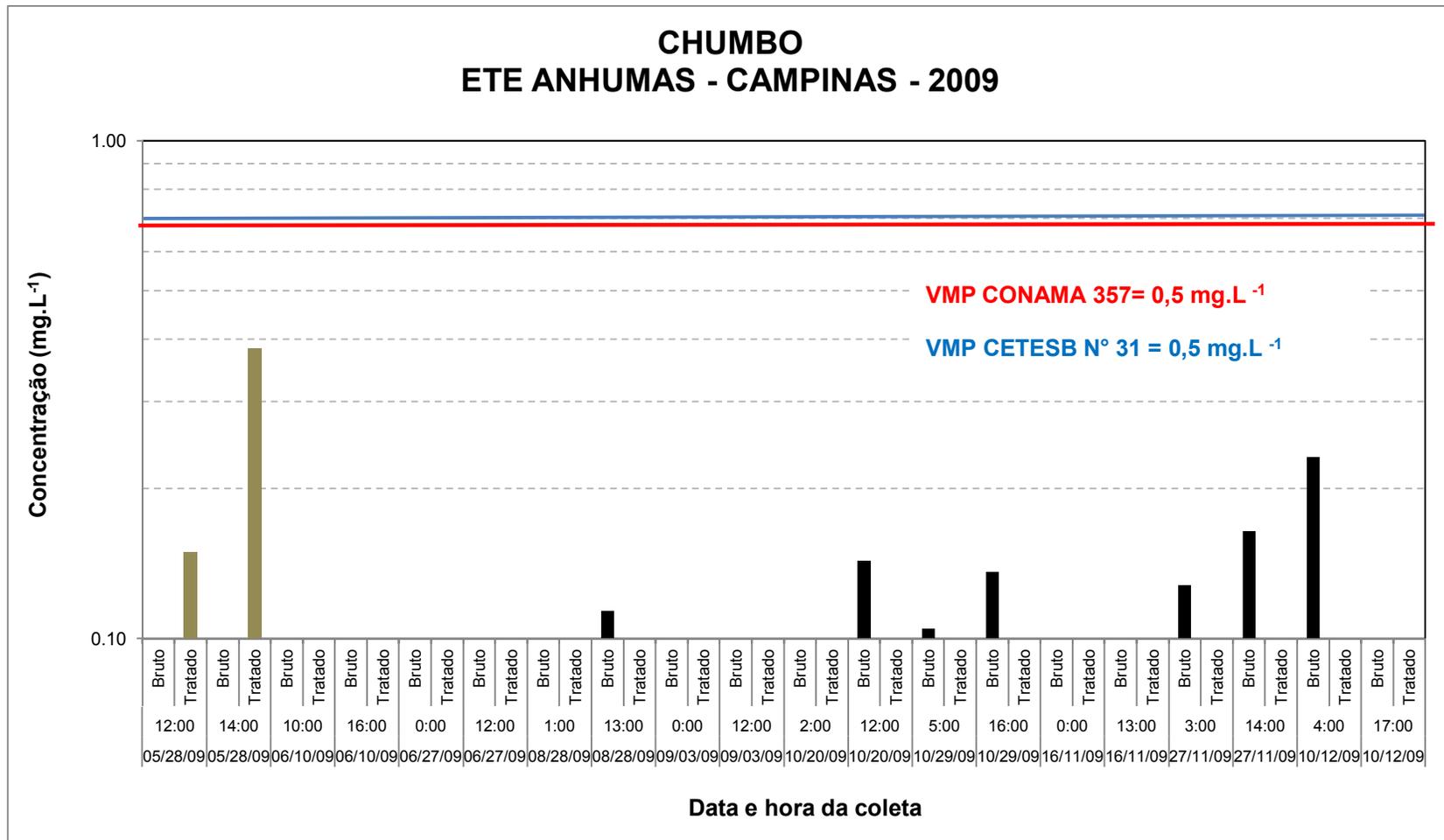


Figura 8A - Concentrações de Chumbo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2009.

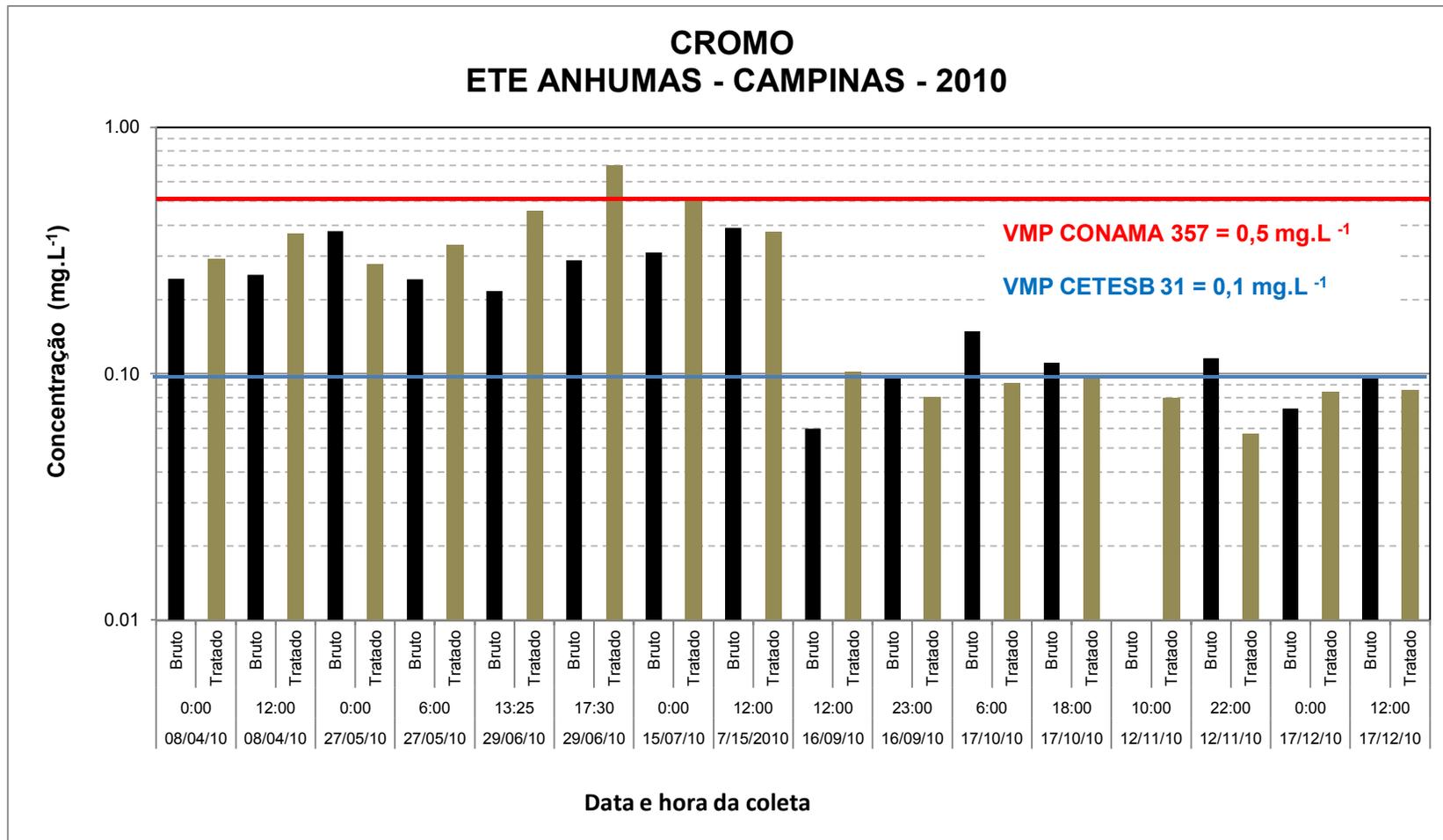


Figura 9A - Concentrações de Cromo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

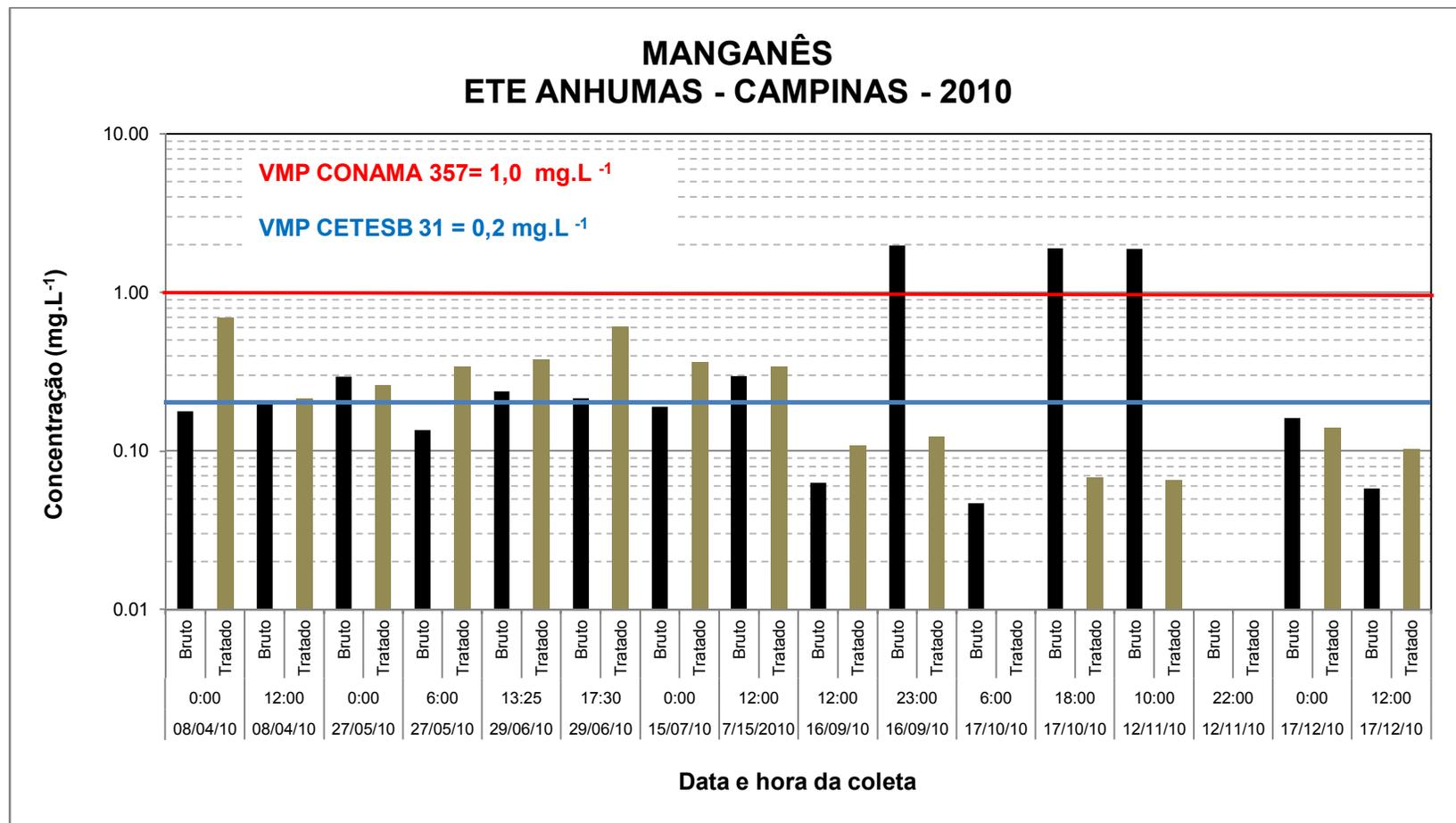


Figura 10A - Concentrações de Manganês nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

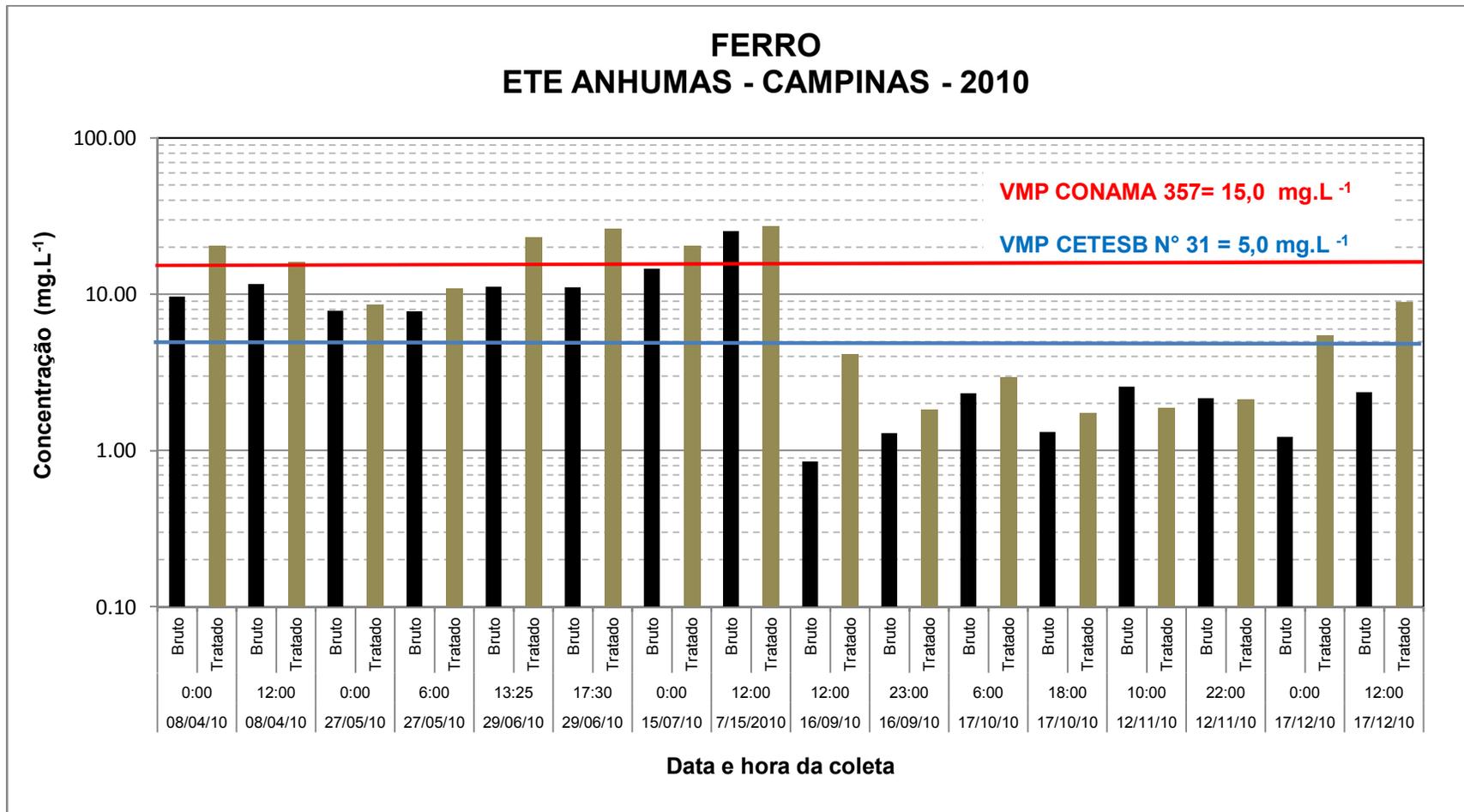


Figura 11A - Concentrações de Ferro nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

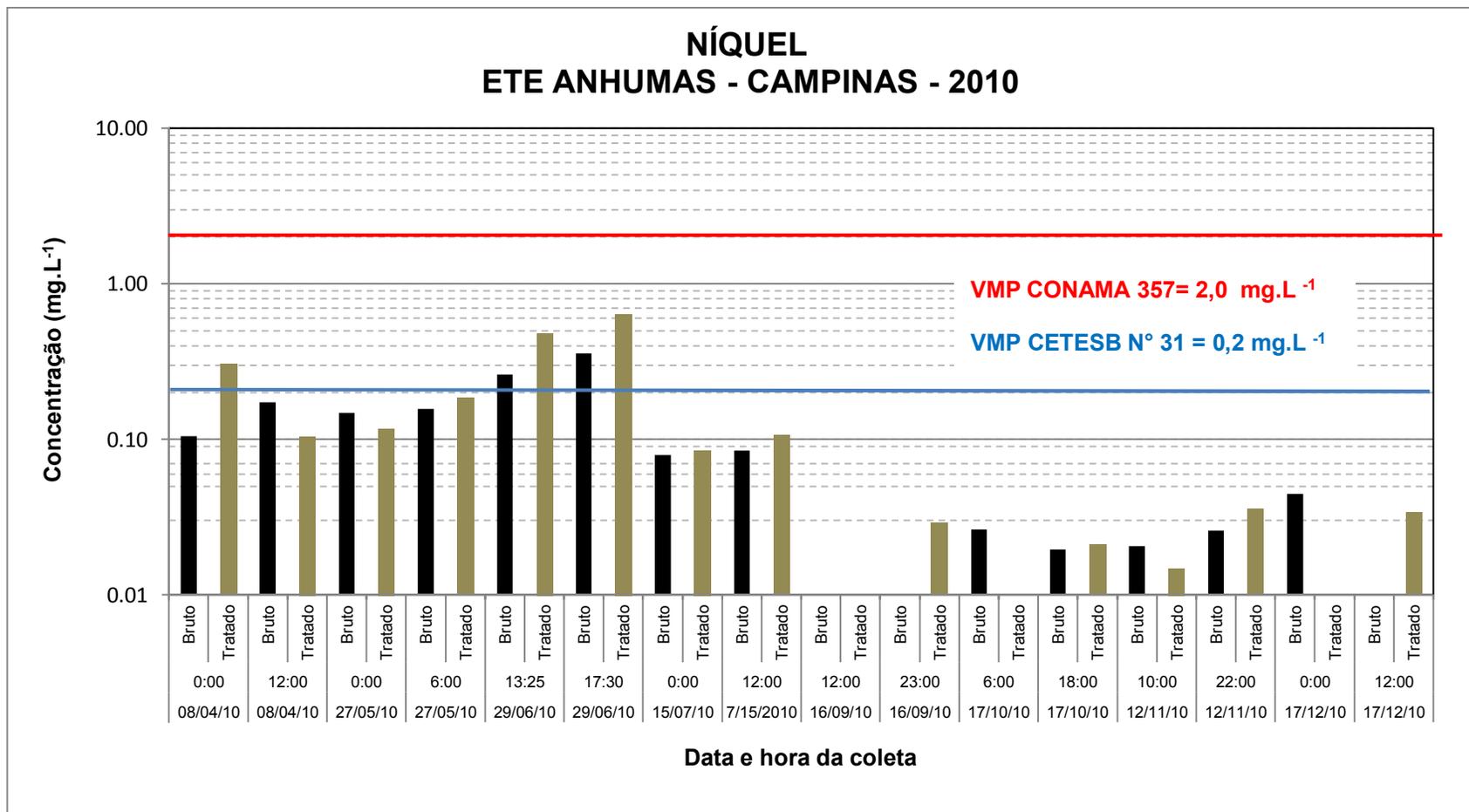


Figura 12A - Concentrações de Níquel nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

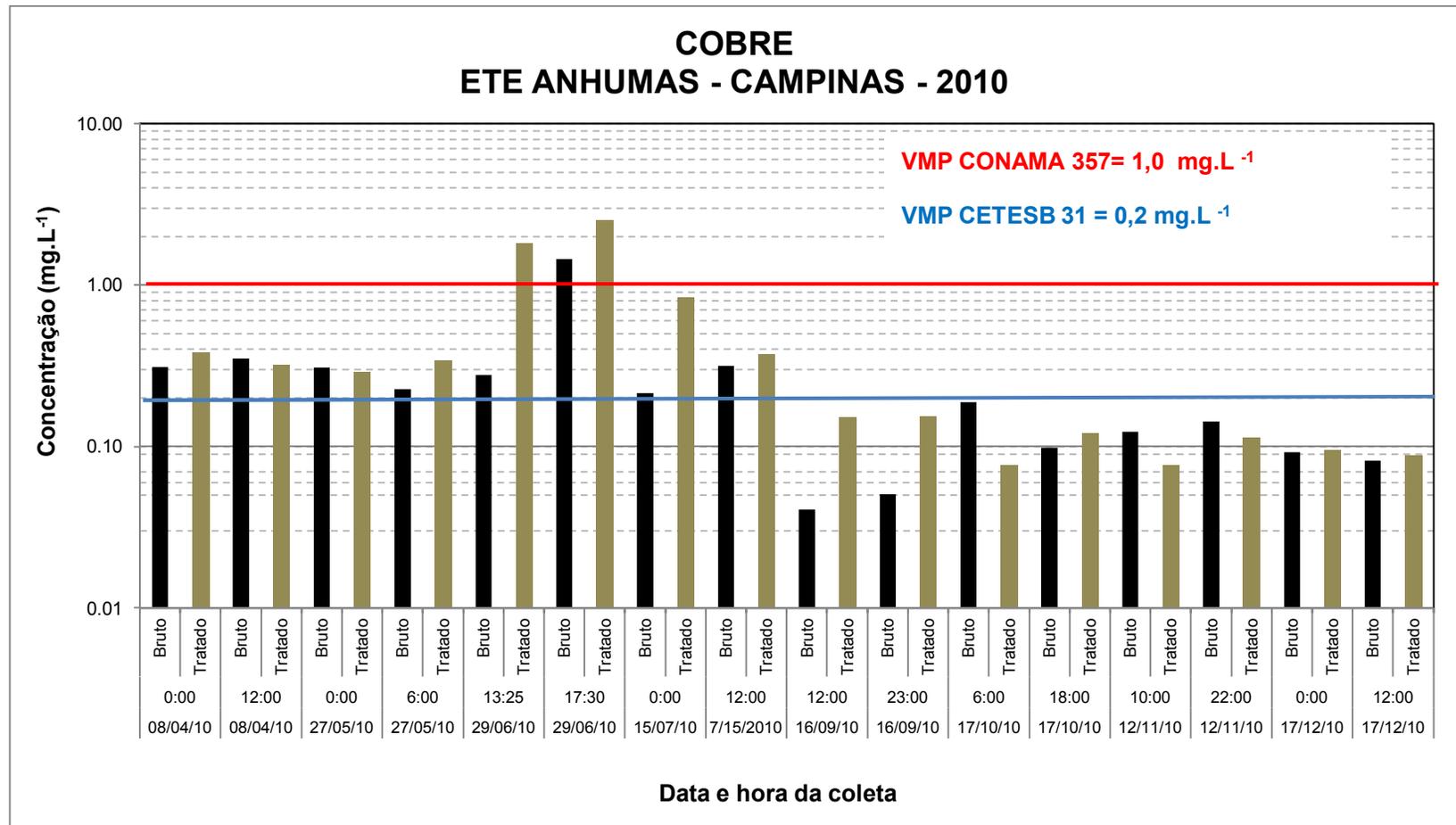


Figura 13A - Concentrações de Cobre nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

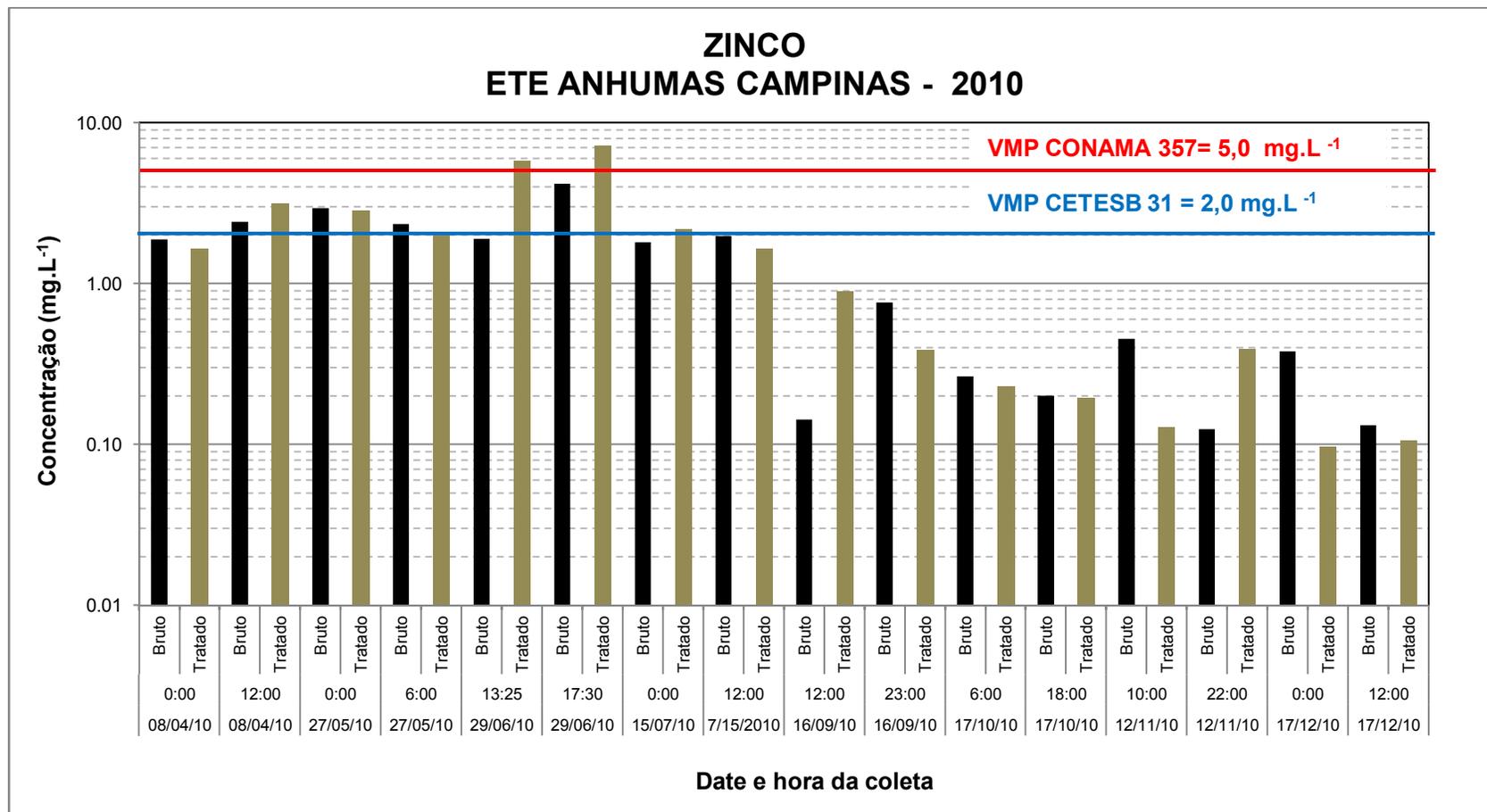


Figura 14A - Concentrações de Zinco nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

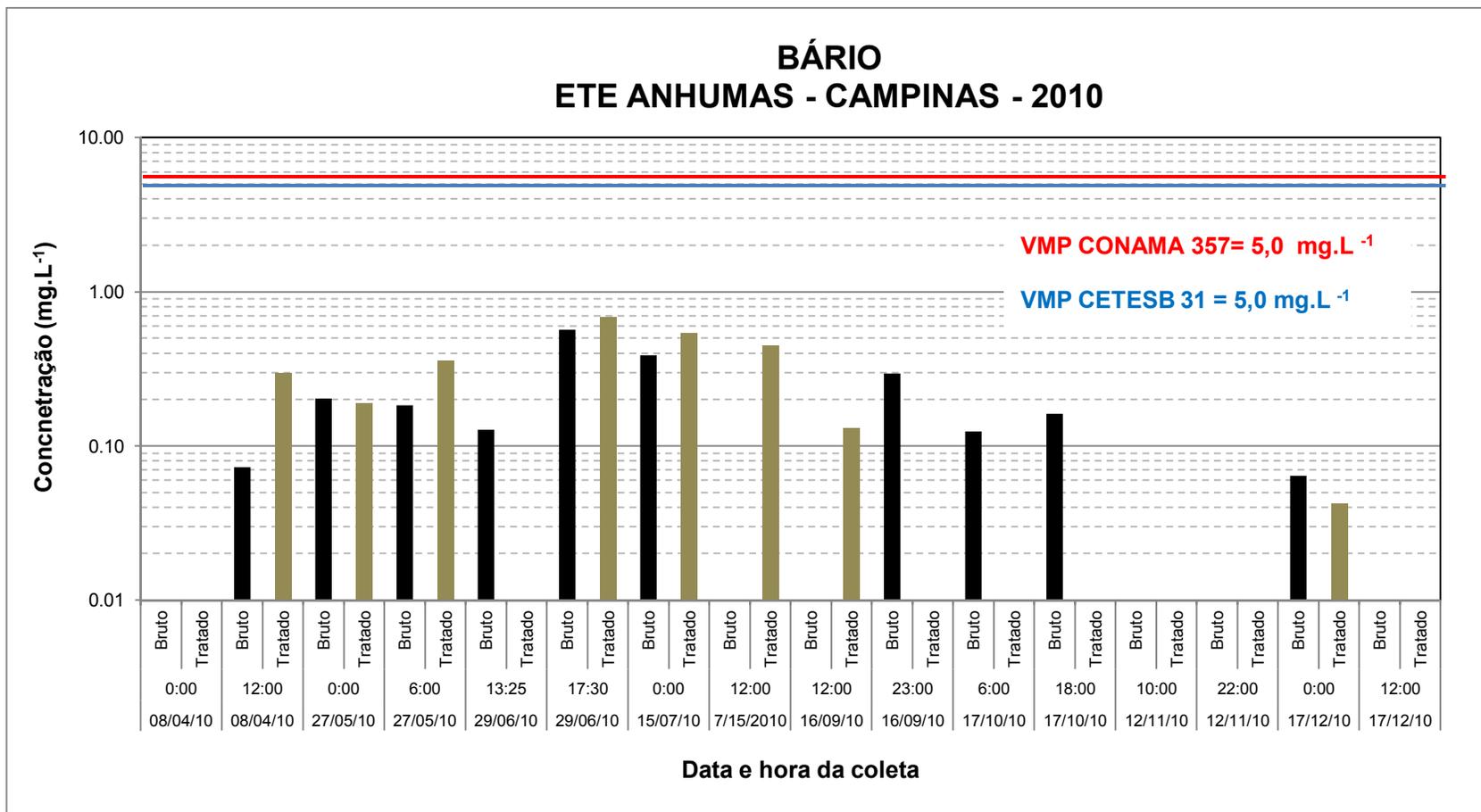


Figura 15A - Concentrações de Bário nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

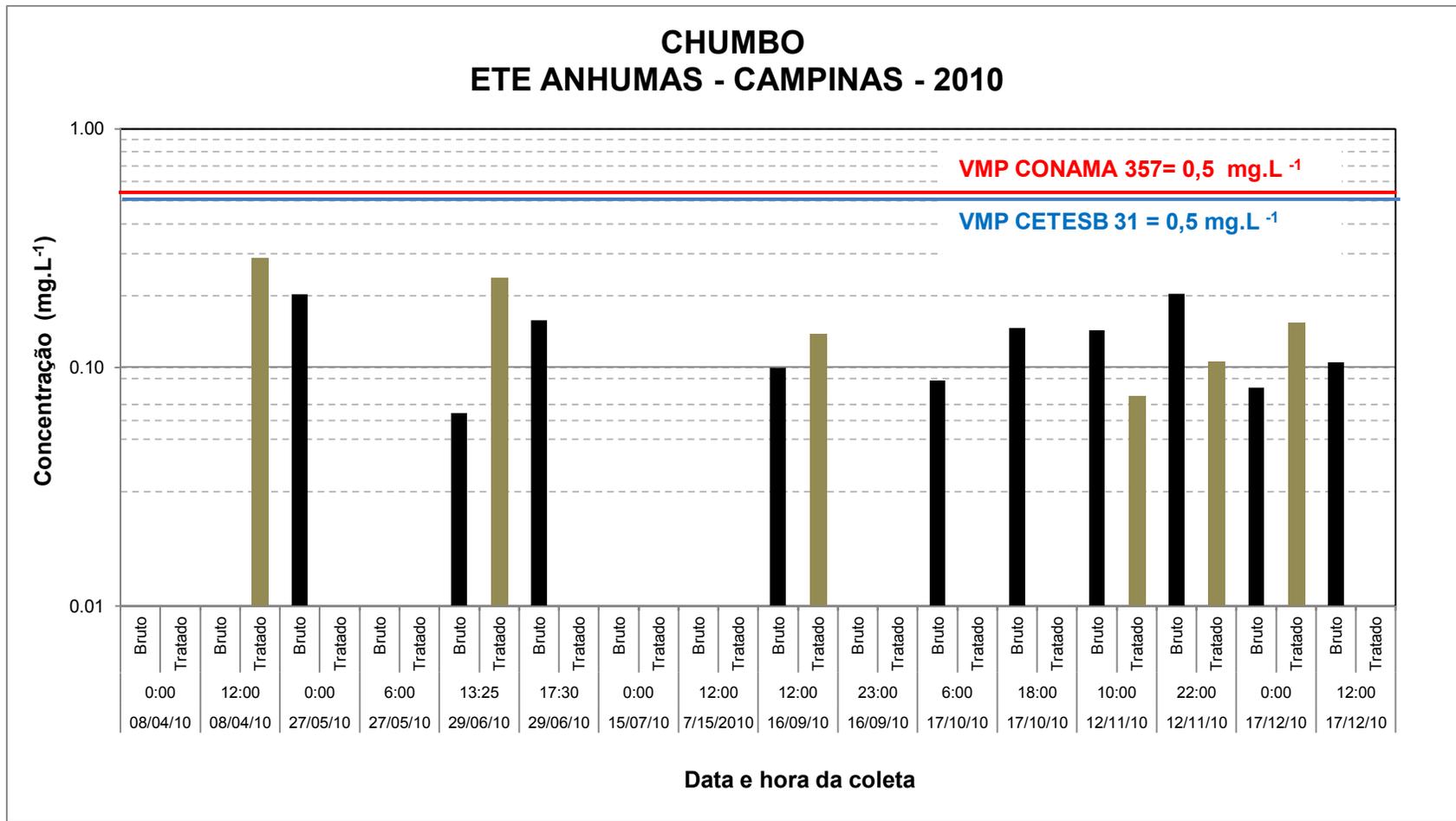


Figura 16A - Concentrações de Chumbo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas coletadas no ano de 2010.

**ANEXO B – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE
Anhumas, Campinas**

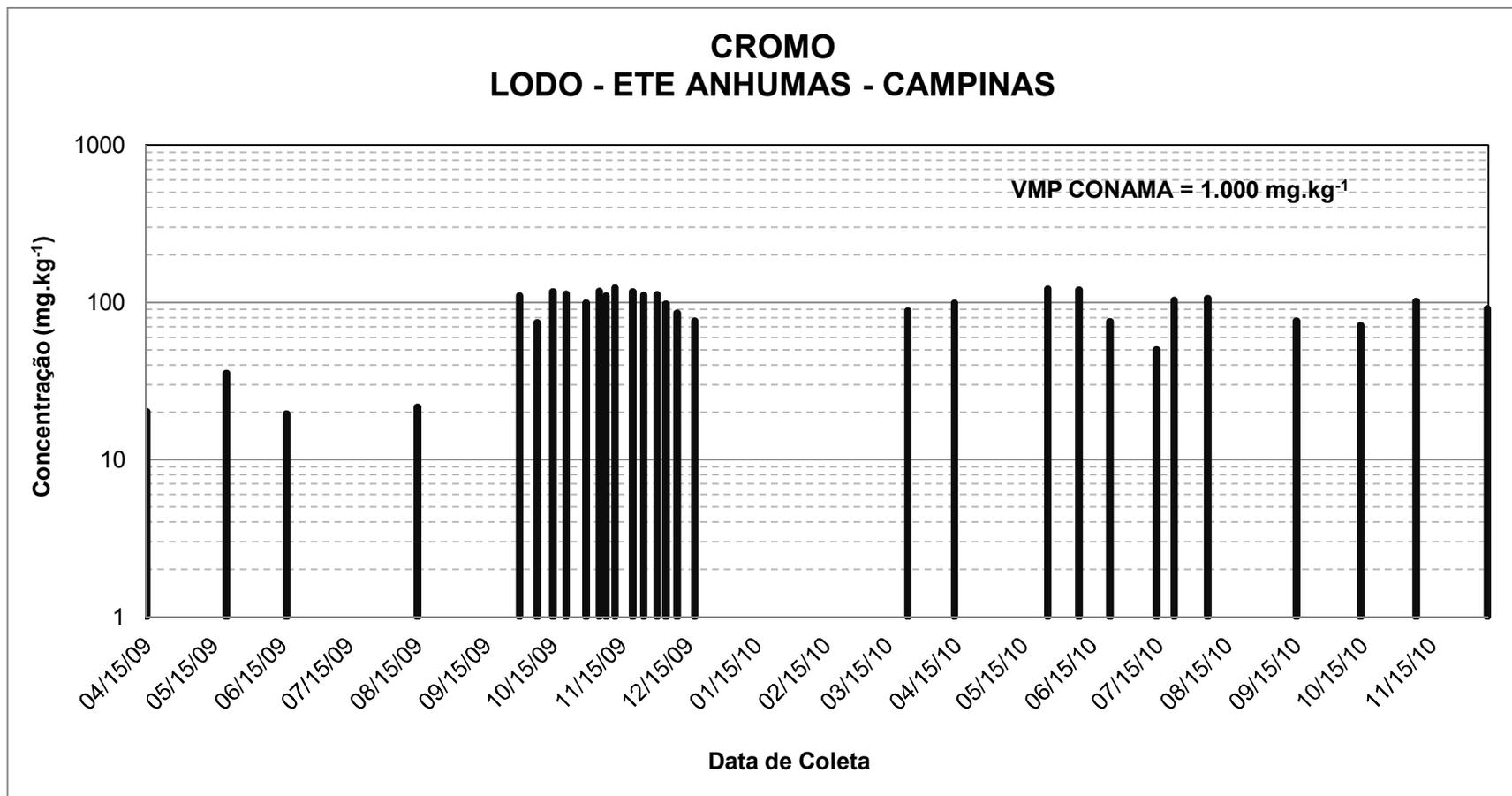


Figura 1B - Concentrações de Cromo nas amostras de Lodo da ETE Anhumas, Campinas.

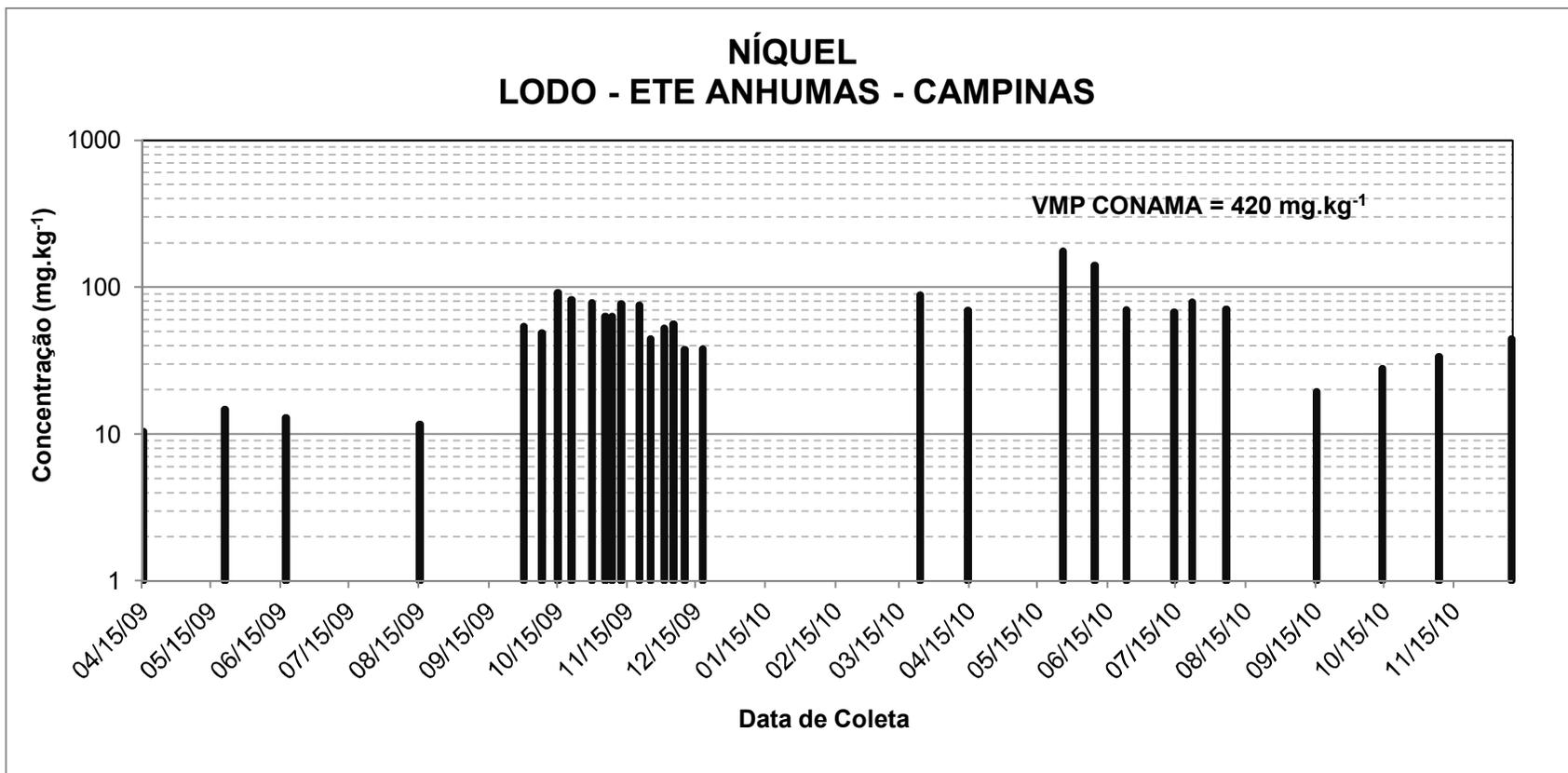


Figura 2B - Concentrações de Níquel nas amostras de Lodo da ETE Anhumas, Campinas.

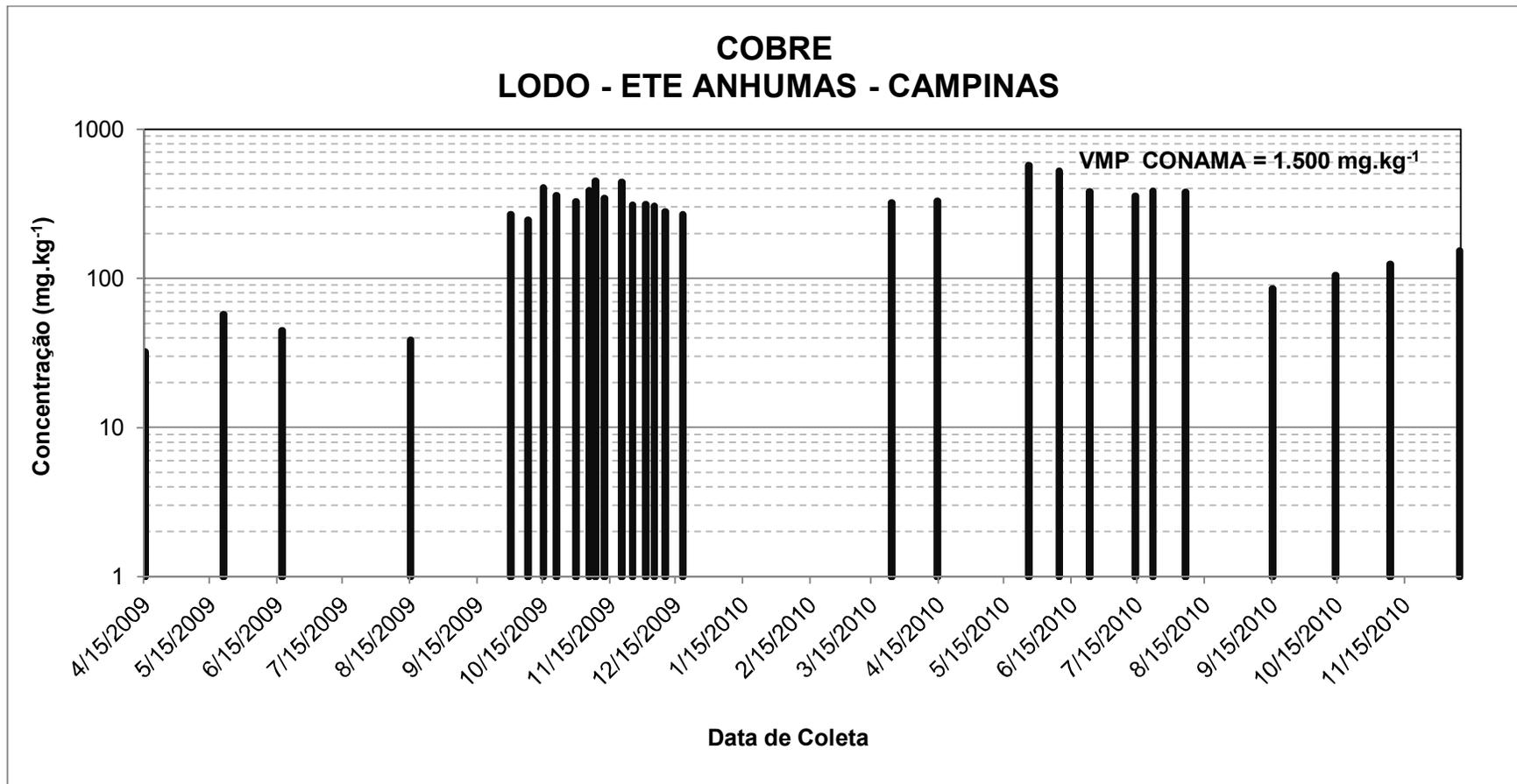


Figura 3B - Concentrações de Cobre nas amostras de Lodo da ETE Anhumas, Campinas.

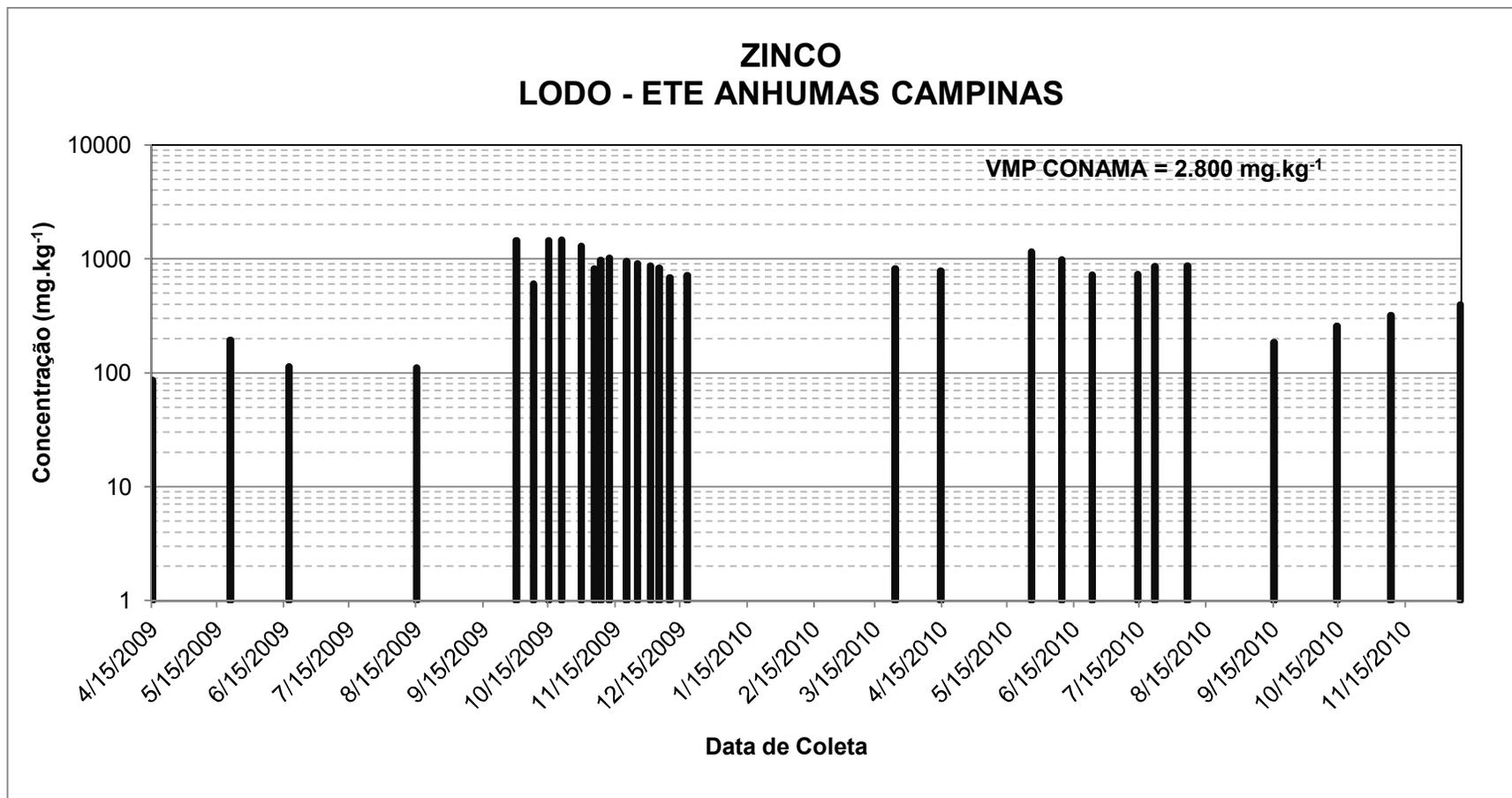


Figura 4B - Concentrações de Zinco nas amostras de Lodo da ETE Anhumas, Campinas.

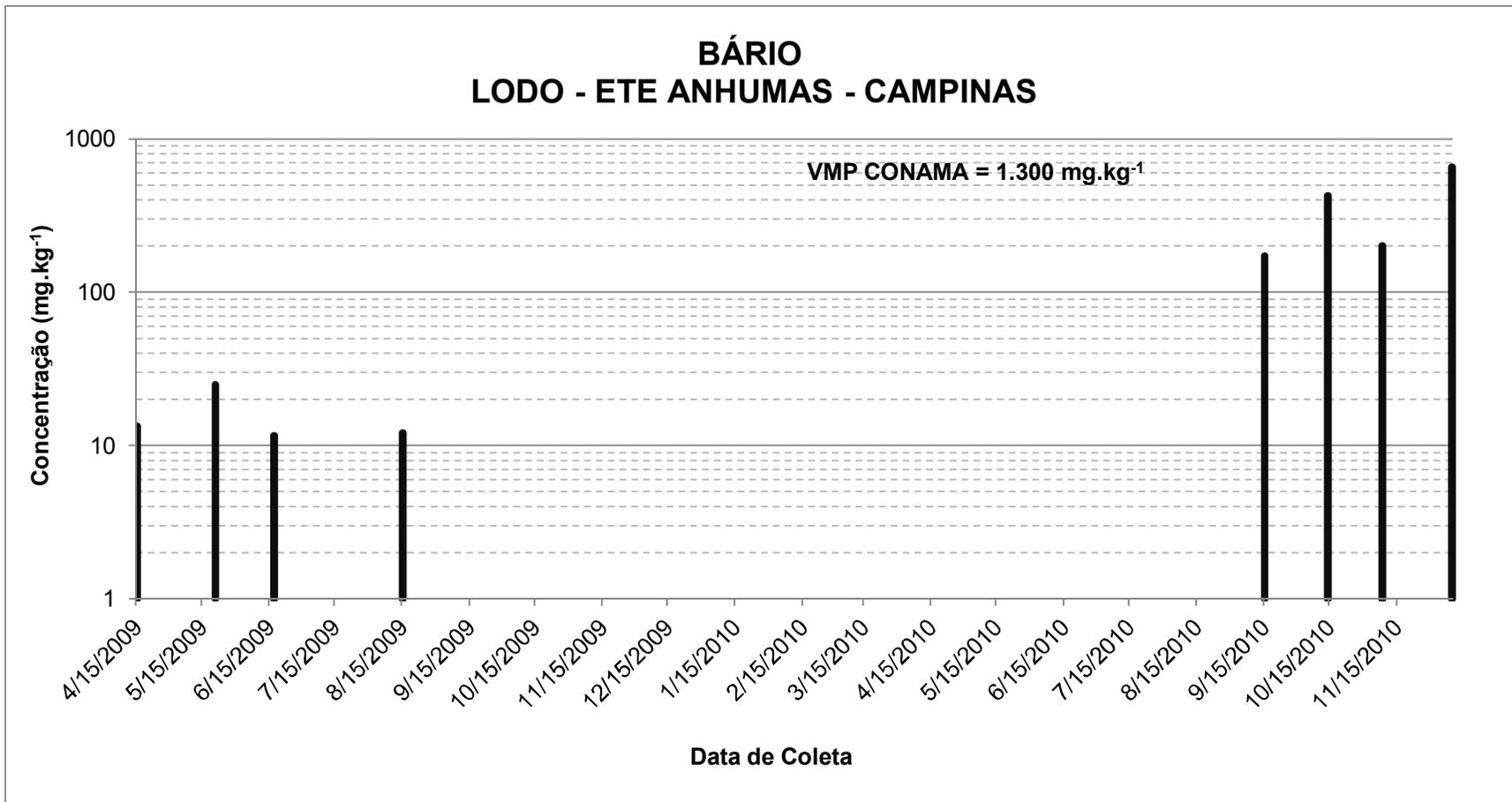


Figura 5B - Concentrações de Bário nas amostras de Lodo da ETE Anhumas, Campinas.

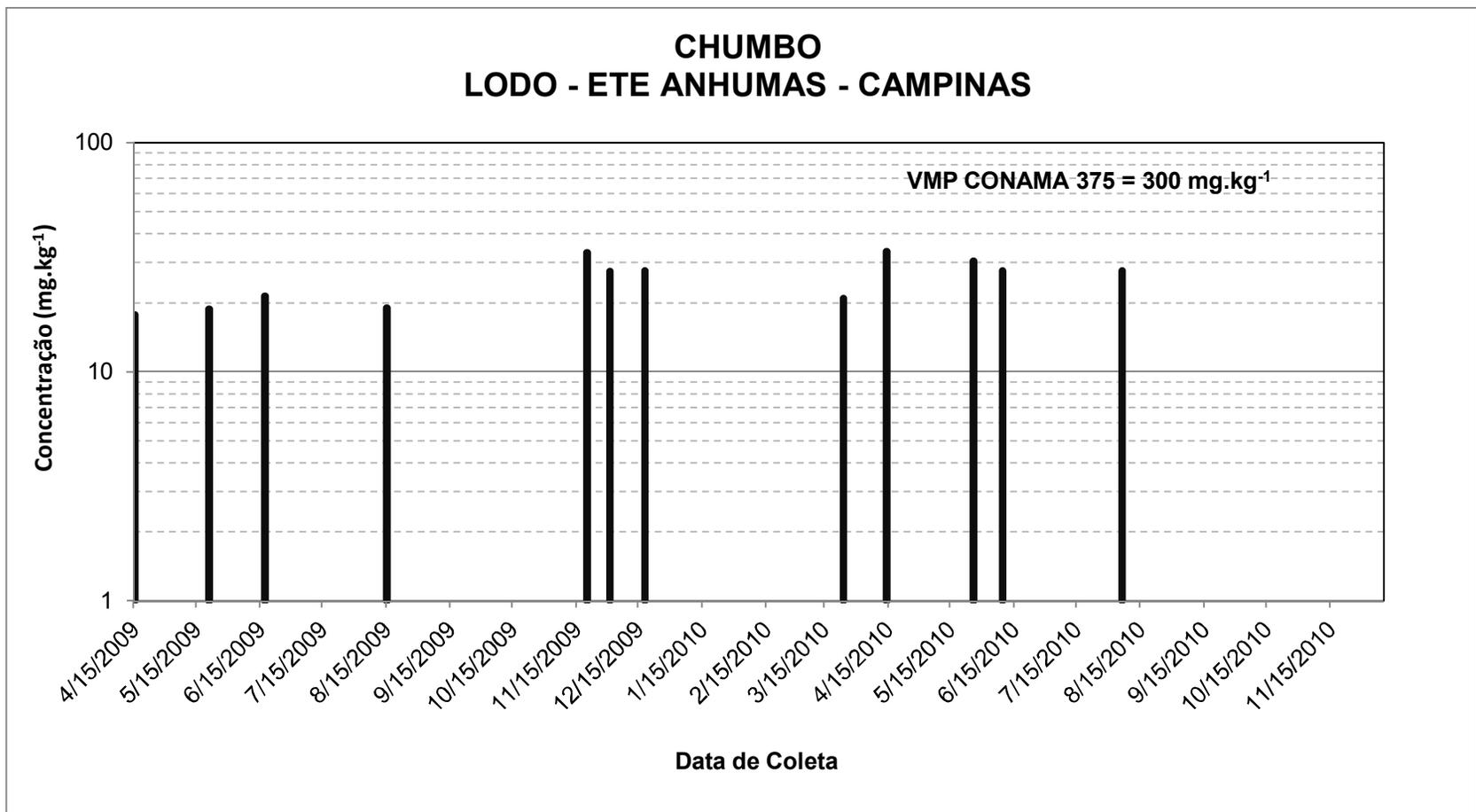


Figura 6B - Concentrações de Chumbo nas amostras de Lodo da ETE Anhumas, Campinas.

ANEXO C - Concentrações de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, Jaguariúna

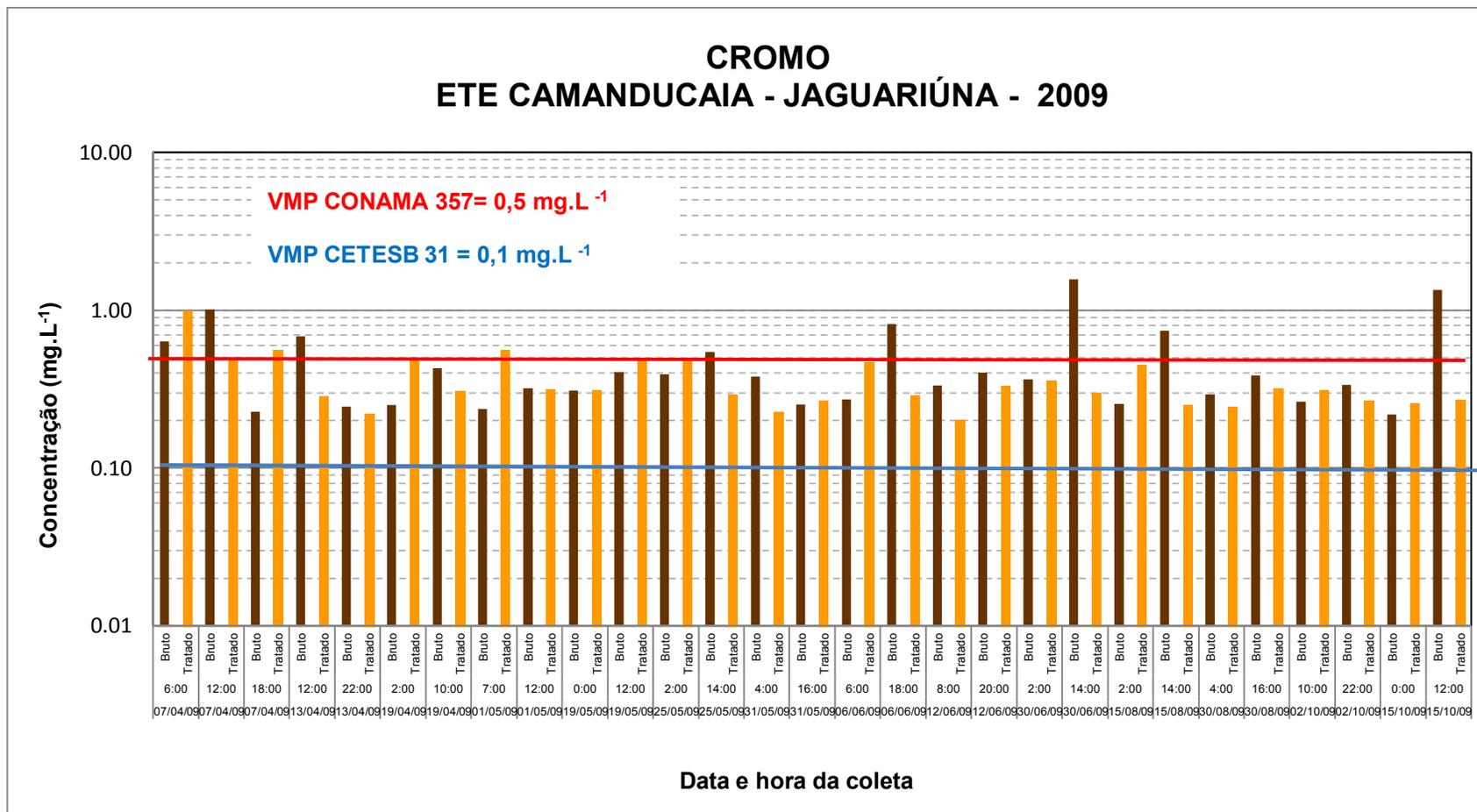


Figura 1C - Concentrações de Cromo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

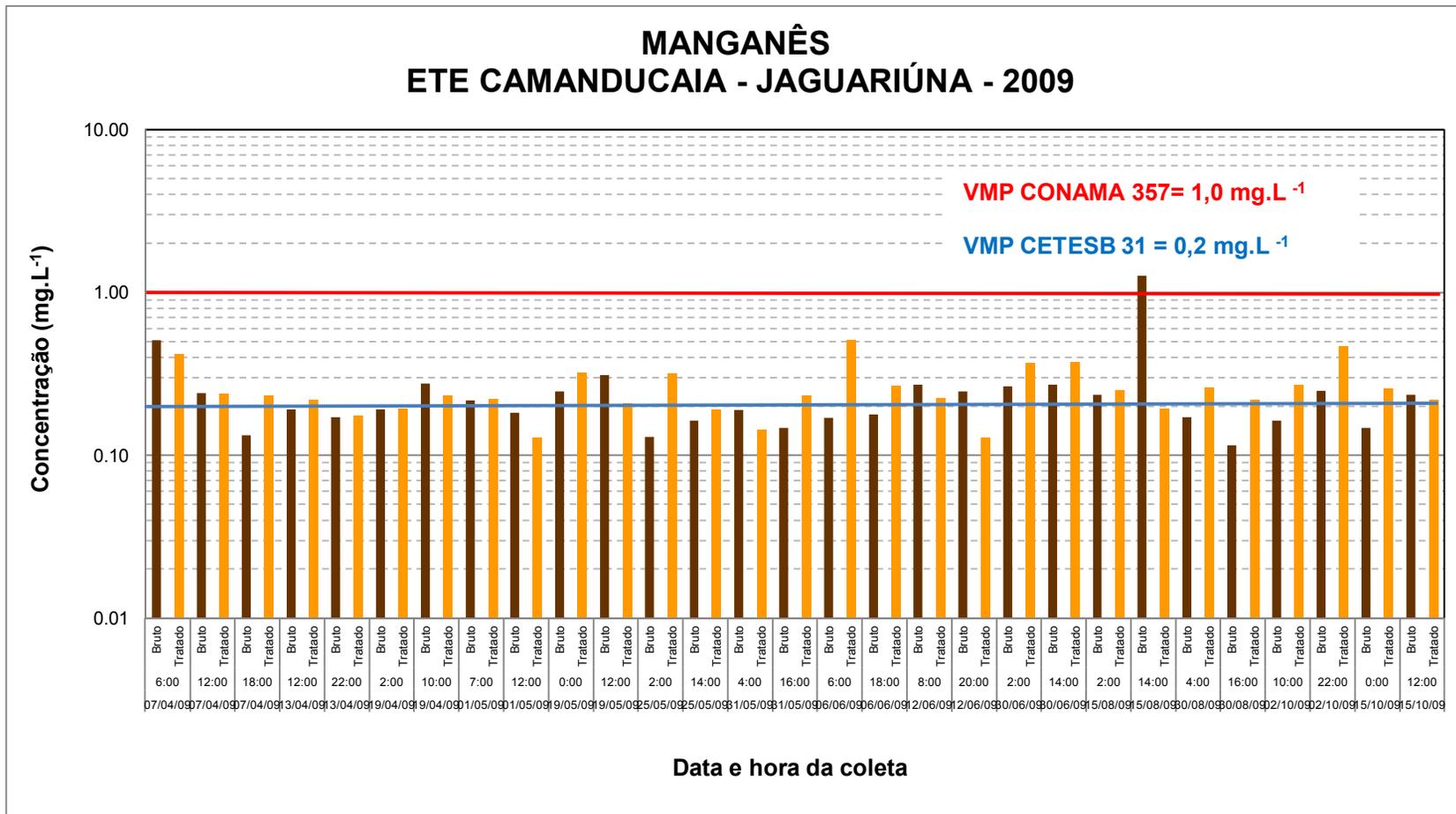


Figura 2C - Concentrações de Manganês amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

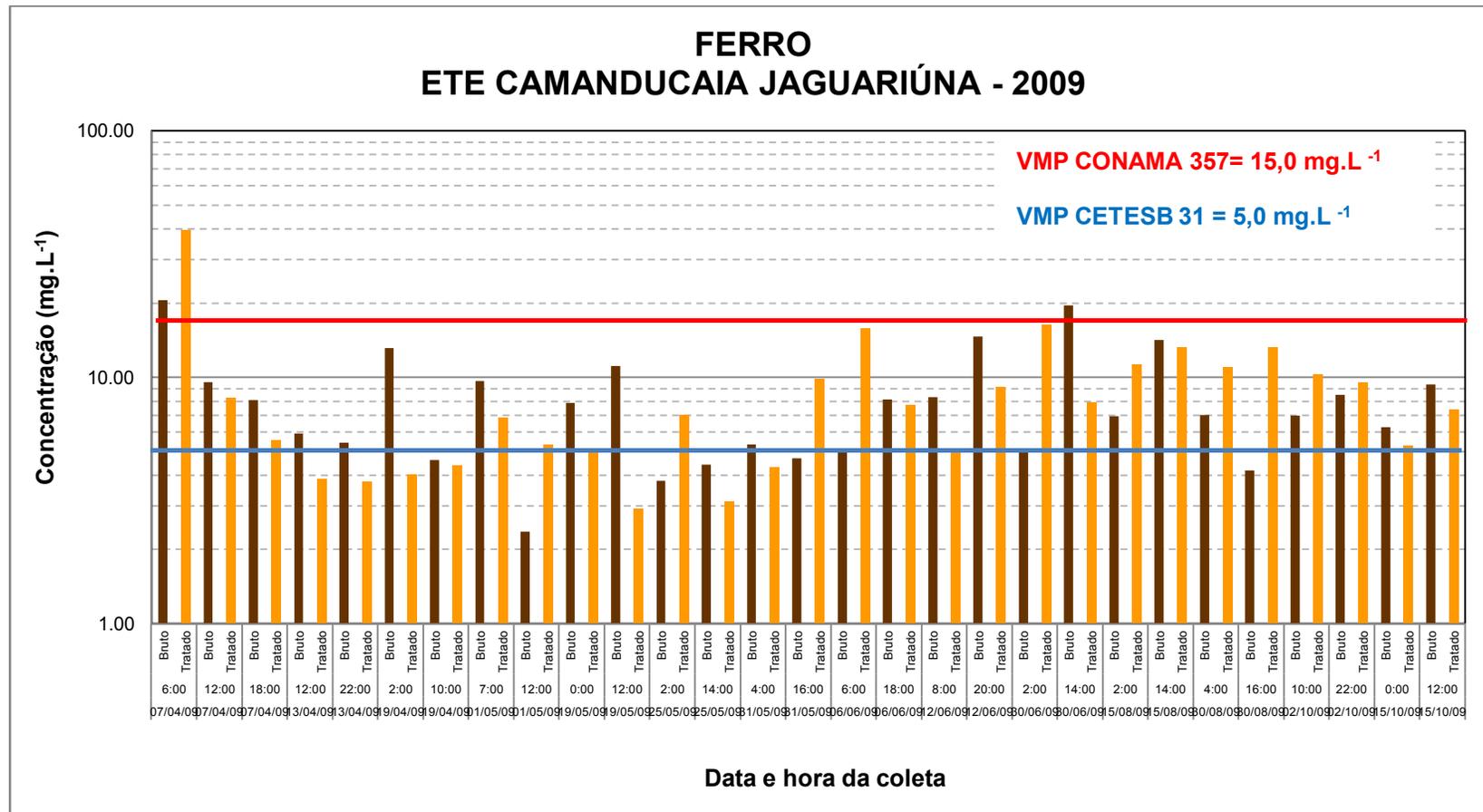


Figura 3C - Concentrações de Ferro nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

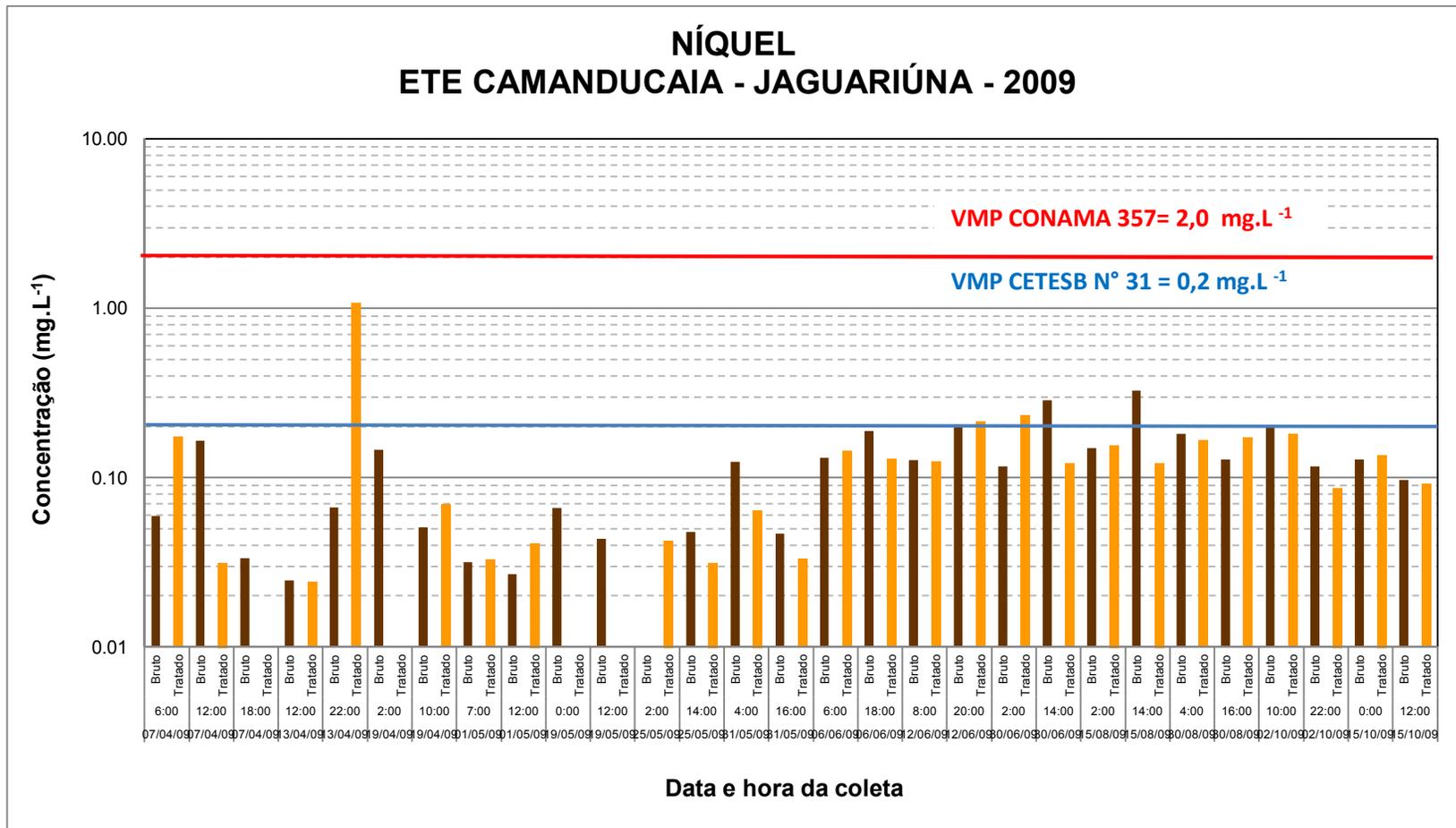


Figura 4C - Concentrações de Níquel nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

COBRE ETE CAMANDUCAIA - JAGUARIÚNA - 2009

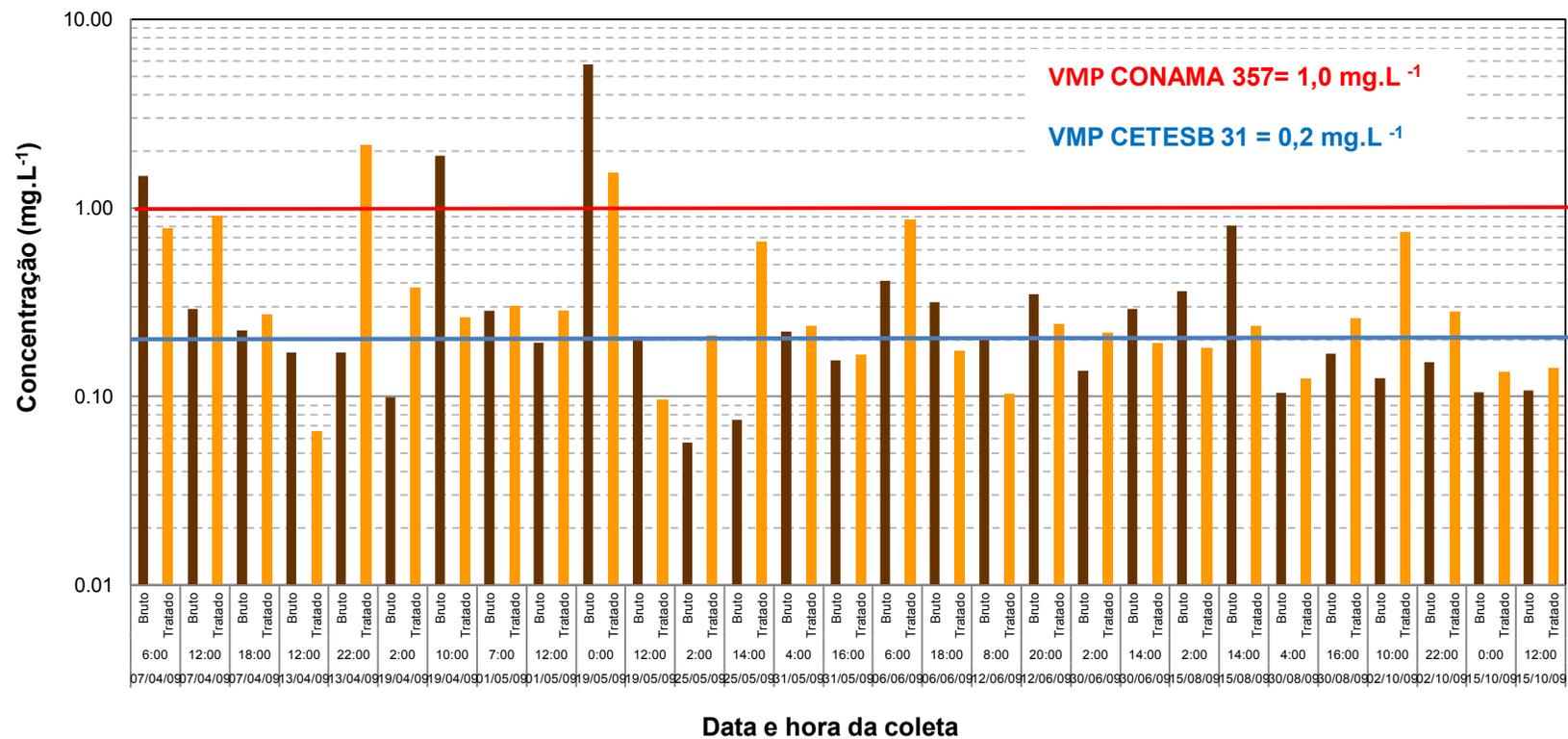


Figura 5C - Concentrações de Cobre nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

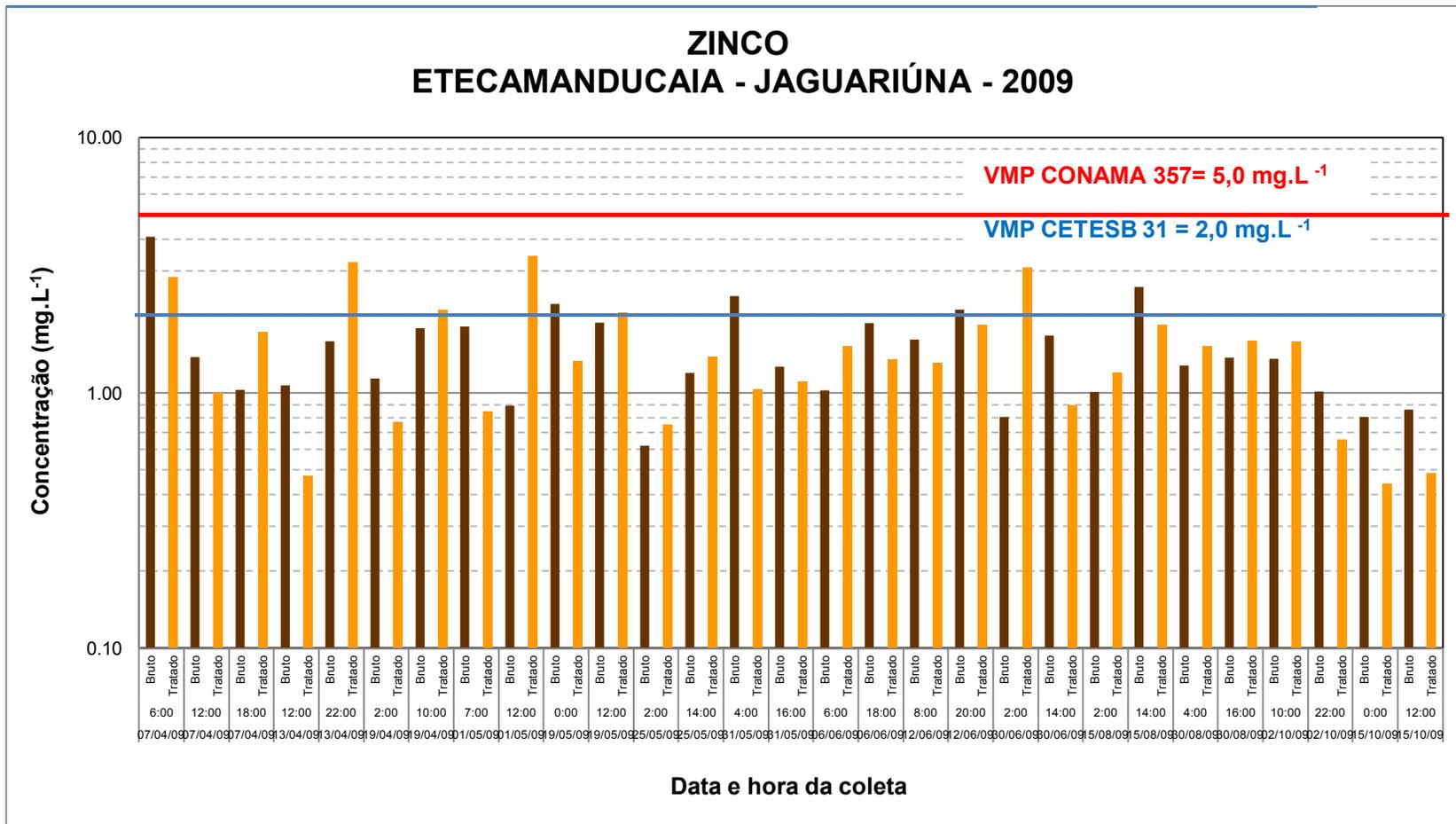


Figura 6C - Concentrações de Zinco nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

BÁRIO ETE CAMANDUCAIA JAGUARIÚNA- SP

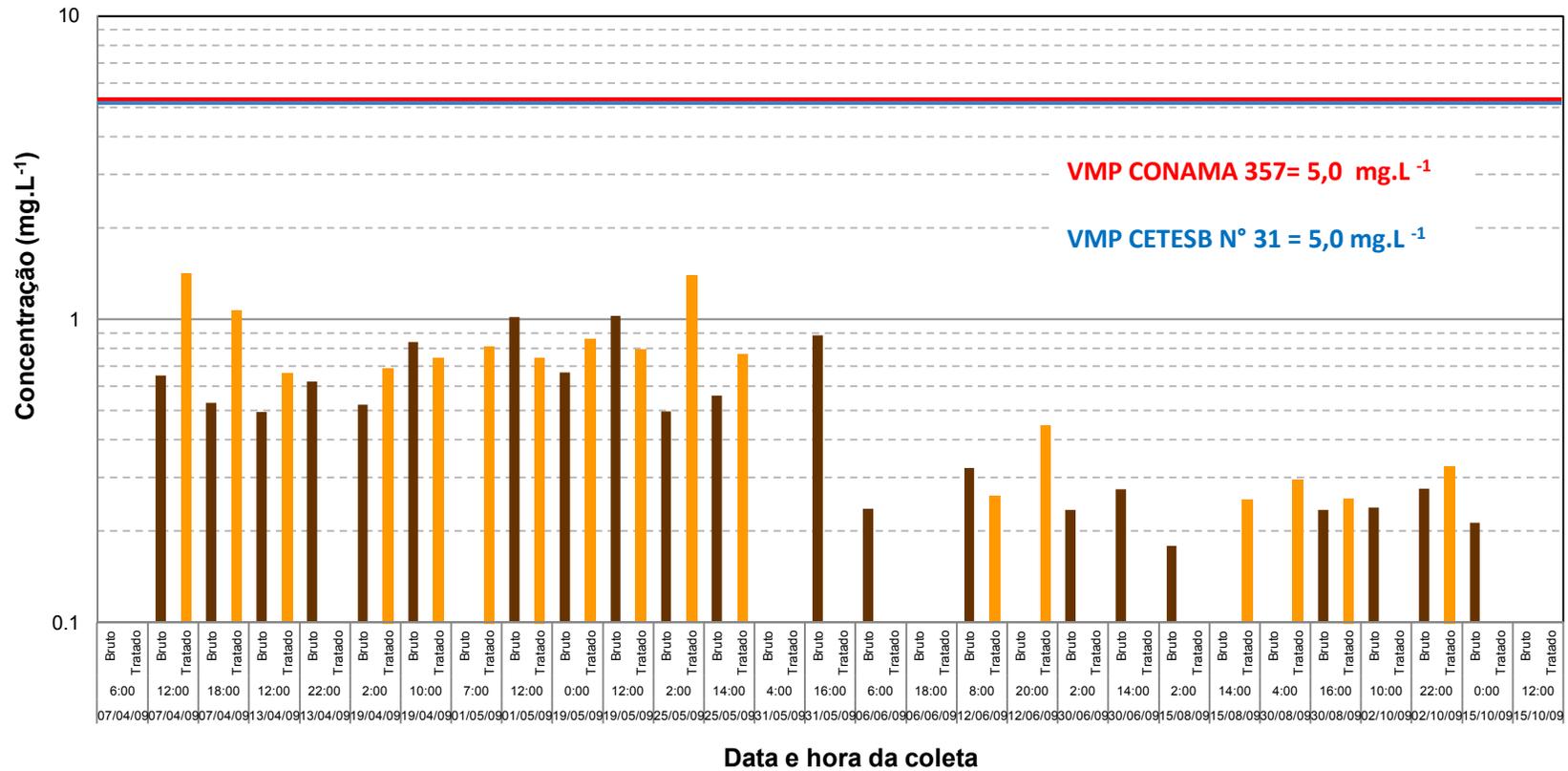


Figura 7C - Concentrações de Bário nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

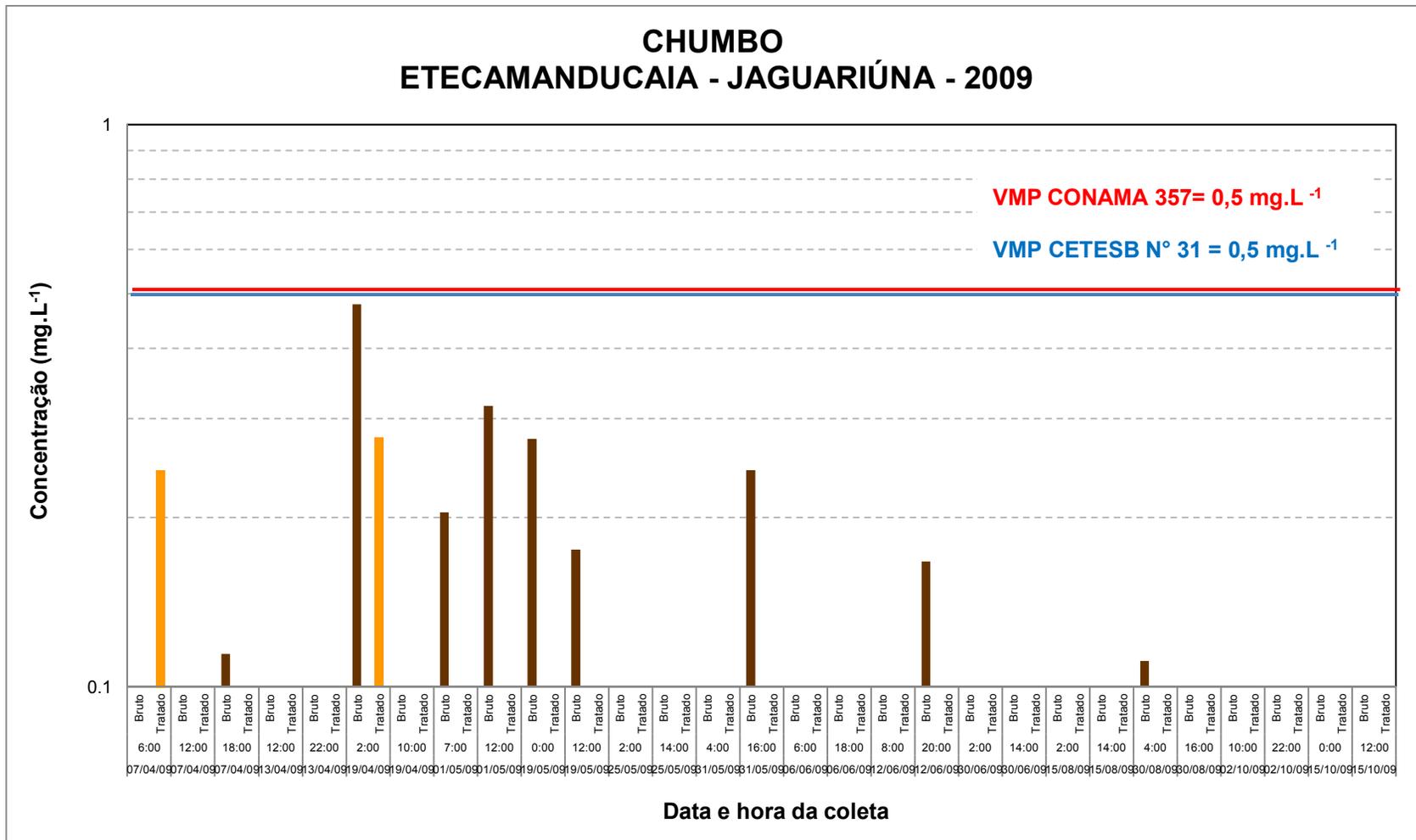


Figura 8C - Concentrações de Chumbo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2009.

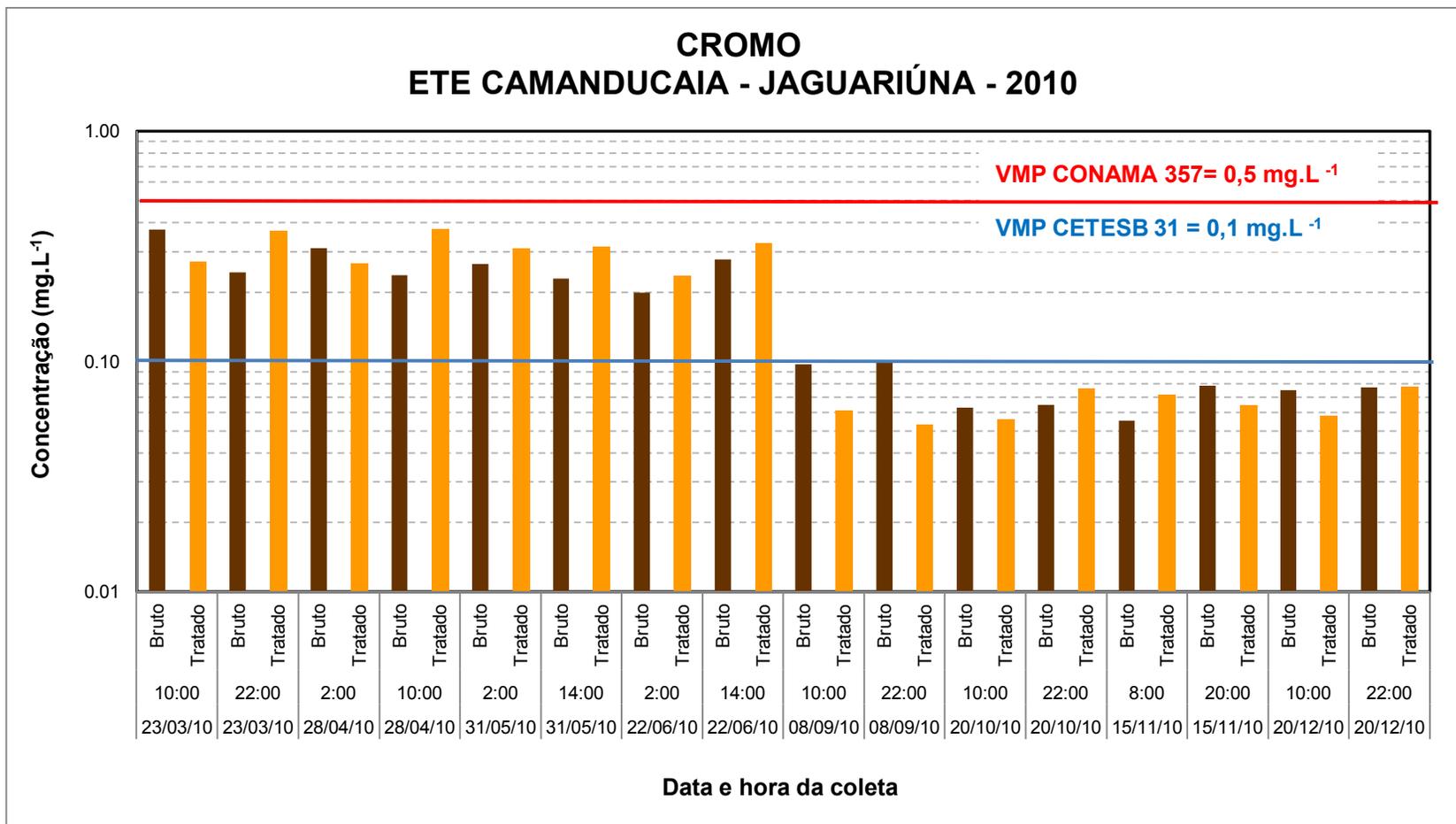


Figura 9C - Concentrações de Cromo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

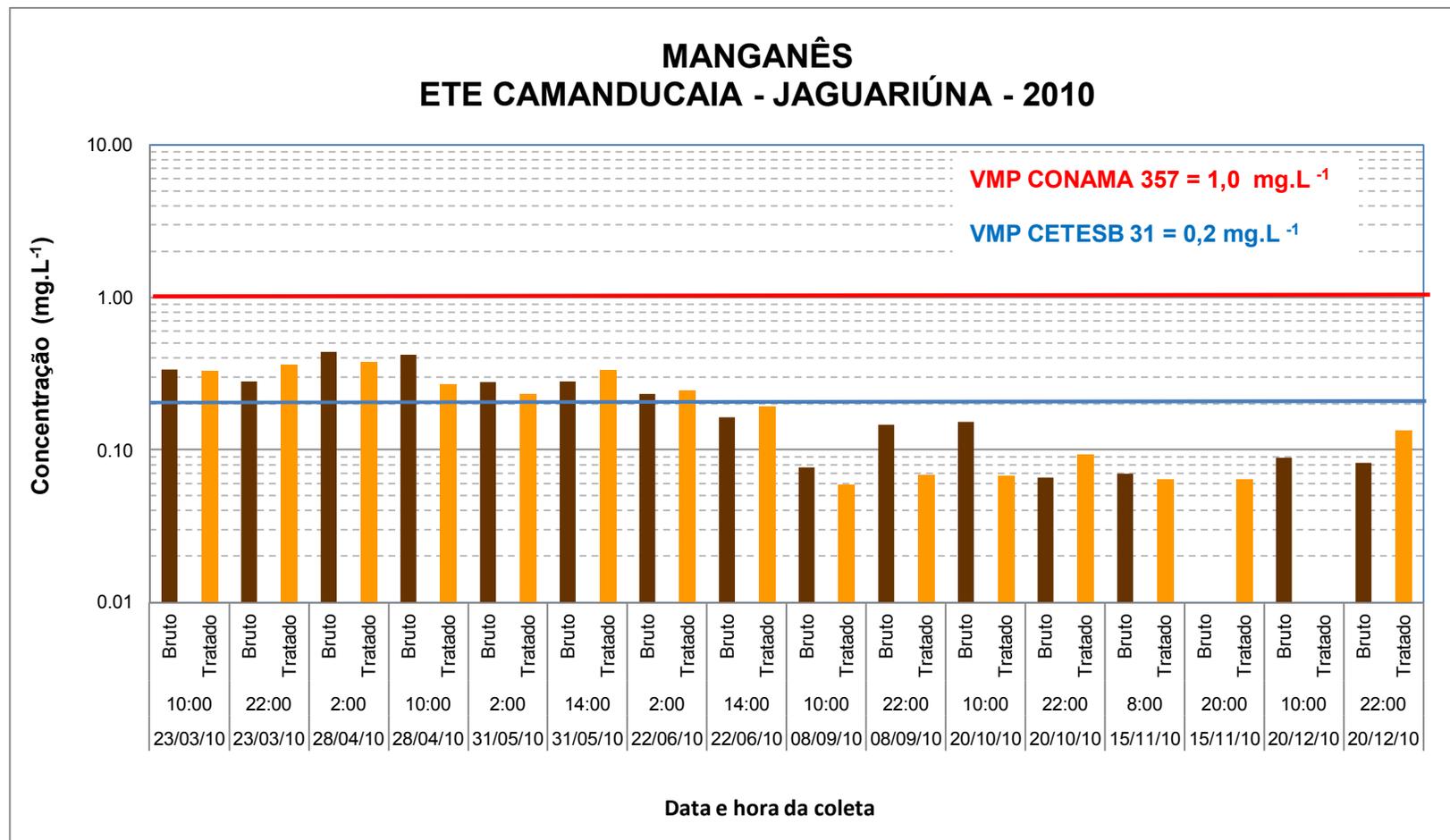


Figura 10C - Concentrações de Manganês nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

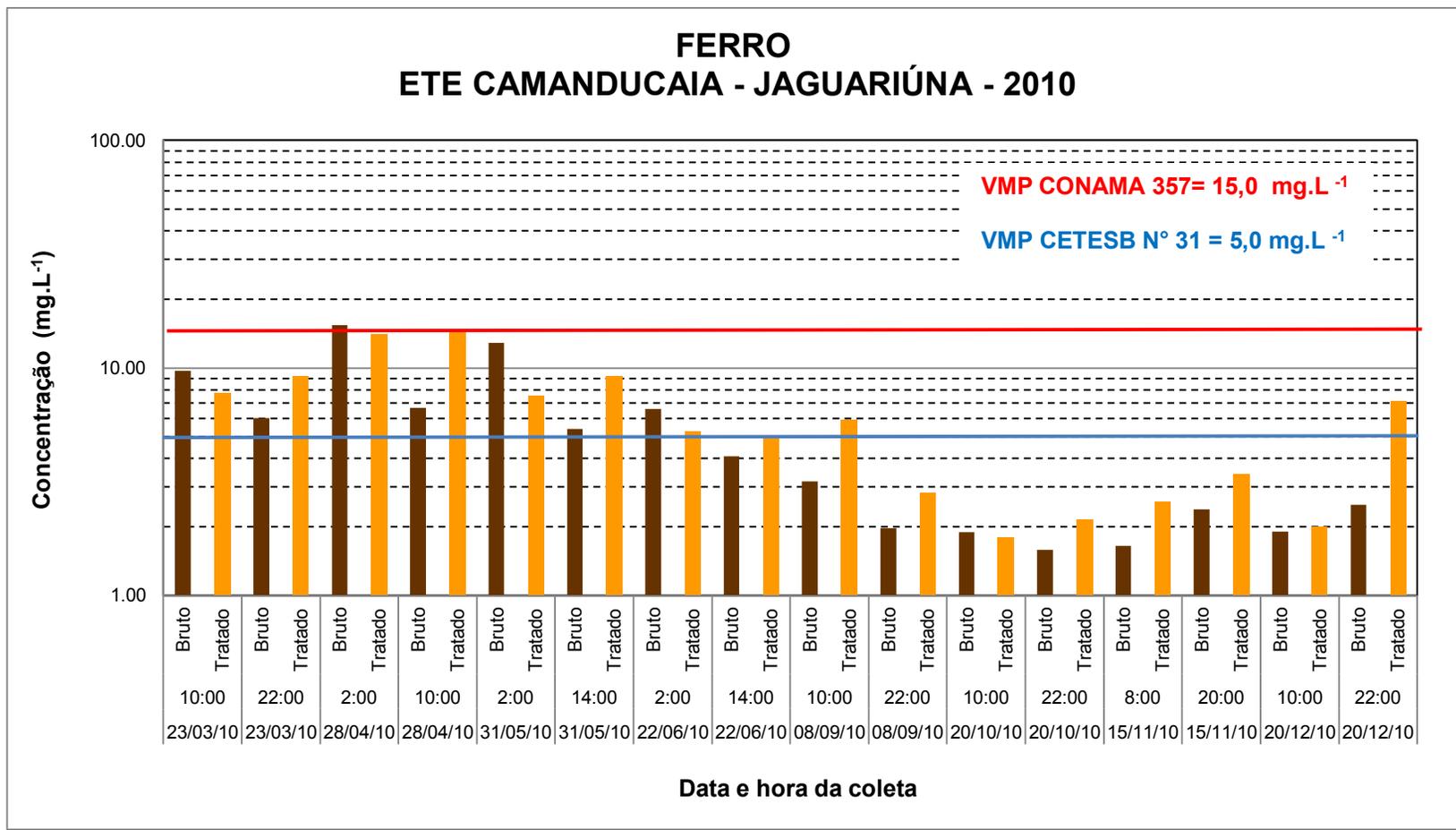


Figura 11C - Concentrações de Ferro nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

NÍQUEL ETE CAMANDUCAIA - JAGUARIÚNA - 2010

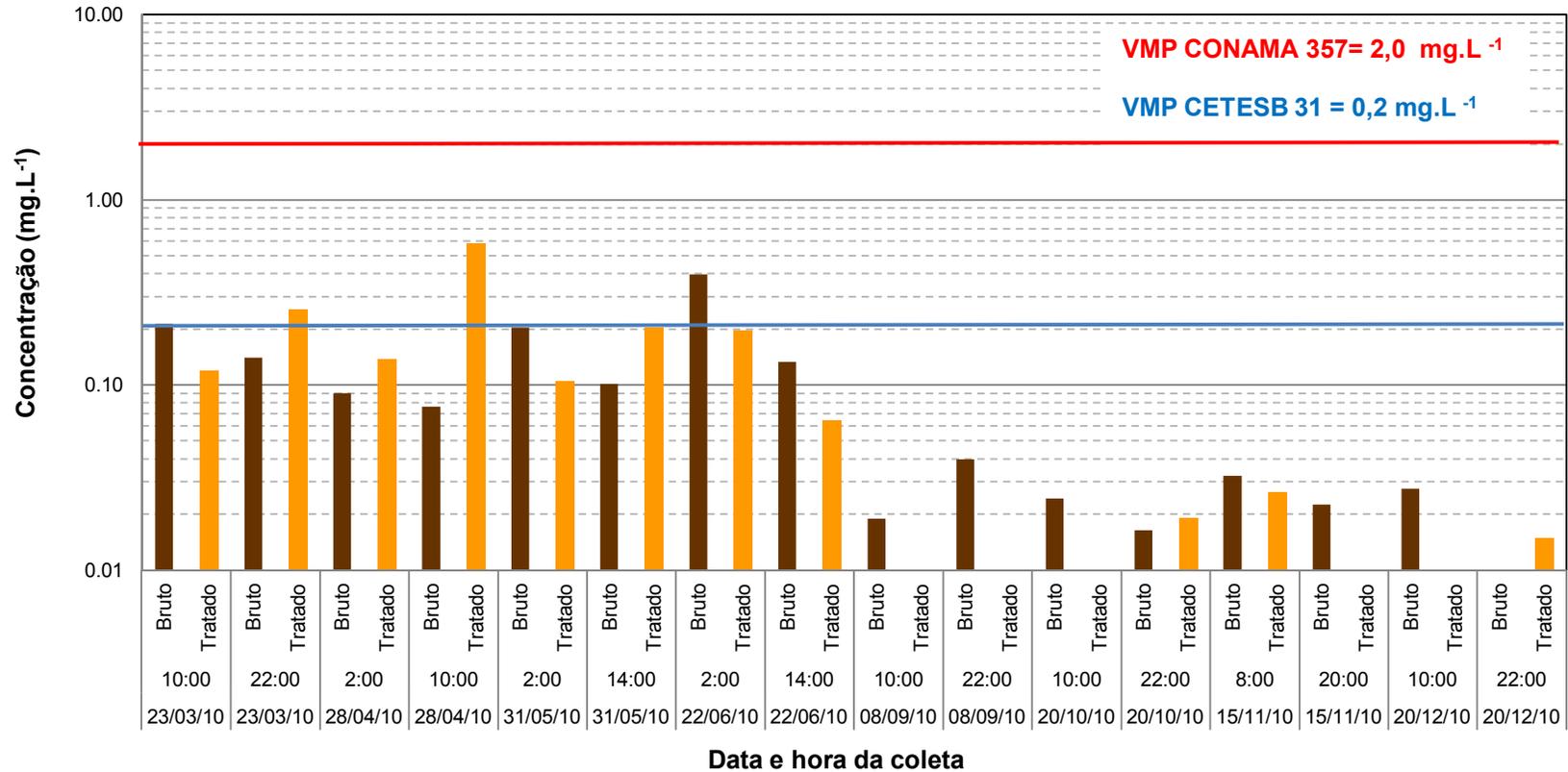


Figura 12C - Concentrações de Níquel nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

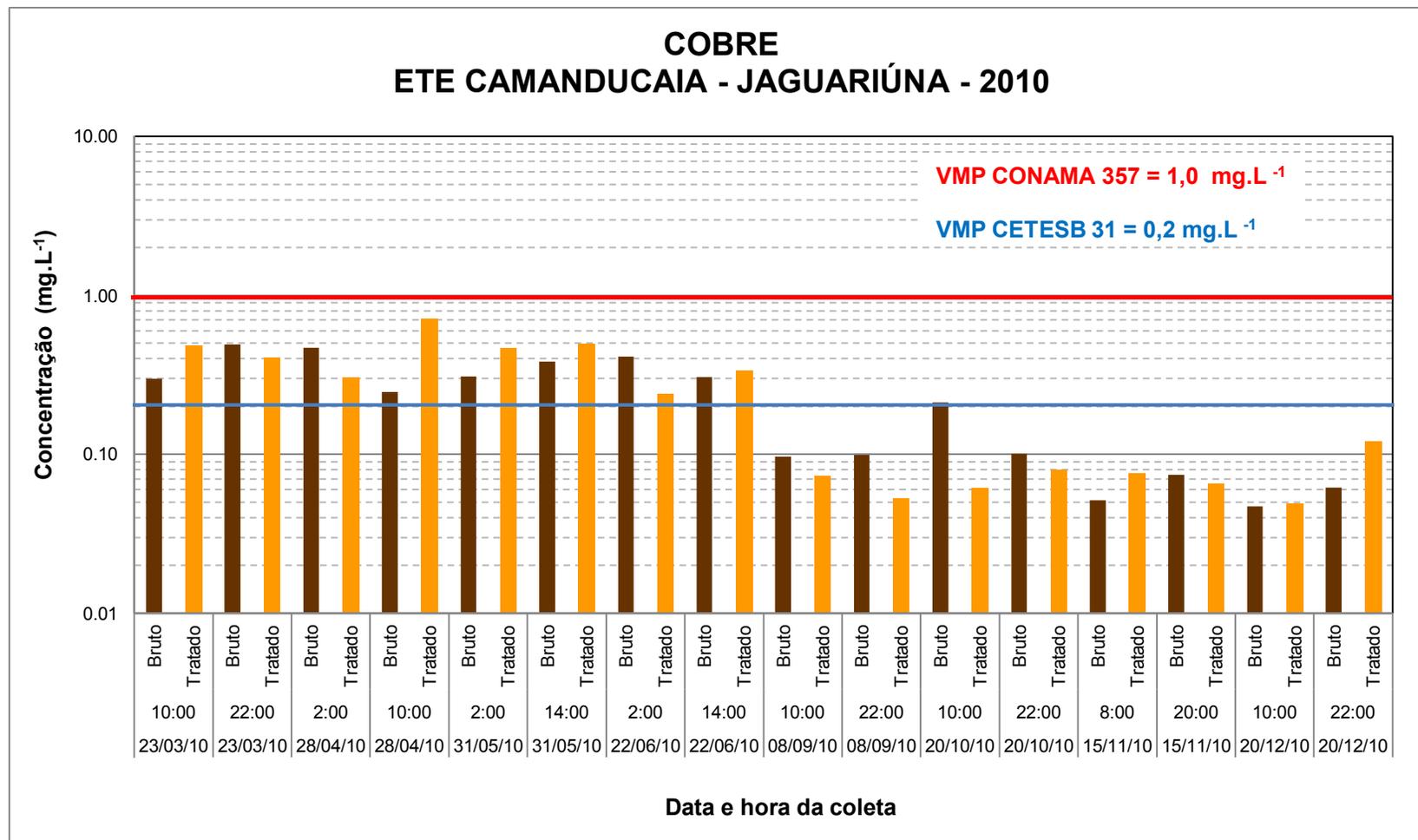


Figura 13C - Concentrações de Cobre nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

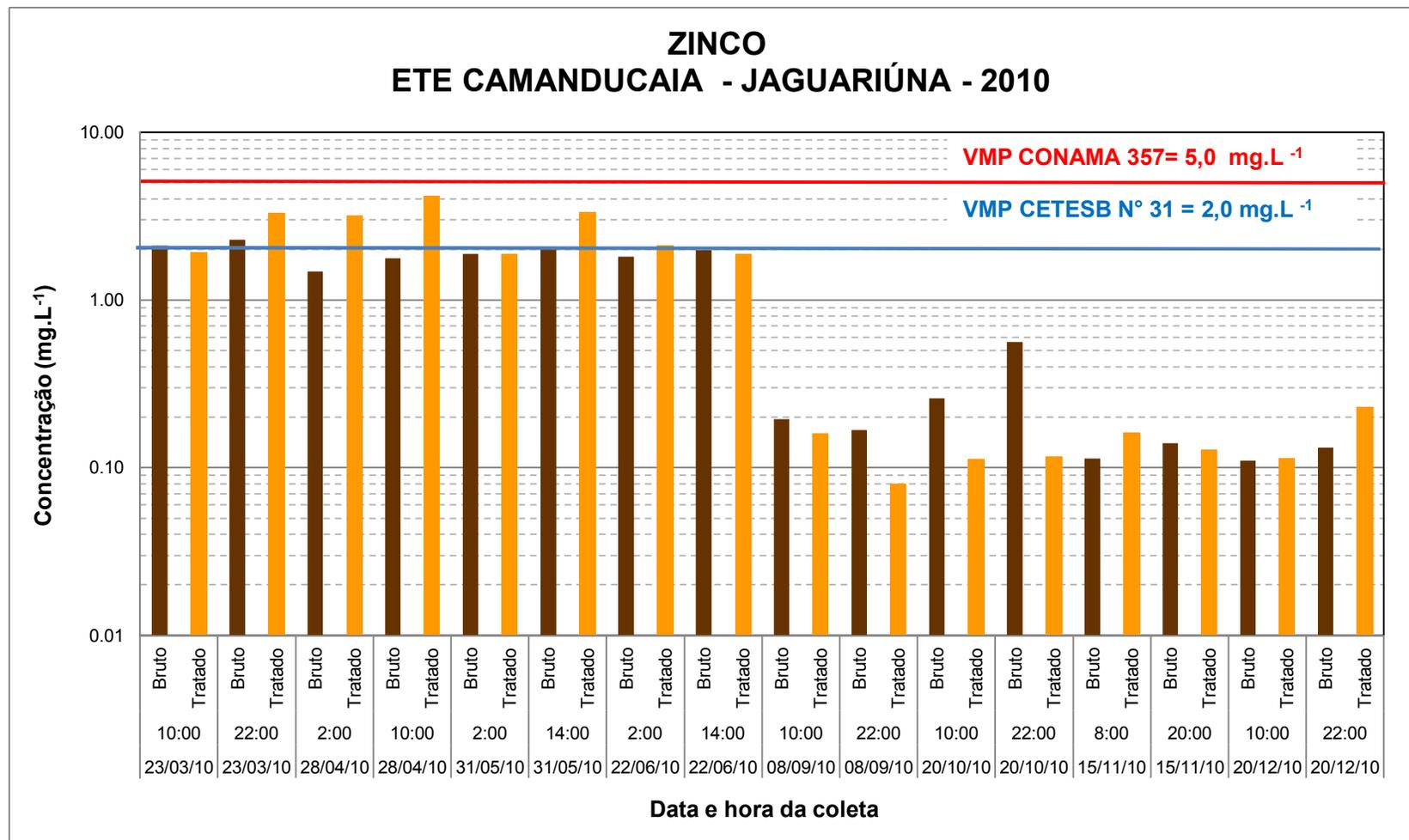


Figura 14C - Concentrações de Zinco nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

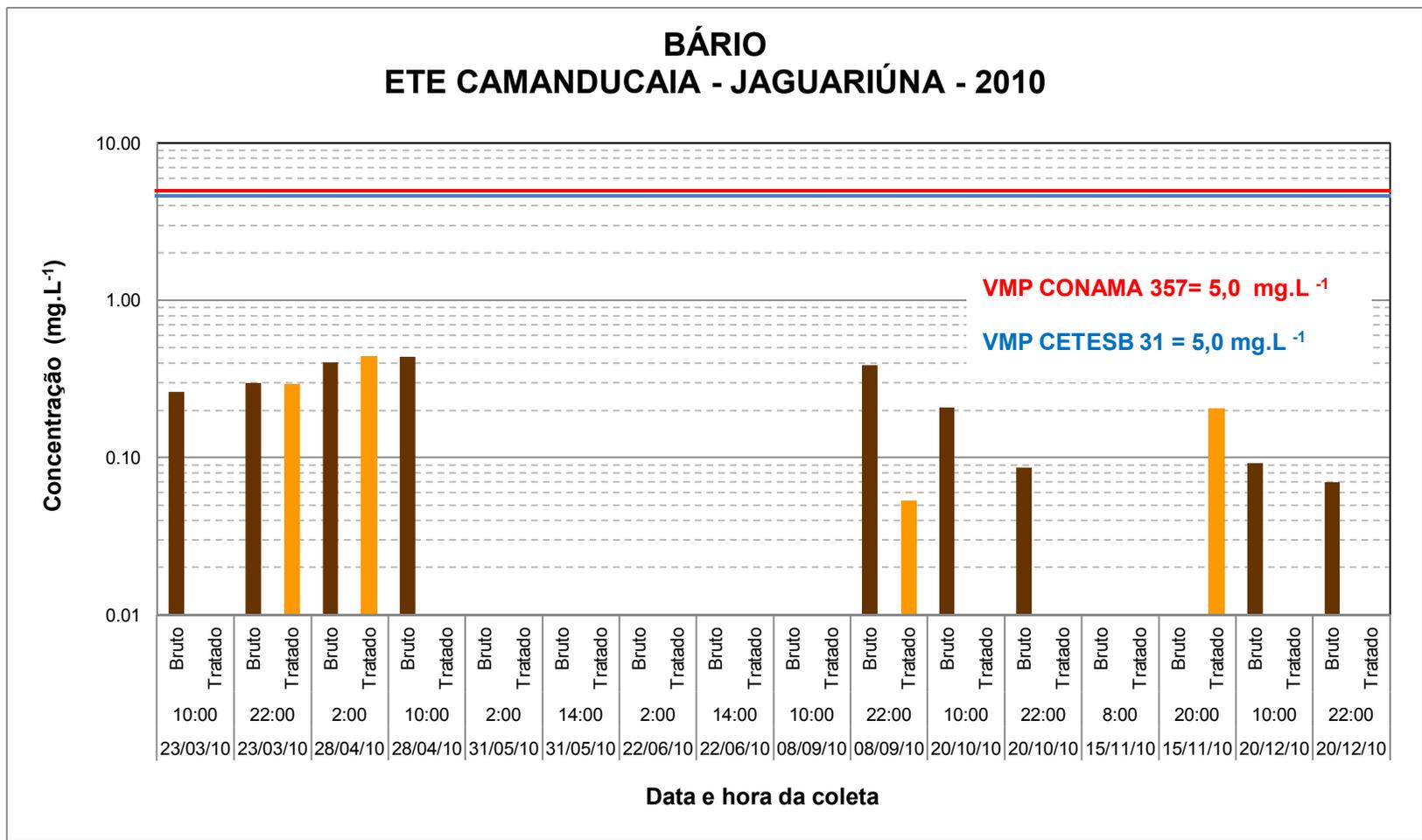


Figura 15C - Concentrações de Bário nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

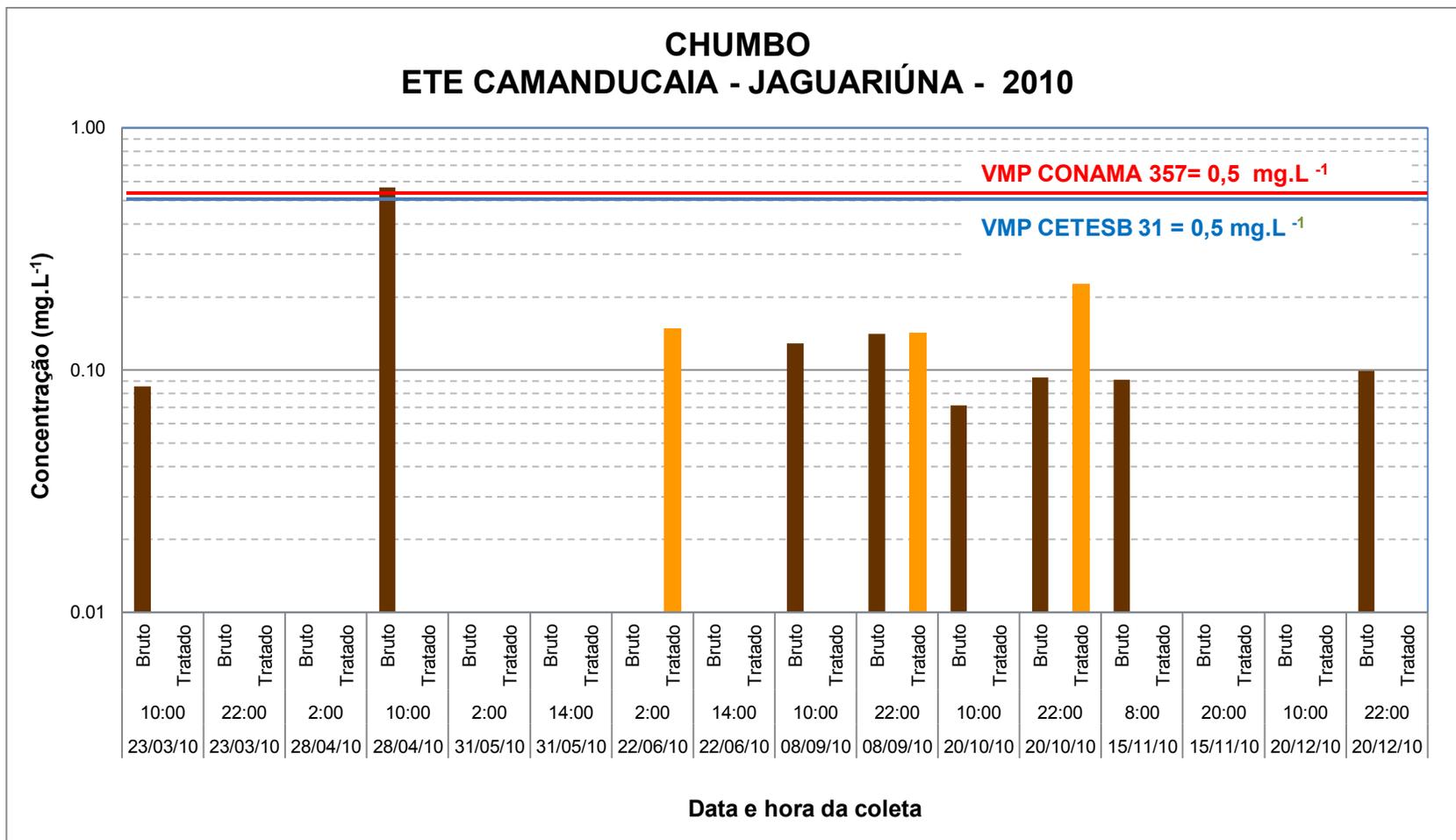


Figura 16C - Concentrações de Chumbo nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, no ano de 2010.

**ANEXO D – Concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb nas amostras de lodo da ETE
Camanducaia, Jaguariúna**

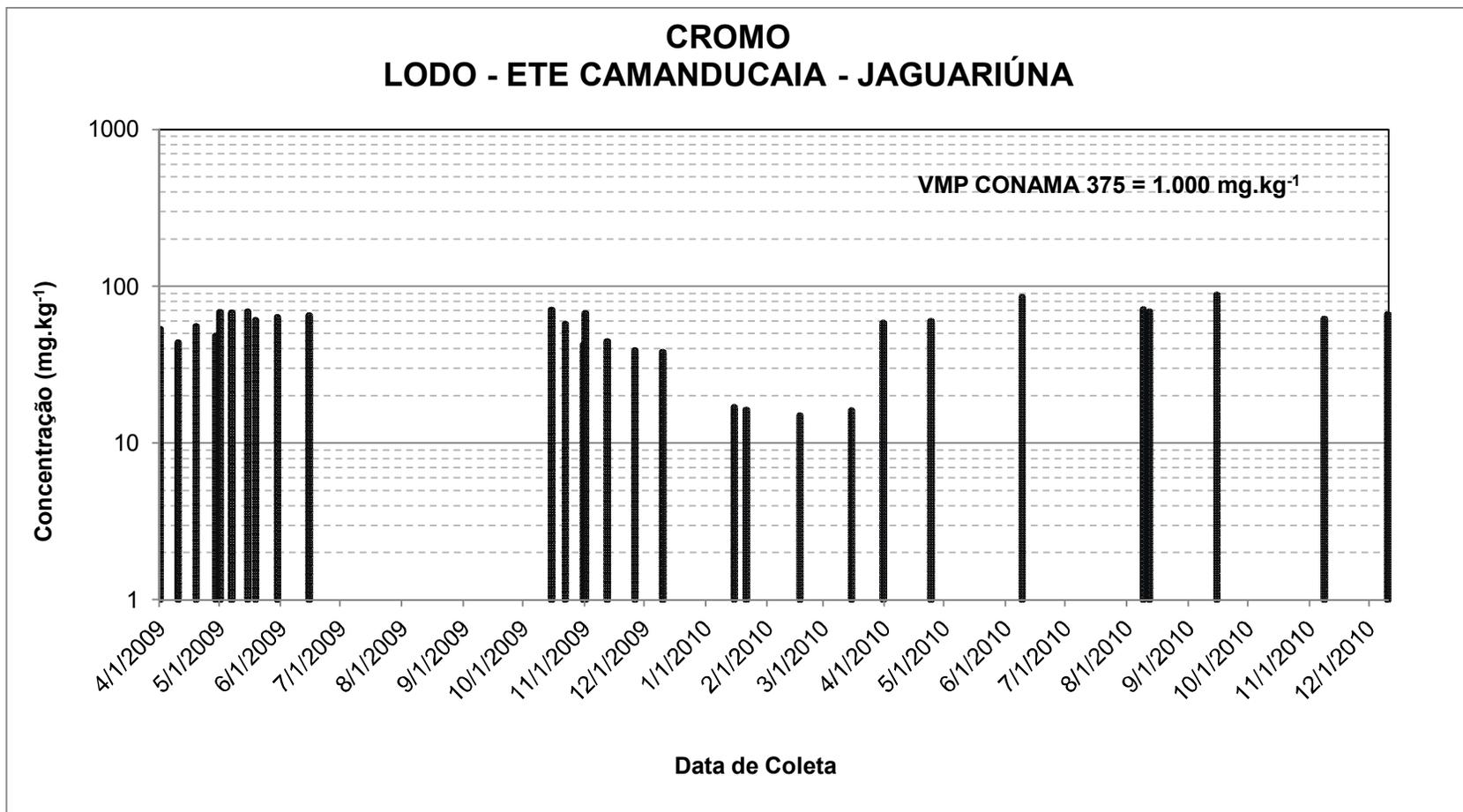


Figura 1D - Concentrações de Cromo nas amostras de Lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna.

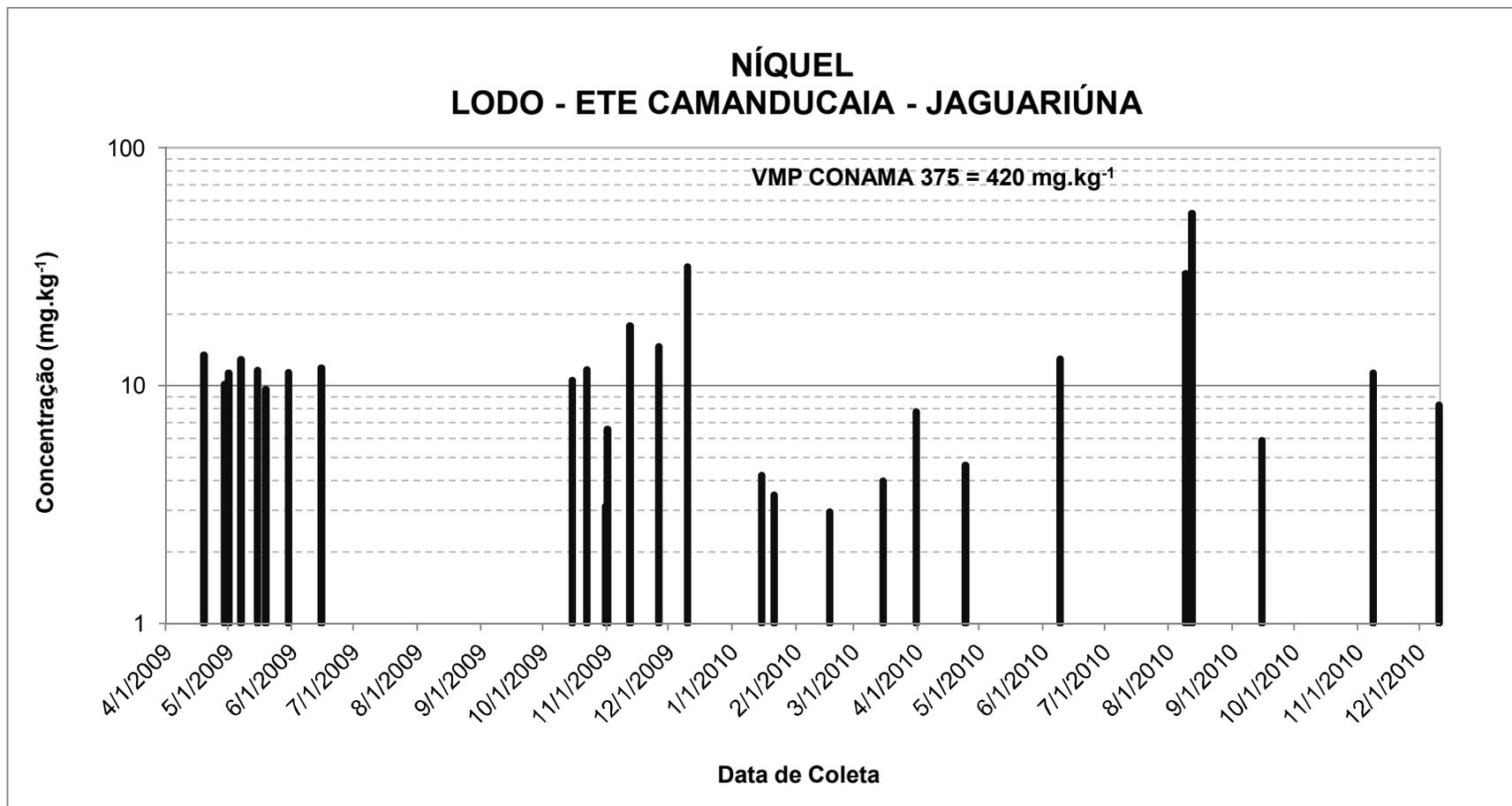


Figura 2D - Concentrações de Níquel nas amostras de Lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna.

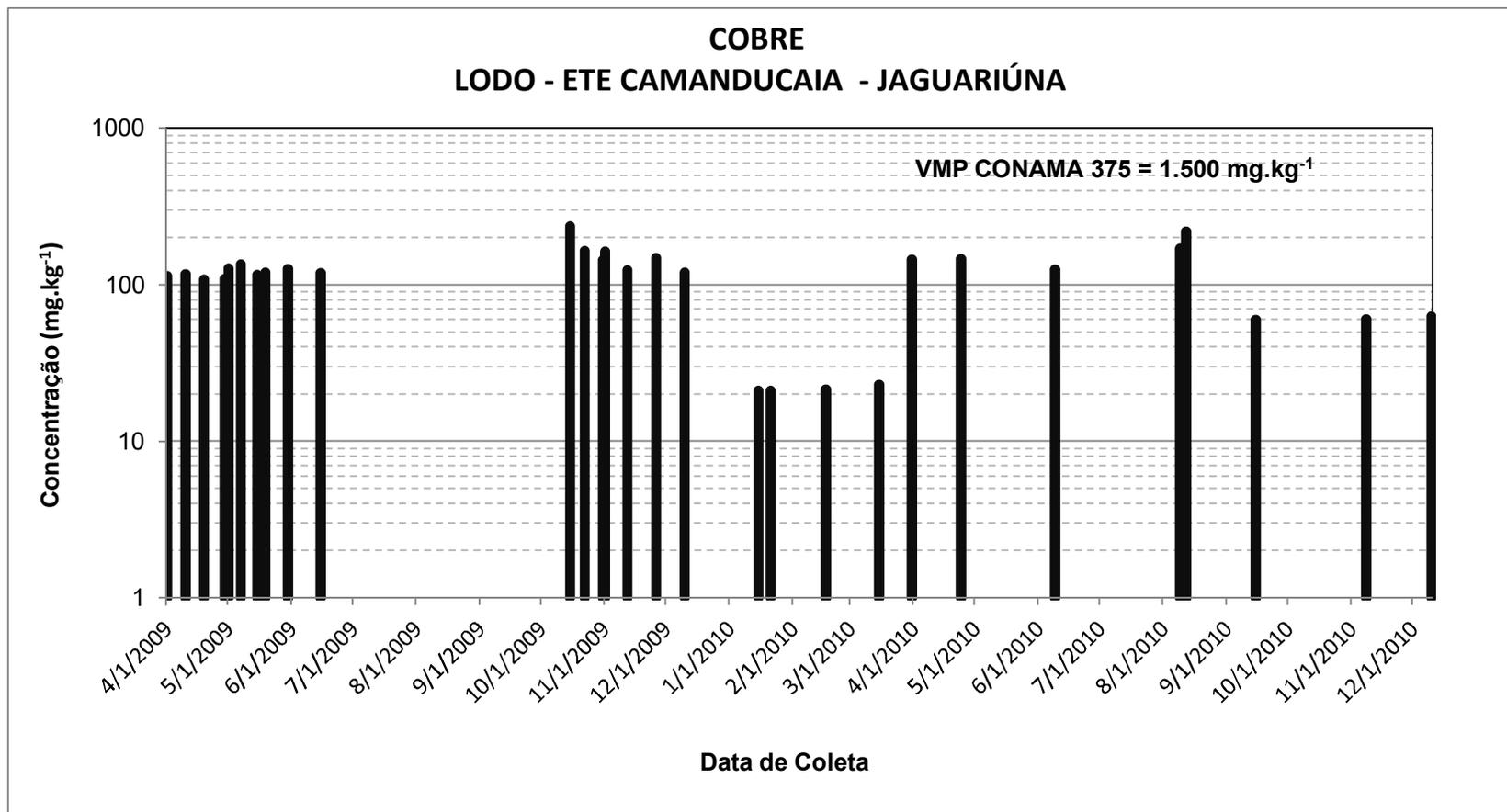


Figura 3D - Concentrações de Cobre nas amostras de Lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna.

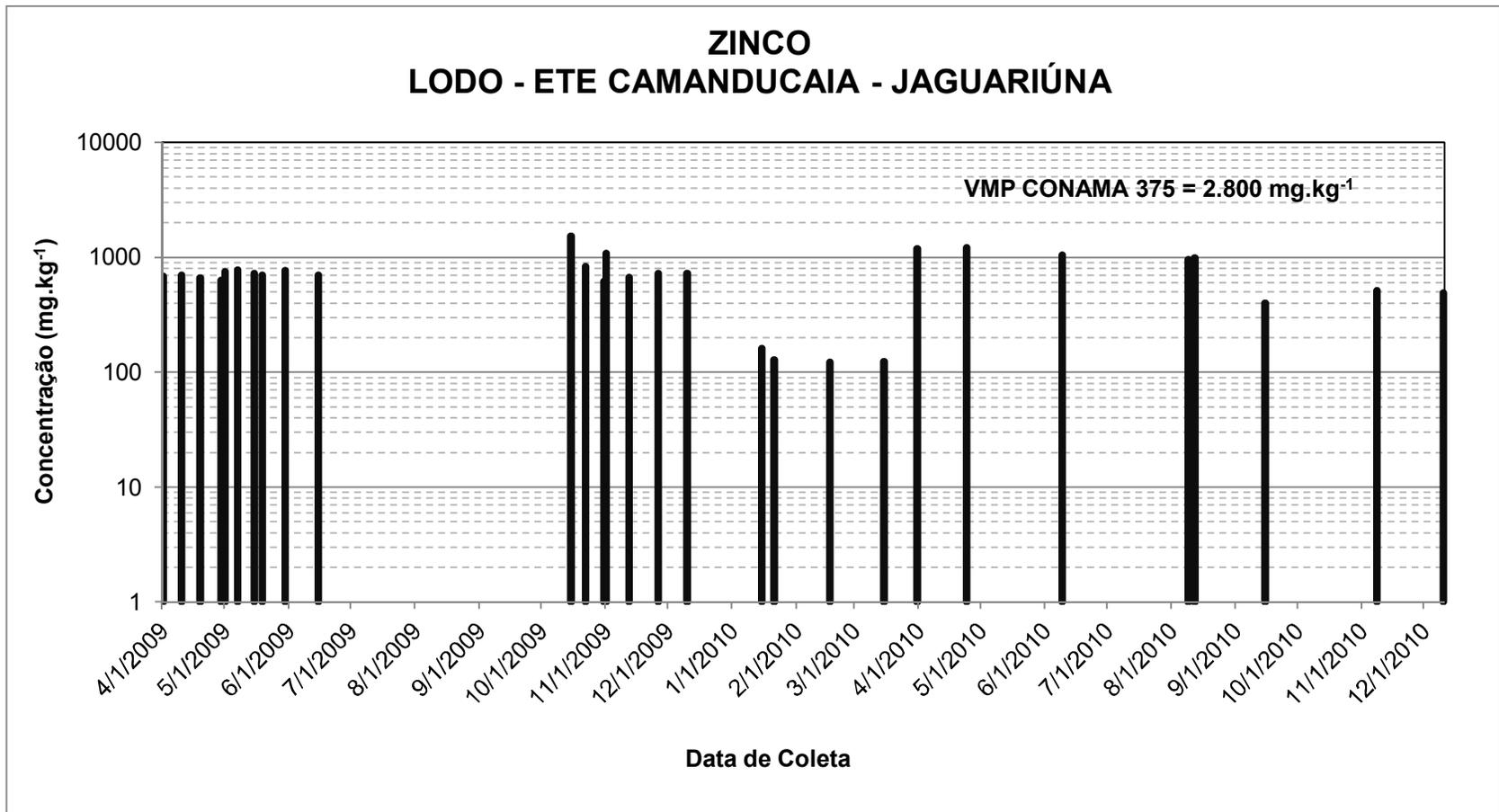


Figura 4D - Concentrações de Zinco nas amostras de Lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna.

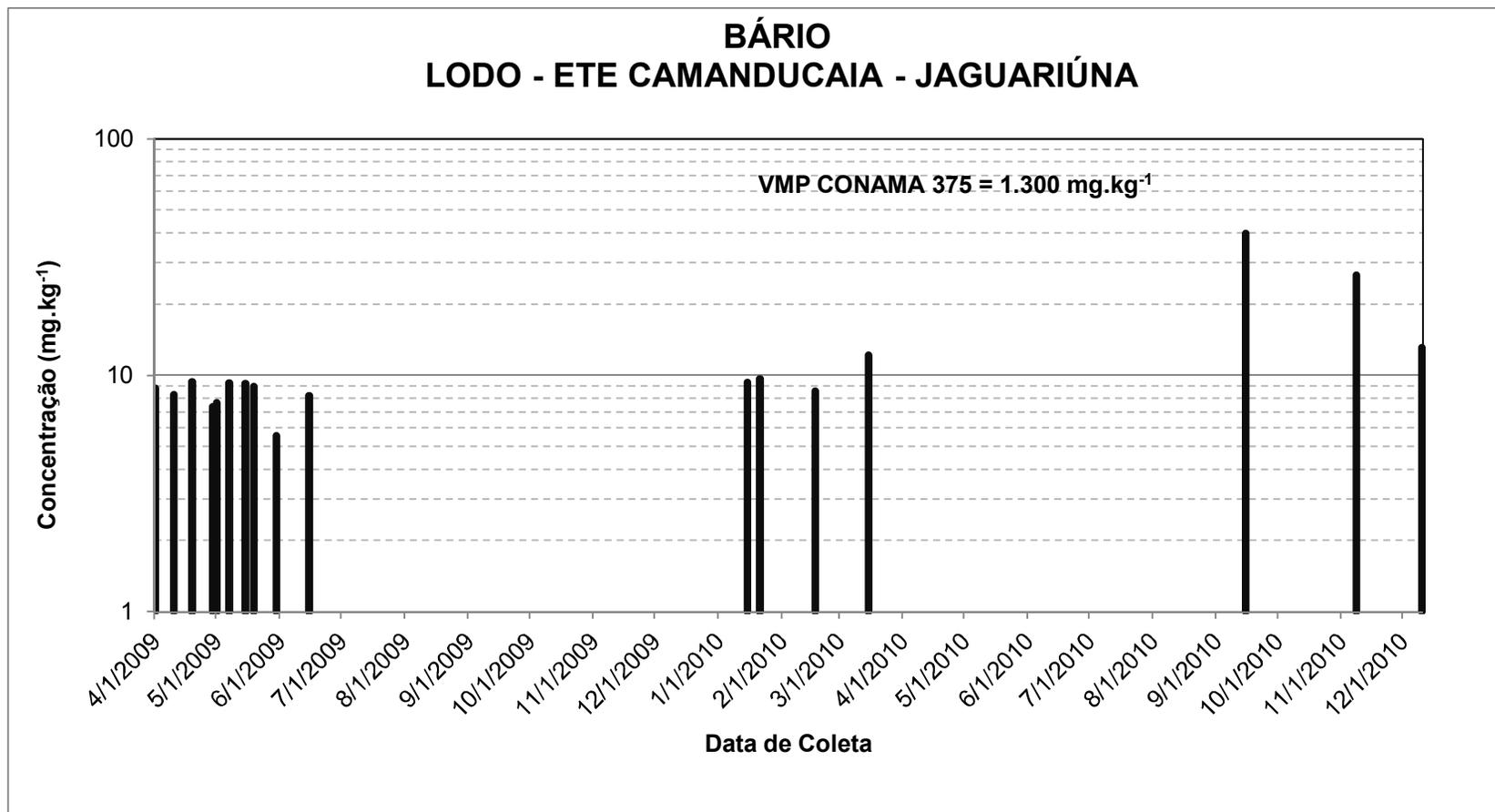


Figura 5D - Concentrações de Bário nas amostras de Lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna.

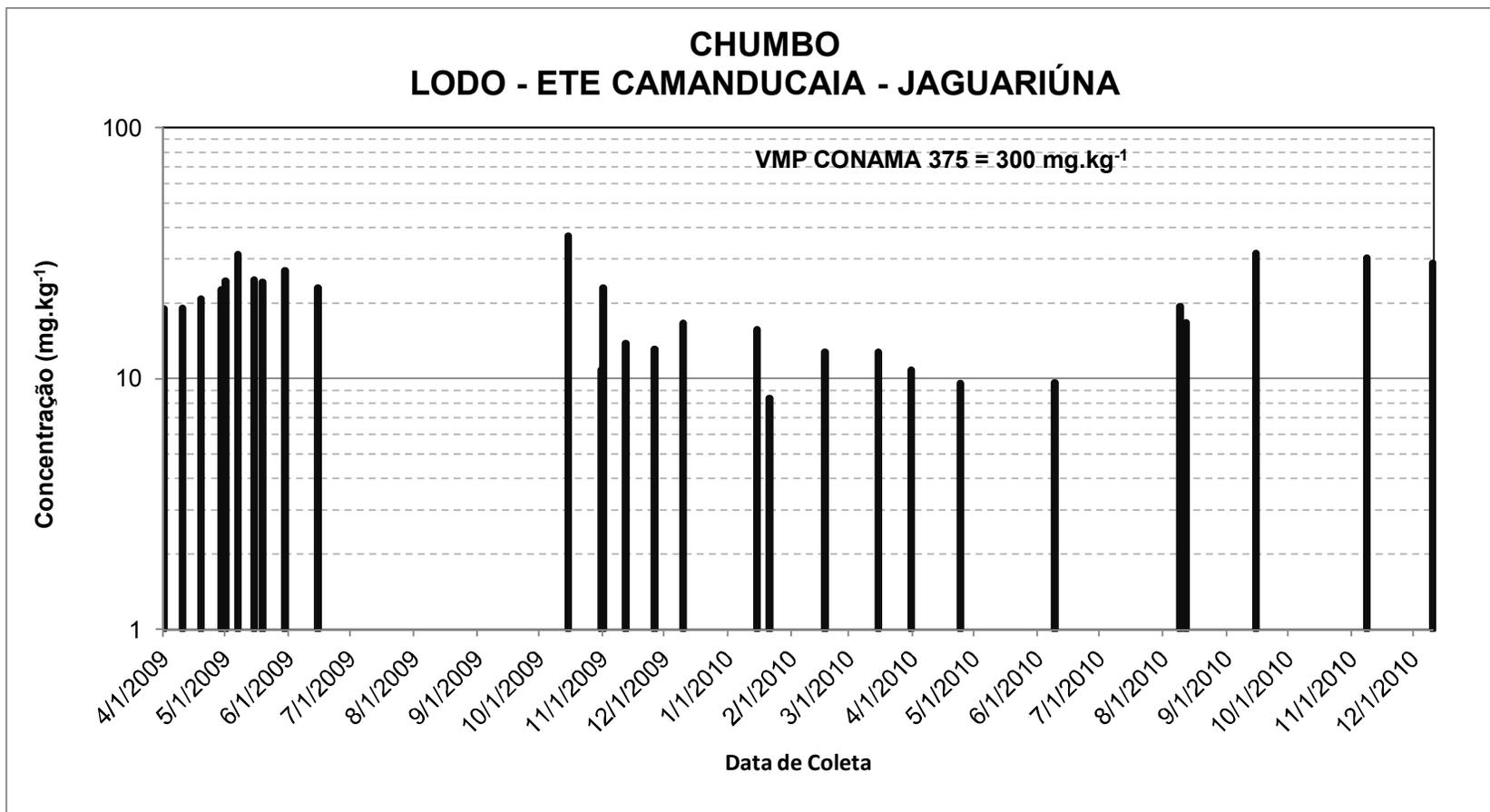


Figura 6D - Concentrações de Chumbo nas amostras de Lodo da ETE Camanducaia, Jaguariúna.

ANEXO E - Concentrações de S, P, K, Ca, Ti, V, Br, Sr e Rb nas amostras de efluente bruto, tratado e lodo na ETE Camanducaia, JAGUARIÚNA

Tabela 1E - Concentrações médias de P, S, K, Ca, Ti, V, Br, Rb e Sr nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia, para os períodos seco e chuvoso.

Concentrações médias (mg L ⁻¹) no efluente bruto e tratado da ETE Camanducaia										
	Período	P	S	K	Ca	Ti	V	Br	Rb	Sr
ANO 2009										
BRUTO	Seco	20,60±1,46	39,46±1,00	31,60±0,33	125,62±0,45	1,06±0,03	0,18±0,01	0,13±0,01	0,27±0,02	0,18±0,01
	Chuvoso	17,17±1,13	30,95±0,95	37,62±0,40	98,45±0,25	0,93±0,02	0,08±0,02	0,04±0,01	<LMD	0,23±0,01
TRATADO	Seco	<LMD	36,18±1,02	30,13±1,00	120,79±3,78	0,93±0,08	0,02±0,01	0,22±0,02	0,51±0,02	0,29±0,01
	Chuvoso	<LMD	26,72±1,88	25,81±1,64	55,05±1,85	0,69±0,06	0,13±0,02	0,07±0,01	<LMD	0,15±0,02
ANO 2010										
BRUTO	Seco	53,22+2,20	93,82+14,52	40,42+4,23	117,84+26,62	2,18+0,19	0,08+0,01	<LMD	<LMD	0,47+0,08
	Chuvoso	66,91+5,85	51,79+9,30	21,69+1,10	73,27+6,75	1,15+0,13	0,03+0,01	0,20+0,01	<LMD	0,20+0,01
TRATADO	Seco	<LMD	74,26+3,13	36,44+1,89	98,86+5,60	1,13+0,10	0,23+0,01	<LMD	<LMD	0,18+0,04
	Chuvoso	<LMD	43,29+4,18	13,32+0,41	54,32+1,43	1,32+0,20	0,14+0,01	<LMD	0,04+0,01	0,13+0,01

Tabela 2E - Concentrações médias de P, S, K, Ca, TI, V, Br, Rb e Sr nas amostras de lodo da ETE Camanducaia, para os períodos seco e chuvoso.

Concentrações médias (mg kg ⁻¹) no lodo da ETE Camanducaia										
Período	P	S	K	Ca	Ti	V	Br	Rb	Sr	
ANO 2009										
Seco	8300±25	5340±33	2932±12	11162±14	132±8	21±1	<LMD	11±1	37±1	
Chuvoso	<LMD	9149±13	3246±17	14370±19	299±19	<LMD	<LMD	22±1	45±2	
ANO 2010										
Seco	16843±19	17669±16	5562±10	19033±9	246±6	5±1	1±1	17±1	52±2	
Chuvoso	10036±34	10090±34	3226±11	9303±25	155±10	12±1	3±12	7±1	21±1	

ANEXO F - Concentrações de S, P, K, Ca, Ti, V, Br, Sr e Rb nas amostras de efluente bruto, tratado e lodo da ETE Anhumas, Campinas

Tabela 1F - Concentrações médias de P, S, K, Ca, Ti, V, Br, Rb e Sr nas amostras de efluente bruto e tratado da ETE Anhumas, para os períodos seco e chuvoso.

Concentrações médias (mg L ⁻¹) no efluente bruto e tratado da ETE Anhumas										
	Período	P	S	K	Ca	Ti	V	Br	Rb	Sr
ANO 2009										
BRUTO	Seco	22,66±0,12	27,12±0,89	39,88±0,37	113,48±0,54	1,82±0,04	<LMD	0,09±0,02	0,08±0,01	0,24±0,01
	Chuvoso	<LMD	36,61±2,09	54,78±3,68	78,24±4,60	0,50±0,02	0,14±0,01	0,06±0,01	0,21±0,02	0,19±0,02
TRATADO	Seco	<LMD	14,67±1,03	31,88±1,51	99,00±2,96	1,60±0,16	0,04±0,01	0,09±0,01	0,53±0,01	0,21±0,01
	Chuvoso	<LMD	16,55±0,21	41,96±8,07	63,00±6,33	0,40±0,06	<LMD	<LMD	<LMD	<LMD
ANO 2010										
BRUTO	Seco	52,07±0,19	108,74±7,25	45,99±3,96	109,82±7,60	1,96±0,37	0,65±0,01	0,07±0,23	<LMD	0,25±0,07
	Chuvoso	<LMD	49,81±1,68	10,82±1,05	31,51±0,71	0,50±0,12	0,46±0,03	<LMD	0,06±0,01	<LMD
TRATADO	Seco	<LMD	68,80±5,63	50,14±3,86	132,76±9,88	2,70±0,34	0,15±0,02	0,06±0,01	0,09±0,01	0,30±0,01
	Chuvoso	<LMD	20,85±4,80	10,27±0,83	18,80±0,91	0,78±0,21	<LMD	0,01±0,01	<LMD	<LMD

Tabela 2F- Concentrações médias de P, S, K, Ca, TI, V, Br, Rb e Sr nas amostras de lodo da ETE Anhumas, para os períodos seco e chuvoso.

Concentrações médias (mg kg ⁻¹) no lodo da ETE Anhumas										
Período	P	S	K	Ca	Ti	V	Br	Rb	Sr	
ANO 2009										
Seco	5437±11	9017±21	552±15	11612±51	116±13	9±0,1	6±1	6±1	39019±1944	
Chuvoso	<LMD	19404±13	1063±36	32178±1471	290±18	<LMD	<LMD	45±3	134781±3	
ANO2010										
Seco	37678±16	48699±16	1934±101	23889±27	241±10	<LMD	<LMD	54±3	70±3	
Chuvoso	24295±15	50214±30	926±22	15038±34	212±12	<LMD	<LMD	21±1	44±2	