



**SILVANA TUROLLA BROLEZE**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO LODO DAS  
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE  
PARTE DA REGIÃO METROPOLITANA DE  
CAMPINAS EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE  
RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO  
SÍNCROTRON**

**CAMPINAS  
2013**





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

**SILVANA TUROLLA BROLEZE**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO LODO DAS**  
**ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE**  
**PARTE DA REGIÃO METROPOLITANA DE**  
**CAMPINAS EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE**  
**RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO**  
**SÍNCROTRON**

**Orientadora: Profa. Dra. Silvana Moreira**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de saneamento e ambiente.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA SILVANA TUROLLA BROLEZE E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. SILVANA MOREIRA.**

**ASSINATURA DA ORIENTADORA**

---

**CAMPINAS**  
**2013**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B787a Broleze, Silvana Tuolla, 1977-  
Avaliação da qualidade do lodo das estações de tratamento de esgoto de parte da região metropolitana de Campinas empregando a fluorescência de raios x por reflexão total com radiação síncrotron / Silvana Tuolla Broleze. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Silvana Moreira.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

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

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Assessing the quality of sludge from the wastewater treatment plants of part of the metropolitan region of Campinas employing synchrotron radiation induced total reflection x-ray fluorescence

**Palavras-chave em inglês:**

Sewage sludge  
Heavy metals  
Synchrotron radiation  
X-ray fluorescence  
Sludge

**Área de concentração:** Saneamento e Ambiente

**Titulação:** Mestre em Engenharia Civil

**Banca examinadora:**

Silvana Moreira [Orientador]  
Bruno Coraucci Filho  
Wagner Bettiol

**Data de defesa:** 27-02-2013

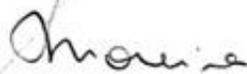
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Civil

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

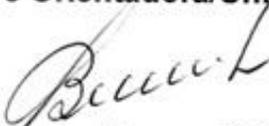
**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO LODO DAS ESTAÇÕES DE  
TRATAMENTO DE ESGOTO DE PARTE DA REGIÃO  
METROPOLITANA DE CAMPINAS EMPREGANDO A  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM  
RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

**Silvana Turolla Broleze**

**Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**



**Profa. Dra. Silvana Moreira  
Presidente e Orientadora/Unicamp**



**Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho**

**UNICAMP**



**Prof. Dr. Wagner Bettiol  
EMBRAPA**

Campinas, 27 de fevereiro de 2013



Ao meu pai e minha mãe (*in memorian*), pela criação,  
pelo apoio, pelo ensino, pelo amor, pela  
compreensão, pelos conselhos e pelo  
companheirismo.

À minha irmã, pelo apoio, pelo carinho, pela amizade  
e pelo companheirismo.

Às minhas avós Alice (*in memorian*) e Aparecida,  
pelos preciosos ensinamentos e cuidados.

À minha tia Gisselda (*in memorian*), pelo ensino, pelo  
carinho, pelo apoio, pela compreensão e pelo  
exemplo de vida.

A toda minha família, pelo apoio, incentivo e carinho.

***DEDICO***



## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>ª</sup>. Silvana Moreira, pela orientação, pelo ensino, pela dedicação, pela paciência, pelos conselhos e pelo companheirismo durante todo o mestrado.

À SANASA, a toda sua equipe técnica e operacional, em especial ao Renato Rosseto e à Carolina Farah, pelo consentimento de coleta de amostras de lodo e pelas informações sobre as ETE do município de Campinas, SP.

Ao DAE de Jaguariúna, SP, a toda equipe técnica, operacional, e diretoria, em especial ao secretário de gestão ambiental, José Francisco Veiga da Silva, à diretora, Luciana Carla Ferreira de Souza, e à química Maria Teresa, pelo consentimento de coleta de amostras de lodo e pelas informações sobre as ETE do município de Jaguariúna, SP.

Ao DAE de Americana, (em especial ao Eng. Paulo Marino), Adilson da ETE Carioba e Nilton da ETE Praia Azul, pelo consentimento de coleta de amostras de lodo e informações sobre as ETE do município.

Ao DAE de Sumaré (em especial ao Wilson e Clóvis), pelo consentimento de coleta de amostras de lodo e pelas informações sobre as ETE do município.

À SABESP, em especial aos engenheiros Antonio Zampronio unidade Hortolândia; Natércio Machado unidade Monte Mor; Marcelo Maioli unidade Paulínia e Wilson Bez unidade Itatiba, pelas informações sobre as estações de tratamento de esgoto.

Ao DAE de Holambra, SP, em especial, à Adriana, pelas informações sobre o saneamento e a ETE do município.

Ao DAE de Pedreira, em especial, ao eng. Luiz Moretti, ao SAAE de Indaiatuba, e, ao DAE de Santo Antônio de Posse, pelas informações sobre o saneamento e a nova ETE dos municípios.

Ao DAE de Cosmópolis, ao DAEV de Valinhos e, ao SAEMA de Vinhedo, pelas informações sobre o saneamento dos municípios.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio.

Aos laboratórios de Saneamento e Ambiente, Reúso e de Fluorescência de Raios X da FEC/UNICAMP, pelo suporte na realização dos ensaios laboratoriais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no qual foram realizadas as medidas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

A todos aqueles que auxiliaram de alguma forma na conclusão desse trabalho.

## RESUMO

**BROLEZE, Silvana Turolla. Avaliação da qualidade do lodo das Estações de Tratamento de Esgoto de parte da região Metropolitana de Campinas empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron.** Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2013, 132f. Dissertação de Mestrado.

O aumento da produção de lodo de esgoto é decorrente do crescimento do volume de esgoto tratado e do número de estações de tratamento de esgotos no Brasil e, tem exigido a busca de alternativas para a sua disposição final. Dentre as várias alternativas de disposição, a utilização agrícola e a compostagem são viáveis, uma vez que o lodo é rico em matéria orgânica, macro e micronutrientes necessários à fertilidade dos solos. Porém, devido aos lançamentos clandestinos e despejos industriais nas redes públicas de coleta de esgoto, pode haver a presença de elementos que causam danos à saúde humana e ambiental, como Pb, Hg, Cd, As, Cr e Se. Este trabalho avaliou as substâncias inorgânicas potencialmente tóxicas no lodo, previamente desaguado, das ETE Camanducaia em Jaguariúna; Vila Flora em Sumaré; Praia Azul e Carioba em Americana; Samambaia, Anhumas, Santa Mônica, Piçarrão e Barão Geraldo em Campinas, SP, por meio de SR-TXRF. Os lodos das estações de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de Campinas atendem a Legislação CONAMA 375/06, com exceção do lodo da ETE Santa Mônica que, durante o período seco, excedeu os limites para o Cu ( $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Ni ( $420 \text{ mg kg}^{-1}$ ). De acordo com a IN n° 27/06 do MAPA, os lodos das estações ultrapassam em, pelo menos, uma coleta o limite para os elementos Ni ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e Cr ( $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Durante o período seco, ocorreu uma maior concentração dos elementos, em relação ao período chuvoso. As amostras de lodo das ETE Vila Flora e Praia Azul, durante o período chuvoso, comparadas com um padrão certificado NIST 2781, apresentaram características de lodo doméstico. Para que o lodo de parte da RMC possa ter destinação agrícola, de acordo com as legislações ambientais vigentes no país, é necessário que haja uma redução do Ni, Cr e Cu. Uma das alternativas seria uma maior fiscalização nas fontes geradoras, de modo a melhorar a qualidade do afluente das estações, adequando o lodo de esgoto às legislações brasileiras.

**Palavras-chave:** substâncias inorgânicas, lodo de esgoto, radiação síncrotron, fluorescência de raios X, destino, disposição.



## ABSTRACT

**BROLEZE, Silvana Turolla. Assessing the quality of sludge from the Wastewater Treatment Plants of part of the metropolitan region of Campinas employing Synchrotron Radiation - Induced Total Reflection X-Ray Fluorescence.** Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College. State University of Campinas, 2013, 132p. Master's Degree.

The increased production of sewage sludge is due to the growth in the volume of sewage treated and the number of sewage treatment plants in Brazil and has demanded the search for alternatives for their final disposal. Among the various alternatives available, agricultural use and composting are viable, since the sludge is rich in organic matter, macro and micronutrients necessary for soil fertility. However, due to illegal releases and industrial waste at public sewage collection, there may be the presence of elements that cause damage to human and environmental health, as Pb, Hg, Cd, As, Cr and Se. This study evaluated the potentially toxic inorganic substances in the sludge, dewatered previously, the WWTP Camanducaia in Jaguariúna; Villa Flora in Sumaré; Praia Azul and Carioba in Americana; Samambaia, Anhumas, Santa Monica, and Piçarrão Barão Geraldo Campinas, SP, using SR-TXRF. The sludge from wastewater treatment plants in the metropolitan region of Campinas (MRC) attend Legislation CONAMA 375/06, except sewage sludge from the WWTP Santa Monica that, during the dry period, exceeded the limits for Cu ( $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and Ni ( $420 \text{ mg kg}^{-1}$ ). According to the Normative Ruling (IN) n°. 27/06 MAPA, the sludge from the stations exceeded in at least one collection limit for the elements Ni ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ), and Cr ( $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ). During the dry season, there was a higher concentration of elements in relation to the rainy season. The sludge samples of the WWTP Vila Flora and Praia Azul during the rainy period, compared with a standard certificate NIST 2781, showed characteristics of domestic sewage. For the sludge part of MRC may have agricultural destination, according to the environmental laws in force in the country, there must be a reduction of Ni, Cr and Cu. One alternative would be greater oversight in generating sources in order to improve the quality of tributary stations, adjusting the sewage sludge to Brazilian laws

**Keywords:** inorganic substances, sewage sludge, synchrotron radiation, X-ray fluorescence, destination, disposal.



## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AXIL</b>	Analysis of X-Ray Spectra by Iterative Least Squares Fitting
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>DAE</b>	Departamento de Água e Esgoto
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>ED-XRF</b>	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia ( <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> )
<b>EPT</b>	Elementos potencialmente tóxicos
<b>ETE</b>	Estação de tratamento de esgoto
<b>IAEA</b>	Agência Internacional de Energia Atômica ( <i>International Atomic Energy Agency</i> )
<b>IAP</b>	Instituto Ambiental do Paraná
<b>km</b>	Quilômetros
<b>LE</b>	Lodo de esgoto
<b>LNLS</b>	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
<b>MAPA</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>ONU</b>	Organização das Nações Unidas
<b>PCJ</b>	Consórcio das Bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí
<b>PIB</b>	Produto Interno Bruto
<b>PNUD</b>	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
<b>QXAS</b>	<i>Quantitative X-Ray Analysis System</i>
<b>RMC</b>	Região Metropolitana de Campinas

<b>RMSP</b>	Região Metropolitana de São Paulo
<b>SANASA</b>	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S.A.
<b>SR-TXRF</b>	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron ( <i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> )
<b>TXRF</b>	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total ( <i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> )
<b>USEPA</b>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ( <i>United States Environment Protection Agency</i> )
<b>VMP</b>	Valor Máximo Permitido
<b>WD-XRF</b>	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda ( <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> )
<b>XRF</b>	Fluorescência de Raios X ( <i>X-Ray Fluorescence</i> )

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 3.1.</b> Mapa da Região Metropolitana de Campinas do DER, edição 2007.....	31
<b>Figura 3.2.</b> Formas de ocorrência dos metais na natureza. Fonte: adaptado de Di Bernardo (1993), citado por Nuvollari (2003).....	45
<b>Figura 3.3.</b> Possíveis formas de contaminação por EPT nos processos de tratamento de esgoto Fonte: Lester (1987). ....	47
<b>Figura 3.4.</b> Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. (Fonte: Nascimento, 1999).....	59
<b>Figura 3.5.</b> Anel de armazenamento de elétrons (LNLS, 2012).....	64
<b>Figura 3.6.</b> Vista geral do posicionamento da amostra e da aquisição de dados na linha D09B- XRF do LNLS.....	66
<b>Figura 4.1.</b> Fluxograma da ETE Camanducaia, em Jaguariúna, SP. Fonte: DAE (2010).....	69
<b>Figura 4.2.</b> Fluxograma da ETE Vila Flora, em Sumaré, SP. Fonte: DAE (2010). ....	70
<b>Figura 4.3.</b> Fluxograma da ETE Praia Azul, em Americana, SP. Fonte: DAE (2010). ....	71
<b>Figura 4.4.</b> Fluxograma da ETE Carioba, em Americana, SP. Fonte: DAE (2010). ....	72
<b>Figura 4.5.</b> Fluxograma da ETE Anhumas, em Campinas, SP. Fonte: SANASA (2010).....	73
<b>Figura 4.6.</b> Vista geral da ETE Barão Geraldo, em Campinas, SP. Fonte: SANASA (2010).....	74

<b>Figura 4.7.</b> Fluxograma da ETE Samambaia, em Campinas, SP. Fonte: SANASA, 2010.....	76
<b>Figura 4.8.</b> Fluxograma da ETE Piçarrão, em Campinas, SP. Fonte: SANASA (2010).....	78
<b>Figura 4.9.</b> Fluxograma da ETE Santa Mônica, em Campinas, SP. Fonte: SANASA(2010).....	80
<b>Figura 4.10.</b> Etapas de preparação das amostras: (a) amostra seca, (b) amostra sendo moída, (c) amostra moída e peneirada e, (d) quarteamento final da amostra.....	82
<b>Figura 4.11.</b> Fluxograma da metodologia de amostragem, preparação e leitura da amostra.....	83
<b>Figura 4.12.</b> Ilustração da preparação das amostras para leitura no LNLS.....	84
<b>Figura 5.1.</b> Sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) experimental e ajustada para os elementos contidos na série K.....	87
<b>Figura 5.2.</b> Sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) experimental e ajustada para os elementos contidos na série L.....	87
<b>Figura 5.3.</b> Limite Mínimo de Detecção para os elementos contidos nas amostras de lodo de esgoto (série K).....	88
<b>Figura 5.4.</b> Concentração de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.....	91
<b>Figura 5.5.</b> Concentração de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.....	91
<b>Figura 5.6.</b> Concentração de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.....	92
<b>Figura 5.7.</b> Concentração de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.....	93
<b>Figura 5.8.</b> Concentração de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.....	94

<b>Figura 5.9.</b> Concentração de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP. ....	94
<b>Figura 5.10.</b> Concentração de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP. ....	95
<b>Figura 5.11.</b> Concentração de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP. ....	96
<b>Figura 5.12.</b> Concentração de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP. ....	97
<b>Figura 5.13.</b> Concentração de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP. ....	97
<b>Figura 5.14.</b> Concentração de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP. ....	98
<b>Figura 5.15.</b> Concentração de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP. ....	98
<b>Figura 5.16.</b> Concentrações média e máxima ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de Cr, Ni, Pb, Cu Zn e Ba das amostras de lodo das ETE Praia Azul e Vila Flora comparadas ao padrão de esgoto doméstico NIST 2781. ....	99
<b>Figura 5.17.</b> Dados pluviométricos ( $\text{mm mês}^{-1}$ ) para o período de 2002 a 2011. (Fonte: DAE – Jaguariúna, SP).....	100
<b>Figura 5.18.</b> Variação das concentrações de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco. ....	101
<b>Figura 5.19.</b> Variação das concentrações de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso. ....	102
<b>Figura 5.20.</b> Variação das concentrações de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco. ....	103
<b>Figura 5.21.</b> Variação das concentrações de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso. ....	103
<b>Figura 5.22.</b> Variação das concentrações de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no	

período seco. ....	104
<b>Figura 5.23.</b> Variação das concentrações de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso. ....	105
<b>Figura 5.24.</b> Variação das concentrações de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco. ....	106
<b>Figura 5.25.</b> Variação das concentrações de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso. ....	106
<b>Figura 5.26.</b> Variação das concentrações de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco. ....	107
<b>Figura 5.27.</b> Variação das concentrações de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso. ....	108
<b>Figura 5.28.</b> Variação das concentrações de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco. ....	108
<b>Figura 5.29.</b> Variação das concentrações de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso. ....	109

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>Tabela 3.1</b> – Resultados gerais da coleta e tratamento de esgoto dos municípios da Região Metropolitana de Campinas.....	33
<b>Tabela 3.2</b> - Padrões de lançamento de efluentes líquidos das legislações federal e estadual. ....	35
<b>Tabela 3.3</b> - Origem dos principais subprodutos sólidos gerados no tratamento de esgotos.....	38
<b>Tabela 3.4</b> - Teor de sólidos totais no lodo de esgoto de acordo com o tipo de estabilização e equipamento utilizado para o deságue.....	40
<b>Tabela 3.5</b> - Disposição final de biossólidos nos Estados Unidos e na Europa.....	41
<b>Tabela 3.6</b> - Limites para alguns poluentes causadores de inibição ao processo biológico de tratamento de efluentes. ....	46
<b>Tabela 3.7</b> - Fontes de geração dos principais de metais encontrados em lodos de esgoto. ....	48
<b>Tabela 3.8</b> - Teores máximos de substâncias inorgânicas admitidas no lodo de esgoto para fins agrícolas ( $\text{mg kg}^{-1}$ de matéria seca) em diversos países.....	51
<b>Tabela 3.9</b> - Concentrações máximas de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos. ....	53
<b>Tabela 3.10</b> – Concentração máxima de substâncias inorgânicas permitidas em lodo de esgoto ou produto derivado.....	54
<b>Tabela 3.11</b> - Classificação de lodo de esgoto ou produto derivado, de acordo com a concentração de agentes patogênicos.....	54

<b>Tabela 3.12</b> - Restrições de uso que deverão constar da embalagem. ....	56
<b>Tabela 4.1</b> - Características gerais de cada estação estudada. ....	68
<b>Tabela 5.1</b> - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos elementos contidos nas soluções padrão da série K. ....	86
<b>Tabela 5.2</b> - Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dos elementos contidos nas soluções padrão da série L. ....	86
<b>Tabela 5.3</b> - Limite mínimo de detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os elementos Ba e Pb. ....	89
<b>Tabela 5.4</b> - Comparação dos valores certificados e medidos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), com os respectivos desvios padrão, da amostra certificada de referência NIST 2781 analisada por SR-TXRF. ....	90

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
2.1    Objetivo Geral .....	27
2.2    Objetivos Específicos .....	27
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
3.1    Histórico e realidade do saneamento básico no mundo e no Brasil .....	29
3.2    Saneamento básico na Região Metropolitana de Campinas .....	30
3.3    Lodo de esgoto.....	34
3.3.1    Patógenos no lodo de esgoto .....	41
3.3.2    Contaminantes orgânicos no lodo de esgoto .....	42
3.3.3    Contaminantes inorgânicos no lodo de esgoto .....	43
3.3.4    Legislação internacional sobre lodo de esgoto .....	50
3.3.5    Legislação brasileira sobre lodo de esgoto .....	52
3.4    Fluorescência de Raios X .....	57
3.4.1    Fluorescência de Raios X por Reflexão Total .....	58
3.4.2    Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X .....	60
3.4.3    Limite Mínimo de Detecção .....	62

3.5	Radiação Síncrotron.....	63
3.5.1	Anel de armazenamento .....	64
3.5.2	Descrição da Linha D09-B XRF do LNLS.....	65
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>67</b>
4.1	Locais de coleta .....	67
4.1.1	ETE Camanducaia – Jaguariúna, SP. ....	69
4.1.2	ETE Vila Flora - Sumaré, SP.....	70
4.1.3	ETE Praia Azul - Americana, SP.....	70
4.1.4	ETE Carioba – Americana, SP. ....	71
4.1.5	ETE Anhumas - Campinas, SP.....	72
4.1.6	ETE Barão Geraldo – Campinas, SP. ....	74
4.1.7	ETE Samambaia - Campinas, SP.....	75
4.1.8	ETE Piçarrão – Campinas, SP. ....	77
4.1.9	ETE Santa Mônica – Campinas.....	79
4.2	Amostragem.....	81
4.3	Preparação das Amostras .....	81
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>85</b>
5.1	Calibração do Sistema .....	85
5.2	Limite de Detecção .....	88
5.3	Validação da Metodologia.....	89
5.4	Amostras de Lodo de Esgoto .....	90
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÃO .....</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>113</b>
<b>ANEXO - CONCENTRAÇÕES DE SI, P, S, K, CA, TI, MN, FE, RB E SR NAS</b>		
<b>ETE DE AMERICANA, SUMARÉ, JAGUARIÚNA E CAMPINAS.....</b>		<b>123</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento populacional, demográfico, econômico, industrial e comercial da sociedade, houve a necessidade de melhorar a qualidade de vida por meio de investimentos e ações de higiene e em saneamento básico, reduzindo a mortalidade infantil e a proliferação de doenças entéricas de veiculação hídrica. Porém, esta não é a realidade em muitos países e em algumas regiões do Brasil.

De acordo com o relatório da ONU, 40% da população mundial carecem de saneamento adequado, e de acesso aos serviços de saneamento, contribuindo para uma taxa de mortalidade infantil de 1,5 milhões de crianças mortas anualmente (PNUD, 2010).

No Brasil, 80,5% da população urbana tem acesso a saneamento, porém, apenas 45,7% do esgoto é coletado e deste total, apenas 34% é tratado (IBGE, 2012). Esta realidade mostra o quanto se precisa avançar para a universalização dos serviços de saneamento.

A maioria dos esgotos no Brasil é lançada sem tratamento, que, dependendo da vazão do esgoto e da vazão do corpo receptor, geralmente prejudica a qualidade da água, causando danos ambientais e riscos à saúde dos seres vivos, devido à possibilidade de contaminação das águas, além de causar mal-estar, devido ao odor e ao aspecto desagradável da água. (NUVOLARI, 2003).

Com o objetivo de manter a qualidade das águas, a Legislação Brasileira exige um padrão de lançamento dos efluentes sanitários e industriais, de modo que não alterem a qualidade dos corpos receptores, permitindo os diversos usos dessas águas, em especial

como manancial para abastecimento público, sem riscos à saúde da população e ao ambiente (CONAMA, 2005).

A composição média do esgoto é uma mistura de 99,9% de água e 0,1% de sólidos, sendo que, do total de sólidos, 70% são orgânicos (proteínas, carboidratos, gorduras, etc.) e 30% inorgânicos (areia, sais, metais, etc.), conferindo as características das águas residuárias (ALÉM SOBRINHO, 2002).

Durante as etapas de tratamento destas águas, há a geração de um subproduto denominado de lodo de esgoto (LE) que, equivale de 20 a 60% do custo operacional das ETE. As alternativas de disposição final podem ser: aterro sanitário, compostagem, incineração, *landfarming*, coprocessamento industrial, reciclagem agrícola, dentre outros.

O aumento da produção de lodo, decorrente do crescimento do volume de esgoto tratado e do número de estações de tratamento de esgotos no Brasil, tem exigido a busca de alternativas para a sua disposição final. A compostagem e a utilização agrícola são alternativas viáveis uma vez que o lodo é rico em matéria orgânica, macronutrientes (N, P, S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo, Co, Se, Ba, Na e Cl) necessários à fertilidade dos solos. Porém, devido aos lançamentos clandestinos e despejos industriais nas redes públicas de coleta de esgoto, pode haver a presença de elementos que causam danos à saúde e ao ambiente, como Pb, Hg, Cd, As, Cr e Se.

## **2 OBJETIVOS**

### ***2.1 Objetivo Geral***

O objetivo geral deste projeto foi avaliar as substâncias inorgânicas potencialmente tóxicas no lodo previamente desaguado das ETE Camanducaia, em Jaguariúna, ETE Vila Flora, em Sumaré, ETE Praia Azul e ETE Carioba, em Americana, ETE Samambaia, ETE Anhumas, ETE Santa Mônica, ETE Piçarrão e ETE Barão Geraldo, em Campinas, SP, empregando a técnica da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

### ***2.2 Objetivos Específicos***

Comparar os lodos das ETE com as Legislações CONAMA 375/06 e IN 27/06, e verificar a possibilidade da indicação para compostagem e/ou reciclagem agrícola do lodo de esgoto no solo.

Avaliar a interferência da sazonalidade climática na qualidade do lodo;



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *3.1 Histórico e realidade do saneamento básico no mundo e no Brasil*

Com o desenvolvimento populacional, demográfico, econômico, industrial e comercial da sociedade, houve a necessidade de melhorar a qualidade de vida, com investimentos e ações em saneamento básico. Porém, esta não é a realidade em muitos países e em algumas regiões do Brasil.

No mundo de acordo com o relatório da ONU, 40% da população carece por falta de saneamento adequado e, de acesso aos serviços de saneamento. Esses fatores contribuem para uma taxa de mortalidade infantil a cada 20 segundos, totalizando 1,5 milhões de mortes de crianças anualmente. No Brasil, o índice de saneamento rural é pior que países como Afeganistão e Sudão (PNUD, 2010).

A Inglaterra foi o primeiro país a se preocupar com o tratamento de esgoto, após duas grandes epidemias de cólera, a primeira em 1831, deixando 50.000 vítimas fatais (AZEVEDO NETTO, 1984), e a segunda, em 1848, com 25.000 mortes. Sendo um dos primeiros países a sofrer as consequências da poluição hídrica, devido ao lançamento dos esgotos *in natura* nos corpos d'água, a pouca extensão de seus rios e ao crescimento acelerado de algumas cidades.

Em Londres, no ano de 1854, foi estabelecido um marco muito importante, onde John Snow provou, cientificamente, a relação entre certas doenças e a qualidade das águas. Em 1857, foi criado o Conselho de Proteção das águas do Rio Tamisa, na Inglaterra (AZEVEDO NETTO, 1984), a qual foi pioneira na promulgação das primeiras leis de saneamento e saúde pública (METCALF e EDDY, 2002).

Com o grande desenvolvimento das cidades, ocorrido a partir do final do século XIX e início do século XX, outros países seguiram o exemplo inglês e começaram a se preocupar com o tratamento de seus esgotos (METCALF e EDDY, 2002).

No Brasil, somente a partir da década de 70 começou a ocorrer um avanço na área do saneamento. De acordo com dados das Nações Unidas de 2010, 80,5% de moradores urbanos, no Brasil, tem atendimento aos serviços de saneamento adequado. Porém este valor é inferior ao de áreas urbanas como as de Territórios Palestinos Ocupados (84%), Jamaica (82%) e Filipinas (81%), e pouco superior às de Irã (80%), Angola (79%) e China (74%) (PNUD, 2010). Com relação a esgoto, somente 34%, dos 45,7% de esgoto coletado, é tratado, e os dados revelam que em 2015, a meta do milênio para saneamento está comprometida, caso os investimentos no setor permaneçam no ritmo atual (IBGE, 2012).

### ***3.2 Saneamento básico na Região Metropolitana de Campinas***

A Região Metropolitana de Campinas (RMC) é formada por 19 municípios, como ilustra a Figura 3.1, que ocupam uma área de 3.348 km<sup>2</sup> ou 1,3% do território paulista. Em 2005, a população da região chegou a 2.578.033 habitantes, equivalente a 6,5% da estadual, com densidade demográfica de 770,02 habitantes por km<sup>2</sup>. 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). Campinas, a sede da região, tornou-se um dos 20 maiores municípios brasileiros, abrigando 39,9% dos habitantes da RMC. O Produto

Interno Bruto (PIB) da RMC, em 2004, foi de R\$ 51,2 bilhões, o que representou 9,4% do total estadual.

## REGIÃO METROPOLITANA DE CAMPINAS



**Figura 3.1** - Mapa da Região Metropolitana de Campinas do DER, edição 2007.

Na RMC, o nível de atendimento à coleta de esgoto sanitário aumentou de 85,72%, em 2007, para 87,67%, em 2012, sendo que o tratamento do total coletado teve um aumento significativo passando de 34%, para 66,68%. (Tabela 3.1), com projeção para 2013 de 72,58% de esgoto tratado na RMC.

Em 2007, dos 19 municípios que integram a RMC, apenas 13 tinham estação de tratamento de esgoto sanitário, e, destes, somente Americana, Campinas, Jaguariúna e Sumaré, Valinhos e Vinhedo tinham geração e retirada de lodo constante.

Nos municípios de Paulínia, Monte Mor, Hortolândia, Itatiba e Engenheiro Coelho as estações eram recentes, sem geração suficiente de lodo para retirada.

Os demais municípios da RMC estavam com projetos de construção das estações de tratamento, porém em 2012, apenas Artur Nogueira e Cosmópolis permaneceram sem ETE (Tabela 3.1). Sendo que este último tem projeto executivo da ETE para entrega em novembro de 2013, com capacidade de 100% de tratamento do esgoto municipal.

O município de Holambra é uma exceção, pois tem uma ETE (estação de tratamento de esgoto), porém está em fase de ajustes.

A Tabela 3.1 apresenta dados de tratamento de esgoto dos municípios da Região Metropolitana de Campinas.

**Tabela 3.1 – Resultados gerais da coleta e tratamento de esgoto dos municípios da Região Metropolitana de Campinas.**

Município da RMC	Área (km <sup>2</sup> )	População	2007 Coleta de esgoto (%)	2007 Tratamento de esgoto coletado (%)	2012 Coleta de esgoto (%)	2012 Tratamento de esgoto coletado (%)	Tipo de tratamento	Fonte
Americana	144	182.593	95	85	95	85	Filtro Biológico e Lodo Ativado	DAE
Artur Nogueira	178	33.124	100	0	100	0	não tem	DAE
Campinas	796	969.396	88	30	88	82	Reator Anaeróbio seguido de lodo ativado	SANASA
Cosmópolis	155	44.355	98	0	98	0 100% em nov/2013	UASB	DAE
Engenheiro Coelho	109,8	13.200	96,7	100	96,7	100	Lagoas de estabilização	SAE
Holambra	64	7.211	95	95	95	95 (com problemas)	Reator Anaeróbio compartimento	DAE
Hortolândia	62	152.523	3	100 Inaugurada em 2008	65	100	Lagoa Aerada	SABESP
Indaiatuba	311	147.050	94	8.4	94	100	Lodo Ativado	SAAE
Itatiba	323	81.197	100	47	100	65	Filtro anaeróbio submerso	SABESP
Jaguariúna	142	29.597	98	33	98	33 45% em 2013 com a EEE9	Lodo Ativado	DAE
Monte Mor	241	37340	34	0	45	100	Lodo Ativado	SABESP
Nova Odessa	73	42.071	96	3	96	3	Lodo Ativado	CODEN
Paulínia	139	51326	80	0	90	96	Lodo Ativado	SABESP
Pedreira	110	35219	98	0	98	100	Lodo Ativado (jun/2012)	DAE
Santa Bárbara do Oeste	271	170078	90	40	90	40	Lodo Ativado com aeração prolongada	SAE
Santo Antonio de Posse	154	18.124	20	0	40	100	Lodo Ativado (abr/2012)	SAE
Sumaré	153	196.723	93	8	93	8	Lodo Ativado	DAE
Valinhos	149	82.973	92	100	92	100	Reator Anaeróbio seguido de Aeróbio	DAEV
Vinhedo	82	47.215	92	60	92	60	Lodo Ativado com aeração prolongada	SANEBAVI

Fonte: adaptado de PCJ, 2007, e dados coletados nas companhias de saneamento em out/2012.

### 3.3 *Lodo de esgoto*

No Brasil, utiliza-se o sistema de coleta de esgoto sanitário tipo separador absoluto, em que os esgotos sanitários e as águas pluviais são coletados em sistemas independentes, ou seja, existem duas redes de coleta: a de esgoto e a de água pluvial (JORDÃO, 1995). Porém, é comum ter lançamento indevido de águas pluviais na rede coletora de esgoto, ou, ainda, algum tipo de lançamento de efluente clandestino, alterando as características físico-químicas e biológicas do esgoto.

O esgoto sanitário é composto de 99,9% de água e o restante de matéria orgânica e inorgânica em suspensão e dissolvida, além de microrganismos, tornando necessária a desinfecção prévia do efluente tratado (para eliminação dos patógenos) antes do lançamento nos corpos d'água (ALÉM SOBRINHO, 2002). Estes materiais conferem as características físico-químicas e biológicas das águas residuárias.

Em geral, as estações de tratamento de esgoto (ETE) recebem os esgotos *in natura* e os submetem a uma série de processos físicos, químicos e biológicos que tem por objetivo eliminar as diversas substâncias indesejáveis contidas nas águas residuárias. Esse processo possibilita o seu retorno ao ambiente com características sanitárias adequadas, atendendo aos padrões de lançamento das legislações ambientais federais e estaduais (Tabela 3. 2), de modo que não alterem a qualidade das águas (VON SPERLING, 2005).

**Tabela 3.2-** Padrões de lançamento de efluentes líquidos das legislações federal e estadual.

Legislações Federal e Estadual		CONAMA 430/2011		Dec. Est. 8468/1976	
Parâmetro	Unidade	Art. 16. Padrões de lançamento de efluentes	Art. 21. Padrões de lançamento de efluentes de ETE	Art. 18. Padrão de lançamento de efluentes	Art. 19A Padrão de lançamento de efluentes em sistema de esgoto provido de tratamento
pH		5 a 9		5 a 9	6 a 10
Temperatura	°C	< 40 (máx + 3°C na zona de mistura do corpo receptor)		< 40	
Materiais Sedimentáveis	mL L.h <sup>-1</sup>	1		1	20
Lançamento com vazão máxima	Veze a média da vazão horária	1,5		1,5	
Substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas)	mg L <sup>-1</sup>	nd	100	100	150
Óleos e graxas (minerais)	mg L <sup>-1</sup>	20	nd	nd	nd
Óleos e graxas (vegetais e gorduras animais)	mg L <sup>-1</sup>	50	nd	nd	nd
Materiais Flutuantes		ausência	ausência	nd	nd
DBO <sub>5, 20°C</sub>	mg L <sup>-1</sup>	60% de remoção	120	60 ou 80% remoção	nd
Arsênio Total	mg L <sup>-1</sup> As	0,5	0,5	0,2	1,5
Bário Total	mg L <sup>-1</sup> Ba	5	5	5	nd
Boro Total	mg L <sup>-1</sup> B	5	5	5	nd
Cádmio Total	mg L <sup>-1</sup> Cd	0,2	0,2	0,2	1,5
Chumbo Total	mg L <sup>-1</sup> Pb	0,5	0,5	0,5	1,5
Cianeto Total	mg L <sup>-1</sup> CN	1	1	0,2	0,2
Cianeto Livre (destilável por ácidos fracos)	mg L <sup>-1</sup> CN	0,2	0,2	nd	nd
Cobre dissolvido	mg L <sup>-1</sup> Cu	1	1	1	1,5
Cromo hexavalente	mg L <sup>-1</sup> Cr <sup>+6</sup>	0,1	0,1	0,1	1,5
Cromo trivalente	mg L <sup>-1</sup> Cr <sup>+3</sup>	1	1	nd	nd
Cromo total	mg L <sup>-1</sup> Cr	nd	nd	5	5
Estanho Total	mg L <sup>-1</sup> Sn	4	4	4	4

**Continuação da Tabela 3.2 - Padrões de lançamento de efluentes líquidos das legislações federal e estadual.**

Legislações Federal e Estadual		CONAMA 430/2011		Dec. Est. 8468/1976	
Parâmetro	Unidade	Art. 16. Padrões de lançamento de efluentes	Art. 21. Padrões de lançamento de efluentes de ETE	Art. 18. Padrão de lançamento de efluentes	Art. 19A Padrão de lançamento de efluentes em sistema de esgoto provido de tratamento
Ferro dissolvido	mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup>	15	15	15	15
Fluoreto total	mg L <sup>-1</sup> F	10	10	10	10
Manganês dissolvido	mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup>	1	1	1	nd
Merúrio total	mg L <sup>-1</sup> Hg	0,01	0,01	0,01	1,5
Níquel total	mg L <sup>-1</sup> Ni	2	2	2	2
Nitrogênio amoniacal total	mg L <sup>-1</sup> N	20	isento	nd	nd
Prata total	mg L <sup>-1</sup> Ag	0,1	0,1	0,02	1,5
Selênio Total	mg L <sup>-1</sup> Se	0,3	0,3	0,02	1,5
Sulfeto	mg L <sup>-1</sup> S	1	1	nd	1
Zinco total	mg L <sup>-1</sup> Zn	5	5	5	5
Sulfaço	mg L <sup>-1</sup> S	nd	nd	nd	1000
Fenol	mg L <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,5	0,5	0,5	5

Legenda: nd – não determinado

O lodo de esgoto é um subproduto originado das estações de tratamento de esgoto, o qual equivale de 20 a 60% do custo operacional das ETE. Se for mal gerenciado, pode comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados destes sistemas (LUDIVICE, 2001). O tratamento da fase sólida de uma ETE aeróbia representa, aproximadamente, 40% dos custos de implantação, 50% dos custos de operação e 90% dos problemas operacionais (KHIARI *et al.*, 2004).

O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos. Nos processos biológicos de tratamento, parte da matéria orgânica é absorvida e convertida, fazendo parte da biomassa microbiana, denominada genericamente de lodo biológico ou secundário, composto principalmente de sólidos biológicos. O termo biossólido é utilizado apenas quando o lodo apresenta características que permitam o seu uso agrícola (ANDREOLI *et al.*, 2006).

Embora o lodo biológico normalmente seja o resíduo produzido em maior quantidade em uma ETE, outros tipos de sólidos são retidos em diferentes operações nas estações de tratamento de esgotos (Tabela 3.3).

O tratamento dos lodos de estações de tratamento de esgotos (ETE) vem ganhando cada vez mais expressão no Brasil, em razão do aumento do número de ETE instaladas e da necessidade de se atender às exigências ambientais. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias é o resultado dessa crescente demanda pela disposição segura e com pequeno impacto ambiental desse lodo gerado, garantindo maior segurança e bem-estar para as populações envolvidas (VAN HAANDEL, 2006).

A necessidade de ampliação da quantidade de esgotos tratados gerará um aumento da produção de lodo no Brasil. Embora a tendência seja a aplicação de tecnologias que se reflitam em menor produção de lodo, não se pode descartar o emprego dos sistemas ditos convencionais, os quais geram quantidades significativas de lodos. A geração de grandes volumes de lodo e seu processamento e disposição talvez sejam o problema mais complexo com que a engenharia sanitária se depara (ANDREOLI *et al.*, 2006).

No entanto, em se tratando do aproveitamento do potencial energético do lodo em processo de pirólise, deve-se destacar a geração de produtos que podem ser usados, tais como óleo, gases e carvão, como fonte de combustíveis ou em outros usos relacionados à indústria petroquímica (KARAYILDIRIM *et al.*, 2006).

**Tabela 3.3** - Origem dos principais subprodutos sólidos gerados no tratamento de esgotos.

<b>Subproduto Sólido Gerado</b>	<b>Origem do Resíduo na ETE</b>
Sólidos Grosseiros	Grade
Areia	Desarenador
Escuma	Desarenador, decantador primário, decantador secundário, reator anaeróbio e lagoa de estabilização
Lodo primário	Tanque séptico e decantador primário
Lodo biológico aeróbio (não estabilizado)	Lodo ativado convencional e reatores aeróbios com biofilme (alta carga)
Lodo biológico aeróbio (estabilizado)	Lodos ativados – aeração prolongada e reatores aeróbios com biofilme (baixa carga)
Lodo biológico anaeróbio (estabilizado)	Lagoas de estabilização, reatores UASB e filtros anaeróbios
Lodo químico	Decantador primário com precipitação química e lodos ativados com precipitação de fósforo

Fonte: Andreoli *et al.*, 2001; Metcalf e Eddy, 2003.

Os lodos podem exibir características indesejáveis, elementos potencialmente tóxicos (EPT), poluentes orgânicos variados, microrganismos patogênicos e grandes volumes. O principal objetivo do tratamento do lodo de esgoto é gerar um produto mais estável e com menor volume para facilitar seu manuseio e, conseqüentemente, reduzir os custos nos processos subsequentes (CASSINI, 2003). Esse tratamento se dá por meio de processos físicos, químicos e biológicos. Usualmente, o tratamento do lodo, após a sua geração, inclui uma ou mais das seguintes etapas: adensamento: redução de umidade (redução de volume); estabilização: redução de matéria orgânica (redução de sólidos voláteis); condicionamento: preparação para a desidratação (principalmente mecânica);

desidratação: redução adicional de umidade (redução de volume); disposição final: destinação final dos subprodutos.

O adensamento tem por objetivo aumentar a concentração de sólidos no lodo. Desta forma, consegue-se reduzir a capacidade volumétrica das unidades subsequentes de tratamento, como volume dos digestores e tamanho de bombas. Dentre outros benefícios, podem-se citar a redução de consumo de produtos químicos no desaguamento e menor consumo de energia no aquecimento de digestores (MIKI *et al.*, 2006).

Os tipos de adensamento mais comuns são: por gravidade, flotação com ar dissolvido, centrífuga, adensador de esteira e tambor rotativo (METCALF e EDDY, 2002). O processo de adensamento pode aumentar a concentração de sólidos no lodo primário para, aproximadamente, 12% (ANDREOLI *et al.*, 2001). Os adensadores por gravidade são usados para aumentar a concentração de lodo pelo processo de sedimentação da matéria em suspensão, utilizando-se apenas mecanismos físicos (VAN HAANDEL, 2006).

Os processos de desaguamento podem ser divididos em métodos de secagem natural e mecânicos (FERNANDES, 1999; ANDREOLI *et al.*, 2006). Os métodos mais comuns de secagem natural são os leitos de secagem e as lagoas de lodos. Dentre os processos mecânicos, pode-se citar: filtros prensa de esteira, centrífugas, filtros prensa de placas e prensa parafuso (VAN HAANDEL, 2006). O processo de filtração do lodo resulta em maior concentração de sólidos do que o processo de adensamento. Nos processos em que são utilizados condicionantes químicos, as filtrações do lodo aumentam a concentração de sólidos de 20 a 40 %, dependendo do tipo de lodo e da forma de filtração (ALÉM SOBRINHO, 2001).

Quanto maior o teor de sólidos fixos no lodo, mais fácil será o processo de desaguamento. A seleção do processo de desidratação depende do tipo de lodo, da área disponível nas ETE, do destino posterior e das condições econômicas (TSUTIYA *et al.*, 2002). O teor de umidade do bio-sólido depende do tipo de estabilização e desaguamento utilizados (Tabela 3.4).

**Tabela 3.4** - Teor de sólidos totais no lodo de esgoto de acordo com o tipo de estabilização e equipamento utilizado para o deságue.

<b>Tipo de estabilização</b>	<b>Desaguamento</b>	<b>Teor de sólidos no LE (%)</b>
Digestão Anaeróbia	Filtro prensa de placas	30 a 40
	Filtro prensa de esteiras	16 a 25
	Centrífugas	25 a 30
	Leitos de secagem	20 a 30
Digestão Aeróbia	Filtro prensa de placas	25 a 35
	Filtro prensa de esteiras	13 a 18
	Centrífugas	20 a 25
	Leitos de secagem	25 a 30

Fonte: Além Sobrinho (2001)

As alternativas de disposição final do LE são várias, porém as mais utilizadas são: Uso agrícola: aplicação direta no solo, fertilizante e solo sintético (N-Viro Soil); aplicação em áreas florestais; disposição em aterros sanitários: aterro exclusivo e codisposição com resíduos sólidos urbanos; reúso industrial: produção de agregado leve, fabricação de tijolos e cerâmicas, e produção de cimento; incineração; recuperação de solos: recuperação de áreas degradadas e recuperação de áreas de mineração; *landfarming*; disposição oceânica, porém esta opção está sendo extinta gradativamente (TSUTIYA *et al.*, 2002).

Os Estados Unidos produzem cerca de 13 milhões de toneladas por ano de lodo de esgoto, a Europa cerca de 7 milhões de toneladas por ano (Tabela 3.5), e a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) produz cerca de 711 toneladas por dia (base seca), com projeção de 749 ton./dia para o ano de 2015 (TSUTIYA *et al.*, 2002).

**Tabela 3.5** - Disposição final de biossólidos nos Estados Unidos e na Europa.

<b>Formas de Disposição</b>	<b>EUA (%)</b>	<b>Europa (%)</b>
Aterro	30	18
Incineração	15	23
Uso agrícola	41	45
Uso doméstico (horticultura e jardinagem)	12	-
Outras formas	2	4

Fonte: LeBlanc, R. J., et al. (2009).

O Plano de Uso/Disposição dos Lodos das ETE da RMSP, realizado pela SABESP em 1998, recomendou, para a disposição final do LE, o aterro sanitário exclusivo, o uso agrícola e a incineração. Porém, esta última opção só será necessária desde que fracassadas todas as alternativas de uso benéfico dos biossólidos (TSUTIYA *et al.*, 2002). As demais possibilidades seriam viáveis para cidades de pequeno porte e com situações particulares que as viabilizassem.

A compostagem e a reciclagem agrícola são alternativas viáveis economicamente e trazem diversos benefícios ao solo sob os aspectos microbiológicos e físico-químicos, pois o lodo é rico em matéria orgânica, macronutrientes (N, P, S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo, Co, Se, Na e Cl) necessários à fertilidade dos solos (BETTIOL, 2006). Da mesma forma que alguns componentes orgânicos e minerais conferem características benéficas, outros podem ser indesejáveis do ponto de vista sanitário e ambiental, como patógenos, poluentes orgânicos e metais pesados.

### **3.3.1 Patógenos no lodo de esgoto**

Os microrganismos encontrados no lodo podem ser saprófitas, comensais, simbioses ou parasitos, e somente estes são capazes de causar doenças. Dentre os

organismos patogênicos, cinco grupos podem estar presentes no lodo: helmintos, protozoários, fungos, vírus e bactérias.

A patogenicidade do lodo pode ser de precedência humana, o que reflete o nível de saúde da população e as condições de saneamento básico de cada região, ou de origem animal, cujos dejetos são eliminados na rede de esgoto, como fezes de cães e gatos, ou pela presença de animais na rede de esgoto, como os roedores (SILVA *et al.*, 2001).

A quantidade de patógenos no lodo depende de cada região e do processo de tratamento a que o esgoto tenha sido submetido. Porém, para o reaproveitamento agrícola do lodo, é necessário o seu tratamento, visando à sua desinfecção, que pode ser por meio de processos térmicos, calagem, compostagem, etc.

### **3.3.2 Contaminantes orgânicos no lodo de esgoto**

De acordo com Silva et al (2001) os compostos orgânicos, apesar da não relevância em esgotos predominantemente domésticos, podem causar preocupações em esgotos que recebem despejos industriais, pois, sem tratamento adequado, podem provocar danos aos seres vivos. Grande parte dos compostos orgânicos são biodegradados lentamente e persistem no ambiente por longo tempo. Eles podem entrar na cadeia alimentar, podendo estar presentes em quantidade elevadas nos níveis tróficos mais altos, devido à sua característica de bioacumulação.

Devido à complexidade das águas residuárias, geralmente, existem mais de um poluente, e estes podem se combinar, tendo um efeito potencializado. Vários poluentes orgânicos são voláteis e perigosos, devido à baixa solubilidade, baixo peso molecular e elevada pressão de vapor, podendo causar risco à saúde das pessoas que ficam expostas, além de afetar a integridade estrutural do sistema de coleta de esgoto, pois muitos são explosivos, inflamáveis e corrosivos (metil, metanol, etil, cetona, hexano, benzeno, etc.)

Outros poluentes ficam adsorvidos, concentram-se no floco biológico e podem causar inibição na digestão do lodo ou gerar lodo com características perigosas, que, se

disposto inadequadamente, pode contaminar a água subterrânea (Silva *et al.*, 2001). A falta de conhecimento das suas características físicas, químicas e biológicas, e de suas inter-relações em águas residuárias complexas, devido aos poucos dados de seu comportamento nas ETE, torna extremamente difícil a previsão, tratabilidade e o destino destes.

Os contaminantes orgânicos mais comuns nos efluentes industriais são: fenol, cloreto de metilo, 1,1,1-tricloroetano, tolueno, etil benzeno, tricloroetileno, tetracloroetileno, clorofórmio, ftalato de bis-2-etil-hexila, 2,4-dimetil fenol, naftaleno, ftalato butil de benzila, acroleína, xileno, cresóis, acetofenona, metil sobutil acetona, difenilamina, anilina e acetato de etila. Estes compostos orgânicos provêm, principalmente, das indústrias química, farmacêutica, de plásticos, de petróleo, de madeira, de formulação de pesticidas, ferro e aço, produtos mecânicos e lavanderias.

### **3.3.3 Contaminantes inorgânicos no lodo de esgoto**

As substâncias inorgânicas, comumente chamadas de metais pesados, não podem ser destruídas, e são altamente reativas do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-las em estado puro no ambiente. Normalmente, apresentam-se em concentrações muito pequenas, associadas a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Porém, quando lançadas indevidamente no ambiente, podem contaminar o meio, ser absorvidas nos tecidos animais e vegetais, depositarem-se no leito e sedimento de rios e oceanos, contaminando a flora e fauna aquática, ou seja, podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar (ANDREOLI *et al.*, 2001), podendo causar riscos à saúde humana e animal.

A expressão “metais pesados” comumente utilizada para designar metais classificados como poluentes, na verdade, aplica-se a elementos que apresentam peso específico maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou possuem número atômico maior que 20, englobando metais, semimetais. (MATIAZZO-PREZOTTO e GLÓRIA, 2000; MALAVOLTA, 1994, apud: TSUTIYA, 2002).

Segundo Alloway (1995), o termo “metais pesados” é o mais amplamente reconhecido e utilizado para uma grande variedade de elementos com densidade maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$ . No entanto, esse termo não é considerado satisfatório do ponto de vista químico, uma vez que alguns elementos químicos, como As e Se não são metais, mas um metaloide e um não metal, respectivamente. Além disso, esse termo tem sido utilizado pejorativamente com ênfase apenas na poluição e toxicidade dos elementos, desconsiderando-se sua importância econômica e ambiental. Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se e Zn. Estes elementos são encontrados, naturalmente, no solo em concentrações variáveis, porém são inferiores àquelas consideradas tóxicas para diferentes seres vivos. Dentre eles, As, Co, Cr, Cu, Se, Zn e Ni são essenciais aos organismos em certas quantidades, enquanto outros não desempenham qualquer função no metabolismo, sendo tóxicos às plantas e aos animais (ANDREOLI *et al.*, 2001).

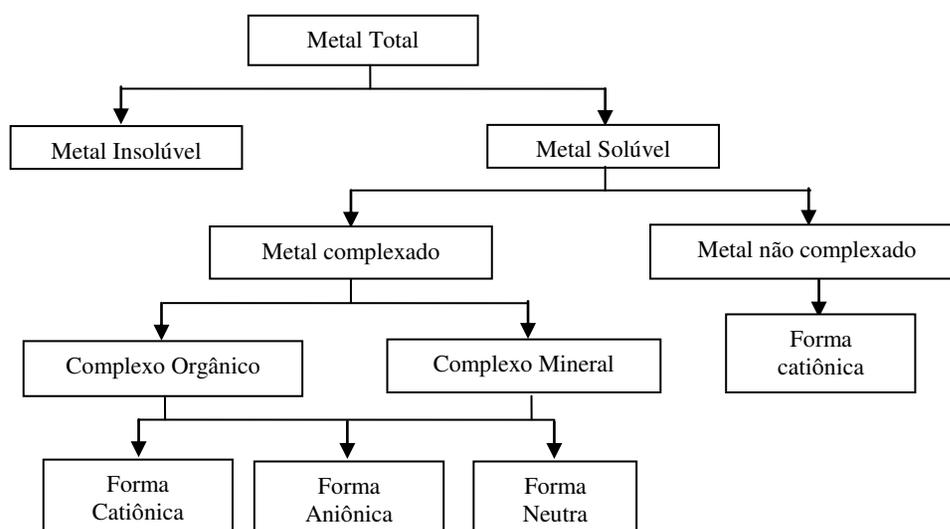
Outro termo bastante utilizado é o de “Metais Tóxicos”, mas este também apresenta restrições, uma vez que alguns metais são essenciais às plantas e aos animais, sendo tóxicos apenas em concentrações excessivas. Berton (2000) destaca que os metais, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, são essenciais às plantas, o Co, às bactérias fixadoras de nitrogênio, e Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, aos animais.

Um termo de utilização, cada vez mais frequente, é o “elemento potencialmente tóxico” (EPT), uma vez que levam em consideração as propriedades nocivas que esses metais e metaloides podem apresentar (ALLOWAY, 1995, apud: NUVOLARI, 2003), dependendo de suas concentrações no ambiente, no solo, na água ou em qualquer outro resíduo.

As substâncias inorgânicas na forma solúvel (ou catiônica) podem entrar na cadeia alimentar (Figura 3.2), em que a maioria dos organismos só precisa de alguns metais, e em pequenas concentrações, caracterizando o conceito de macronutrientes (Ca, Mg, K) e, micronutrientes (Zn, Mg, Co, Fe). Estes EPT tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações. Já o Pb, Hg e Cd são EPT que não existem naturalmente em nenhum organismo, tampouco desempenham funções

nutricionais ou bioquímicas em microrganismos, plantas ou animais. A presença destes EPT em organismos é prejudicial em qualquer concentração (ANDREOLI *et al.*, 2001).

O risco representado pelos EPT está associado à sua concentração, que, quando é elevada, geralmente devido à ação humana, causa a poluição do ar, do solo e da água, contaminação à fauna, flora, e até do próprio homem. Como exemplo, o acréscimo de tetraetileno de chumbo na gasolina e o aumento das aplicações industriais dos EPT são os principais responsáveis pela poluição do ambiente e intoxicação.



**Figura 3.2.** Formas de ocorrência dos metais na natureza. Fonte: adaptado de Di Bernardo (1993), citado por Nuvollari (2003).

A presença de EPT no esgoto está associada, principalmente, aos despejos industriais (galvanoplastias, indústrias químicas e metalúrgicas), lançamentos clandestinos nas redes públicas de coleta de esgoto, estes, porém podem advir também de águas pluviais que escorrem por superfícies metálicas, de água de lavagem de alguns metais e das canalizações, mas, nestes casos, com níveis que não apresentam riscos (ANDREOLI *et al.*, 1999), podendo haver a presença de elementos que causam danos à saúde e ao ambiente, como Pb, Hg, Cd, As, Cr e Se.

Algumas substâncias, quando presentes no esgoto sanitário acima de determinados limites, são prejudiciais ao tratamento biológico, pois são tóxicas aos microrganismos responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica (Tabela 3.6).

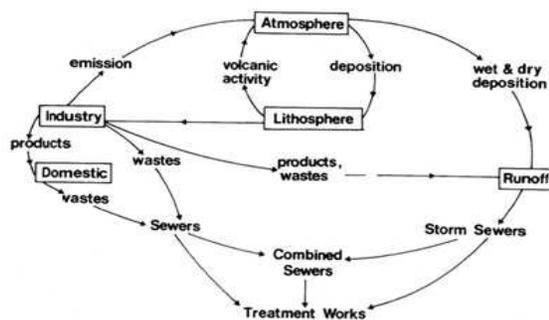
**Tabela 3.6** - Limites para alguns poluentes causadores de inibição ao processo biológico de tratamento de efluentes.

EPT	Concentrações limites (mg L <sup>-1</sup> )			
	Lodo Ativado		Concentração inicial para a inibição em organismos heterotróficos	Fortemente inibidor ao processo anaeróbio
	na remoção carbonácea	no processo de nitrificação		
Alumínio	15,0 - 26,0	-	-	-
Amônia	480,0	-	-	3000
Sulfeto	-	-	-	200
Sódio	-	-	-	8000
Potássio	-	-	-	12000
Cálcio	-	-	-	8000
Arsênio	0,1	-	0,05	-
Borato - boro	0,05 - 1,00	-	-	-
Cádmio	1 - 10	-	1,0	-
Cromo hexavalente	50,0	0,25	1,0	3,0 (solúvel) 200 – 250 (total)
Cromo trivalente	1,00	-	-	2,0 (solúvel) 180 – 420 (total)
Cromo Total	-	-	10,0	-
Cobre	0,1 - 5,0	0,005 - 0,5	1,0	0,5 (solúvel) 50 – 70 (total)
Cianetos	1000,0	-	-	-
Chumbo	-	-	0,1	-
Ferro	10,0	-	-	-
Manganês	-	-	-	-
Magnésio	0,1 - 5,0	50,0	-	3000
Mercurio	1,0 - 2,5	-	0,1	-
Níquel	5,0	0,25	1,0	30 (total)
Prata	-	-	-	-
Sulfato	0,8 - 10,0	500,0	-	-
Zinco	0,8 - 10,0	0,08 - 0,5	1,0	1,0 (solúvel)
Fenol	200,0	4,0 - 10,0	-	-
Cresol	-	4,0 - 16,0	-	-
2-4 dinitrofenol	-	150,0	-	-

Fonte: WPCF (1977), apud Nuvollari (2003) e Parkin e Owen (1986) apud Metcalf e Eddy (2003).

Os esgotos sanitários apresentam-se como um ambiente redutor, devido à formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> pela ação dos microrganismos, definindo em quais formas determinado constituinte irá se manifestar, dependendo da operação de um sistema de tratamento, podem-se direcionar os EPT para a fase líquida ou sólida (von SPERLING, 2006). Os metais absorvidos nas células dos microrganismos (complexados), normalmente, são retirados do lodo dos decantadores, e outra parte, na forma iônica, poderá sair juntamente com o efluente tratado (NUVOLLARI, 2003), devendo atender aos padrões de lançamento das legislações ambientais vigentes (Tabela 3.2), visando à qualidade dos corpos d'água.

A concentração de metais no lodo é muito variável de local para local, tendo em vista todos os fatores de influência (Figura 3.3). Portanto, para que os efluentes líquidos e os sólidos da ETE possam ser convenientemente destinados, é necessária uma caracterização do afluente e o estabelecimento dos limites dentro da aceitabilidade de cada EPT, pois a qualidade do efluente final de uma estação está intimamente ligada à qualidade do afluente (SILVA *et al.*, 2001).



**Figura 3.3.** Possíveis formas de contaminação por EPT nos processos de tratamento de esgoto Fonte: Lester (1987).

Essas limitações dependem do destino final e dos processos de tratamento existentes nas estações, e à inibição do crescimento de microrganismos ou à ação tóxica dos EPT sobre os mesmos. Portanto, para cada elemento, deve-se estabelecer a carga admissível, visando à qualidade do efluente final e do lodo de esgoto (SILVA *et al.*, 2001).

A Tabela 3.7 apresenta as principais fontes de metais que podem ser encontrados em lodos de esgoto.

**Tabela 3.7 - Fontes de geração dos principais de metais encontrados em lodos de esgoto.**

<b>Metal</b>	<b>Principais fontes industriais de contaminação</b>
Cádmio	Produtos de minerais não metálicos: vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro, aço e galvanoplastias; fundições; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; indústria de madeira: mobiliário; borracha; indústria química: de anidrido ftálico, de acetilação de celulose, de carboxilação de benzeno, de condensação/polimerização de fenol/formaldeído e de anilina/formaldeído, de elementos e compostos químicos inorgânicos, de corantes e pigmentos, de tintas e vernizes, de sabões e detergentes; produtos farmacêuticos; indústria têxtil; material fotográfico; plásticos.
Cobre	Produtos de minerais não metálicos: vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: galvanoplastias, metais não ferrosos e fundições; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; indústria da madeira, mobiliário; couros, peles e produtos similares; indústria química: (a) cloração direta de benzeno, de tolueno, de 1-4-diclorobenzeno, de nitrobenzeno, de anidro ftálico, de metano, de etileno, de propileno, etc.; (b) acetilação de celulose/anidrido acético; (c) craqueamento de gás liquefeito de petróleo, de nafta/gás liquefeito do petróleo; (d) extração/destilação de pirólise-gasolina; (e) elementos e compostos químicos inorgânicos; adesivos; indústria de petróleo; plásticos, produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; sabões e detergentes; cosméticos e fragrâncias; têxtil; hospitais; lavanderias; canalizações de água quente.
Zinco	Produtos de minerais não metálicos; vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro e aço, galvanoplastias, metais não ferrosos e fundições; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; mobiliário; borracha, couro, pele e produtos similares; várias indústrias químicas; adesivos; explosivos; indústria do petróleo; óleos e ceras; pesticidas; plásticos; produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; sabões e detergentes; produtos farmacêuticos; cosméticos e fragrâncias; têxtil; hospitais; lavanderias; material fotográfico.
Níquel	Produtos de minerais não metálicos; vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro e aço, galvanoplastias, metais não ferrosos; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; mobiliário; borracha, couro, pele e produtos similares; várias indústrias químicas; corantes e pigmentos; explosivos; plásticos; produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; sabões e detergentes; produtos farmacêuticos; cosméticos e fragrâncias; têxtil; hospitais; lavanderias; material fotográfico.

---

**Continuação da Tabela 3.7 - Fontes de geração dos principais de metais encontrados em lodos de esgoto.**

---

<b>Metal</b>	<b>Principais fontes industriais de contaminação</b>
Mercúrio	Produtos metalúrgicos; galvanoplastias, metais não ferrosos; componentes elétricos e eletrônicos; produtos farmacêuticos, fungicidas, aparelhos elétricos e eletrônicos; mobiliário; papel e papelão; várias indústrias químicas; adesivos; explosivos; fertilizantes; pesticidas; plásticos; produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; produtos farmacêuticos; têxtil; hospitais; laboratórios; material fotográfico.
Cromo	Produtos de minerais não metálicos; vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro e aço, galvanoplastias, metais não ferrosos e fundições; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; indústria da madeira; mobiliário; couros, peles e produtos similares; várias indústrias químicas; adesivos; corantes e pigmentos; fertilizantes; indústria do petróleo; óleos e ceras; plásticos; produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; sabões e detergentes; produtos farmacêuticos; cosméticos e fragrâncias; têxtil; material fotográfico.
Chumbo	Produtos de minerais não metálicos; vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro e aço, galvanoplastias, metais não ferrosos; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; mobiliário; borracha; couros, peles e produtos similares; várias indústrias químicas; adesivos; corantes e pigmentos; explosivos; indústria do petróleo; óleos e ceras; plásticos; produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; sabões e detergentes; produtos farmacêuticos; cosméticos e fragrâncias; têxtil; hospitais; lavanderias; material fotográfico; escoamento pluvial de vias públicas; canalizações.
Arsênio	Produtos metalúrgicos: metais não ferrosos; componentes elétricos e eletrônicos; indústria da madeira; mobiliário; várias indústrias químicas; indústria do petróleo; óleos e ceras; pesticidas; plásticos; tintas e vernizes, produtos farmacêuticos; têxtil; hospitais; laboratórios; lavanderias.
Selênio	Produtos de minerais não metálicos; vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro e aço, galvanoplastias, metais não ferrosos; produtos mecânicos; componentes elétricos e eletrônicos; mobiliário; borracha; várias indústrias químicas; corantes e pigmentos; tintas e vernizes; têxtil; material fotográfico.

---

Fonte: ADEME (1998); MORITA (1993), FERNANDES e SILVA (1999), apud: ANDREOLI *et al.*, 2001.

### **3.3.4 Legislação internacional sobre lodo de esgoto**

Em 1918, o Departamento de Saúde Pública da Califórnia, USA, elaborou a primeira regulamentação oficial sobre a utilização de esgotos sanitários. Em 1973, a Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou as primeiras diretrizes sanitárias sobre a utilização de águas residuárias.

A Tabela 3.8 ilustra os limites que restringem a aplicação agrícola do lodo de esgoto e os parâmetros que devem ser controlados entre os diversos países considerando as condições locais.

**Tabela 3.8** - Teores máximos de substâncias inorgânicas admitidas no lodo de esgoto para fins agrícolas (mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca) em diversos países.

<b>País/Região</b>	<b>Ano</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Hg</b>
Comunidade Europeia	1986	20 - 40	1000 – 1750	1000 - 1750	300 - 400	750 - 1200	2500 - 4000	16 - 25
França	1988	20,0	1000	1000	200	800	3000	10,00
Alemanha	1982	20,0	1200	1200	200	1200	3000	25,00
	1992	10,0	800	900	200	900	2500	8,00
Espanha	1990	20,0	1000	1000	300	750	2500	16,00
Dinamarca	1990	1,2	1000	100	45	120	4000	1,20
	1995	0,8	1000	100	30	120	4000	0,80
Finlândia	1995	1,5	600	300	100	100	1500	1,00
Noruega	-	4,0	1000	125	80	100	1500	1,00
Suécia	1995	2,0	600	100	50	100	800	2,50
Suíça	-	30,0	1000	1000	200	1000	3000	10,00
Escócia	-	20,0	1500	2000	25	1500	2500	-
Bélgica	-	12,0	750	500	100	600	2500	10,00
Holanda	-	10,0	600	500	100	100	2000	-
Nova Zelândia	1992	15,0	1000	1000	200	600	2000	10,00
Reino Unido	1989	3,5	225	600	125	300	500	1,50
Itália	1988	20,0	1000	-	300	750	2500	10
	1992	20,0	1000	-	300	750	2500	10,00
Luxemburgo	1992	40,0	1750	1750	400	1200	4000	25,00
Países Baixos	1995	1,3	75	75	30	100	300	0,75
Austrália	1991	8,0	1200	500	100	300	1800	7,50
Canadá	1984	20,0	-	-	180	500	1850	5,00
EUA	1993	39 - 85	1500 – 4300	1200 - 3000	420	300 - 480	2800 - 7500	17 - 57
	1999	85,0	4300		420	840	7500	57,00

Fonte: Adaptado de ANDREOLI *et al.* (1997), citado por ANDREOLI (2001) e MATHEWS (1996), citado por COSCIONE *et al.*, (2010).

### **3.3.5 Legislação brasileira sobre lodo de esgoto**

Nos últimos 11 anos, o Brasil presenciou um considerável avanço na normatização sobre lodo de esgoto, e critérios e procedimentos para reciclagem do mesmo em áreas agrícolas (MATTIAZZO, 2011). Porém, a reciclagem agrícola de lodo de esgoto deve ser realizada com segurança, atendendo a todas as exigências das normas vigentes, visando manter a qualidade do ambiente e a de vida dos seres vivos, garantindo a isenção de um passivo ambiental.

Em agosto de 1999, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) publicou a primeira Norma Técnica para reciclagem de lodo de esgoto na agricultura no Brasil, a Norma P4.230 “Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – Critérios para projetos e operação”. E, em dezembro de 2003, o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) do Estado do Paraná, publicou a Norma “Utilização agrícola de lodo de ETE”. Ambas estabeleceram critérios e procedimentos da utilização agrícola de lodo de esgoto, garantindo a rastreabilidade na reciclagem agrícola do resíduo.

Em 14/01/2004, foi publicado o Decreto Federal nº 4.954, aprovando o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16/12/1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Este decreto possibilitou transformar o resíduo - lodo de esgoto sanitário, em produto fertilizante orgânico contendo lodo de esgoto, reconhecido e aprovado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Em 31/08/2005, o MAPA publicou a Instrução Normativa (IN) 23, a qual aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura.

Em 05/06/2006, o MAPA publicou a IN 27, que estabelece limites de agentes fitotóxicos, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, condicionadores de solo e substratos para plantas. Esta IN traça limites diferenciados por grupos de insumos: fertilizantes minerais, corretivos, substrato para plantas e fertilizantes orgânicos, obrigando as empresas a manterem o controle periódico das matérias-primas e dos produtos, no que se refere aos contaminantes previstos na norma e

estabelece que as tolerâncias para os resultados analíticos sejam limitadas a 30% dos valores definidos na norma. Também, prevê a revisão dos valores dos limites de contaminantes em até quatro anos. O Anexo V da IN 27 estabelece os limites para contaminantes em fertilizantes orgânicos, devidamente registrados pelo MAPA (Tabela 3.9).

**Tabela 3.9** - Concentrações máximas de contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos.

<b>Contaminante</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor máximo admitido</b>
Arsênio	mg kg <sup>-1</sup>	20
Cádmio	mg kg <sup>-1</sup>	3
Chumbo	mg kg <sup>-1</sup>	150
Cromo	mg kg <sup>-1</sup>	200
Mercúrio	mg kg <sup>-1</sup>	1
Níquel	mg kg <sup>-1</sup>	70
Selênio	mg kg <sup>-1</sup>	80
Coliformes Termotolerantes	NMP g <sup>-1</sup> de MS	1000
Salmonella SP	10 g. de MS	Ausência
Helmintos	nº 4g <sup>-1</sup> de sólidos totais	1

Fonte: Anexo V da IN 27 (2006)

Em 29/08/2006, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publica a Resolução 375 definindo os critérios e procedimentos para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Esta Resolução conduz a reciclagem agrícola de lodo de esgoto à obrigatoriedade de elaboração de projetos agrônômicos de rastreabilidade, deixando a pré-aprovação dos projetos a critério do órgão ambiental de cada unidade da federação. A Tabela 3.10 apresenta a concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas no lodo de esgoto ou produto, segundo a legislação CONAMA 375/06.

**Tabela 3.10** – Concentração máxima de substâncias inorgânicas permitidas em lodo de esgoto ou produto derivado.

Substâncias Inorgânicas	Concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg kg <sup>-1</sup> , base seca)
Ar	41
Ba	1300
Cd	39
Pb	300
Cu	1500
Cr	1000
Hg	17
Mo	50
Ni	420
Se	100
Zn	2800

Fonte: CONAMA, 2006.

Na Tabela 3.11, são apresentadas as concentrações de patógenos para as classes de lodo A e B, definidos pela Resolução CONAMA 357.

**Tabela 3.11** - Classificação de lodo de esgoto ou produto derivado, de acordo com a concentração de agentes patogênicos

Tipo de lodo de esgoto ou produto derivado	Concentração de patógenos
A	Coliformes Termotolerantes <10 <sup>3</sup> NMP g <sup>-1</sup> de ST
	Ovos viáveis de helmintos < 0,25 ovo g <sup>-1</sup> de ST
	<i>Salmonella</i> ausência em 10 g de ST
	Vírus < 0,25 UFP ou UFF / g de ST
B	Coliformes Termotolerantes <10 <sup>6</sup> NMP g <sup>-1</sup> de ST
	Ovos viáveis de helmintos < 10 ovos g <sup>-1</sup> de ST

ST: Sólidos Totais, NMP: Número Mais Provável, UFF: Unidade Formadora de Foco, UFP: Unidade Formadora de Placa. Fonte: CONAMA, 2006.

Em 23/07/2009, o MAPA publicou a IN SDA nº 25, aprovando as normas sobre as especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos

simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Conforme o artigo 2º desta Instrução Normativa, os fertilizantes orgânicos são classificados em 4 classes:

- **Classe “A”:** fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamento de agroindústria, onde não sejam utilizados no processo metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos, potencialmente tóxicos;
- **Classe “B”:** fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo;
- **Classe “C”:** fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura;
- **Classe “D”:** fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Para o registro do produto contendo lodo de esgoto, é necessária a apresentação ao MAPA dos documentos e informações constantes no artigo 8º do Decreto 4954/2004. No artigo 5º deste Decreto, exige que o pedido de registro seja acompanhado da licença ou autorização equivalente, expedida pelo órgão ambiental competente.

No artigo 11 defini que para a obtenção do registro de material secundário obtido em processo industrial (produtos contendo lodo de esgoto), deve atender os limites estabelecidos em atos administrativos próprios, a IN 27/2006.

No artigo 17 deste Decreto, exige a informação da origem das matérias-primas, informações sobre a presença e os teores de elementos potencialmente tóxicos, agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas ou outros contaminantes, além da apresentação da licença ambiental de operação do estabelecimento aprovando o uso destes materiais, ou manifestação do órgão de meio ambiente competente, sobre a adequação de seu uso na agricultura, sob o ponto de vista ambiental.

No artigo 18, defini que os fertilizantes orgânicos das classes "C" e "D" somente poderão ser comercializados para consumidores finais mediante recomendação técnica firmada por engenheiro agrônomo ou engenheiro florestal, respeitada a área de competência, a qual deverá estar impressa na embalagem, rótulo, folheto ou outro documento que a acompanhe, e manter o controle da destinação destes produtos.

No anexo IV desta Instrução normativa, estabelecem-se as restrições de uso do produto que deverão constar na embalagem (Tabela 3.12).

**Tabela 3.12** - Restrições de uso que deverão constar da embalagem.

Fertilizante orgânico	Restrição de uso
Classe "D"	Aplicação somente através de equipamentos mecanizados. Durante o manuseio e aplicação, deverão ser utilizados equipamentos de proteção individual (EPI). Uso proibido em pastagens e cultivo de olerícolas, tubérculos e raízes, e culturas inundadas, bem como as demais culturas cuja parte comestível entre em contato com o solo.
Composto de resíduos de origem animal e da criação de animais (cama de aves, esterco de aves ou de suínos)	Uso permitido em pastagens e capineiras apenas com incorporação ao solo. No caso de pastagens, permitir o pastoreio somente após 40 dias depois da incorporação do fertilizante ao solo. Uso proibido na alimentação de ruminantes, armazenar em local protegido do acesso desses animais.

Fonte: Anexo V da IN 27 (2006).

Caso o fertilizante produzido com lodo de esgoto, ou o próprio lodo de esgoto *in natura*, não atenda aos parâmetros agronômicos definidos para o registro de produto no MAPA, ou não atenda aos limites máximos de contaminantes previstos na IN 27/2006, este poderá ter sua comercialização autorizada pelo MAPA, desde que haja comprovação da eficiência agrônômica do material, manifestação do órgão ambiental competente sobre o uso deste material e atendimento aos limites máximos de contaminantes previstos na Resolução CONAMA 375/2006 e em instrumentos legais publicados nas Unidades da Federação, se estes existirem.

### 3.4 *Fluorescência de Raios X*

A determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras de LE é realizada por espectrometria de emissão após excitação em plasma de argônio (ICP-OES) ou por espectrometria de absorção atômica (AAS), após a digestão das amostras (MORAES, 2003). Porém, nesta pesquisa utilizou-se a metodologia multielementar de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) que, devido a alta intensidade do feixe de radiação primário, possibilita uma sensibilidade analítica desejável para a avaliação do nível de contaminação por substâncias potencialmente tóxicas nas amostras de lodo.

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra. Quando devidamente excitada, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. É um método rápido, fácil, não destrutivo, com alta precisão e reprodutividade (MOREIRA, 2010).

Até 1966, a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, abreviação de *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*, baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (JENKINS *et al.*, 1981, citado por SIMABUCO, 1999). Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF, abreviação de *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (TSUJI *et al.*, 2004) .

Esta técnica é utilizada, principalmente, para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos ( $^4\text{Be}$  ao  $^{92}\text{U}$ ), sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico (FARIA, 2012). Para amostras líquidas, pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, etc. Apresenta alta velocidade analítica para

análise semiquantitativa de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental quando se utiliza tubos de raios X na excitação. Tem-se também utilizado fontes radioativas emissoras de raios X e/ou gama de baixa energia (Fe, Co, Cd, Pu, Am), substituindo os tubos de raios X na excitação, tornando a análise ainda mais simples, barata e de maior facilidade de operação, mas com a desvantagem de perda de sensibilidade analítica (FAZZA, 2007).

Em análises quantitativas a ED-XRF, assim como a WD-XRF, tem a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito de matriz, como absorção e reforço dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra (SIMABUCO, 1999). Mesmo assim, a ED-XRF com excitação por fontes radioativas tem encontrado inúmeras aplicações, principalmente na área industrial, geológica e de prospecção mineral, onde não há necessidade de uma alta sensibilidade analítica (TSUJI *et al.*, 2004).

### **3.4.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total**

Uma variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, denominada de Reflexão Total (TXRF), foi bastante desenvolvida nos últimos anos e é aplicada, principalmente, na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, etc. É utilizada mais em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluidos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (GRIEKEN *et al.*, 2002).

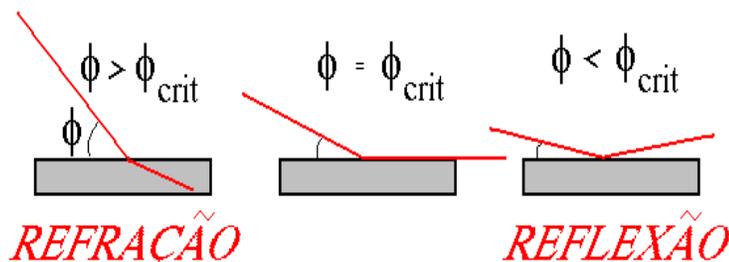
Esta técnica também pode ser aplicada para materiais sólidos (solo, sedimento, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo ser precedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/ AES, ICP/MS). Para este tipo de amostra, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão (GRIEKEN *et al.*, 2002).

A técnica multielementar de TXRF tem ganhado importância devido a sua simplicidade, a sua velocidade e a seu custo analítico, e vem despontando com importância nas análises multielementares em amostras oriundas de sistemas biológicos devido às interações metabólicas existentes entre os macros e microelementos (NASCIMENTO, 1999).

Entre as vantagens da fluorescência de raios X para a análise química de elementos pode-se citar: adaptabilidade para automação; análise rápida multielementar, muito importante devido à interdependência entre os micronutrientes nos sistemas biológicos; preparação simplificada da amostra; e limite de detecção dentro do exigido por muitas amostras biológicas.

Na TXRF não é necessário a correção do efeito matriz, como absorção e reforço dos raios X característicos, pois estes efeitos não ocorrem devido à utilização de quantidades muito pequenas das amostras ( $< 10 \mu\text{L}$  de amostras líquidas e evaporados ou  $< 10 \mu\text{g}$  de amostras sólidas) depositadas em um suporte, de modo a formar um filme fino. Pode-se utilizar, nas análises quantitativas, uma regressão linear simples entre as intensidades dos raios X e as concentrações dos elementos presentes nas amostras (CANTERAS, 2010).

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 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.



**Figura 3.4.** Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. (Fonte: Nascimento, 1999).

Devido a esta reflexão, praticamente não ocorre espalhamento pelo suporte e, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível 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/deteccção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (SIMABUCO, 1999 e FARIA, 2012).

Normalmente, uma alíquota de 1 a 100  $\mu\text{L}$  da amostra *in natura* ou digerida é colocada no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg a 10  $\mu\text{g}$ , cobrindo um círculo com, aproximadamente, 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF. Portanto, 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.

De modo resumido, pode-se afirmar que, na TXRF, o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência. Com isto, há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra. Assim, esta técnica apresenta a 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, 1999).

### **3.4.2 Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios X**

A equação básica para a análise quantitativa é a relação entre a intensidade fluorescente da linha característica e a concentração de um elemento de interesse, que pode ser escrita na forma:

$$I_i = S_i \cdot C_i \cdot A_i \quad \dots(3.1)$$

Onde:

$I_i$  = intensidade fluorescente do elemento  $i$

$C_i$  = concentração do elemento  $i$  na amostra

$S_i$  = sensibilidade do elemento  $i$

$A_i$  = é o fator de correção da absorção para o elemento  $i$ .

Na técnica multielementar de TXRF, a amostra normalmente é ultrafina e os efeitos de matriz são considerados desprezíveis, considerando-se, portanto, unitário o valor do coeficiente de absorção ( $A_i$ ) e desta forma a equação 1 torna-se:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad \dots(3.2)$$

Na TXRF normalmente adiciona-se um padrão interno às amostras, com a finalidade de corrigir as instabilidades do sistema, como flutuações no gerador de raios X, emissão de raios X pelo anodo, corrente do anel (radiação síncrotron) e erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, etc.

Os elementos a serem utilizados como padrões internos devem ocorrer em concentrações baixíssimas nas amostras, ou preferencialmente serem isentos. Assim os elementos Ge e Ga têm sido utilizados para amostras de águas, sedimentos, solos e lodos (BUHRKE *et al.*, 1998).

Para o padrão interno ( $p$ ) podemos escrever a relação:

$$I_p = S_p \cdot C_p \quad \dots(3.3)$$

Onde:

$I_p$  = intensidade fluorescente do padrão interno  $p$

$C_p$  = concentração do padrão interno  $p$

$S_p$  = sensibilidade do padrão interno  $p$

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

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{S_i \cdot C_i}{S_p \cdot C_p} \quad \text{desta equação, tem-se:} \quad C_i = \frac{I_i \cdot C_p}{I_p} \cdot \frac{S_p}{S_i} \quad \dots(3.4)$$

Considerando-se que:

$$R_i = \frac{I_i \cdot C_p}{I_p} \quad \text{e} \quad S_{R_i} = \frac{S_i}{S_p} \quad \dots(3.5)$$

Temos:

$$R_i = S_{R_i} \cdot C_i \quad \text{ou} \quad C_i = \frac{R_i}{S_{R_i}} \quad \dots(3.6)$$

Onde:

$S_{R_i}$  = sensibilidade relativa (adimensional).

$C_i$  = concentração do elemento i de interesse em  $\mu\text{g L}^{-1}$

$C_p$  = concentração do padrão interno em  $\mu\text{g L}^{-1}$

$I_i$  = intensidade fluorescente do elemento i (cps)

$I_p$  = Intensidade fluorescente do padrão interno (cps)

$R_i$  = intensidade relativa

### 3.4.3 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 das amostras, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos (MOREIRA, 2010). Assim, em cada pico no espectro de pulsos, há uma área devida, em parte, à intensidade dos raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento i e, em parte, ao *continuum* ou *background* (BG) naquela região i.

O limite mínimo de detecção (LMDi) para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação:

$$LDM_i(cps) = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG_i)}{t}} \quad \dots(3.7)$$

Considerando-se:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{Ci}{Ii} = \frac{C_p}{I_p \cdot S_{R_i}} \quad \dots(3.8)$$

E substituindo, na equação do LMDi, obtém-se:

$$LDM_i = 3 \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG_i)}{t}} \cdot \frac{C_p}{I_p \cdot S_{R_i}} \quad \dots(3.9)$$

onde: t = tempo de contagem em segundos.

### ***3.5 Radiação Síncrotron***

Os raios X são radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 105 a 100 Å. Esta radiação pode ser produzida por: desaceleração de elétrons de alta energia, transições eletrônicas entre níveis atômicos internos de átomos, decaimento radiativo, e através da aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz, denominada de radiação síncrotron.

Utilizou-se a radiação síncrotron para a excitação das amostras, pois devido à alta intensidade do feixe de radiação primário, possibilita uma sensibilidade analítica desejável para avaliação do nível de contaminação por substâncias potencialmente tóxicas nas amostras.

### 3.5.1 Anel de armazenamento

Em um anel de armazenamento típico (Figura 3.5), os elétrons possuem uma meia vida de 4 – 12 h, e a corrente máxima depende da energia armazenada, mas, tipicamente, está entre 100 a 1000 mA para energias num intervalo de 3 a 1 GeV. No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), os elétrons possuem uma meia vida de 12 h.



**Figura 3.5.** Anel de armazenamento de elétrons (LNLS, 2012).

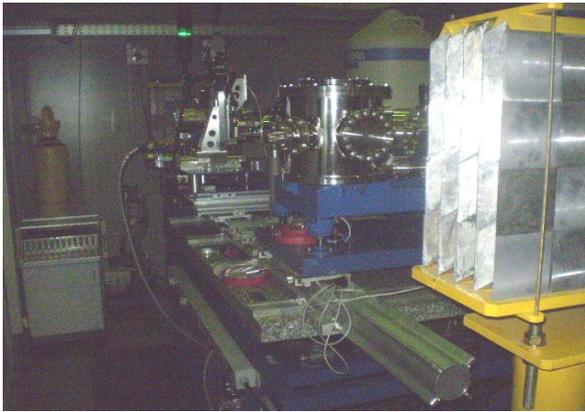
As características do anel de armazenamento do LNLS são:

- Energia elétron no anel de armazenamento: 1,37 GeV;
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;
- Energia de injeção: 500 MeV;
- Corrente do feixe: 250 mA;
- Circunferência do anel de armazenamento: 93,2 m;
- Diâmetro médio: 29,7 m;

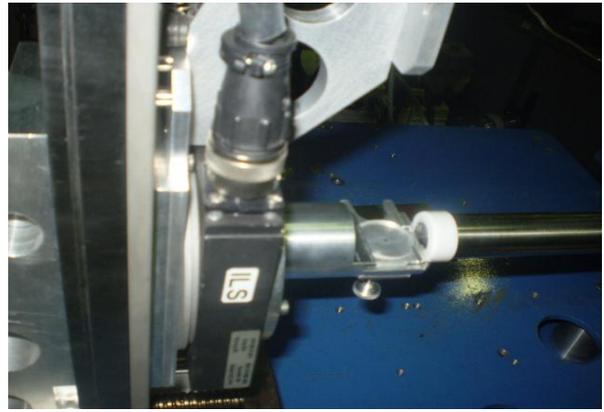
- Acelerador linear de elétrons: 18 m;
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV;
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;
- Fluxo de fótons, a 8 keV, em uma área de 20 mm<sup>2</sup> : 4,2x10<sup>9</sup> fótons/s;
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);
- Alto grau de polarização do feixe.

### 3.5.2 Descrição da Linha D09-B XRF do LNLS

A linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, utiliza um detector semicondutor de Si(Li) com resolução de 165 eV a 5,9 keV), com janela de berílio de 8 µm de espessura, uma área ativa de 30 mm<sup>2</sup>, acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador (Figura 3.6). O sistema de detecção dos raios X característicos é colocado paralelamente ao suporte refletor, permitindo, assim, a aproximação entre o detector e a amostra. Para a excitação das amostras, foi utilizada a geometria de reflexão total com radiação síncrotron e feixe policromático. O posicionamento da amostra utiliza um sistema semiautomático com movimento tridimensional (PÉREZ *et al.*, 1999 *apud* FARIA, 2007).



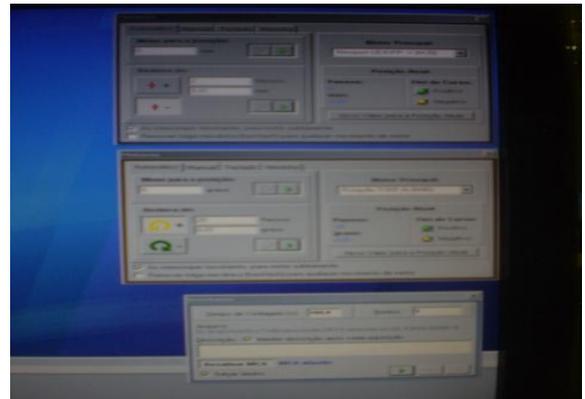
a) Vista geral da estação D09B



b) Posicionamento da amostra



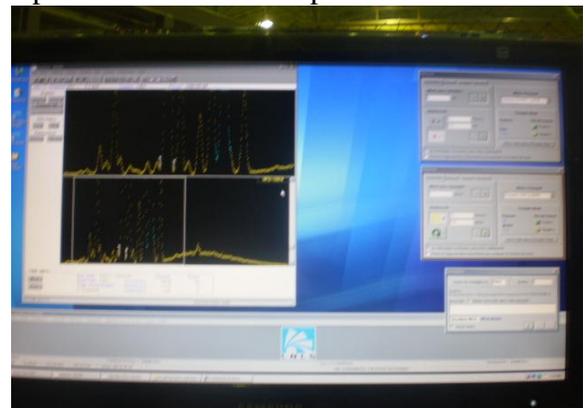
c) Vista geral do painel de controle



d) Vista geral do programa de ajuste e posicionamento do suporte da amostra



e) Vista geral do ajuste do posicionamento da amostra na condição de reflexão total



f) Vista geral do programa de aquisição de dados

**Figura 3.6.** Vista geral do posicionamento da amostra e da aquisição de dados na linha D09B-XRF do LNLS.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia multielementar de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total utilizando-se excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF), a qual é essencial devido à alta intensidade do feixe de radiação primário, possibilitando uma sensibilidade analítica desejável para avaliação do nível de contaminação por substâncias inorgânicas potencialmente tóxicas nas amostras de lodo das ETE foi escolhida para a realização deste estudo.

### *4.1 Locais de coleta*

Inicialmente, realizou-se um contato com as instituições gerenciadoras das estações de tratamento de esgoto dos 12 municípios que tratam seus esgotos na região metropolitana de Campinas. Porém, somente Americana, Campinas, Jaguariúna, Sumaré, Valinhos e Vinhedo tem geração e retirada de lodo constante. Destes municípios, obteve-se a permissão para a retirada do lodo dos municípios de Jaguariúna, Campinas, Sumaré e Americana.

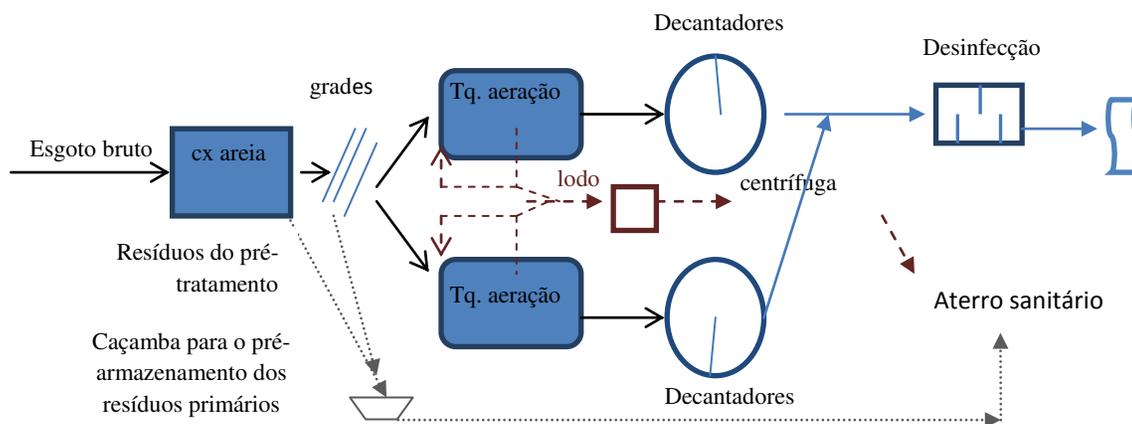
A Tabela 4.1 apresenta um resumo das características gerais de cada ETE estudada, enquanto que nos itens 4.1.1 ao 4.1.9 são apresentadas as descrições detalhadas destas mesmas estações.

**Tabela 4.1 -** Características gerais de cada estação estudada.

ETE	Projeto da ETE em hab.	Tratamento em 2012	Concepção da ETE	Eficiência de remoção em % de DBO	Geração de Lodo (ton dia <sup>-1</sup> )	Umidade do Lodo (%)	Desidratação do lodo	Produtos Químicos utilizados na estação	Recebe outros tipos de efluentes
Camanducaia	40.000	40,0%	Lodo ativado	94,0%	1,00	70,0%	Decanter centrífuga	Hipoclorito de sódio, Polímero	sim - caminhão limpa fossa
Vila Flora	30.000	100,0%	Lodo ativado	95,0%	0,50	60,0%	Filtro Prensa	Hipoclorito de sódio, Polímero	-
Praia Azul	70.000	40,0%	Valo de oxidação	90,0%	2,00	75,0%	Decanter centrífuga	Hipoclorito de sódio, Polímero	-
Carioba	90.000	60,0%	Filtro Biológico	65,0%	0,70	40,0%	Leito de secagem	Hipoclorito de sódio, Polímero	sim - caminhão limpa fossa
Anhumas	250.000	50,0%	UASB + FAD	87,0%	23,00	75,0%	Decanter centrífuga	Cloreto Férrico, Polímero, Anti-espumante, Neutralizador de Odores, Hipoclorito de Sódio, Hidróxido de sódio, PAC, Peróxido de Hidrogênio	-
Barão Geraldo	50.000	50,0%	UASB + Filtro Biológico	89,7%	3,14	80,0%	Decanter centrífuga	Polímero, Anti-espumante, Neutralizador de Odores, Hipoclorito de Sódio	-
Samambaia	58.863	42,0%	Lodo ativado	93,0%	5,50	87,0%	Decanter centrífuga	Polímero, Anti-espumante, Neutralizador de Odores, Hipoclorito de Sódio, Hidróxido de sódio	-
Piçarrão	200.000	73,0%	UASB + FAD	90,0%	17,70	75,0%	Decanter centrífuga	Polímero, Neutralizador de Odores, Hipoclorito de Sódio, Hidróxido de sódio	sim - caminhão limpa fossa, Lodo Fluido da ETE Sta Mônica (100m3/dia), Chorume dos Aterros Sanitários: Delta, Pirelli e Sta. Bárbara
Santa Mônica	31.767	86,0%	UASB + Lodo ativado	87,5%	0			Polímero, Neutralizador de Odores, Hipoclorito de Sódio	-

#### 4.1.1 ETE Camanducaia – Jaguariúna, SP.

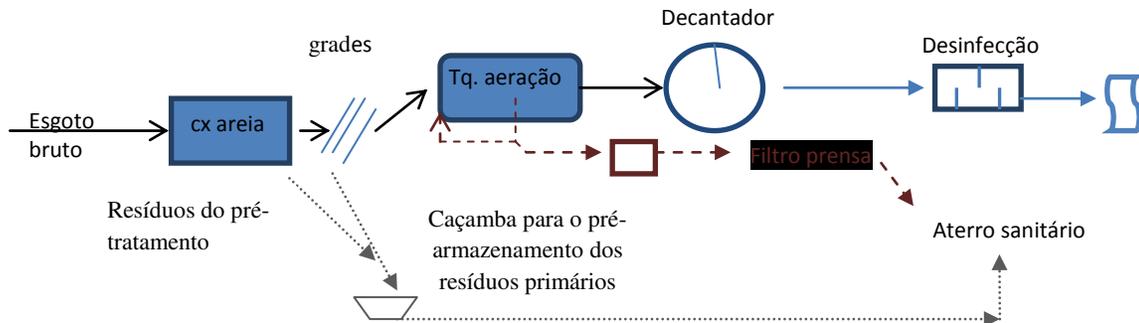
A ETE Camanducaia é projetada para 40.000 habitantes, com espaço para ampliação. Porém, trata, aproximadamente, 40% do total do esgoto coletado no município de Jaguariúna, referente à bacia do Camanducaia. A ETE Camanducaia é composta de caixa de areia, seguida de gradeamento, que é bombeado juntamente com polímero catiônico para dois tanques de lodo ativado, seguido de decantação, cloração e descarte no Rio Camanducaia, com uma eficiência média em remoção de DBO de 94% e uma geração de lodo constante de 30 ton mês<sup>-1</sup> com uma umidade de 70%, coloração marrom acinzentado, aspecto pastoso e odor característico. O lodo é gerado nos tanques de aeração e nos decantadores, acondicionado em dois tanques de lodo com homogeneização, e bombeado para uma decanter centrífuga para desaguamento com aplicação de polímero para o aumento da eficiência na concentração de sólidos do lodo, o qual é destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP (Figura 4.1)



**Figura 4.1.** Fluxograma da ETE Camanducaia, em Jaguariúna, SP. Fonte: DAE (2010).

#### 4.1.2 ETE Vila Flora - Sumaré, SP.

A ETE Vila Flora é projetada para 30.000 habitantes, com espaço para ampliação, localizada no Condomínio Residencial Vila Flora, tratando 100% do total do esgoto coletado. A estação é composta de caixa de areia, seguida de gradeamento, que é bombeado para o tanque de aeração, seguido de decantação, cloração e descarte, com uma eficiência média em remoção de DBO de 95% e uma geração de lodo constante de 15 ton mês<sup>-1</sup> com uma umidade de 60%, coloração marrom claro, aspecto pastoso, e leve odor característico. O lodo é gerado no tanque de aeração e no decantador, acondicionado em um tanque de lodo, e bombeado juntamente com polímero para um filtro prensa para desaguamento com aplicação de polímero para o aumento da eficiência na concentração de sólidos do lodo, o qual é destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP (Figura 4.2).

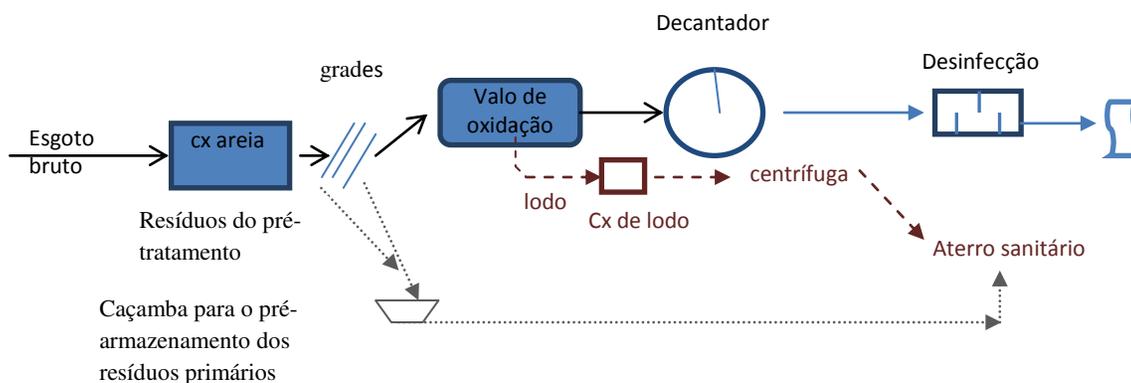


**Figura 4.2.** Fluxograma da ETE Vila Flora, em Sumaré, SP. Fonte: DAE (2010).

#### 4.1.3 ETE Praia Azul - Americana, SP.

A ETE Praia Azul é projetada para 70.000 habitantes, com espaço para ampliação, tratando 40% do total do esgoto coletado. A estação é composta de caixa de areia, seguida de gradeamento, que é bombeado para o valo de oxidação, seguido de decantação, cloração e

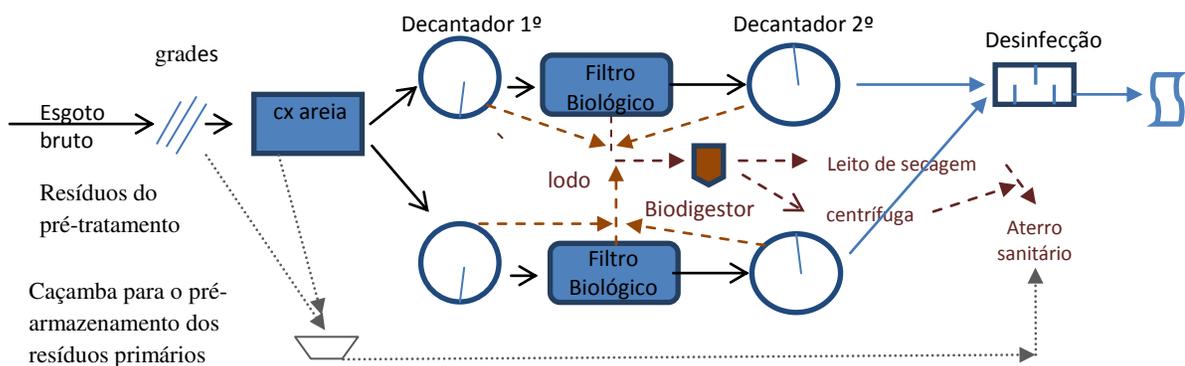
descarte, com uma eficiência média em remoção de DBO de 90%, e uma geração de lodo constante de 60 ton mês<sup>-1</sup> com uma umidade de 75%, coloração marrom escuro acinzentado, aspecto pastoso e odor característico (Figura 4.3). O lodo é gerado no tanque de aeração e no decantador, acondicionado em um tanque de lodo, e bombeado para a decanter centrífuga Jumbo II, marca Perialise, para desagumamento com aplicação de polímero para o aumento da eficiência na concentração de sólidos do lodo, o qual é destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP.



**Figura 4.3.** Fluxograma da ETE Praia Azul, em Americana, SP. Fonte: DAE (2010).

#### 4.1.4 ETE Carioba – Americana, SP.

A ETE Carioba é projetada para 90.000 habitantes, tratando 60% do total do esgoto coletado. A estação é composta de caixa de areia, seguida de gradeamento, de filtro biológico, decantação, cloração e descarte, com uma eficiência média em remoção de DBO de 65% e uma geração de lodo constante de 21 ton mês<sup>-1</sup>, com uma umidade de 40%, coloração marrom escuro acinzentado, aspecto sólido e leve odor característico (Figura 4.4). O lodo é gerado no filtro biológico e no decantador, acondicionado e tratado no biodigestor, bombeado com polímero catiônico para o leito de secagem, para desagumamento do lodo, o qual é destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP. Está em fase de implantação e ajustes a decanter centrífuga Jumbo III, marca Perialise, para o deságue.



**Figura 4.4.** Fluxograma da ETE Carioba, em Americana, SP. Fonte: DAE (2010).

#### 4.1.5 ETE Anhumas - Campinas, SP.

A ETE Anhumas tem capacidade de  $1200 \text{ L s}^{-1}$  de tratamento de esgoto, correspondente a uma população de 250.000 habitantes. Operando com  $622 \text{ L s}^{-1}$ . Devido ao menor custo de implantação e menor área ocupada, o processo de tratamento consiste em UASB, seguido de Flotação por ar dissolvido (FAD), com uma eficiência de 87% em remoção de matéria orgânica e geração de lodo de  $23 \text{ ton dia}^{-1}$ , com uma umidade de 75%, coloração marrom acinzentado, aspecto pastoso, e odor característico. O lodo é gerado nos reatores UASB e nos flotadores, acondicionado em um tanque de lodo, e bombeado e adicionado polímero para o desagumamento do lodo na centrífuga, o qual é destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP. Os produtos utilizados nesta unidade são: Cloreto Férrico, Copolímero Catiônico em emulsão, Polímero Catiônico em emulsão, Antiespumante, Neutralizador de Odores, Hidróxido de Sódio, Cloreto de Polialumínio (PAC), Peróxido de Hidrogênio (Figura 4.5).

# ETE ANHUMAS

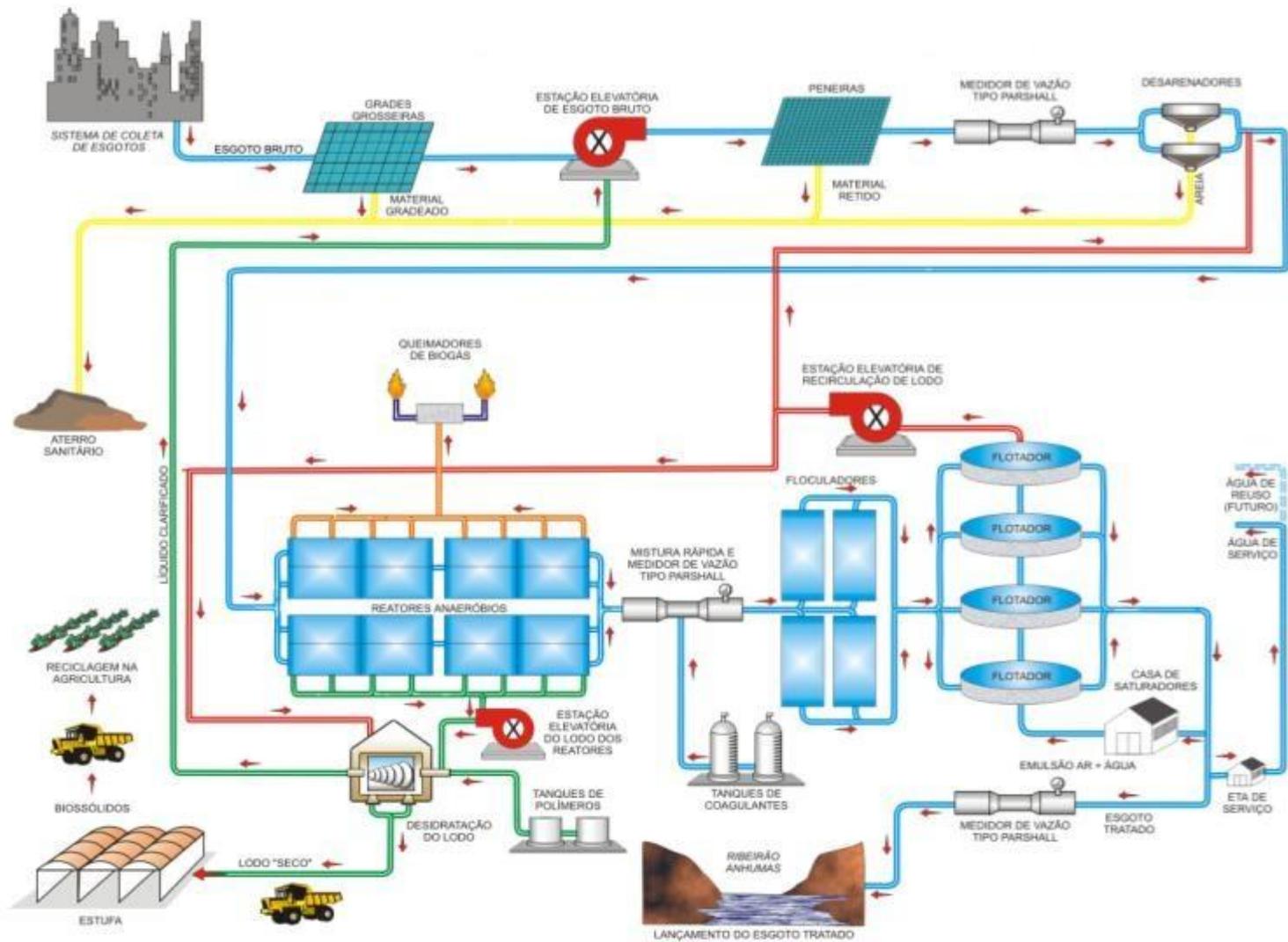
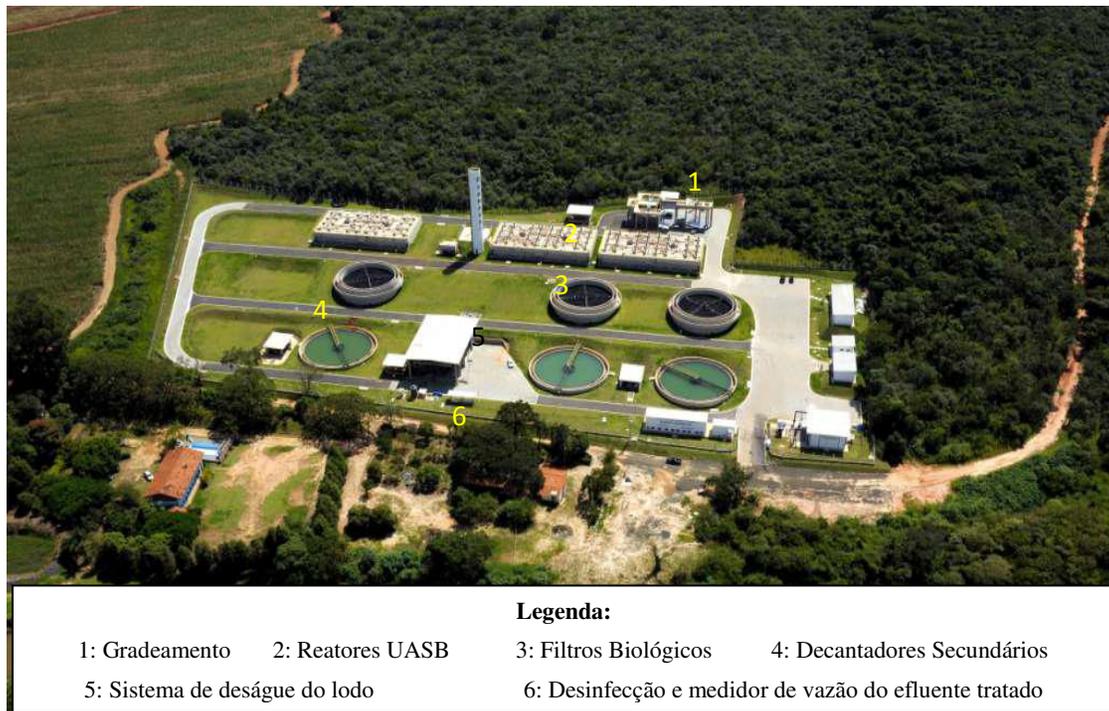


Figura 4.5. Fluxograma da ETE ANhumas, em Campinas, SP. Fonte: SANASA (2010).

#### 4.1.6 ETE Barão Geraldo – Campinas, SP.

A ETE Barão Geraldo trata 5% do total de esgoto coletado em Campinas (todo o distrito de Barão Geraldo), atendendo uma população de 50 mil habitantes. A área total para implantação da ETE é de 54 mil m<sup>2</sup>, com capacidade máxima de tratamento de 240 litros por segundo, tratando, em 2012, 117 L s<sup>-1</sup>. O tratamento do esgoto consiste em reatores anaeróbios de fluxo ascendente, manto de lodo (reatores UASB) e filtros biológicos, seguidos de decantadores secundários, com uma geração de lodo de 3 ton dia<sup>-1</sup>, com uma umidade de 80%, coloração marrom acinzentado, aspecto pastoso, e odor característico. O lodo é gerado nos reatores UASB e nos filtros biológicos, acondicionado em um tanque de lodo, e bombeado e adicionado polímero para o desaguamento do lodo na centrífuga, o qual é destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP. Os produtos utilizados na estação são: polímero catiônico em pó, neutralizador de odores, antiespumante e hipoclorito de sódio (Figura 4.6).

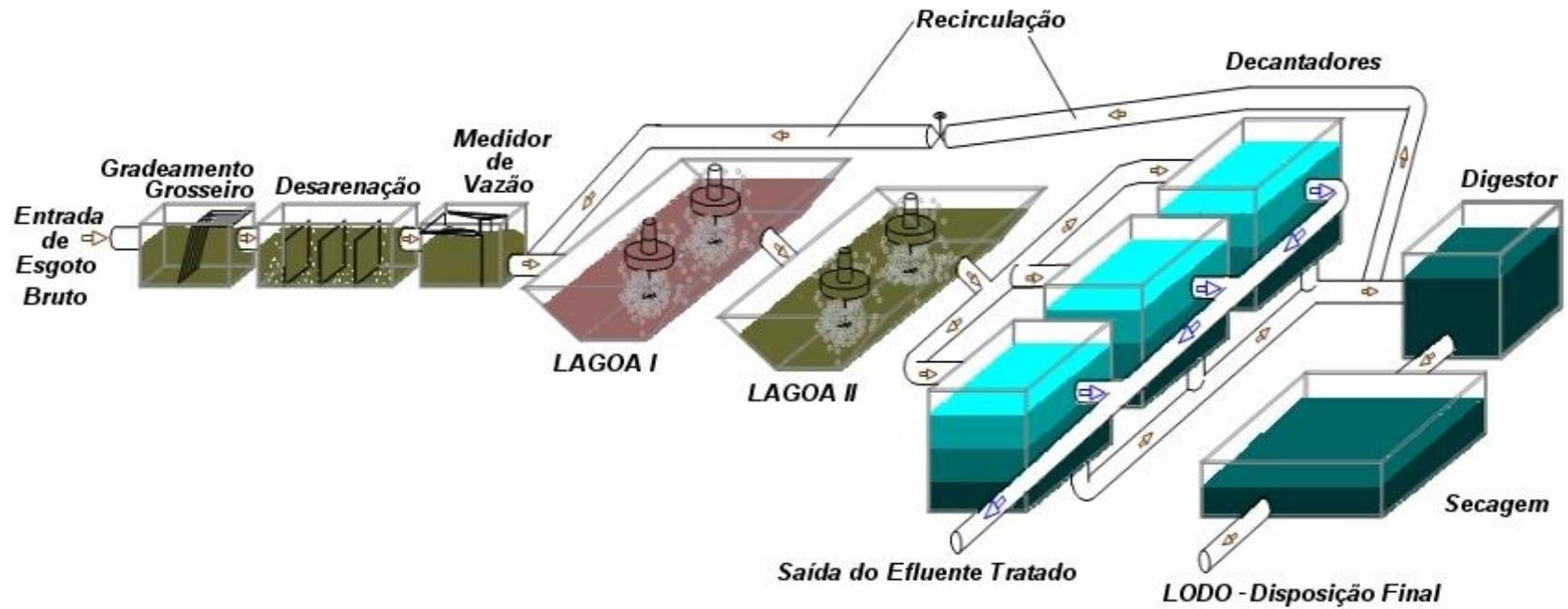


**Figura 4.6.** Vista geral da ETE Barão Geraldo, em Campinas, SP. Fonte: SANASA (2010).

#### **4.1.7 ETE Samambaia - Campinas, SP.**

A ETE Samambaia está localizada na região sudeste do município de Campinas, numa área de 7,0 hectares. Encontra-se a montante da captação de água do rio Atibaia. Esta ETE tem capacidade de tratamento de  $151 \text{ L s}^{-1}$ , projetada para uma população de 58.863 habitantes (projeção para o ano de 2020), tratando, em 2012,  $63 \text{ L s}^{-1}$ . A ETE foi concebida no processo de lodos ativados na modalidade aeração prolongada (duas unidades em série, com diques de terra compactada no solo escavado, revestidos com manta sintética, cujo sistema de aeração é realizado por aeradores submersos), seguido por três decantadores secundários de alta taxa, dotados de placas planas paralelas de fluxo laminar, sendo os módulos retangulares construídos em estrutura de concreto acoplada à saída do segundo tanque de aeração, opera com uma eficiência de 93% em remoção de DBO (Figura 4.7). Para o tratamento do lodo foram construídos digestores aeróbios para sua estabilização, antecedendo as unidades de adensamento por gravidade em tanques retangulares com fundo tronco-piramidal, e desidratação por centrífuga, com uma geração diária de  $5,5 \text{ ton dia}^{-1}$ , com uma umidade de 87%, sendo destinado para o aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP. (SANASA, 2010). O único produto utilizado na estação é o polímero catiônico em pó para o deságue do lodo, a desinfecção é feita por radiação ultravioleta.

## ETE SAMAMBAIA



**Figura 4.7.** Fluxograma da ETE Samambaia, em Campinas, SP. Fonte: SANASA, 2010.

#### **4.1.8 ETE Piçarrão – Campinas, SP.**

A ETE Piçarrão tem capacidade de tratamento de  $556 \text{ L s}^{-1}$ , projetada para 200.000 habitantes. A ETE Piçarrão (Figura 4.8) é constituída de um sistema anaeróbio, seguido por aeróbio (flotação), com alta eficiência na remoção de matéria orgânica, operando com  $404 \text{ L s}^{-1}$  em 2012, com uma eficiência em remoção de DBO de 90%. A desidratação do lodo é realizada por centrífugas, com uma geração diária de  $17,7 \text{ ton dia}^{-1}$  com uma umidade de 75%, o qual é destinado no aterro sanitário industrial ESTRE em Paulínia, SP. Esta estação recebe chorume de três aterros sanitários de Campinas, tratando, diariamente,  $96,5 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  de chorume do aterro Delta,  $31 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  do aterro Pirelli e  $79 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  do aterro Santa Bárbara, além de receber e tratar  $100 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  de lodo fluido da ETE Santa Mônica. Os produtos utilizados nesta estação são: polímero catiônico em emulsão, polímero catiônico em pó, neutralizador de odores, hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio.

# ETE PIÇARRÃO

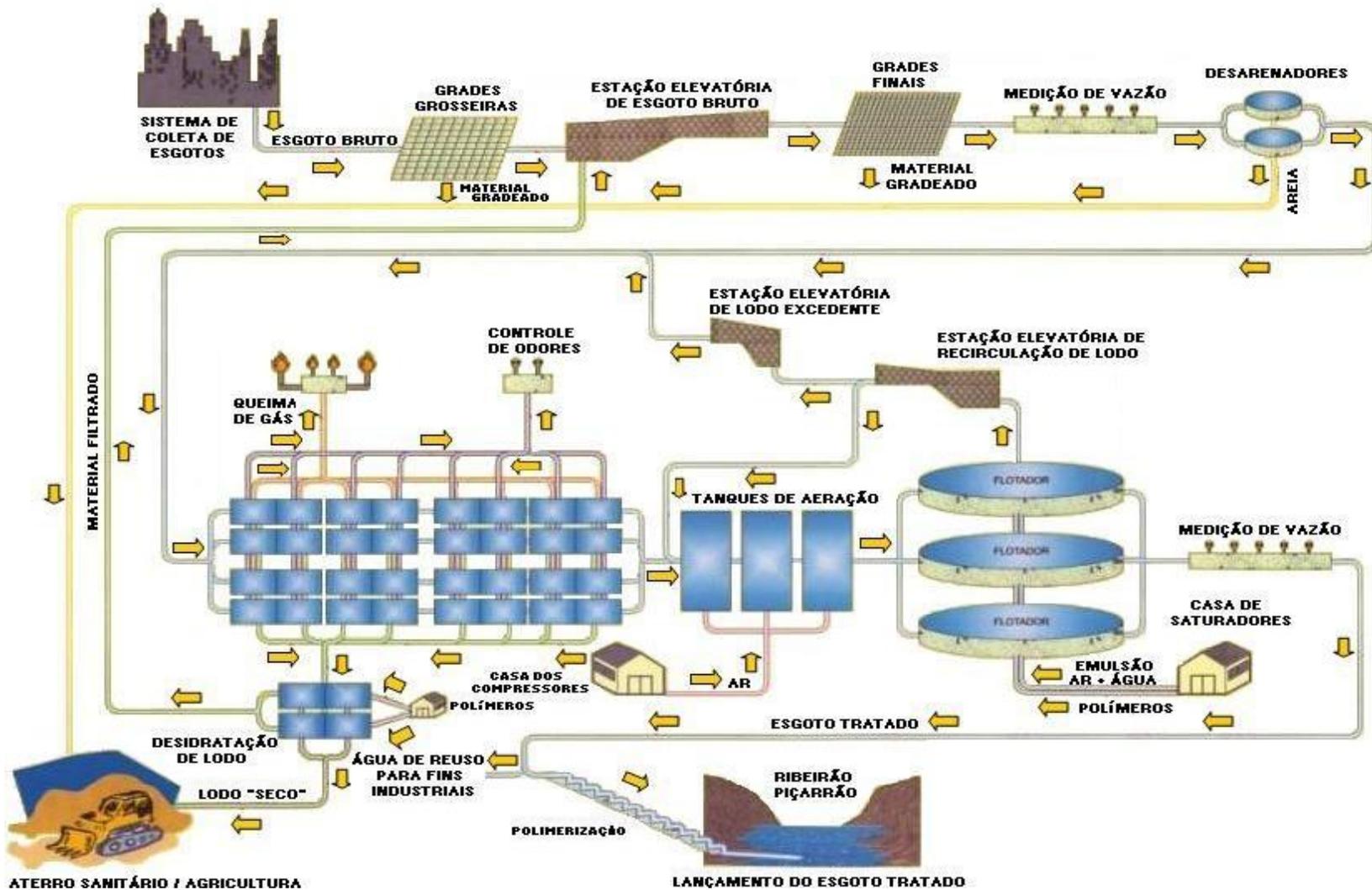
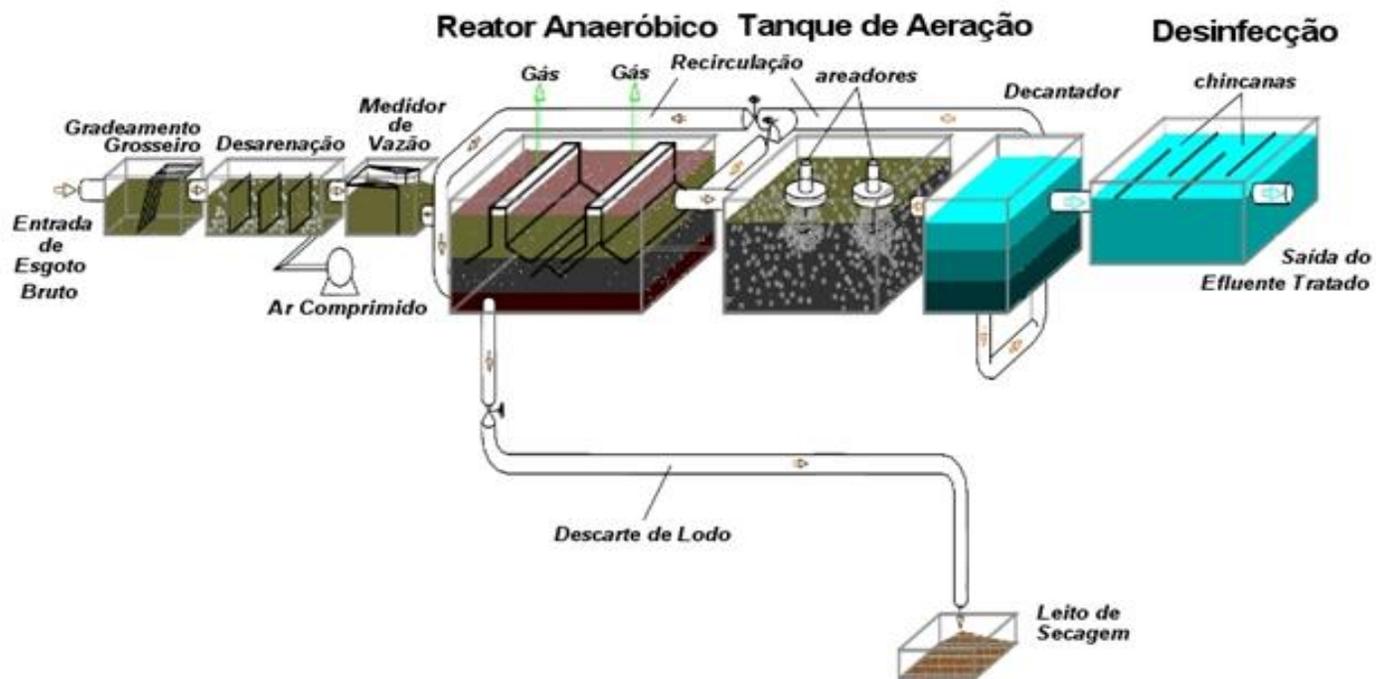


Figura 4.8. Fluxograma da ETE Piçarrão, em Campinas, SP. Fonte: SANASA (2010).

#### 4.1.9 ETE Santa Mônica – Campinas

A Estação de Tratamento de Esgoto Santa Mônica, também conhecida como Vó Pureza, é responsável pelo tratamento de 4% dos esgotos de Campinas, com capacidade total de  $85 \text{ L s}^{-1}$ , projetada para 31.767 habitantes. É composta por elevatória de esgoto bruto, tratamento preliminar, reatores anaeróbios de manta de lodo, seguidos por sistema de lodos ativados (tanque de aeração e decantador secundário não convencional). O efluente tratado passa por um sistema de desinfecção e aeração complementar, antes do lançamento no corpo receptor. A estação tratava  $73 \text{ L s}^{-1}$  em 2012, com uma eficiência média em remoção de DBO de 87,5% (Figura 4.9). O excesso de lodo do sistema aeróbio é recalcado ao reator anaeróbio. Os lodos produzidos (caixa de areia, anaeróbio e aeróbio) tem sua umidade reduzida em leitos de secagem convencionais, sendo o líquido drenado, recirculado até a entrada do sistema de lodos ativados. Os lodos do desarenador, após secagem, são desinfetados com cal e devidamente encaminhados para o aterro sanitário industrial ESTRE, Paulínia, SP, e os demais lodos (do reator anaeróbio e aeróbio) são pré-armazenados nas caixas de decantação e destinados, por meio de caminhão pipa, à ETE Piçarrão para estabilização e desaguamento (SANASA, 2010). Os produtos utilizados nesta unidade são: hidróxido de sódio, neutralizador de odores e hipoclorito de sódio.



**Figura 4.9.** Fluxograma da ETE Santa Mônica, em Campinas, SP. Fonte: SANASA(2010).

## ***4.2 Amostragem***

Foram coletadas amostras de lodo de nove ETE, coletadas no mesmo dia, num intervalado entre as amostras de, aproximadamente, 15 dias. Os dias de coleta das semanas foram alternados, durante o período do projeto que foi cerca de um ano. O volume coletado foi de aproximadamente 01 kg, onde após o quarteamento da amostra no local da coleta, de acordo com a NBR 10007/04, retirou-se uma quantidade de 0,25 kg para análise da qualidade do lodo. As amostragens foram realizadas no período de julho de 2010 a maio de 2011, sendo que até janeiro de 2010, as coletas foram quinzenais, porém devido a janeiro ter sido mês mais chuvoso dos últimos 10 anos, alguns acessos às estações ficaram comprometidos, impedindo a coleta no mês de fevereiro de 2011. A partir de março de 2011 foi realizada uma coleta por mês, devido à quantidade de dados obtidos nos períodos seco e chuvoso.

## ***4.3 Preparação das Amostras***

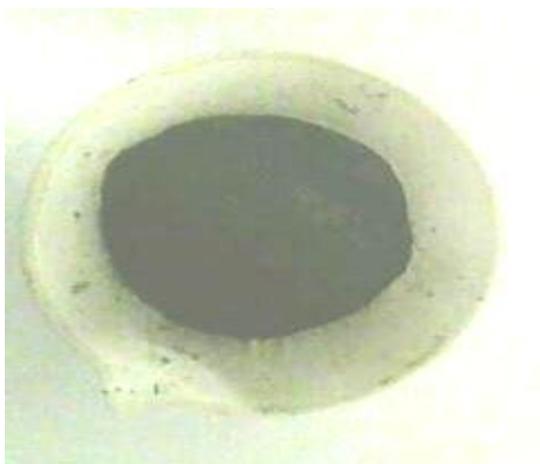
As amostras foram secas em estufa com temperatura de 50°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ), com recirculação interna, por 5 dias. Após a secagem, as amostras foram moídas em um pulverizador com recipiente em ágata, e a seguir foram peneiradas, utilizando-se uma peneira de plástico com abertura de malha de 1,5 mm, efetuando-se o quarteamento para a separação de uma alíquota representativa para a digestão, a qual foi acondicionada em saco plástico para eventual repetição da digestão e análise da amostra caso necessário (Figura 4.10).



(a) Amostra seca



(b) Amostra sendo moída



(c) Amostra moída e peneirada



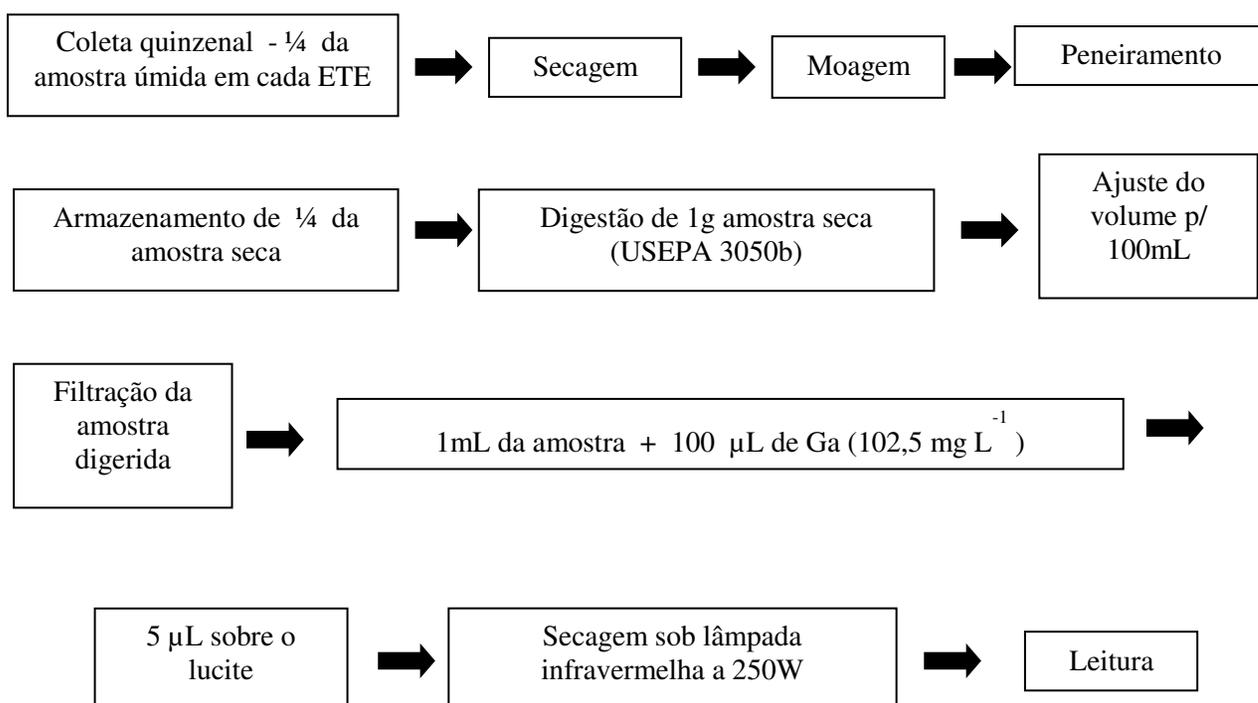
(d) Quarteamento da amostra moída e peneirada

**Figura 4.10.** Etapas de preparação das amostras: (a) amostra seca, (b) amostra sendo moída, (c) amostra moída e peneirada e, (d) quarteamento final da amostra.

Para a digestão das amostras, foi utilizado o método USEPA 3050 B, o qual possibilita a transferência dos metais ambientalmente disponíveis para a fase líquida (USEPA, 1996), conforme o fluxograma da Figura 4.11. Esta metodologia não permite a determinação de arsênio e mercúrio, devido às suas volatilidades.

O método USEPA 3050B consiste em pesar, aproximadamente, 1 g de cada amostra, adicionando-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1:1 (volume) e aquecer a  $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , por 15 minutos, mantendo o refluxo. Após a amostra atingir temperatura ambiente adiciona-se 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, aquecendo novamente a  $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , mantendo o refluxo por 30 minutos. Após a amostra atingir

temperatura ambiente, adicionou-se 2 mL de água deionizada e desmineralizada, 10 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% em volume) e aquecimento a 95°C ± 5°C, mantendo o refluxo por 2 horas. O material resultante da digestão foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 41, ou similar, completando o volume final para 100 mL em frascos de vidro. O período máximo de armazenamento dos extratos é de 6 (seis) meses, para preservar todas as características da amostra.



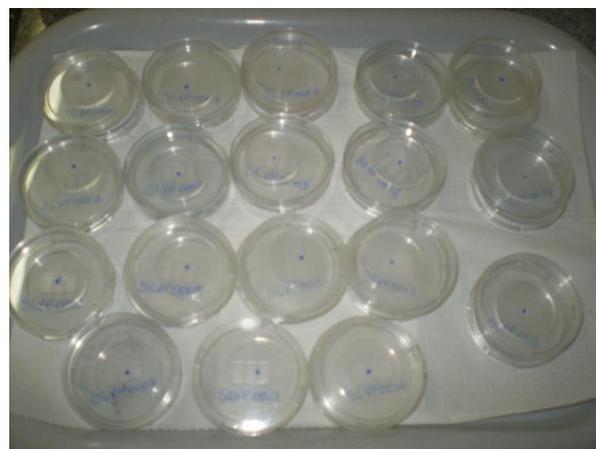
**Figura 4.11.** Fluxograma da metodologia de amostragem, preparação e leitura da amostra.

Uma semana antes da leitura das amostras no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), foi retirada uma alíquota de 1 mL de cada amostra, que foram transferidas para tubos Eppendorf, devidamente identificados. Em seguida, adicionou-se 100 µL de uma solução de Ga com concentração igual a 102,5 mg L<sup>-1</sup>, usado como padrão interno. A mistura foi agitada para homogeneização e 5 µL foram colocados sobre um suporte (Lucite), seguida por secagem com lâmpada infravermelha de 250 W.

Todas as amostras foram preparadas em triplicata e armazenadas em placas de Petri, devidamente identificadas, armazenadas em uma caixa hermeticamente fechada, contendo sílica gel, garantindo as características das amostras (Figura 4.12).



a) Adição do padrão interno as amostras.



b) Armazenamento dos Lucites com as amostras.

**Figura 4.12.** Ilustração da preparação das amostras para leitura no LNLS.

Para cada digestão foi preparado também um branco analítico, com a finalidade de se eliminar as contaminações provenientes dos reagentes empregados. Todas as amostras, padrões e amostras de referência foram preparados em triplicata.

Utilizou-se o software WinQXAS (Quantitative X-Ray Analysis System), desenvolvido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), para o ajuste dos espectros, onde os parâmetros de ajuste são referentes à área, posição e largura das funções, que descrevem os picos característicos e a função modelo do BG - background (SIMABUCO, 1999).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ***5.1 Calibração do Sistema***

A calibração do sistema foi realizada pela determinação da sensibilidade experimental para cada elemento contido nas soluções padrão contendo elementos com concentrações conhecidas (Tabelas 5.1 e 5.2, para as séries K e L, respectivamente).

Os padrões foram irradiados por 100 s e os espectros obtidos foram ajustados com a utilização do programa WinQXAS, obtendo-se a área líquida dos picos dos raios X característicos dos elementos presentes nos padrões.

Empregando a equação 3.5, foram obtidas as intensidades relativas de cada elemento em relação à intensidade do padrão interno gálio, para cada amostra padrão, das séries K e L, respectivamente.

Em seguida, foram determinados os valores das sensibilidades experimentais para cada elemento  $i$  presente nos padrões utilizando a equação 3.6, permitindo o ajuste da curva da sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões disponíveis.

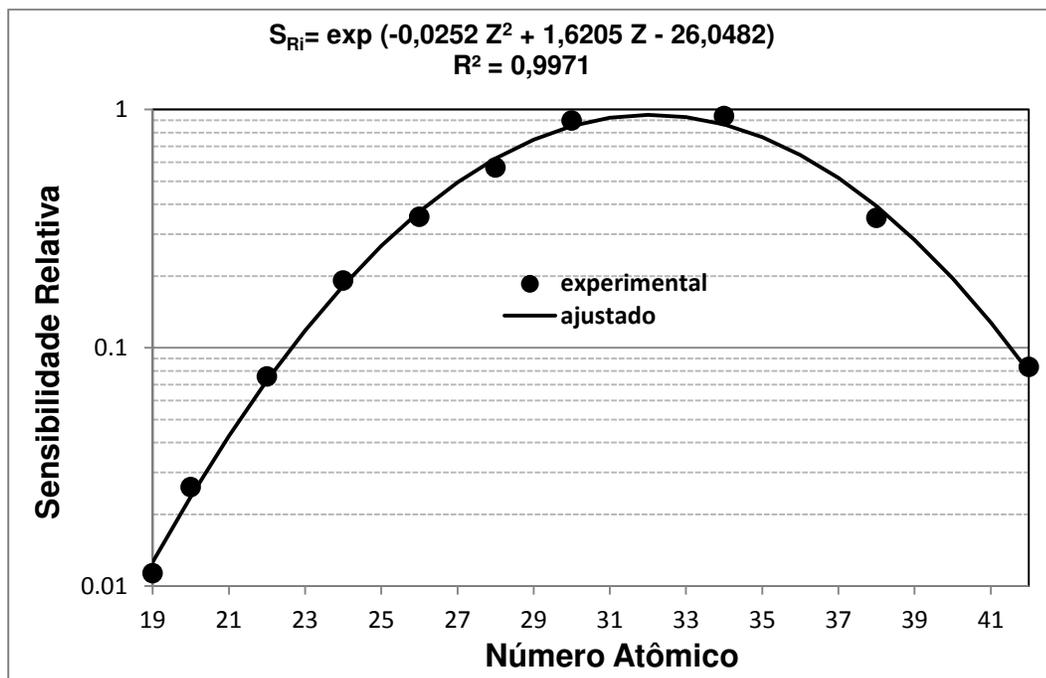
As curvas da sensibilidade relativa para as séries K e L estão apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

**Tabela 5.1.** Concentração (mg L<sup>-1</sup>) dos elementos contidos nas soluções padrão da série K.

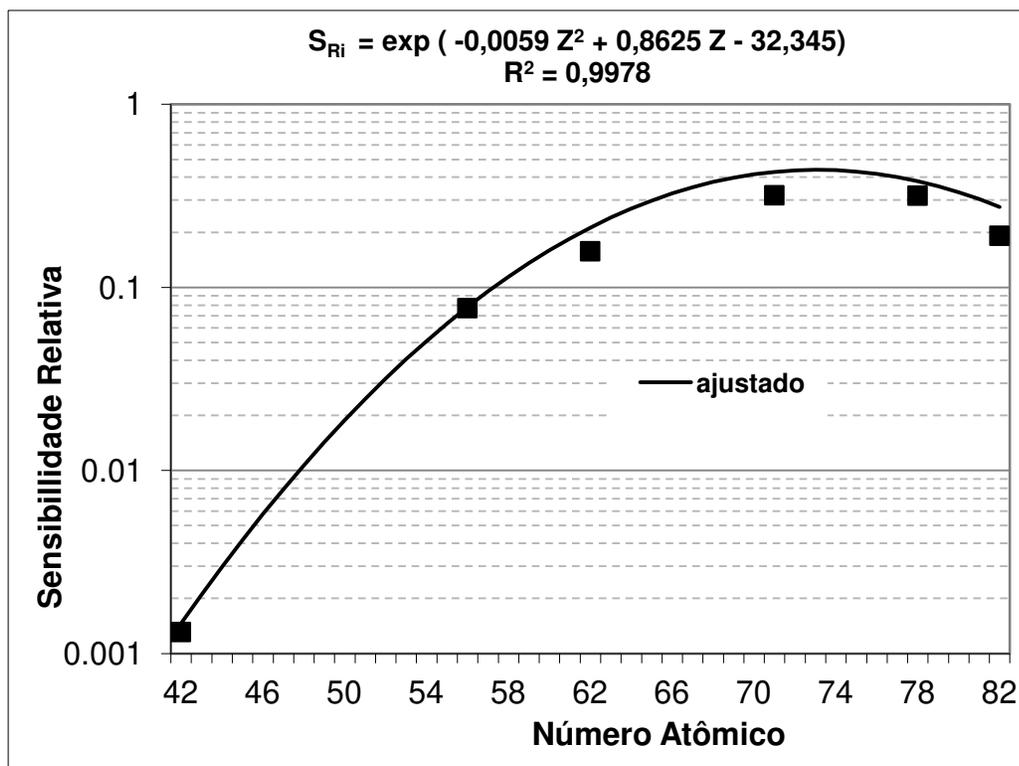
Z	Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )				
		1K	2K	3K	4K	5K
13	Al	106,20	200,61	225,68	277,76	300,91
14	Si	107,49	203,03	228,41	281,12	304,55
19	K	5,39	10,17	15,26	21,13	25,43
20	Ca	5,40	10,20	15,30	21,19	25,51
22	Ti	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
24	Cr	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
26	Fe	5,34	10,08	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
34	Se	5,24	9,90	14,85	20,56	24,75
38	Sr	5,37	10,15	15,23	21,08	25,38
40	Mo	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32

**Tabela 5.2.** Concentração (mg L<sup>-1</sup>) dos elementos contidos nas soluções padrão da série L.

Z	Elemento	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )				
		1L	2L	3L	4L	5L
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
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32



**Figura 5.1.** Sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) experimental e ajustada para os elementos contidos na série K.

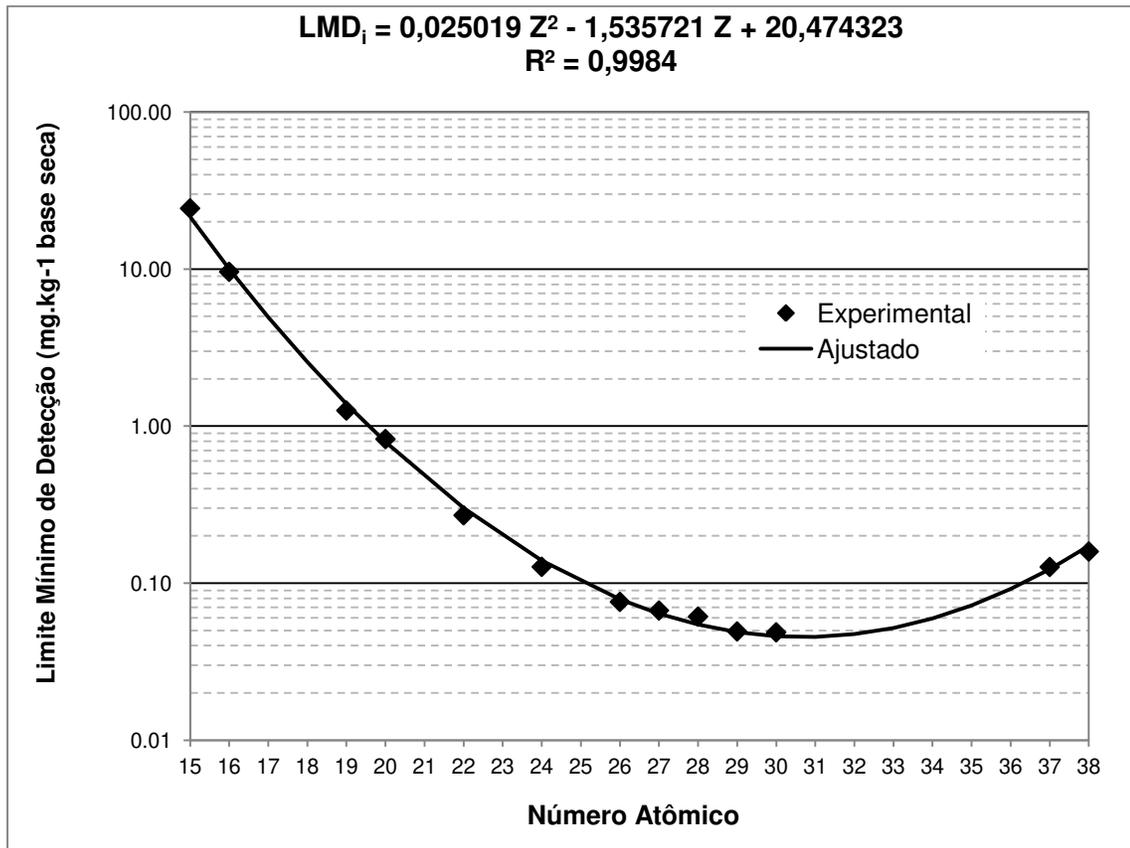


**Figura 5.2.** Sensibilidade relativa ( $S_{Ri}$ ) experimental e ajustada para os elementos contidos na série L.

## 5.2 Limite de Detecção

O limite mínimo detectável (LMD) foi obtido com base na intensidade da radiação de fundo, área abaixo do pico de cada elemento de interesse.

Utilizando a equação 3.9, foram calculados os limites mínimos de detecção para os elementos contidos nas amostras, para um tempo de contagem de 100 s (FICARIS, 2004 e MOREIRA et al, 2006). Em seguida, foi realizado o ajuste dos valores experimentais, os quais são apresentados na Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Limite Mínimo de Detecção para os elementos contidos nas amostras de lodo de esgoto (série K).

Para os elementos contidos nas amostras e pertencentes à série L, não foi possível elaborar uma curva do LMD em função do número atômico, pois somente os elementos Ba e Pb foram detectados nas amostras analisadas, que estão apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Limite mínimo de detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os elementos Ba e Pb.

<b>Elemento</b>	<b>Limite de Detecção</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Intervalo de Confiança</b>	<b>Coefficiente de Variação</b>
Ba	0,0612	0,0037	0,0009	6,09
Pb	0,0873	0,0103	0,0026	11,80

$n=60$ ,  $\alpha = 95\%$

### ***5.3 Validação da Metodologia***

Com a finalidade de verificar o ajuste das curvas de calibração das séries K e L, foi analisada uma amostra de referência certificada de lodo de esgoto doméstico fornecida pelo National Institute of Standards & Technology (NIST 2781), a qual foi submetida ao mesmo procedimento das amostras de lodo, com exceção da secagem, peneiramento e moagem, pois o padrão NIST é fornecido com uma granulometria de 200 mesh.

Os dados foram calculados conforme a equação 3.6, e comparados com os valores certificados (VIEIRA, 2004). Na Tabela 5.4 estão apresentados os resultados para a amostra de referência certificada NIST 2781. Os valores medidos no LNLS concordam com os valores certificados, indicando que um bom ajuste das curvas de sensibilidade e a adequação da metodologia empregada para a análise de lodo doméstico.

**Tabela 5.4.** Comparação dos valores certificados e medidos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), com os respectivos desvios padrão, da amostra certificada de referência NIST 2781 analisada por SR-TXRF.

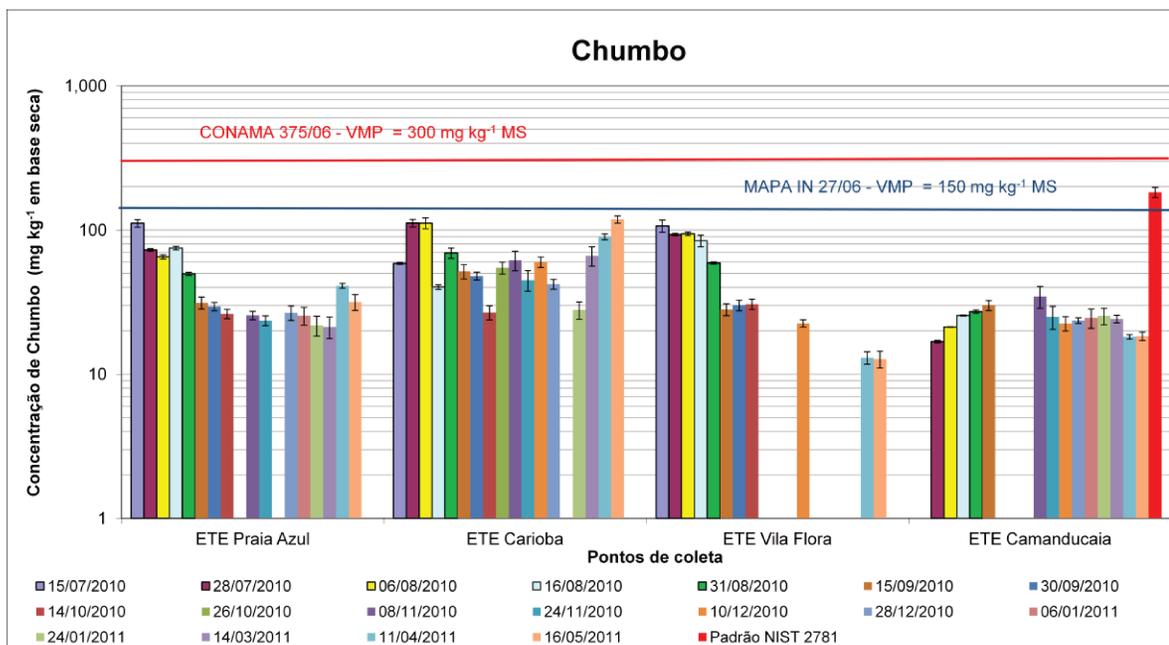
<b>Elemento</b>	<b>Valor Certificado (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Valor Medido (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</b>	<b>Erro Relativo (%)</b>
Magnésio	4850 $\pm$ 290	ND	-
Alumínio	8040 $\pm$ 980	ND	-
Fósforo	ND	48556 $\pm$ 559	-
Enxofre	ND	35181 $\pm$ 428	-
Potássio	ND	6108 $\pm$ 110	-
Cálcio	36440 $\pm$ 1830	37579 $\pm$ 54	3,03
Vanádio	82 $\pm$ 4	79 $\pm$ 7	-3,34
Cromo	143 $\pm$ 14	157 $\pm$ 3	8,74
Manganês	745 $\pm$ 33	718 $\pm$ 13	-3,74
Ferro	24300 $\pm$ 2100	23841 $\pm$ 177	-1,93
Níquel	72 $\pm$ 6	70 $\pm$ 2	-3,58
Cobre	601 $\pm$ 16	616 $\pm$ 2	2,43
Zinco	1120 $\pm$ 34	1145 $\pm$ 4	2,22
Cádmio	11 $\pm$ 2	ND	-
Bário	570 $\pm$ 65	595 $\pm$ 19	4,16
Chumbo	183 $\pm$ 15	187 $\pm$ 3	1,93
Prata	86 $\pm$ 2	ND	-

ND = não detectado

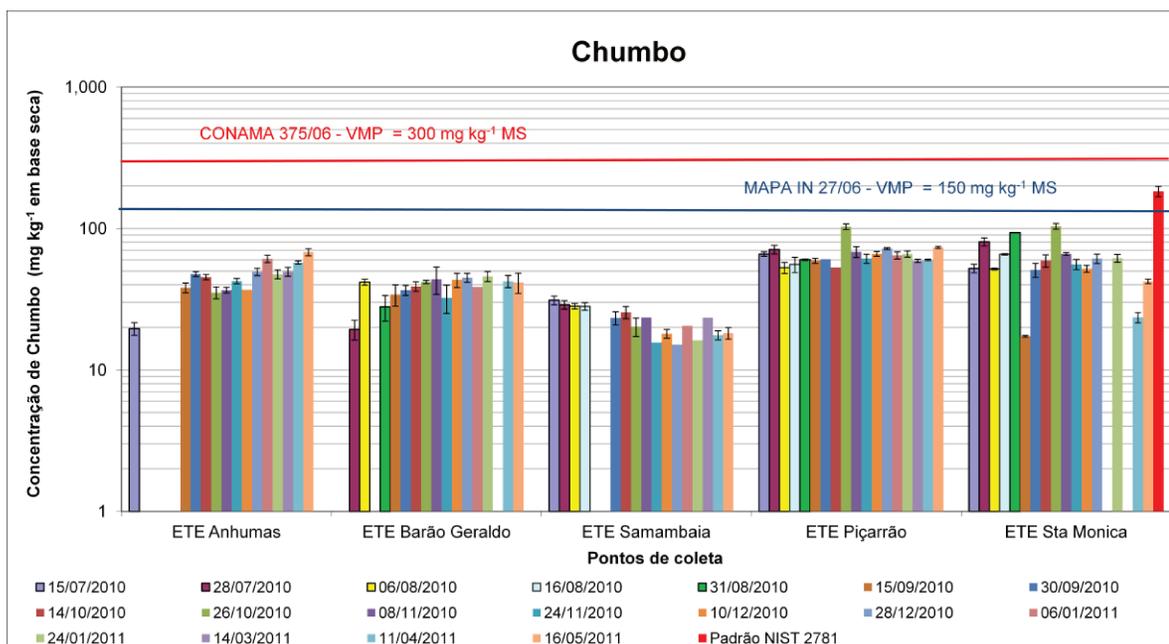
#### **5.4 Amostras de Lodo de Esgoto**

Os resultados obtidos foram comparados com as legislações ambientais vigentes, com o padrão de lodo de esgoto doméstico NIST 2781 (Figuras 5.4 a 5.15), e verificado que as amostras de lodo das ETE Vila Flora e Praia Azul são de características domésticas (Figura 5.16).

A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos para o elemento chumbo nas amostras de lodo coletadas nas ETE Praia Azul e Carioba (Americana), Vila Flora (Sumaré) e Camanducaia (Jaguariúna). Já na Figura 5.5 são mostradas as concentrações nas amostras de lodo coletadas nas ETE da cidade de Campinas (Anhumas, Barão Geraldo, Samambaia, Piçarrão e Santa Mônica).



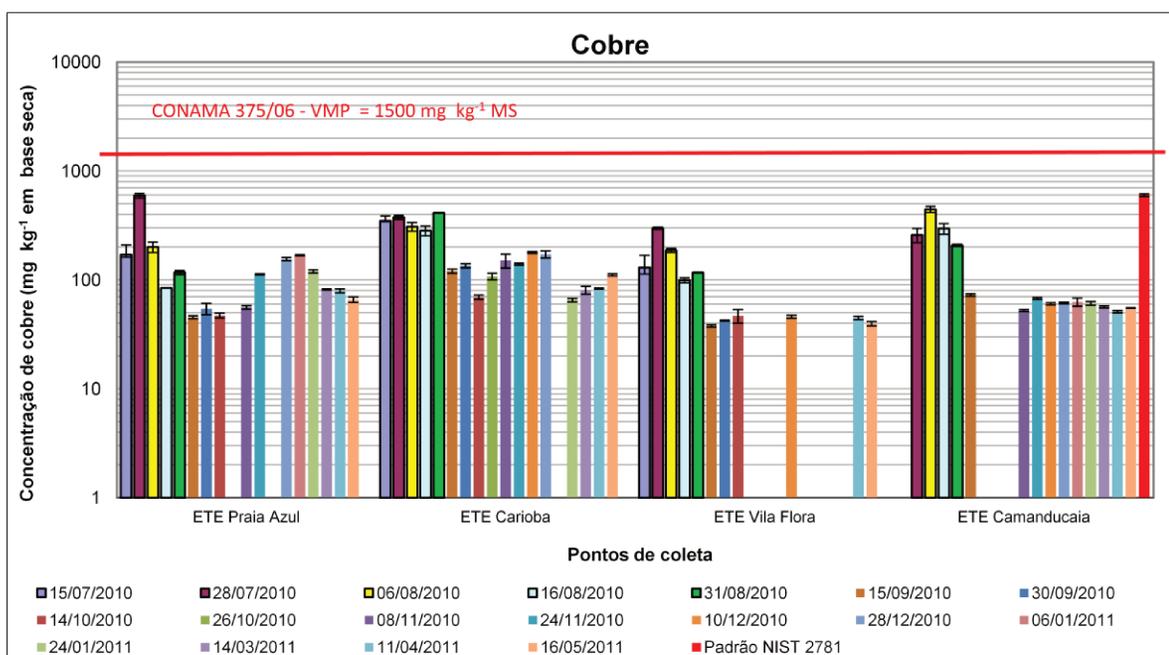
**Figura 5.4.** Concentração de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.



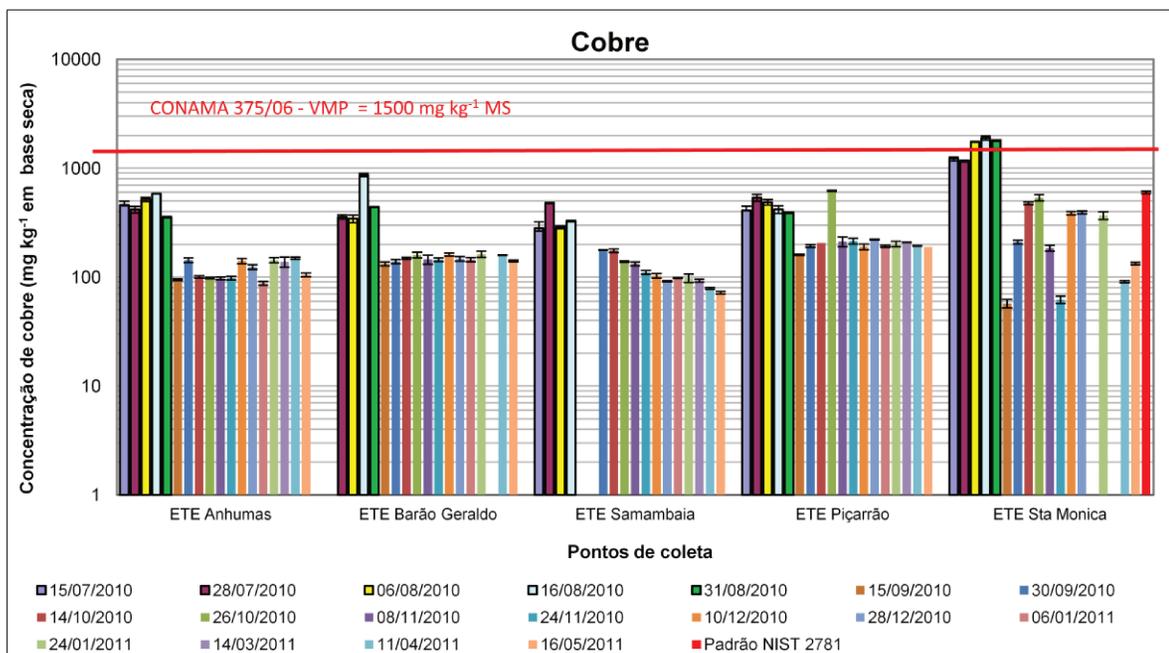
**Figura 5.5.** Concentração de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.

Com relação ao elemento Chumbo (Pb), as Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os dados obtidos comparando-se com a legislação e com o padrão de esgoto doméstico certificado, onde todas as amostras de lodo de atendem as legislações CONAMA 375/06 ( $300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e IN 27/06 ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e todas estão abaixo do Padrão NIST 2781 ( $183 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Com relação ao elemento Cobre (Cu), todas as amostras atenderam a Resolução CONAMA 375/06 ( $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ), com exceção de algumas amostras da ETE Santa Mônica, referentes ao período seco (Figuras 5.6 e 5.7).

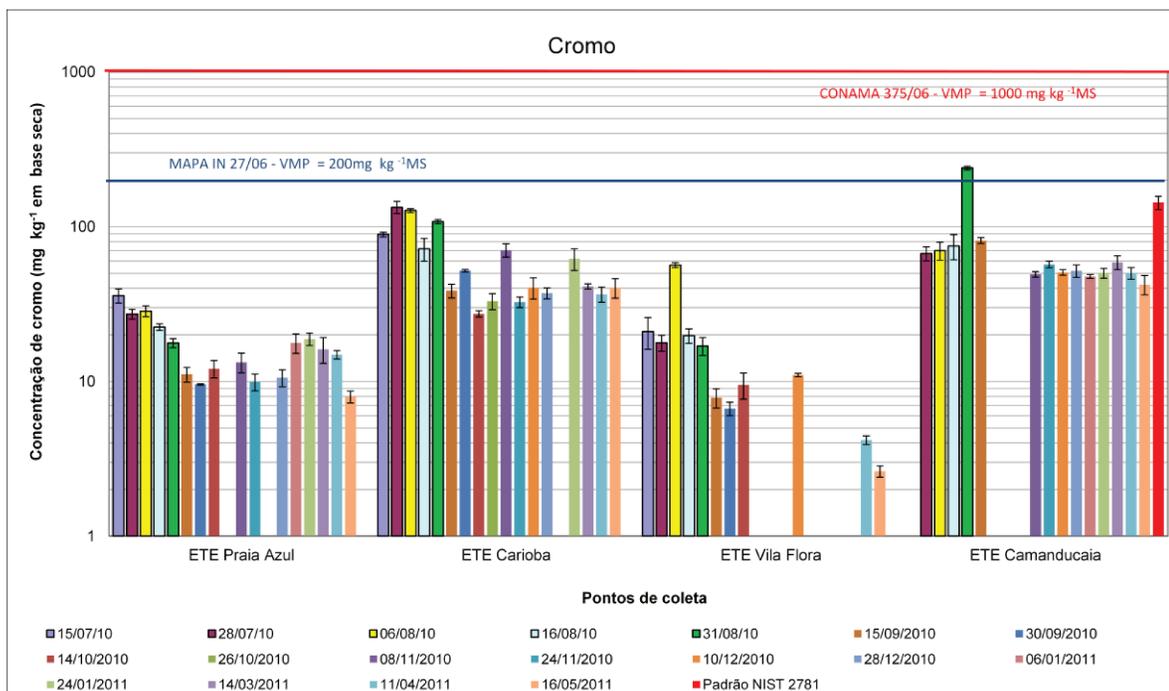


**Figura 5.6.** Concentração de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.

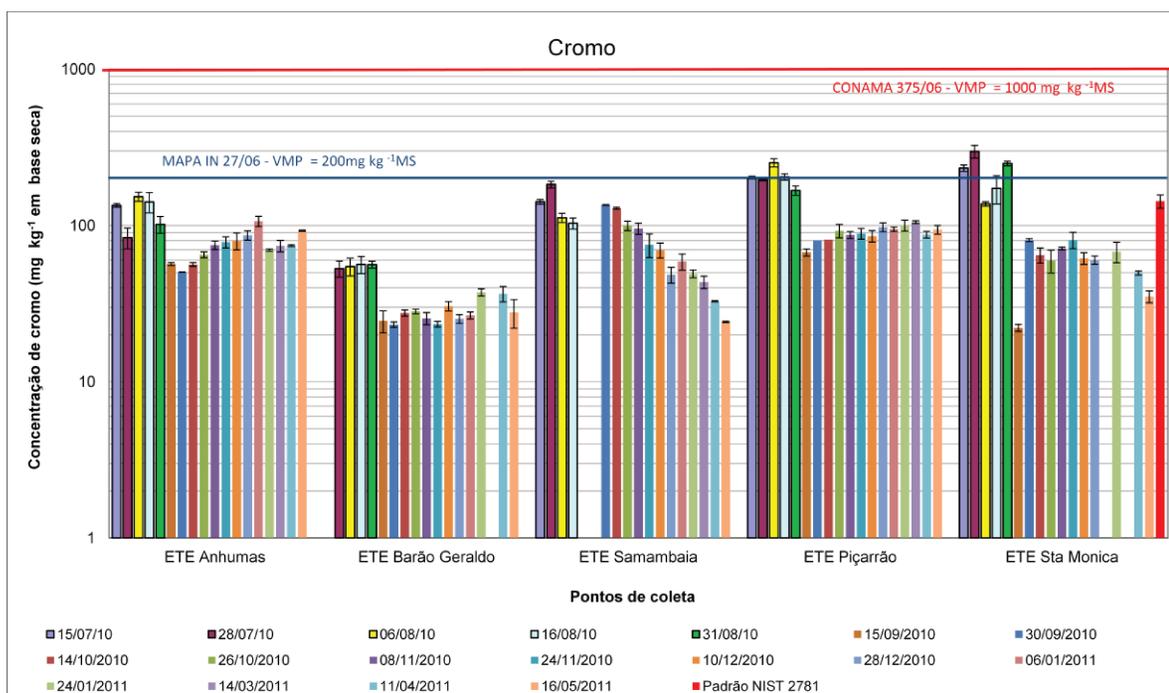


**Figura 5.7.** Concentração de cobre (mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.

Com relação ao cromo (Figuras 5.8 e 5.9), todas as amostras de lodo das ETE atendem a Resolução CONAMA 375 de 2006, que estabelece o limite máximo permitido de 1000 mg kg<sup>-1</sup>. Porém, os resultados das ETE Camanducaia, Piçarrão e Santa Mônica, ultrapassam a Instrução Normativa (IN) n<sup>o</sup>27, de 2006, do Ministério Brasileiro da Agricultura e Agropecuária que limita o teor de Cr em 200 mg kg<sup>-1</sup>, em algumas das coletas durante os meses de julho e agosto/10.

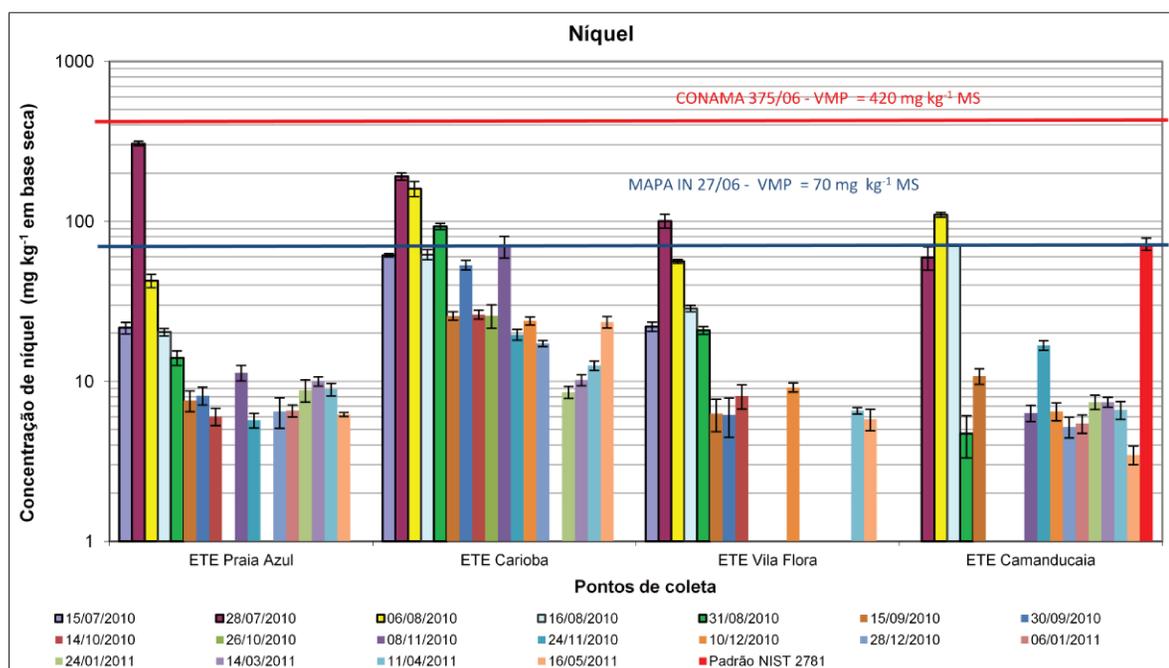


**Figura 5.8.** Concentração de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.

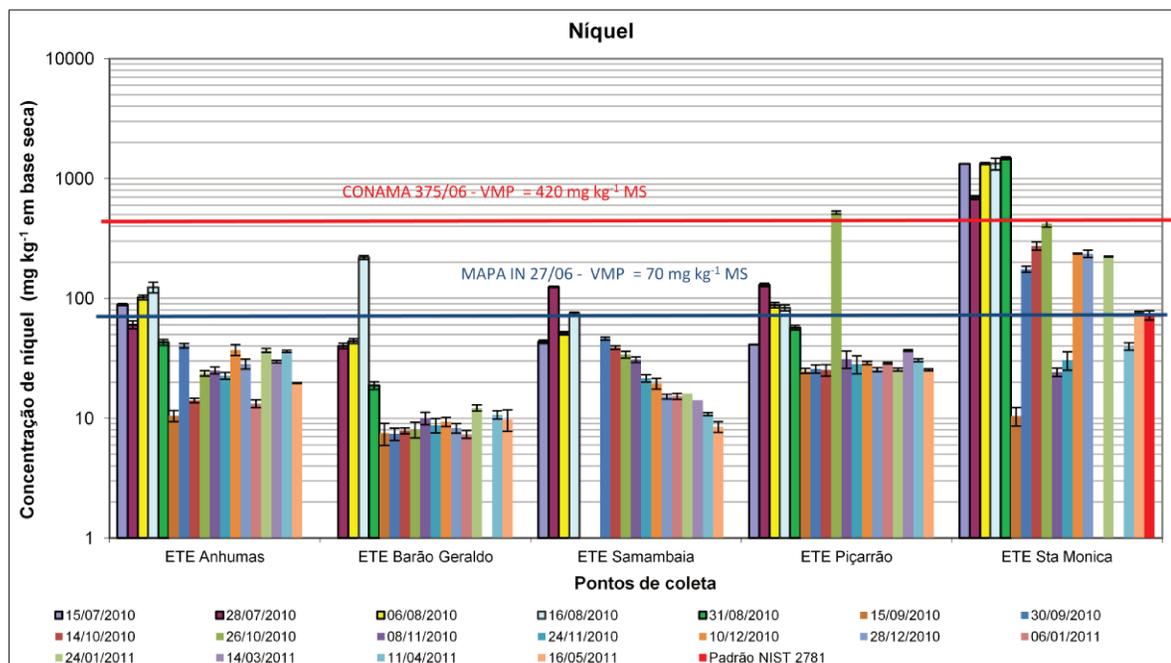


**Figura 5.9.** Concentração de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.

Para o elemento Níquel (Ni), observa-se nas Figuras 5.10 e 5.11, que somente o lodo da ETE Santa Mônica não atende a CONAMA 375/06 ( $420 \text{ mg kg}^{-1}$ ), durante o período de julho a agosto de 2010, e em 26/10/10 houve um pico na ETE Piçarrão de  $519 \text{ mg kg}^{-1}$  ultrapassando a CONAMA. Porém, isto pode ser devido a uma concentração maior de Ni no chorume tratado na estação, sendo que o mesmo ocorreu para o elemento chumbo. Nenhum lodo, de todas as ETE estudadas atende a IN 27/06, porque todos ultrapassam o limite de  $70 \text{ mg kg}^{-1}$ , em pelo menos uma amostra no mesmo período em que o lodo da ETE Santa Mônica ultrapassa o valor máximo definido pelo CONAMA.

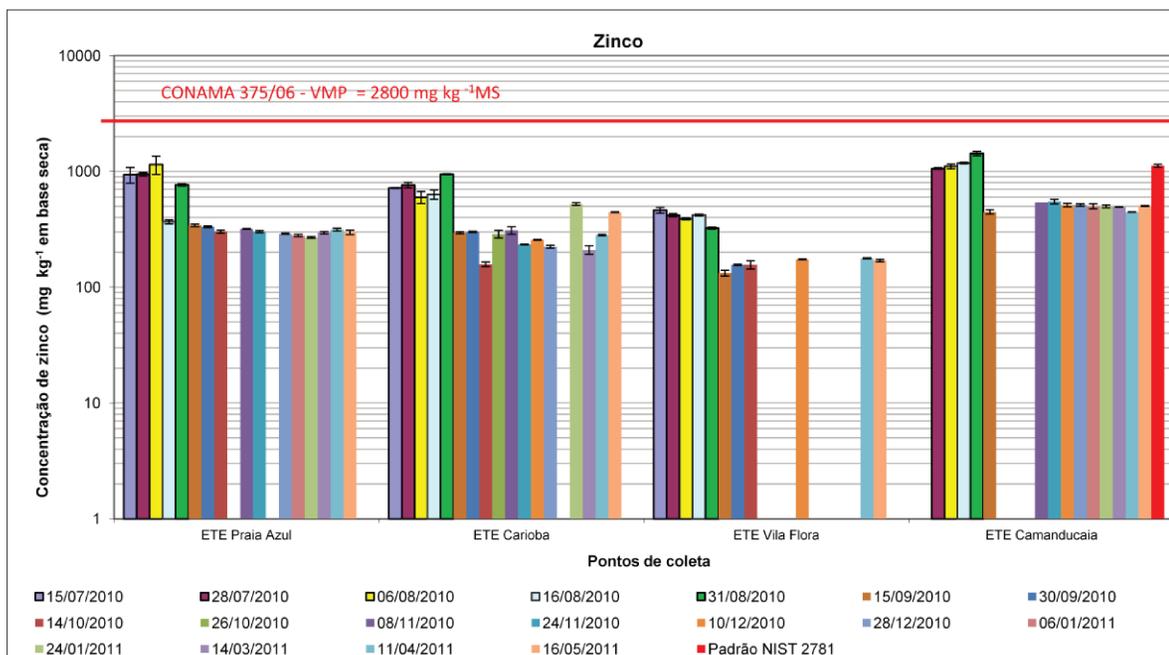


**Figura 5.10.** Concentração de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.



**Figura 5.11.** Concentração de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.

Para o elemento zinco (Figuras 5.12 e 5.13), todas as amostras de lodo de esgoto atendem a CONAMA 375/06 ( $2800 \text{ mg kg}^{-1}$ ), com exceção de duas amostras da ETE Santa Mônica com pico nos dias 16 e 31/08/10 de  $3785$  e  $4559 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente.

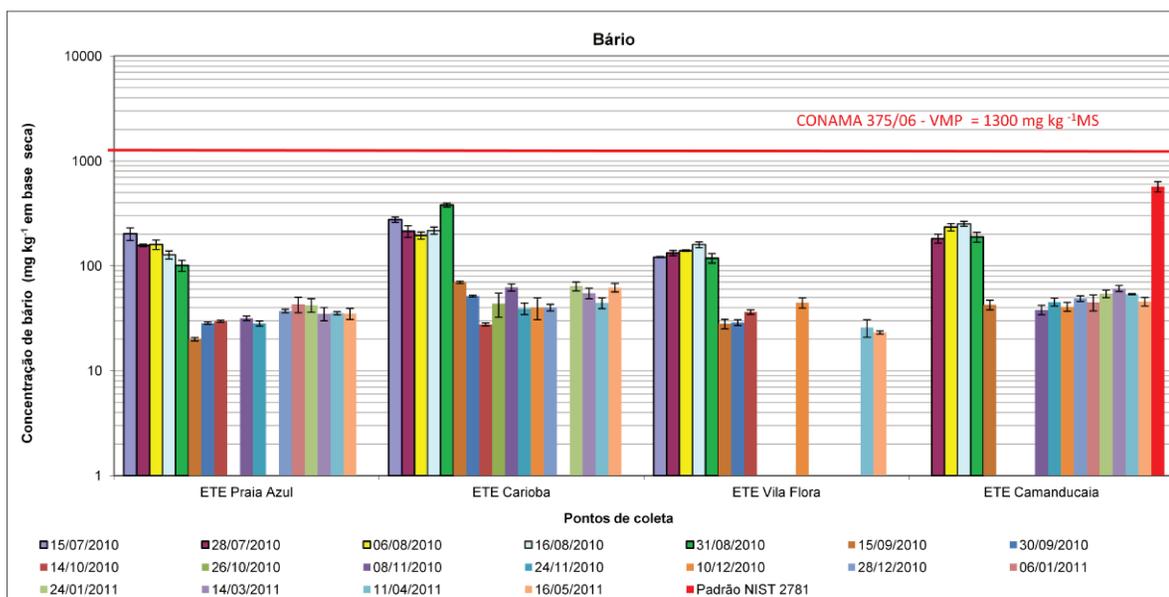


**Figura 5.12.** Concentração de zinco (mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.

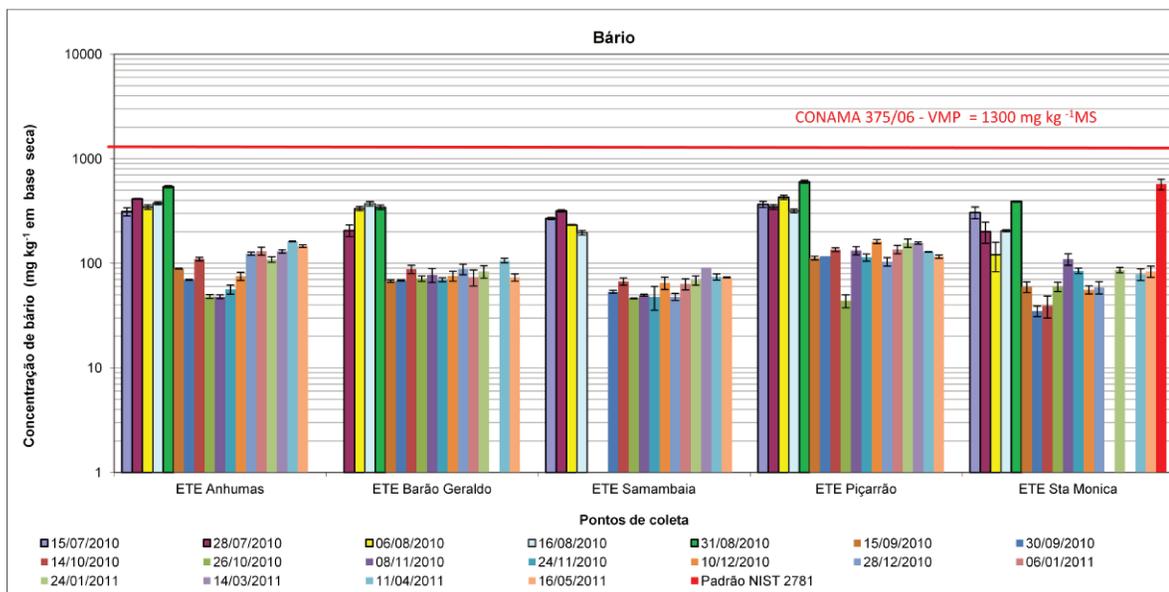


**Figura 5.13.** Concentração de zinco (mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.

Com relação ao bário, todas as amostras atenderam a CONAMA 375/06 ( $1300 \text{ mg kg}^{-1}$ ), com relação ao padrão NIST 2781 ( $570 \text{ mg kg}^{-1}$ ), apenas uma amostra de LE da ETE Piçarrão excedeu com pico em 31/08/10 de  $601,45 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figuras 5.14 e 5.15).

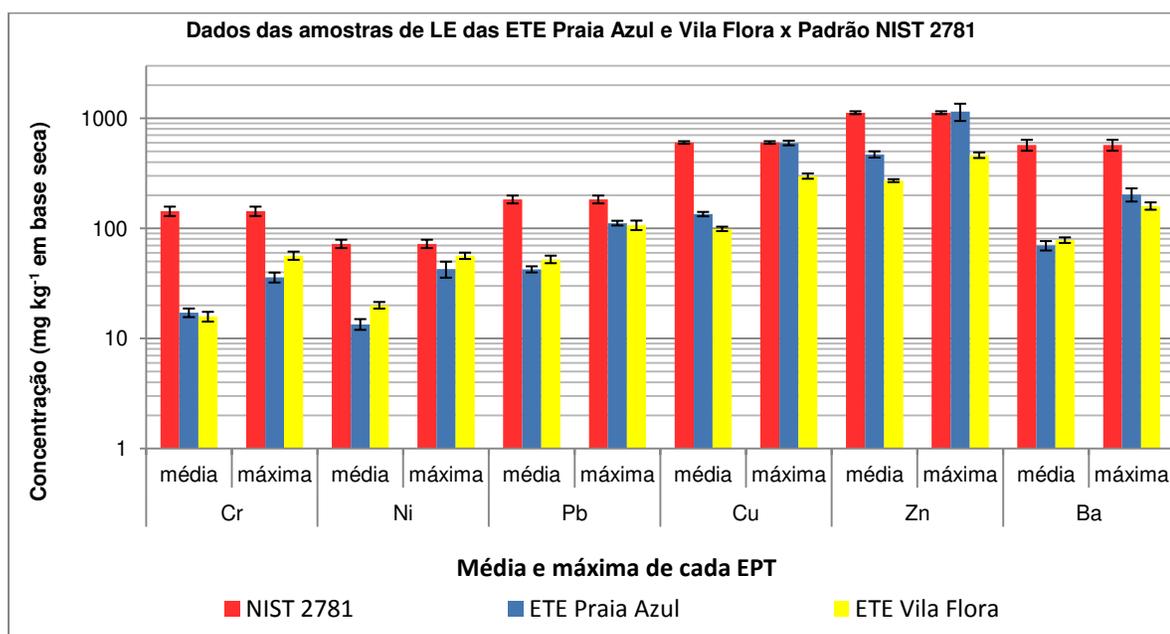


**Figura 5.14.** Concentração de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto dos municípios de Americana, Sumaré e Jaguariúna, SP.



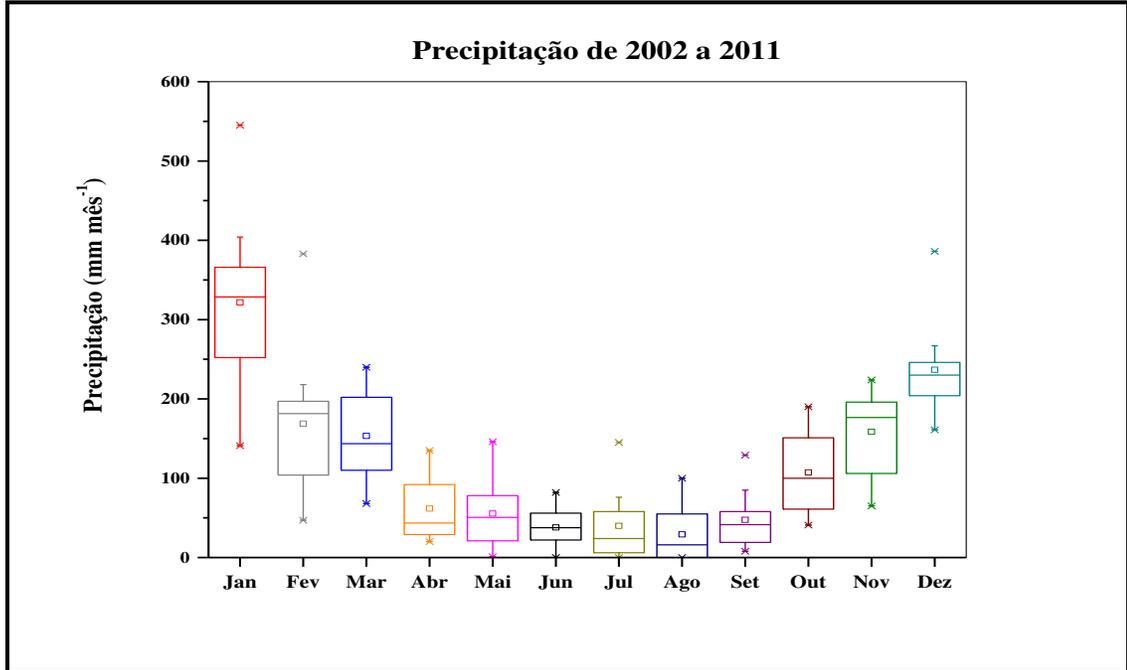
**Figura 5.15.** Concentração de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo das estações de tratamento de esgoto do município de Campinas, SP.

Na Figura 5.16, é apresentada uma comparação das concentrações média e máxima nas amostras de lodo das estações Vila Flora e Praia Azul com o Padrão Certificado de lodo de esgoto doméstico, NIST 2781. Observa-se que, para o Níquel, os valores das amostras de lodo ultrapassam o padrão em 28/07/10, em 101 e 306 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 5.10). Porém, ao excluir estes valores, como um possível erro de coleta ou uma possível contaminação cruzada destas amostras durante o preparo (Figura 5.16), observa-se que ambos os lodos de esgoto ficam abaixo do padrão de lodo de esgoto doméstico NIST 2781, caracterizando estes lodos como domésticos, como era o esperado.



**Figura 5.16.** Concentrações média e máxima (mg kg<sup>-1</sup>) de Cr, Ni, Pb, Cu Zn e Ba das amostras de lodo das ETE Praia Azul e Vila Flora comparadas ao padrão de esgoto doméstico NIST 2781.

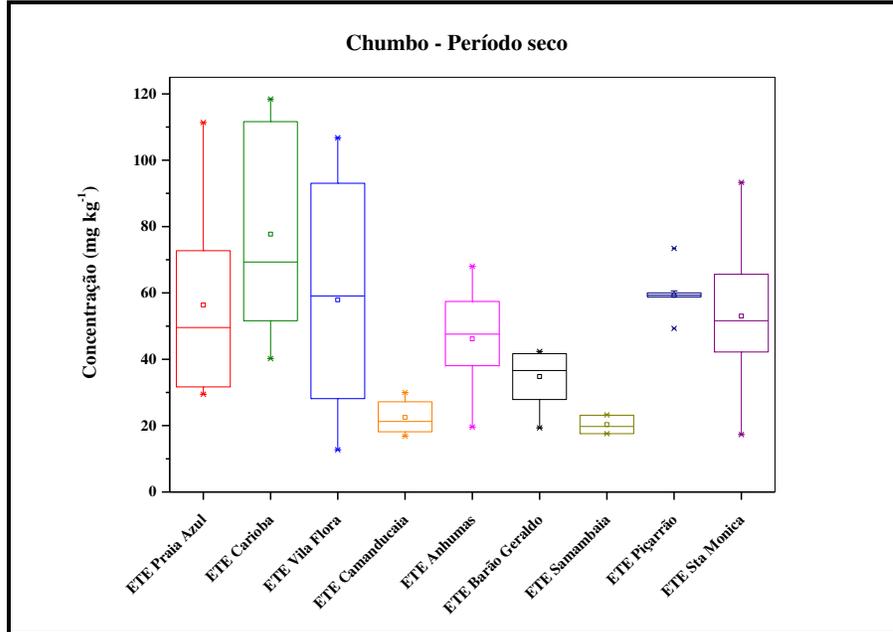
Os dados de 10 anos, de leitura diária da estação pluviométrica do DAE em Jaguariúna, SP, foram separados por meses, e realizado a soma total de chuva para cada mês, os quais foram plotados no gráfico Box plot, gerando a Figura 5.17, onde pode ser visto claramente que o período de estiagem se inicia em abril e termina em setembro, e os demais meses correspondem ao período chuvoso.



**Figura 5.17.** Dados pluviométricos ( $\text{mm mês}^{-1}$ ) para o período de 2002 a 2011. (Fonte: DAE – Jaguariúna, SP).

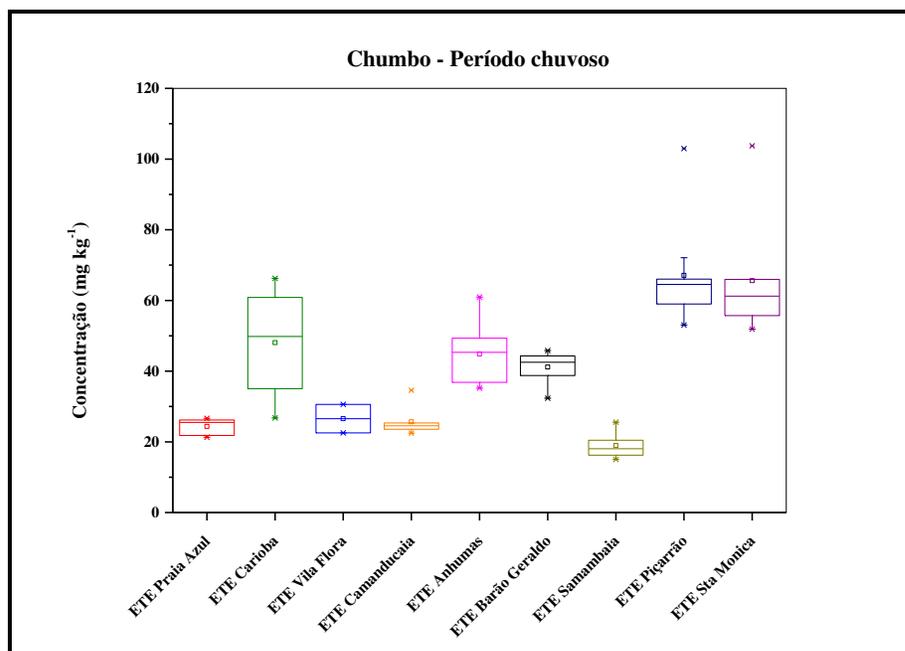
Com finalidade de ser verificar a influência das precipitações pluviais nas concentrações dos elementos presentes nas amostras de lodo, as amostras foram separadas em período seco e chuvoso. Os resultados obtidos para o período de outubro a março correspondem ao período chuvoso enquanto que de abril a setembro ao período seco.

Como pode ser visto pela Figura 5.18 as concentrações de chumbo são mais elevadas no período de estiagem, e pode ainda ser observado que ocorreu uma maior variação entre as concentrações máximas e mínimas no período seco das ETE Vila Flora ( $107 - 13 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Carioba ( $118 - 40 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Praia Azul ( $111 - 23 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Entretanto, houve pequenas variações com relação ao fator de sazonalidade no lodo das estações Camanducaia, Anhumas, Barão Geraldo e Samambaia, onde as concentrações máximas foram iguais a  $30 \times 35$ ,  $68 \times 61$ ,  $42 \times 46$  e  $23 \times 26 \text{ mg kg}^{-1}$ , e as mínimas equivalentes a  $17 \times 22$ ,  $20 \times 35$ ,  $19 \times 32$  e  $18 \times 15 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, nos períodos seco e chuvoso.



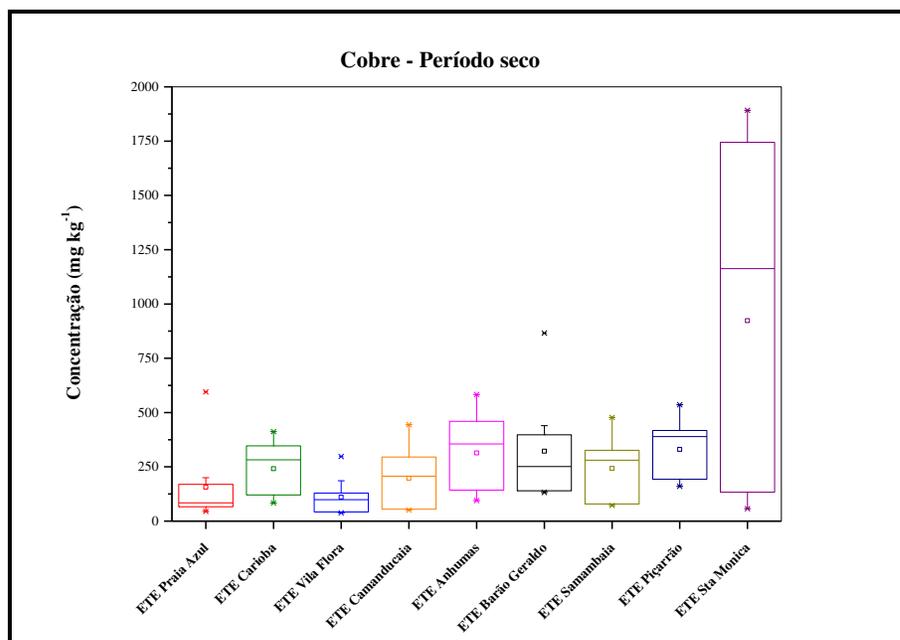
**Figura 5.18.** Variação das concentrações de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco.

Quanto ao período chuvoso (Figura 5.19), as concentrações média, máxima e mínima de chumbo nas amostras foram abaixo de  $105 \text{ mg kg}^{-1}$ . Entretanto, para as amostras das ETE Piçarrão e Santa Mônica, houve um pico em 26/10/10 de  $103$  e  $104 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Isto pode ter sido em decorrência de algum descarte industrial e/ou clandestino acima do normal, já que a ETE Santa Mônica está em uma região com várias indústrias de galvanoplastias, químicas, as quais descartam seus efluentes na rede pública de esgoto. Porém, para a ETE Piçarrão, este pico pode ter sido devido ao lodo da ETE Santa Mônica e ao chorume de três aterros sanitários, onde pode ter ocorrido uma maior concentração de chumbo nestes efluentes.

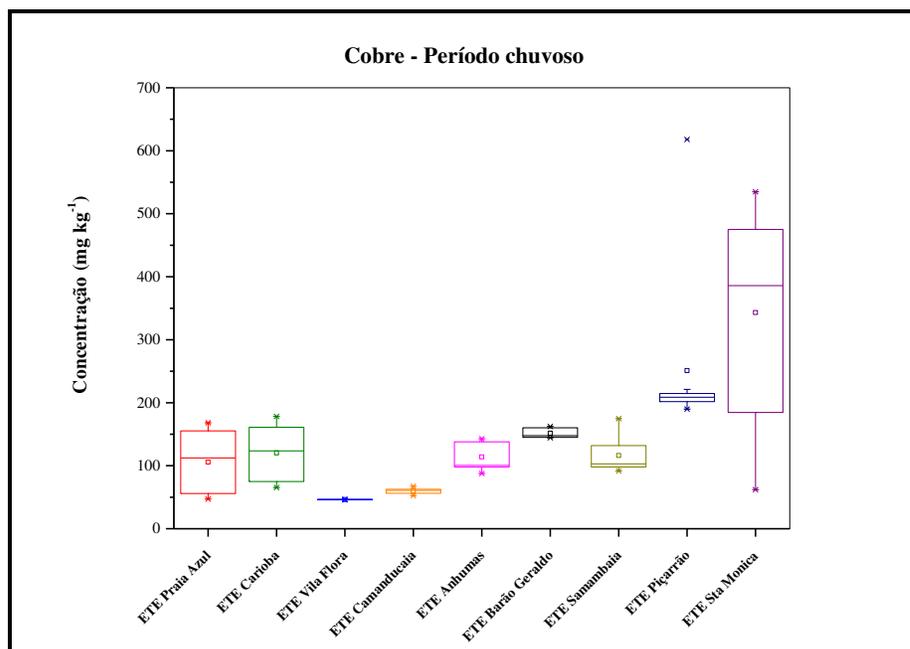


**Figura 5.19.** Variação das concentrações de chumbo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso.

No período da estiagem, o elemento cobre da ETE Santa Mônica, apresentou uma concentração de  $1564 \text{ mg kg}^{-1}$ , na coleta realizada no dia 16/08/10, ultrapassando o valor máximo permitido pela legislação CONAMA 375/06. Nesta mesma data, as estações Barão Geraldo e Anhumas também tiveram pico máximo de cobre igual a  $865$  e  $583 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Verificou-se uma maior concentração do elemento Cobre durante o período seco, para todas as amostras de lodo (Figura 5.20) enquanto que no período chuvoso as concentrações de cobre são inferiores (Figura 5.21). Observou-se que a ETE Santa Mônica é a que apresenta a maior dispersão dos resultados.

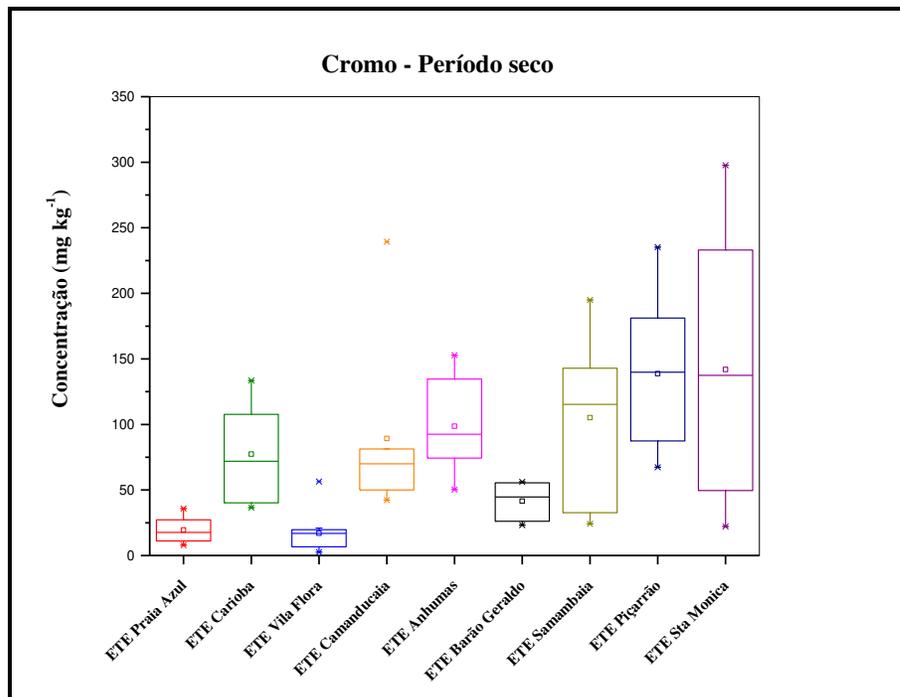


**Figura 5.20.** Variação das concentrações de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco.

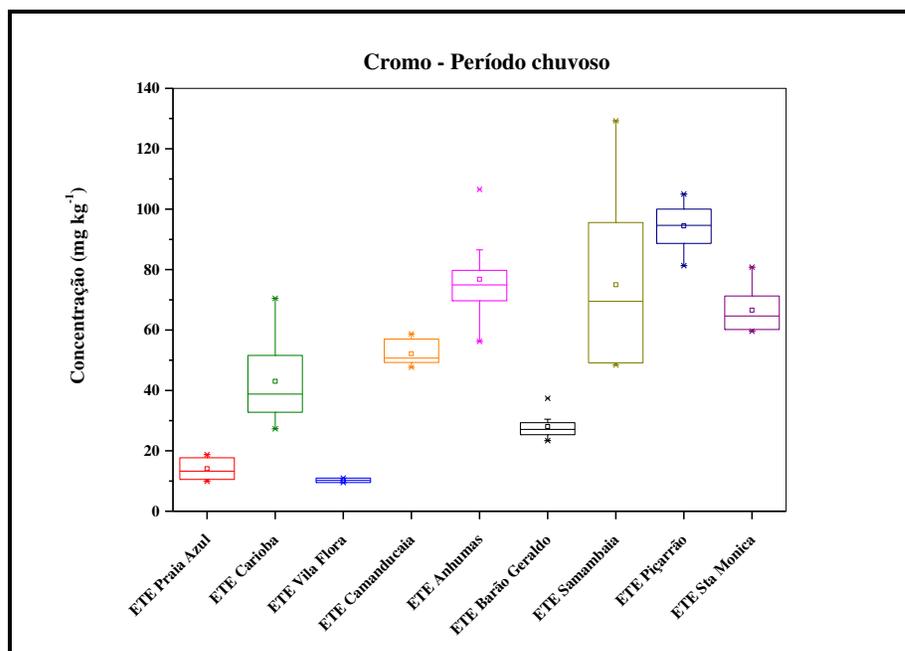


**Figura 5.21.** Variação das concentrações de cobre ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso.

Para o elemento cromo as maiores concentrações foram observadas na ETE Santa Mônica no período seco (Figura 5.22), enquanto que no chuvoso (Figura 5.23) as maiores concentrações foram observadas na ETE Samambaia e nesta ETE também se observou uma maior dispersão nos resultados.

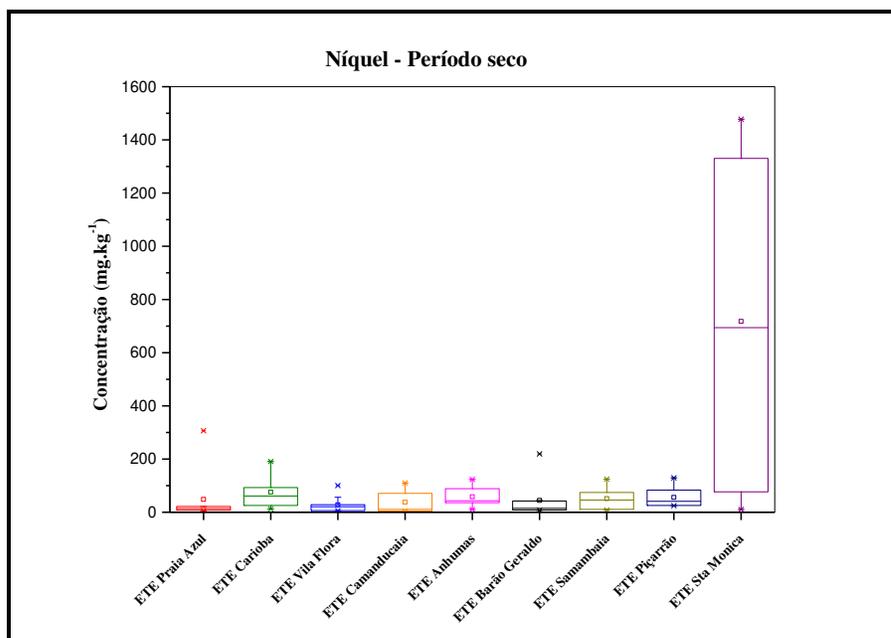


**Figura 5.22.** Variação das concentrações de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco.

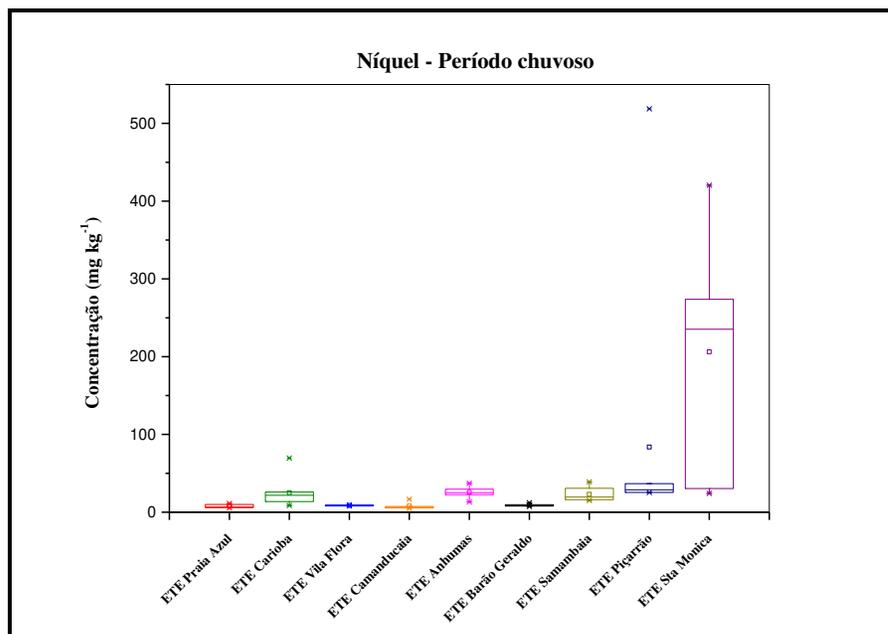


**Figura 5.23.** Variação das concentrações de cromo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso.

Quanto ao fator sazonalidade (Figuras 5.24 e 5.25), ocorre um aumento nas concentrações de Ni no período seco, sendo que a ETE Santa Mônica recebeu um pico máximo de descarte de níquel em sua rede pública de esgoto igual a  $1478 \text{ mg kg}^{-1}$  em 31/08, e outro em 26/10 de  $431 \text{ mg kg}^{-1}$ , e um mínimo de  $10,4 \text{ mg kg}^{-1}$  em 15/09/10. Estes dados durante um período de 15 dias indicam um descarte industrial ou clandestino ocorrido na região da bacia da estação. As amostras da ETE Piçarrão ultrapassa a CONAMA 375/06, com um pico pontual máximo de  $519 \text{ mg kg}^{-1}$  em 26/10/10 no período chuvoso, porém sua média foi em torno de  $37 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 5.25).



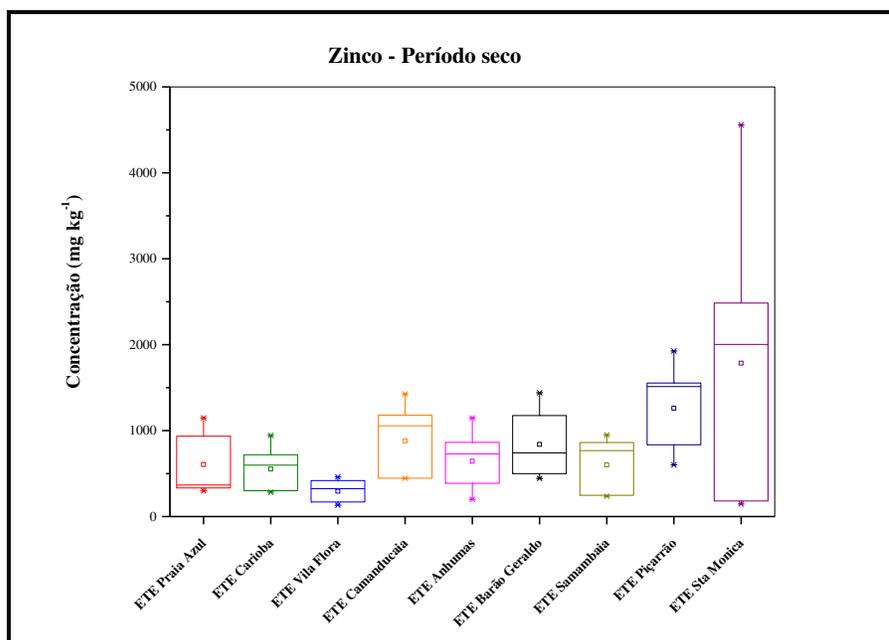
**Figura 5.24.** Variação das concentrações de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco.



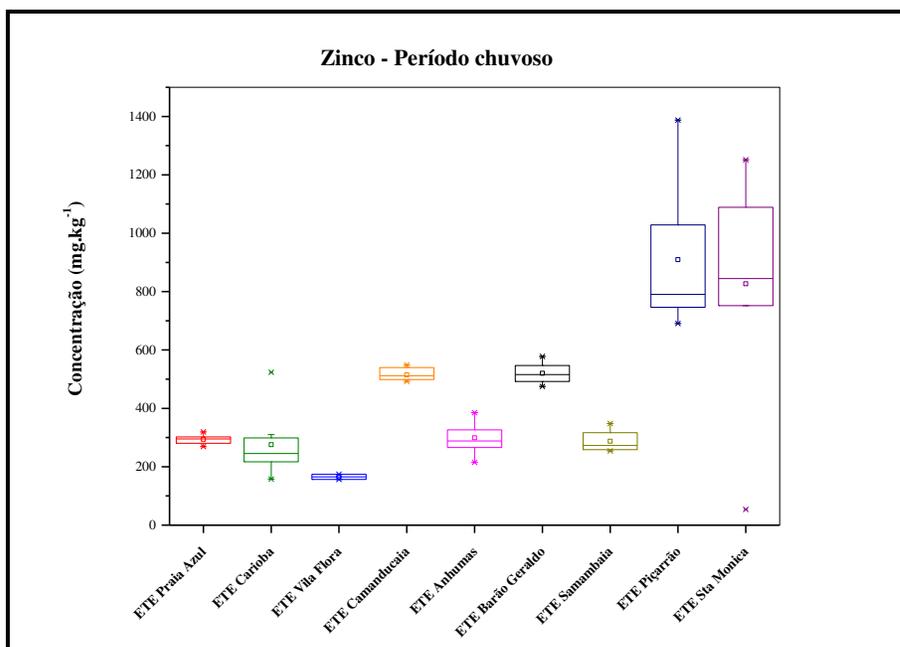
**Figura 5.25.** Variação das concentrações de níquel ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso.

Nas Figuras 5.26 e 5.27, observa-se que no período seco houve uma maior concentração de Zn em relação ao período chuvoso, com pico no LE da ETE Piçarrão, em 31/08/10, de 1926 mg kg<sup>-1</sup> e, em 26/10/10, de 1388 mg kg<sup>-1</sup>.

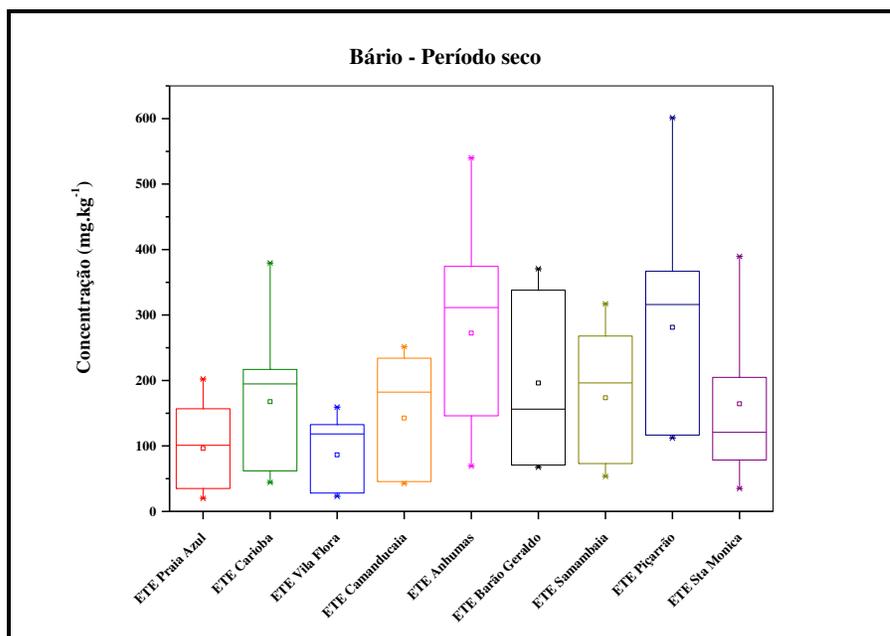
Nas Figuras 5.28 e 5.29, observa-se que houve uma maior variação entre os valores máximos e mínimos de bário durante o período seco em relação ao chuvoso.



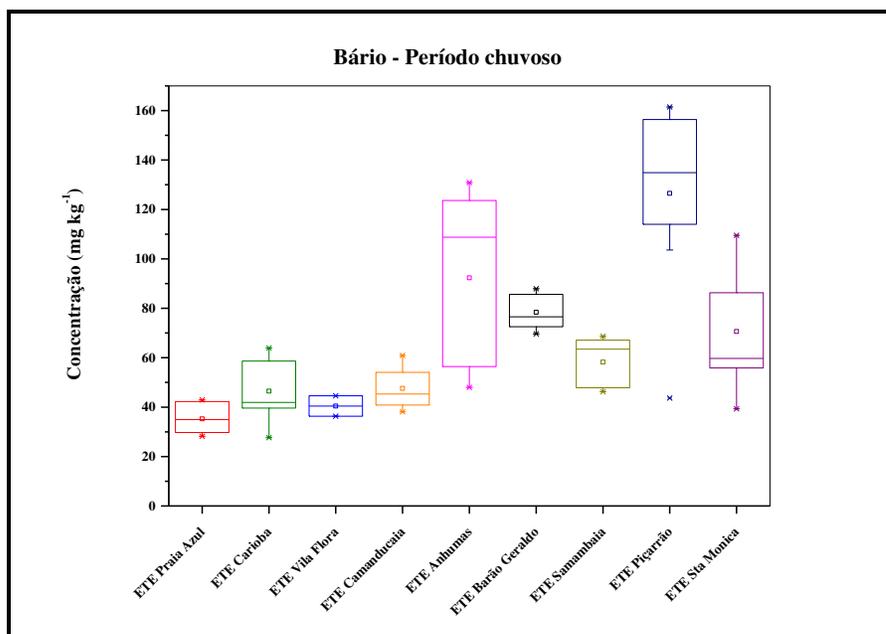
**Figura 5.26.** Variação das concentrações de zinco (mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de lodo no período seco.



**Figura 5.27.** Variação das concentrações de zinco ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso.



**Figura 5.28.** Variação das concentrações de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período seco.



**Figura 5.29.** Variação das concentrações de bário ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de lodo no período chuvoso.



## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÃO

Pelos resultados obtidos, verifica-se que os lodos das ETE estudadas da RMC atendem a CONAMA 375/06, com exceção do lodo da ETE Santa Mônica, que durante o período de julho e agosto de 2010, excedeu o limite para o Cu ( $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Ni ( $420 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e do lodo da ETE Piçarrão, que, excedeu-se, em 26/10/10, o limite máximo permitido para o níquel.

Com relação à Instrução Normativa nº 27/06, os lodos das ETE excederam em, pelo menos, uma coleta o limite máximo permitido para os elementos Ni ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ), e Cr ( $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ), onde os lodos de esgoto das ETE Camanducaia, Piçarrão e Santa Mônica ficaram acima do limite em, pelo menos, uma amostragem durante o período de agosto a setembro de 2010. Porém, se forem excluídos os dados de 28 de julho de 2010 das ETE Vila Flora e Praia Azul, observa-se que são os únicos que podem ser usados diretamente como fertilizantes ou condicionadores de solo, pois atendem ao anexo V da Instrução Normativa nº 27 de 2006.

Com relação ao fator sazonalidade, verificou-se que, durante o período seco, houve maior concentração dos elementos, o mesmo ocorrido na pesquisa anteriormente realizada em 2003, com o lodo da ETE Barueri, São Paulo, SP (PINHEIRO, 2008), onde, conseqüentemente, houve as maiores limitações do lodo quanto ao Ni, Cu e Zn, todos os subprodutos gerados nas indústrias de galvanoplastia, química, farmacêutica, etc.

A comparação entre as amostras de lodo das ETE Vila Flora e Carioba, durante o período chuvoso, com o padrão NIST 2781, que tem características de lodo doméstico, indicam que o lodo destas duas estações pode ser usado para a certificação de um padrão nacional para a padronização de métodos realizados no Brasil e em países de clima tropical.

Para que o lodo de parte da RMC possa ter destinações mais nobres, de acordo com as legislações ambientais vigentes no país, é necessário que haja uma redução do Ni, Cr e Cu. Uma das alternativas seria uma maior fiscalização nas fontes geradoras, de modo a melhorar a qualidade do afluente das estações (ANDREOLLI *et al.*, 2006). Esta alternativa vem ao encontro da sustentabilidade, pois reduziria possíveis problemas operacionais no setor, causados por inibidores, uma das eventuais ocorrências da ETE Santa Mônica.

Uma outra alternativa para resolver o problema seria a de tratar separadamente o efluente industrial por processos físico-químicos, que reduzissem as concentrações de Ni, Cr e Cu, e dosar os resíduos gerados na ETE, como no caso de Piçarrão, que dosa lentamente e constantemente o chorume, diluindo-o no esgoto sanitário, de modo a não inibir o sistema.

A compostagem poderia ser outra forma de redução do Ni, Cr e Cu. Pois ao incorporar a fonte de carbono ao lodo de esgoto, para balancear a relação C/N, estaria “diluindo” o lodo, reduzindo as concentrações excedentes, adequando o produto final à legislação vigente mais restritiva (IN 27/06), transformando o LE em um produto de uso seguro na agricultura.

As demais técnicas para reduzir os EPT no lodo já desidratado são mais onerosas e vão ao encontro com as práticas de biorremediação, aplicação de turfas, zeólitos, etc., sendo que o ideal é a redução dos EPT na fonte geradora.

Recomenda-se a continuidade desta pesquisa com objetivos de uso agrícola do lodo, enfatizando não somente os EPT, mas também a investigação agrônômica, microbiológica, e as formas de uso na agricultura.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEM SOBRINHO, P. Tratamento de esgoto e produção de lodo. In: TSUTIYA, M. T. M, et al. **Biossólidos na agricultura.** – 2ª ed. - São Paulo: ABES, 2002. p. 7 - 40
- ANDRADE, C. A. **Nitratos e metais pesados no solo e em plantas de Eucalyptus grandis após aplicação de biossólido da ETE de Barueri.** 1999. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- ANDREOLI, C. V. **A gestão de bissólidos no Paraná.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ESPECIALIDADES EM MEDICINA VETERINÁRIA. AMEVE, 2002, Curitiba. p. 43 - 46.
- ANDREOLI, C. V., FERREIRA, A. C., CHERUBINI, C. **Avaliação da eficiência do uso de estufa plástica, revolvimento de lodo e injeção de calor na secagem e desinfecção de lodo anaeróbio em leito de secagem.** In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. ABES, 2000, Porto Seguro, p.1134 -1143.
- ANDREOLI, C. V., TAMANIN, C. R., HOLSBACH, B., PEGORINI, E. S., NEVES, P. S. **Uso de lodo de esgoto na produção de substrato vegetal.** In: ANDREOLI, C. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento.** Projeto PROSAB , Rio de Janeiro, Editora ABES, 2006. p.235 – 282.

- ANDREOLI, C. V. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Projeto PROSAB, Rio de Janeiro, Editora ABES, 2006. 417 p.
- ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodo de esgoto: Tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 484 p.
- AZEVEDO NETO, J. M. **Cronologia do abastecimento de água (até 1970)**. REVISTA DAE. São Paulo. 44 (137), 106 – 111, 1984.
- BAUR, K., BRENNAN, S., BURROW, B., WERHO, D., PIANETTA P. Laboratory and synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence: new perspectives in detection limits and data analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 2049 – 2056, 2001.
- BRASIL, **Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980**. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF.p. 25289, 17 dez. 1980. Seção 1.
- BRASIL, **Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004**. Aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF. p. 2, 15 jan. 2004. Seção 1.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento . **Instrução Normativa nº 27 de 05 de junho de 2006**. Estabelece nos Anexos I, II, III, IV e V os limites no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Diário Oficial da União, Brasília, DF.p. 15, 9 jun. 2006. Seção 2.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 28 de 27 de julho de 2007**. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais,

orgânicos, organo-minerais e corretivos, disponíveis na coordenação geral de apoio laboratorial – CGAL/DAS/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União, Brasília, DF.p. 11, 31 jul. 2007. Seção 1.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento . **Instrução Normativa nº 25 de 23 de julho de 2009.** Aprova as normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Diário Oficial da União, Brasília, DF. P. 20-24, 28 jul. 2009. Seção 1.

CETESB – Cia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Norma P 4230 – Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas – critérios para projeto e operação (Manual Técnico).** São Paulo, CETESB, 1999. 29p.

CAMPINAS, PREFEITURA MUNICIPAL DE. Plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos – PMGI-RSU: Volume I – Diagnóstico operacional, Município de Campinas. Secretaria Municipal de Infraestrutura, Departamento de Limpeza Urbana, 2012, Campinas, SP, 80 p. Disponível em: [http://www.campinas.sp.gov.br/arquivos/diagnostico\\_pgi\\_rsu\\_campinas.pdf](http://www.campinas.sp.gov.br/arquivos/diagnostico_pgi_rsu_campinas.pdf). Acesso em 01/12/2012

CAMPINAS, PREFEITURA MUNICIPAL DE. Plano de gestão integrada de resíduos sólidos – PGIRS, Município de Campinas. / Secretaria Municipal de Infraestrutura, Departamento de Limpeza Urbana, 2011, Campinas, SP, 310 p. Disponível em: [http://www.campinas.sp.gov.br/arquivos/dlu/audiencias/plano\\_municipal\\_residuos\\_solidos.pdf](http://www.campinas.sp.gov.br/arquivos/dlu/audiencias/plano_municipal_residuos_solidos.pdf). Acesso em 01/12/2012.

CANTERAS, F. B.; MOREIRA, S. Quantitative Analysis of Particulate Matter in Limeira (Brazil) using SR-TXRF. In: 11th International Conference on Applications of Nuclear Techniques, 2011, Crete. **AIP Conference Proceedings**. New York: American Institute of Physics, 1412, 278-285, 2011.

CONAMA. **Resolução nº 375 de 29 de agosto de 2006.** Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Diário Oficial da União, Brasília, DF. p. 141 - 146, 30 ago. 2006. Seção 1.

CONAMA. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.** 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 do Meio Ambiente - CONAMA, Diário Oficial da União, Brasília, DF p. 58-63, 18 mar. 2005. Seção 1.

CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.** 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, Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 92, p. 89, 16 mai. 2011. Seção 1.

CONSÓRCIO PCJ. **Diagnóstico regional informativo: Esgotamento sanitário – Diagnóstico dos municípios./** CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DAS BACIAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ. Americana, 2007. 32p.

COSCIONE, A. R., NOGUEIRA, T. A. R., PIRES, A. M. M. **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA.** Botucatu: FEPAF, 2010. 407 p.

EUROPEAN COMMISSION. **Heavy metals in waste.** DG ENV. E3, Project ENV. E3/ETU/2000/0058, 2002.

FARIA, B. F., MOREIRA, S. Evaluation of Heavy Metals in Solid Waste Disposal Sites in Campinas City, Brazil Using Synchrotron Radiation Total Reflection X Ray Fluorescence. In: 11th International Conference on Applications of Nuclear Techniques, 2011, Crete. **AIP Conference Proceedings.** New York: American Institute of Physics. 1412, 286-294, 2011.

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.** Campinas:

UNICAMP, 2012. 225 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FERNANDES. F. **Manual prático para a compostagem de biossólidos.**/ Fernando Fernandes (coordenador) - Projeto PROSAB, Londrina, PR, Editora Universidade Estadual de Londrina e FINEP, 2003. 91 p. Projeto PROSAB.

FICARIS M.; MOREIRA S. **Análise de Metais Pesados em Águas Subterrâneas empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).** In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 17 p. (CD-ROM), 2004.

FUENTES, A., LLORENS, M., SAEZ, J., AGUILAR, M. R., ORTUNO, J. F., MESEGUER, V. F. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilized sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 108, 161-169, 2004.

GRIEKEN, R. V., TSUJI. K., INJUK, J., **X-ray spectrometry: recent technological advances.** England, John Wiley & Sons, Ltd., 2004. p. 29 – 372.

GOVERNO DO ESTADO DE SAO PAULO. **Região Metropolitana de Campinas.** / Governo do Estado de São Paulo, Secretaria de Economia e Planejamento. São Paulo, 2007. p.1-8. disponível em: [www.planejamento.sp.gov.br](http://www.planejamento.sp.gov.br). – acesso em 223/03/2010.

JORDÃO, E. P. **Tratamento de esgotos domésticos.** 3ª Ed., ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 1995.

KARAYILDIRIM, T., YANIK, J., YUKSEL, B. Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges. *Energy Fuel*. 85, 1498-1508, 2006.

KHAI, N. M. **Effects of using wastewater and biosolids as nutrient sources on accumulation and behaviour of trace metals in Vietnamese soils.** Uppsala: 2007. 71p. Tese (Doutorado) – Universidade Sueca de Ciências Agrícolas. Uppsala, Suécia, 2007.

KHIARI, B., MARIAS, F., ZAGROUBA, F., VAXELAIRE, J. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. *Desalination*. 167, 39 - 47, 2004.

- LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes – Volume I: sources, analysis and legislation.** CRC Press, Inc. Boca Reaton, Florida, USA, 1987. p. 31 – 103.
- LESTER, J. N. **Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes – Volume II: treatment and disposal.** CRC Press, Inc. Boca Reaton, Florida, USA, 1987. p. 41 – 130.
- LEBLANC, R. J., MATTHEWS, P., RICHARD, R. P., COMMISSION, G. M. S. & PROGRAMME, U. N. H. S. **Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource.** 2009: United Nations Human Settlements Programme. 608 p.
- LUDUVICE, M. **Processos de estabilização de lodos.** In: ANDREOLI, C. V., VON SPERLING, M., FERNANDES, F. **Lodo de esgoto: Tratamento e disposição final.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. p. 123 – 157.
- MARAIS, G. V. R.; EKAMA, G. A. The activated sludge process: Steady state behaviour. *Water S. A.* 2(4), 163 – 200, 1976.
- MATTIAZZO, M. E., OLIVEIRA, F. C., CHIARADIA, J. J. Uso agrícola de lodo de esgoto no Estado de São Paulo – estudo de caso. In: COSCIONE, A. R., et al. **Uso agrícola de lodo de esgoto: avaliação após a Resolução nº 375 do CONAMA.** Botucatu: FEPAF, 2010. 407 p.
- MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; PEREZ, C. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Atmospheric Particulate Analysis by Synchrotron Radiation Total Reflection (SR-TXRF). *X-ray Spectrometry*, 31(2), 136 - 140, 2002.
- MATTHEWS, P. J. Sewage sludge disposal in the UK: A new challenge for the next twenty years. *Journal of the Institution of Water Environmental Management.* 6, 551-559, 1992.
- METCALF & EDDY, INC., Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., **Wastewater Engineering: treatment and reuse.** New York: Ed. McGraw-Hill, 2003, 4 edição., 1878 p.

- MIKI, M. K.; ALEM SOBRINHO, P.; VAN HAANDEL, A. C. **Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos – condicionamento, desaguamento mecanizado e secagem térmica do lodo.** In: ANDREOLI, C. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento.** Projeto PROSAB , Rio de Janeiro, Editora ABES, 2006. p. 49 – 108.
- MOLLOY, R. *et al.* **Background and scope for establishing a list of prohibited substances and guideline limits for levels of contaminants in fertilizers.** CSIRO Land and Water, Centre for Environmental Contaminants Research, Final scoping report, 2005.
- MORAES, M. P. G. **Determinação de metais pesados em lodos de esgoto por espectrometria de fluorescência de raios-X.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Campinas, 65 f., 2003.
- MOREIRA, S. **Notas de aula da disciplina de pós-graduação IC789 – aplicações da fluorescência de raios x.** UNICAMP, Faculdade de Engenharia Civil, Campinas, 2010.
- 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*, 33(1), 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 Groundwater using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Analysis. *Instrumentation Science and Technology*, 34: 567–585, 2006.
- NUVOLARI, A. **Aplicação de lodo de esgotos municipais do solo: ensaios de respirometria para avaliar a estabilidade do lodo.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Campinas, 1996, 178p.
- NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola.** / Coordenação: Ariovaldo Nuvolari. – São Paulo, Ed. Blucher, 2003. 520 p.

- OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar.** Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. 247 f, 2000.
- ONU . **The Millennium Development Goals Report.** United Nations Department of Economic and Social Affairs DESA – United States, June 2006. 32p.
- ONU – Brasil. **Urbanização, clima e demanda por comida ameaçam abastecimento de água, afirma relatório da ONU.** Disponível em: <http://www.onu.org.br/urbanizacao-clima-e-demanda-por-comida-ameacam-abastecimento-de-agua-afirma-relatorio-da-onu>. 2 p. Acesso em 16/04/2011.
- ONU – Brasil. **A ONU e a água.** Disponível em: <http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua>. 2 p. Acesso em 16/04/2011.
- PEGORINI, E. S.; ANDREOLI, C. V.; SOUZA, M. L. P.; FERNANDES, F.; DOETZER, B; FERREIRA, A. C. **Produção e disposição final de lodo de esgoto na reciclagem agrícola da região metropolitana de Curitiba – PR.** In: SIMPÓSIO SOBRE BIOSSÓLIDOS NO ÂMBITO DO MERCOSUL, 3, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2003.
- PINHEIRO, C. R. R.; SÍGOLO, J. B. Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ETE Barueri - Região Metropolitana de São Paulo diante do fator sazonalidade. *Geochimica Brasiliensis*, 21(2), 151 - 166, 2007.
- PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cr,Cu, Fe e S em lodo de esgoto; comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento.** Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 220f, 2007.
- PIRES, A. M. M.; ANDRADE, C. **Metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto.** In: Gestão de Resíduos na Agricultura e Agroindústria. Botucatu: Fundação de Estudos e Pesquisas Agrícolas e Florestais (FEPAF), 205 – 232, 2006.

PNUD – **Notícias: Em saneamento, Brasil rural é pior que Sudão e Afeganistão.** Disponível em: <http://www.pnud.org.br>. 3 p. Acesso em 08/03/2011.

SANASA. **Avanços no tratamento de esgotos em Campinas e o impacto na Região.** In: Seminário Gestão de Águas na RMC, 20/05/1998, Fundação Fórum Campinas, Campinas, SP, 1998. Acesso em 01/03/2011, disponível em: [http://www.forumcampinas.org.br/2011/forum/2008/seminario3\\_2008](http://www.forumcampinas.org.br/2011/forum/2008/seminario3_2008) .

SAITO, M. L. **O uso do lodo de esgoto na agricultura: precauções com os contaminantes orgânicos** – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007. 35 p.

SANTOS, A.D. **Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 265 f, 2003.

SILVA, S. M. C. P., FERNANDES, F., SOCCOL, V. T., MORITA, D. M. **Principais contaminantes do lodo.** In: ANDREOLI, C. et al. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. p. 69 – 121.

SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios-x por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo.** Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 150 f, 1993.

SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron Radiation Total Reflection for Rainwater Analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 1173-1179, 2000.

TSUTIYA, M. T., COMPARINI, J. B., ALÉM SOBRINHO, P., HESPANHOL, I., CARVALHO, P. C. T., MELFI, A. J., MELO, W. J., MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura.** – 2ª ed. - São Paulo: ABES/SP, 2002. 468 p.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Test Methods for Evaluating Solid Waste.** 3ª ed., vol. I – Sec A. Ver. 0 - SW-846, Whashington, DC. 1986.

- VAN HAANDEL, A. C.; ALEM SOBRINHO, P. (2006). **Produção, composição e constituição de esgoto.** In: *Biossólidos – Alternativas de Uso de Resíduos de Saneamento* / Cleverson Andreoli (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2006. p.7 – 28. Projeto PROSAB.
- VAN HAANDEL, A. C.; LETINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente.** Campina Grande: Epgraf, 1994.
- VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. V. R. **O comportamento do sistema de lodo ativado.** Campina Grande: Epgraf, 1999.
- VIEIRA, C. B. **Estudo da absorção de metais em cultura de milho irrigado com efluente de esgoto doméstico empregado a reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)** Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 146 f, 2004.
- VIVES, A. E. S.; MOREIRA, S.; BRIENZA, S. M. B.; MEDEIROS, J. G.; TOMAZELLO FILHO, M.; ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Monitoring of the environmental pollution by trace elements analysis in tree-rings using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61, 1170-1174, 2006.
- von SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** – 3ª ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2005. 452 p.

**ANEXO - Concentrações de Si, P, S, K, Ca, TI, Mn, Fe, Rb e Sr nas ETE de Americana,  
Sumaré, Jaguariúna e Campinas**

Tabela 1A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Praia Azul, Americana.

<b>ETE Praia Azul - Americana, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	<LMD	31891±238	15354±1064	18774±529	28536±3020	152±14	166±10	10466±524	19±1	72±2
<b>28/07/10</b>	6832±8	30305±110	13151±1031	18819±501	27924±1572	106±14	163±20	11068±716	19±1	66±3
<b>06/08/10</b>	4629±4	33214±358	11697±1294	15112±1770	23712±1138	110±9	113±19	8870±496	14±1	54±4
<b>16/08/10</b>	<LMD	20074±322	12739±1999	10087±436	16787±470	87±9	88±3	5736±152	8±1	35±1
<b>31/08/10</b>	<LMD	21363±165	10818±1442	12466±853	18322 750	82±6	118±7	6477±43	11±1	49±2
<b>15/09/10</b>	1274±5	6941±240	4394±186	4912±262	6630 104	28±10	43±3	2465±214	2±1	14±2
<b>30/09/10</b>	2600±3	6238±64	4992±89	5032±89	6836 20	60±10	40±5	2573±244	4±1	16±2
<b>14/10/10</b>	2200±4	6694±69	3444±205	4749±192	5425 63	41±10	39±3	2734±75	4±1	19±1
<b>08/11/10</b>	1881±3	10088±58	6273±246	5942± 206	7669±1232	110±4	47±1	2932±50	3±1	20±1
<b>24/11/10</b>	1673±3	5304± 86	3312±220	2607±70	6406±616	77±4	42±5	2656±110	3±1	13±2
<b>28/12/10</b>	2074±3	6559±44	5453±423	3095±149	7109±118	41±2	54±3	3249±153	3±1	15±2
<b>06/01/11</b>	2184± 4	6171±48	3946±593	2692±371	6640±744	36±4	44±6	3110±129	3±1	13±2
<b>24/01/11</b>	2458±4	5961±60	3005±207	2506±212	6606±494	26±5	29±0	3520±97	3±1	10±1
<b>14/03/11</b>	2982±4	4635±20	2044±212	2252±137	4853±502	52±6	10±2	2919±118	4±1	16±1
<b>11/04/11</b>	<LMD	6128±78	2618±45	2720±216	6236±157	28±5	22±2	3323±60	4±1	12±1
<b>16/05/11</b>	939±2	5446±43	1842±178	2259±196	4447±743	28±3	41±5	3299±199	2±1	20±1

Tabela 2A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Carioba, Americana.

<b>ETE Carioba - Americana, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	<LMD	9117±148	13199±1074	1232±100	24887±93	237±7	124±11	18582±670	9±1	31±4
<b>28/07/10</b>	5148 ±44	9056 ±868	24695±3539	1951±10	4059±2412	180±18	162±19	16773±352	7±1	40±1
<b>06/08/10</b>	<LMD	8761± 1129	34229±4892	1769±293	36384±1151	352±28	148±7	18099±1612	9±2	30±3
<b>16/08/10</b>	6346 ±56	8747±1248	17860±930	1441±94	26521±1915	201±16	148±33	19857±2832	10±2!	33±4
<b>31/08/10</b>	<LMD	19595±1730	32548±1605	2915±216	40611±408	386±23	191±12	21840±57	15±2	60±4
<b>15/09/10</b>	<LMD	3001±374	5673±34	691±101	8817±956	129±12	45±7	7679±626	5±1	14±2
<b>30/09/10</b>	2763 ±18	2345 ±35	6160±1518	523±81	11982±1328	118±9	50±5	7260±493	<LMD	11±1
<b>14/10/10</b>	1146 ±45	1644 ±263	2765±240	399±26	5718±250	61±4	21±2	3707±85	1±0	7±1
<b>26/10/10</b>	<LMD	2469 ±34	5494±298	972±34	10472±1180	120±14	51±5	7920±358	3±1	16±1
<b>08/11/10</b>	6582±34	4616 ± 465	8426±1852	642±23	13074±2483	139±19	47±5	7294±612	4±1	16±1
<b>24/11/10</b>	2677±19	2864±19	3309±223	724±100	8733±530	171±5	90±10	9886±214	2±1	15±1
<b>10/12/10</b>	<LMD	2225± 356	5929±351	660±150	9215±1650	136±30	59±1	8127±703	3±1	12±1
<b>28/12/10</b>	3508±23	2303±566	6844±842	360±63	10138±641	93±2	50±5	7131±314	3±1	11±1
<b>24/01/11</b>	<LMD	10380 ± 295	5339±673	1718±149	9654±863	143±32	56±6	10817±246	7±1	20±2
<b>14/03/11</b>	4952±34	3097±23	962±353	183±17	5873±448	150±41	24±5	10574±319	4±1	5±4
<b>11/04/11</b>	<LMD	2540 ±21	860±73	279±38	6043±413	180±8	28±4	8181±587	5±1	7±1
<b>16/05/11</b>	<LMD	3145 ±135	9640±2086	696±94	10340±1771	97±16	8±4	7417±448	2±1	15±1

Tabela 3A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Vila Flora, Sumaré.

<b>ETE Vila Flora - Sumaré, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	5338±43	24418±1136	12108±1188	11538±1528	24456±3119	111±5	112±3	6840±529	12±0	49±7
<b>28/07/10</b>	<LMD	21446±1872	12061±1647	9206±1176	18685±1642	107±2	106±8	7374±128	8±1	38±4
<b>06/08/10</b>	<LMD.	22593±739	14936±3069	9559±1047	18995±391	36±1	95±12	6818±546	10±1	40±0
<b>16/08/10</b>	3912±21	24527±849	14501±153	11754±476	18690±2116	207±36	95±9	7061±154	8±1	41±6
<b>31/08/10</b>	<LMD	16477±853	10795±930	8576±462	14959±970	151±4	89±10	5368±54	8±1	28±3
<b>15/09/10</b>	639±13	2659±137	2198±64	2113±331	5932±640	53±5	36±2	1595±109	2±1	14±0
<b>30/09/10</b>	1021±11	2999±508	2477±466	2236±136	6545±309	41±2	36±2	1740±33	2±1	15±1
<b>14/10/10</b>	495± 9	4992±301	4006±354	3173±447	8704±885	46±3	43±3	1890±47	4±1	15±1
<b>10/12/10</b>	2207±16	3847± 282	2973±67	2856±109	7155±117	158±4	27±2	2125±21	3±1	10±1
<b>11/04/11</b>	<LMD	3362±282	1187±67	2440±109	4454±117	26±4	25±2	1526±21	<LMD	13±1
<b>16/05/11</b>	<LMD	3033± 119	1105±47	2115±114	4054±181	52±2	29±2	1587±36	<LMD	12±1

Tabela 4A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Camanducaia, Jaguariúna.

<b>ETE Camanducaia - Jaguariúna, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>28/07/10</b>	7192±19	28481±3309	16380±1537	8419±1146	19845±2668	182±0	107±13	21802±615	13±1	65±4
<b>06/08/10</b>	6854±16	30264 ±2346	14129±1599	7326±10	24189±1061	172±15	130±12	22311±1049	21±2	73±8
<b>16/08/10</b>	7378±18	43079±7059	18935±587	12470±1361	26605±2985	220±43	173±29	25582±1165	28±4	56±6
<b>31/08/10</b>	9444±14	28262±2515	13286±1374	11501±208	23554±2644	184±19	229±15	33269±2655	40±4	78±3
<b>15/09/10</b>	2830±29	10147±758	4973±231	5124±162	9536±168	117±8	60±5	11186±331	6±1	15±2
<b>08/11/10</b>	4375±34	10008±1113	3868±20	2889±102	7583±452	113±18	80±11	10803±154	10±1	21±2
<b>24/11/10</b>	3455±28	9473±601	3695±238	3315±134	7939±226	122±5	55±2	9624±371	8±1	16±1
<b>10/12/10</b>	<LMD	9332±701	3066±267	3599±188	7219±342	134±38	56±5	9186±143	8±1	15±1
<b>28/12/10</b>	3894±31	11954±705	4057±672	3930±180	8378±702	119±8	52±8	9190±235	7±0	16±2
<b>06/01/11</b>	<LMD	9834±1073	3316±135	3527±12	7398±306	101±5	59±2	9051±35	6±1	16±2
<b>24/01/11</b>	<LMD	4951±79	4510±171	1472±87	8099±303	77±3	58±8	8876±259	7±1	16±2
<b>14/03/11</b>	<LMD	7866±691	3669±268	2612±158	7809±125	101±11	97±12	18003±37	10±1	6±1
<b>11/04/11</b>	<LMD	7207±494	9311±138	1552±53	8482±96	96±8	30±1	11428±225	8±0	10±1
<b>16/05/11</b>	1004±12	6132±424	12367±254	1628±85	7458±38	67±2	56±3	9856±44	1±1	7±1

Tabela 5A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Anhumas, Campinas.

<b>ETE Anhumas - Campinas, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	<LMD	33191±24	32619±194	2738±35	29232±496	358±23	148±11	104823±3174	36±5	86±3
<b>28/07/10</b>	<LMD	31241±1544	27307±2126	2194±201	29177±1539	<LMD	<LMD	93685±2236	59±3	83±9
<b>06/08/10</b>	22235±194	37816±982	48757±4978	2524±3	35017±3435	210±7	<LMD	74086±4219	43±1	95±9
<b>16/08/10</b>	<LMD	39719±1467	35032±196	2599±152	35014±1881	<LMD	<LMD	110808±4612	40±7	123±13
<b>31/08/10</b>	37696±229	102942±10108	73335±765	3994±308	37340±1500	354±24	<LMD	132047±8422	91±14	125±10
<b>15/09/10</b>	<LMD	11770±102	10397±123	724±45	9472±1099	<LMD	<LMD	61621±3210	24±2	69±1
<b>30/09/10</b>	2750±76	9631±544	13280±1073	785±174	11387±568	149±13	<LMD	40153±2392	15±1	48±9
<b>14/10/10</b>	<LMD	12389±1568	10651±1103	499±20	7134±663	112±9	<LMD	40419±4610	15±2	35±2
<b>26/10/10</b>	5954±48	7665±1275	7932±1176	<LMD	6519±193	<LMD	<LMD	29970±322	12±2	32±4
<b>08/11/10</b>	<LMD	7979±1112	10112±1629	<LMD	7506±1169	<LMD	<LMD	29583±431	12±2	25±3
<b>24/11/10</b>	<LMD	9440±1118	8307±582	387±42	7592±302	<LMD	<LMD	47581±1649	16±2	40±2
<b>10/12/10</b>	9171±87	9896±456	9865±413	594±70	9441±1196	<LMD	<LMD	41130±2986	20±1	25±2
<b>28/12/10</b>	12596±280	15697±1816	16429±2201	578±63	9954±1529	<LMD	<LMD	58264±4281	23±3	20±1
<b>06/01/11</b>	<LMD	17231±1797	10471±1319	614±15	7154±420	<LMD	<LMD	97828±2416	32±3	45±7
<b>24/01/11</b>	6338±35	11202±987	12204±2350	569±19	7136±770	<LMD	<LMD	39431±477	10±1	16±1
<b>14/03/11</b>	<LMD	9271±91	14920±1821	730±82	9605±807	<LMD	<LMD	65602±1823	18±3	29±2
<b>11/04/11</b>	<LMD	14853±1241	12717±835	792±37	11893±170	<LMD	<LMD	51085±128	14±1	36±5
<b>16/05/11</b>	<LMD	12233±1414	9920±820	457±26	7756±332	<LMD	<LMD	74104±552	16±2	39±4

Tabela 6A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Samambaia, Campinas.

<b>ETE Samambaia - Campinas, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	8424±97	33916±3165	15730±386	11021±534	31952±910	394±37	245±22	17180±495	22±2	94±4
<b>28/07/10</b>	<LMD	38354±1301	23528±873	13683±1007	34862±1799	594±68	177±10	17847±1366	25±2	83±5
<b>06/08/10</b>	89889± 237	36919±4544	16434±1914	23461±26	30266±236	404±38	155±5	15344±241	21±4	58±5
<b>16/08/10</b>	6957±347	55020±9981	16401±3136	24194±1052	33697±4229	389±20	203±9	15390±1115	22±2	66±2
<b>30/09/10</b>	2517±128	5355±206	4475±432	1658±116	7732±81	142±7	58±11	4953±24	5±1	33±1
<b>14/10/10</b>	1870± 86	4766±614	6604±165	1997±48	9062±68	116±10	52±11	4391±10	4±1	30±2
<b>26/10/10</b>	2552±169	4136±653	3836±499	832±2	7194±612	95±5	54±8	4321±462	4±1	31±2
<b>08/11/10</b>	1895±56	6606±733	4309±248	1793±37	8371±1136	81±7	53±2	4279±146	4±1	27±1
<b>24/11/10</b>	3513± 342	6865±1691	2857±781	2527±502	7078±1182	75±16	49±19	3626±178	5±1	24±2
<b>10/12/10</b>	2268± 223	12761±632	4938±1511	3896±62	12077±618	120±20	58±5	4444±155	4±1	17±2
<b>28/12/10</b>	2254± 28	6575±337	2554±253	2432±189	6441±730	90±9	41±6	4075±519	5±1	21±1
<b>06/01/11</b>	3002± 257	8929±1462	2982±421	3536±229	8635±697	82±12	51±6	4241±185	3±1	18±2
<b>24/01/11</b>	1764±98	11389±1174	3287±2	3803±579	11095±1361	84±7	50±2	4411±127	4±1	13±2
<b>14/03/11</b>	1954 ± 87	8519 ± 311	2850±425	2631±104	8165±800	75±5	36±5	5081±201	4±1	18±2
<b>11/04/11</b>	2178±112	7307±537	2257±109	2552±55	7527±32	66±5	49±6	4872±22	5±1	19±1
<b>16/05/11</b>	<LMD	6188±372	2304±46	2645±405	7262±804	52±6	107±5	5056±184	3±1	17±2

Tabela 7A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Barão Geraldo, Campinas.

<b>ETE Barão Geraldo - Campinas, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>28/07/10</b>	<LMD	10927±980	24176±3011	1874±150	25272±2479	180±31	86±6	28745±2971	12±2	25±3
<b>06/08/10</b>	9212± 95	14765±1927	31401±312	1907±99	27964±4656	146±15	150±14	26971±2050	13±2	28±2
<b>16/08/10</b>	<LMD	14844±2543	37769±7984	2324±102	28873±3493	169±29	102±7	36884±1134	18±2	53±6
<b>31/08/10</b>	<LMD	13048±1245	47316±2070	3440±237	31958±1894	169±21	102±8	35759±2630	19±2	76±4
<b>15/09/10</b>	<LMD	2719±231	7357±359	875±72	7407±548	68±9	32±5	11001±431	5±1	13±1
<b>30/09/10</b>	<LMD	2843±222	9802±413	1027±82	8856±1173	102±11	28±1	12452±416	7±3	17±3
<b>14/10/10</b>	<LMD	2543±198	12872±253	934±115	10917±1278	38±2	37±7	10949±598	6±1	14±1
<b>26/10/10</b>	<LMD	3305±266	11790±350	361±43	10658±532	58±7	40±6	11784±415	5±1	14±1
<b>08/11/10</b>	<LMD	3977±339	12677±616	354±25	11309±716	36±5	32±5	11665±423	6±1	16±2
<b>24/11/10</b>	763±54	4143±434	9646±1628	976±78	9891±1410	59±9	38±4	10854±233	2±1	13±1
<b>10/12/10</b>	2716±24	4295±314	12100±1263	943±115	11665±425	30±4	56±4	12630±280	6±1	13±3
<b>28/12/10</b>	<LMD	4921±351	11755±649	1140±110	11914±179	50±3	52±3	11178±140	5±1	15±1
<b>06/01/11</b>	2456±31	3432±271	13865±369	894±44	13192±1153	68±11	43±7	12280±428	5±1	13±1
<b>24/01/11</b>	<LMD	2351±233	12169±1475	882±152	13626±632	78±4	39±3	14279±783	7±1	12±1
<b>11/04/11</b>	<LMD	3826±122	13014±501	973±109	11185±1220	58±6	44±5	16928±229	7±1	5±1
<b>16/05/11</b>	<LMD	2487±707	8671±897	483±124	8648±1314	66±8	33±4	15476±587	8±1	7±1

Tabela 8A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Piçarrão, Campinas.

<b>ETE Piçarrão - Campinas, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	<LMD	17079±551	21949±1627	2257±219	23605±2043	91±0	162±8	12945±346	7±1	43±2
<b>28/07/10</b>	<LMD	16330±463	22283±1031	1915±211	22297±1791	176±0	145±12	14306±100	6±1	43±3
<b>06/08/10</b>	<LMD	17877±2421	35113±2692	1956±102	26300±3685	127±0	185±24	16397±449	10±1	38±2
<b>16/08/10</b>	<LMD	11010±935	28481±270	2526±68	26553±677	63±4	166±1	15361±797	9±1	36±2
<b>31/08/10</b>	<LMD	11524±1249	25158±95	2166±127	23414±1526	143±5	112±4	13080±913	7±1	53±3
<b>15/09/10</b>	<LMD	2819±414	5933±155	758±19	8159±113	60±10	58±6	6532±34	4±1	20±3
<b>30/09/10</b>	<LMD	3434±701	6620±1496	811±3	8604±1532	128±39	68±2	7040±477	3±1	22±3
<b>14/10/10</b>	3020 ±264	3464±963	8300±1113	997±139	9962±517	75±12	78±7	7139±451	4±1	30±5
<b>26/10/10</b>	<LMD	5141±609	9258±1350	908±79	12076±1456	249±72	61±10	7980±339	5±1	29±6
<b>08/11/10</b>	2285±191	5173 ± 375	8654 ± 88	715 ± 74	9101 ± 106	54 ± 6	83 ± 6	6376 ± 182	5 ± 1	29 ± 1
<b>24/11/10</b>	<LMD	6308±1424	11063±2262	1197±71	11005±1045	80±11	63±1	7627±597	<LMD	29±7
<b>10/12/10</b>	2545±186	3931±651	6052±21	1205±10	9428±1536	84±4	77±4	7504±411	4±1	18±0
<b>28/12/10</b>	<LMD	6476±870	8131±213	905±71	11199±117	84±14	89±6	8137±56	4±1	24±2
<b>06/01/11</b>	<LMD	2666±172	5977±247	808±18	8481±117	60±1	60±8	7256±31	4±1	24±1
<b>24/01/11</b>	<LMD	5355±568	6066±543	629±106	9729±860	37±5	51±6	7532±214	4±1	16±2
<b>14/03/11</b>	2994±193	6073±938	9355±580	674±7	11123±23	57±7	47±5	8340±83	2±1	13±2
<b>11/04/11</b>	<LMD	5276±220	9861±169	724±80	11411±250	48±9	65±10	8099±90	4±1	13±2

Tabela 9A. Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb e Sr na ETE Santa Mônica, Campinas.

<b>ETE Santa Monica - Campinas, SP</b>										
<b>Elemento</b>										
<b>Data</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>
<b>mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca</b>										
<b>15/07/10</b>	<LMD	8511±495	19826±100	3140±109	36118±2426	415±36	268±13	26303±1100	10±1	30±3
<b>28/07/10</b>	<LMD	10258±2105	10086±1570	2049±131	21309±1722	240±19	129±1	18122±48	<LMD	32±2
<b>06/08/10</b>	<LMD	11759±229	23528±153	4053±93	34624±25	133±1	138±5	14443±308	<LMD	30±1
<b>16/08/10</b>	<LMD	12763±1070	46442±4243	6031±34	40360±5809	151±15	228±22	12754±18	<LMD	43±4
<b>31/08/10</b>	<LMD	26243±143	45183±2903	7633±283	80768±3923	165±18	203±10	17883±919	<LMD	86±8
<b>15/09/10</b>	1351±15	2542±1026	6488±2006	755±80	15196±1727	136±9	109±10	9315±480	7±1	16±1
<b>30/09/10</b>	<LMD	2314±372	5023±612	460±72	5112±787	86±2	51±4	26345±2235	9±1	11±1
<b>14/10/10</b>	<LMD	3206±269	7309±801	2696±8	11489±1136	67±12	58±10	4600±319	3±1	24±1
<b>26/10/10</b>	2994± 34	1912±29	9362±2476	1738±402	20476±3108	68±37	66±3	6436±281	<LMD	21±1
<b>08/11/10</b>	<LMD	3054±387	4335±19	202±44	7288±3	57±3	75±7	6475±250	4±1	29±2
<b>24/11/10</b>	13949±62	15952±1407	11054±238	400±31	2690±197	<LMD	<LMD	91469±9208	20±2	<LMD
<b>10/12/10</b>	2827± 21	6994±727	7359±1019	1413±66	8785±769	96±7	63±10	8718±127	6±1	23±3
<b>28/12/10</b>	<LMD	5654±549	6394±486	1465±77	8674±410	96±14	59±6	8149±809	4±2	23±3
<b>24/01/11</b>	<LMD	6835±19	4921±2303	2073±208	11272±1531	77±12	44±7	7726±547	4±1	17±3
<b>11/04/11</b>	8418±78	12380±2343	4319±477	809±49	7448±1042	<LMD	<LMD	58896±3332	14±3	14±1
<b>16/05/11</b>	7029±53	10415±860	4860±336	1084±110	14181±1429	<LMD	53±7	48883±2963	18±2	25±2