



Número: 300/2003
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

MAIRA PRISCILA GUMIERO DE MORAES

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM LODOS DE ESGOTO POR
ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências.

Orientadora: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Este exemplar corresponde
redação final da tese defendida
por Maira Priscila G. de M.
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 21/08/2003


ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

Agosto – 2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP

Moraes, Maira Priscila Gumiero de
M791d Determinação de metais pesados em lodos de esgoto por
espectrometria de fluorescência de raios X / Maira Priscila Gumiero de
Moraes.- Campinas, SP.: [s.n.], 2003.

Orientadora: Jacinta Enzweiler
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Geociências.

1. Espectrometria de Fluorescência de raio X. 2. Lodo. 3. Metais
pesados. I. Enzweiler, Jacinta. II. Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.

UNIDADE	IG
Nº CHAMADA	UNICAMP
	M791d
V	EX
TOMBO BC/	56785
PROC.	16/07/04
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	19/01/2004
Nº CPD	

CM00194035-9

gh id 3093 13



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

AUTORA: MAIRA PRISCILA GUMIERO DE MORAES

ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

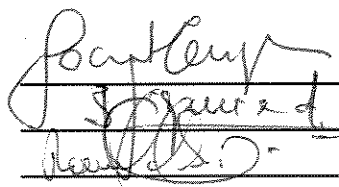
Aprovada em: 21/08/2003

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Prof. Dr. Ronaldo Severiano Berton

 - Presidente

Campinas, 21 de agosto de 2003

Aos meus pais, José Eduardo e Núcilia, pelo
carinho e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

À professora Jacinta, minha orientadora, pela disposição em me auxiliar nas dúvidas diárias e por sua competente orientação.

À Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí que concedeu as amostras para este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de pós-graduação concedida.

Aos professores Dr Bernardino Ribeiro de Figueiredo e Dr Elson Paiva de Oliveira, membros da banca de qualificação, pelas críticas e sugestões apresentadas.

Ao professor Dr Ronaldo Mincato por ter me apresentado esta oportunidade e às secretárias Val e Edinalva por estarem sempre prontas a ajudar.

Aos meus amigos próximos, Dani, Sérgio, Willian, Venissa, Juliano, Alexandre, Rosemary, Bienvenido. À Lúcia pelo bom humor e pela eterna lembrança do “bolo de coco”, à Shirley pelas longas conversas “valeu Shirley Maria”, à Silvia pelas caronas, à Aparecida pelas dicas e tantos outros colegas deste Instituto.

Ao meu namorado Daniel pelo carinho, compreensão e, principalmente paciência por agüentar minhas crises de mau humor e desânimo.

Ao meu irmão Cal, “grande cérebro”, que sempre dava um jeitinho de chamar minha atenção nos momentos mais difíceis.

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Sumário	vi
Lista de figuras	xiii
Lista de tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi

CAPÍTULO 1 - Introdução	1
1.1 Apresentação	1
1.2 Geoquímica dos solos	2
1.3 Fatores positivos e negativos ao ambiente quando se utiliza biossólido	4
1.3.1 Estação de tratamento de esgoto e geração de lodo	5
1.3.2 Lodo de esgoto	8
1.3.3 Microrganismos e seus impactos no solo	9
1.3.4 Relação dos metais pesados com ambiente e com o homem	10
1.4 Determinação de metais em lodos	11
1.4.1 Espectrometria de absorção atômica	11
1.4.2 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente	12
1.4.3 Digestão de amostra	13
1.5 Espectrometria de fluorescência de raios X	14
1.6 Objetivos	16
CAPÍTULO 2 - Materiais e Métodos	17
2.1 Coleta e identificação de amostras	17
2.2 Materiais	18
2.3 Preparação das amostras	19
2.4 Determinação de perda ao fogo	19
2.5 Determinação de carbono orgânico total	19
2.6 Abertura ácida das amostras	20

2.7 Condições analíticas na AAS	21
2.8 Preparação de pastilhas prensadas	22
2.9 Condições analíticas utilizadas em FRX	22
 CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão	 24
3.1 Perda ao fogo	24
3.2 Resultados de espectrometria de absorção atômica	26
3.3 Espectrometria de fluorescência de raios X	29
3.3.1 Correção dos efeitos matriz	29
3.3.2 Resultados das análises das amostras	34
3.3.3 Resultados das análises dos materiais de referência	38
3.3.4 Limites de detecção na FRX	42
3.3.5 Comparação dos resultados de AAS e FRX	43
 CAPÍTULO 4 - Conclusões	 46
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 47
 ANEXOS	 51
 A-1 Principais helmintos, protozoários, bactérias e vírus encontrados em lodo, hospedeiros normais, acidentais e principais sintomas	
 A-2 Resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica referentes às duas digestões, as respectivas duplicatas, média e desvio padrão. Concentrações em mg kg ⁻¹ , exceto para o Fe	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 Esquema de perfil de intemperismo (adaptado de Toledo <i>et al.</i> 2000)	3
FIGURA 1.2 Etapas de tratamento aeróbio de esgoto. Adaptado do fluxograma da ETE de Jundiaí	6
FIGURA 3.1 Comparação dos resultados de %COT e %PF	25
FIGURA 3.3 Comparação entre as médias dos resultados dos elementos comuns às técnicas de AAS E FRX	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 Composição típica de lodos e faixas de concentração	8
TABELA 2.1 Condições analíticas utilizadas no espectrômetro de absorção atômica	21
TABELA 2.2 Condições analíticas utilizadas na FRX para determinação de metais pesados em lodos	23
TABELA 3.1 Resultados de perda ao fogo (PF) e carbono orgânico total (COT) nas amostras de lodo, expressos em porcentagem	25
TABELA 3.2 Médias e respectivos desvio-padrão ($\bar{x} \pm s$, para $n=4$, exceto para amostras LE 7 e LE 8, para as quais $n=3$) dos resultados de AAS. Concentrações em mg kg^{-1} , exceto para o Fe	26
TABELA 3.3 Resultados dos materiais de referência certificados por AAS. Concentrações em mg kg^{-1} , exceto para o Fe	28
TABELA 3.4 Limite de determinação do método AAS. Concentrações em mg kg^{-1}	29
TABELA 3.5 Cálculo das concentrações (FRX) do material de referência certificado SRM 2782, considerando três situações para correção dos efeitos matriz, conforme especificado e comparação com os valores certificados	32
TABELA 3.6 Cálculo das concentrações da amostra LE 1 por (FRX), considerando três situações para correção dos efeitos matriz, conforme especificado	33
TABELA 3.7 Resultados das análises de lodo por FRX referente à fração seca a 60 °C e 105 °C, respectivamente, considerando as variações na concentração do composto, conforme especificado	35
TABELA 3.8 Resultados das análises de lodo por FRX referente à fração seca a 60 °C e 105 °C, respectivamente, considerando as variações na concentração do composto, conforme especificado	36
TABELA 3.9 Resultados de análise dos materiais de referência SRM 2781 e SRM 2782 por FRX	39
TABELA 3.10 Resultados dos materiais de referência CRM 144R e CRM 145R por FRX	41
TABELA 3.11 Limites de referência de metais em lodos e limites de detecção obtidos em FRX com diferentes tempos de contagem. Valores expressos em mg kg^{-1}	43



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM LODOS DE ESGOTO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maira Priscila Gumiero de Moraes

Resumo - A aplicação de lodo de esgoto em solos é uma prática bastante comum, mas metais pesados devem ser determinados antes da disposição. O lodo de esgoto apresenta composição preponderantemente orgânica e a quantidade de metais pesados presentes é variável. Os métodos convencionais de análise de lodos são baseados na dissolução da amostra e os resultados dependem, parcialmente, da eficiência da digestão. Neste trabalho é avaliada a possibilidade de analisar lodos, em pastilhas prensadas, usando a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF). A correção do efeito matriz foi efetuada com método baseado em parâmetros fundamentais, cuja incerteza é provavelmente similar aos métodos normalmente usados nas análises de lodo. Para as correções, foram fornecidas informações sobre o conteúdo de carbono e de outros componentes não dosados por FRX. A exatidão foi avaliada pela análise de quatro materiais de referência certificados. Em geral, os resultados para os elementos Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Se, Si, V, Zn, estão dentro ou muito próximos dos intervalos de confiança dos valores certificados. Alguns metais, especialmente Cd e Hg, não puderam ser determinados, pois encontram-se abaixo dos limites de detecção, respectivamente, 15 e 9 mg kg⁻¹, nas amostras consideradas. Oito amostras de lodos de esgoto da Estação de Tratamento de Jundiaí foram analisadas por método convencional (digestão ácida oxidativa e espectrometria de absorção atômica) e pelo método proposto. Os resultados dos elementos determinados por ambas as técnicas compararam-se favoravelmente. As vantagens de se empregar a FRX na análise de lodos, são a obtenção simultânea de resultados de outros elementos, além dos metais pesados, a rapidez analítica e o uso de reagentes químicos agressivos é desnecessário.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

**DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SEWAGE SLUDGES BY
X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Maira Priscila Gumiero de Moraes

Abstract. The application of sewage sludges on soils is a common practice, but the heavy metals should be determined before disposal. Sewage sludges composition is mainly organic and the content in heavy metals is variable. Usual methods for heavy metals determination in sludges are based on sample dissolution. The results depend, partially, on the efficiency of the dissolution, which may vary from sample to sample. We studied the feasibility of analyzing pressed pellets of sludges by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF), using fundamental parameters for matrix effects corrections. Several ways of introducing the carbon content during calculation of results were tested. Accuracy was evaluated by analysis of four international certified reference materials. Results were within or very close to the confidence interval of the available certified values for most elements (Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Se, Si, V, Zn). Other metals, like Cd and Hg were below the detection limits (15 and 9 mg kg^{-1} , respectively). Eight samples of sewage sludges were analyzed by one conventional method (oxidative acid digestion and atomic absorption spectrometry) and by the proposed method. Results of elements determined by both methods compare favorably. The advantages of using XRF in sewage sludge analysis are the simultaneous determination of other elements, beside heavy metals, the speed of analysis, which is done without aggressive chemical reagents.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Estudos voltados ao modo de tratamento e tipo de disposição de resíduos visam minimizar efeitos adversos ao ambiente e encontrar aplicações de modo a torná-los úteis. Dentre os resíduos, os esgotos domésticos e industriais são os que causam maior preocupação, dado o seu volume e a necessidade de tratamento que visa diminuir os impactos ambientais. Em relação ao esgoto, sua composição média aponta para uma mistura de água (99,9%) e sólidos (0,1%) (Fernandes 2000). O tratamento convencional dado ao esgoto nas estações de tratamento de esgoto (ETE) gera um resíduo sólido rico em matéria orgânica, denominado lodo de esgoto ou simplesmente lodo.

Para sua destinação final, o lodo deve ser caracterizado quanto à presença de organismos patogênicos e concentração de metais pesados¹. Caso estas características estejam dentro de parâmetros pré-estabelecidos, o lodo é denominado biossólido. O uso de biossólido na agricultura, como adubo orgânico e/ou condicionante de solos, está bastante disseminado em decorrência do elevado teor de matéria orgânica e concentrações significativas de nitrogênio e fósforo (Ščančar *et al.* 2000), além das propriedades físico-químicas que estes apresentam.

A concentração e os tipos de metais presentes em lodos são variáveis, pois dependem, basicamente, da origem do lodo (industrial ou doméstico) e do tratamento adotado pela ETE. Em lodos domésticos, as concentrações de metais tendem a ser relativamente baixas, mas lodos industriais podem conter concentrações elevadas de determinados metais, dependendo da

¹ São denominados metais pesados cuja densidade é maior que 5 g/cm³, tais como, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn e Zn (Berton 2000).

atividade que a empresa desenvolve. Os metais apresentam graus diversos de toxicidade e de bioacumulação, o que justifica a necessidade de dosá-los em lodos.

A determinação de metais pesados em lodos geralmente é realizada por espectrometria de emissão após excitação em plasma de argônio (ICP-OES) ou de absorção atômica (AAS), após a digestão das amostras com ácidos fortes, em meio oxidante, obtido por adição de peróxido de hidrogênio. Estas digestões, dependendo da natureza do lodo e do teor total de matéria orgânica podem ser muito demoradas e produzir resultados variáveis.

Uma alternativa atraente em relação às técnicas analíticas citadas é empregar a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Esta técnica analítica não requer a dissolução das amostras. A preparação das amostras na forma de pastilhas é rápida, dispensa o uso de reagentes químicos e apresenta limites de detecção para a maior parte dos elementos metálicos, compatíveis à necessidade de caracterização de lodos.

1.2 Geoquímica dos solos

O solo pode ser definido como uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos, cuja formação se deve a uma série de processos físicos, químicos e biológicos denominado intemperismo. O processo de formação de solo (pedogênese) dá-se verticalmente a partir da rocha de origem (rocha "mãe") que, pela ação do intemperismo será modificada. Tais modificações são de ordem química, mineralógica e estrutural.

O intemperismo e a pedogênese são dependentes do clima e do relevo, além da composição química da rocha. Assim sendo, ocorrem de maneira distinta nos diferentes compartimentos morfo-climáticos do globo, levando à formação de perfis de alteração compostos de horizontes de diferentes espessuras (de centímetros a metros) e composição (Licht 1998, Toledo *et al.* 2000). A Figura 1.1 ilustra o perfil de alteração (horizontes do solo) descrito por Toledo *et al.* (2000). Nele, pode-se observar, de maneira simplificada o perfil de solo típico constituído da base para o

topo, pela rocha inalterada, saprolito e *solum*. O *solum* compreende os horizontes afetados pela pedogênese (O, A, E, e B), enquanto o solo compreende o saprolito (C) e o *solum*.

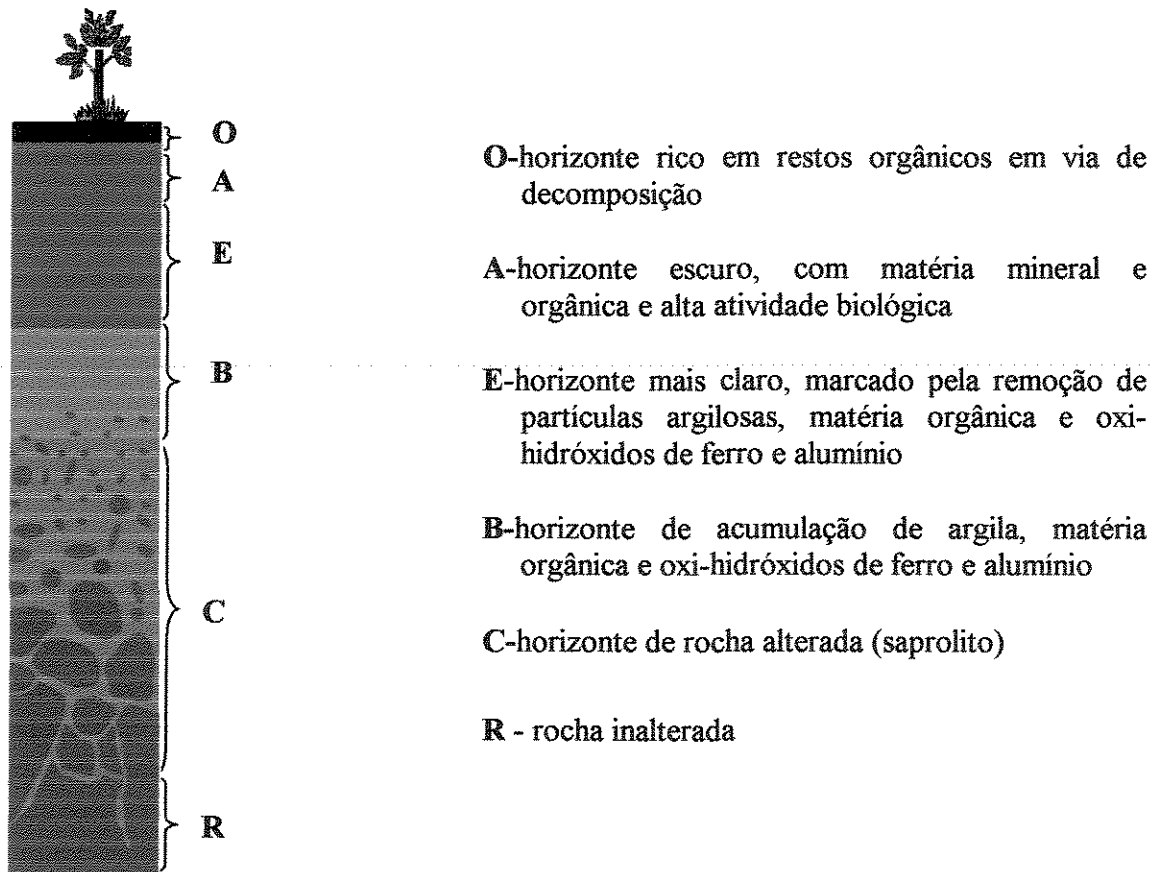


Figura 1.1 Esquema de perfil de intemperismo (adaptado de Toledo *et al.* 2000)

A quantidade de matéria orgânica é mais acentuada nas camadas superiores do solo e pode estar na forma bruta, parcial ou totalmente degradada por microrganismos e agentes intempéricos e, neste caso, é chamada húmus.

Em relação à presença de metais no solo, a quantidade que pode ser encontrada, sem interferência antropogênica depende da sua concentração na rocha de origem, do grau de intemperização que esse material sofreu e do comportamento geoquímico do metal.

Os metais de origem antrópica, quando em contato com o solo são, em geral, fixados na camada superior deste, onde se acumulam, sendo assim acessíveis às raízes das plantas. É difícil prever a quantidade de metais presentes em solos que serão absorvidos pelas plantas, visto que tal processo dependerá das características do solo, do tipo de metal avaliado, da planta e de outros elementos presentes. Esse conjunto de variáveis acaba por dificultar uma definição única de avaliação do comportamento da planta na presença do metal (Mattiazzo *et al.* 2001).

A retenção dos metais pesados no solo dá-se por três vias principais: *adsorção* na superfície das partículas minerais, *complexação* pelas substâncias húmicas e por *reações de precipitação* (Baird 2002). Os materiais húmicos e os microorganismos também interferem na dinâmica do metal no solo por apresentarem grande afinidade pelos cátions de metais pesados, extraindo-os da água por meio de processos de troca iônica. A fixação de cátions metálicos ocorre, por meio da formação de complexos com grupos funcionais do tipo carboxila (-COOH) e fenólico (-OH) dos humatos, ácidos húmicos e fúlvicos (Baird 2002).

A atividade de um determinado metal na solução do solo é determinada pelo seu equilíbrio entre as partículas de argila, matéria orgânica, óxido-hidróxidos de Fe, Al, e Mn e quelantes solúveis (Berton 2000).

Quando se deseja avaliar o nível de contaminação de um solo por metais, é importante conhecer a natureza, a concentração e o comportamento do metal em questão, para assim, poder relacionar os sistemas solo-planta e seu mecanismo de funcionamento e com isso, tentar avaliar o impacto do metal no meio.

1.3 Fatores positivos e negativos ao ambiente quando se utiliza biossólido

A aplicação de biossólidos em solos é uma alternativa interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

Um dos aspectos positivos é a utilização do biossólido na agricultura como fertilizante e

corretor de solos. Tal possibilidade, como já mencionada, é justificada pela composição que este material apresenta e as suas características físico-químicas. Um exemplo é o pH que, para a maior parte dos biossólidos, apresenta-se levemente alcalino favorecendo assim sua aplicação como condicionante em nossos solos, que são ácidos, em sua maioria.

No entanto, para garantir um uso seguro, do ponto de vista agrônômico e ambiental, faz-se necessário dosar as concentrações de metais e monitorar a presença e desenvolvimento dos microrganismos. Rocha (1999), em estudo sobre as possíveis alternativas de disposição de lodos conclui que, cada ETE deveria realizar a caracterização desse material, uma vez que o teor de nutrientes e contaminantes apresenta significativa variabilidade entre as cidades e/ou regiões. Tal consideração é bastante relevante, visto que no Brasil ainda não há uma norma definida que assegure a disposição do biossólido no ambiente.

1.3.1 Estação de tratamento de esgoto e geração de lodo

No Brasil, uma parcela pouco significativa do esgoto bruto que é coletado recebe tratamento adequado. Isto mostra que, apesar da crescente conscientização sobre os perigos potenciais causados por esses resíduos, ainda há grande parte da população sem um sistema de captação e tratamento de esgoto adequado.

Genericamente, os esgotos podem ser divididos em sanitários e industriais, ambos apresentando riscos potenciais ao homem e ao meio ambiente. Os esgotos sanitários, *in natura*, servem de vetores à proliferação de muitas doenças. Já os industriais, dependendo da atividade da indústria, geram resíduos com metais pesados, compostos organoclorados, solventes orgânicos, dentre outros.

A importância da implantação de uma ETE está na melhoria da qualidade de vida da população e do meio ambiente porque dentre seus objetivos estão a redução de volume e a remoção de poluentes, garantindo assim, que as águas residuárias retornem aos corpos d'água sem alteração significativa de sua qualidade.

Os tipos de tratamento de esgotos podem ser classificados em tecnologias de sistemas simplificados ou mecanizados e processos biológicos (aeróbio ou anaeróbio). A maioria das estações de tratamento de esgoto sanitário faz uso de processos biológicos de tratamento, também chamados de processos biodegradativos ou de biodegradação, simplesmente. Neste processo o esgoto é separado em duas fases: a inorgânica e a orgânica.

A seguir serão descritas, de maneira simplificada, as etapas de tratamento realizadas na ETE de Jundiaí, onde é utilizado o processo biológico para o tratamento dos esgotos.

A chegada do esgoto até a ETE é realizada por meio de interceptores (tubulações). Na ETE, este material passa por cinco etapas distintas de tratamento: gradeamento, bombeamento, remoção de areia, biodegradação e sedimentação, conforme ilustra a Figura 1.2.

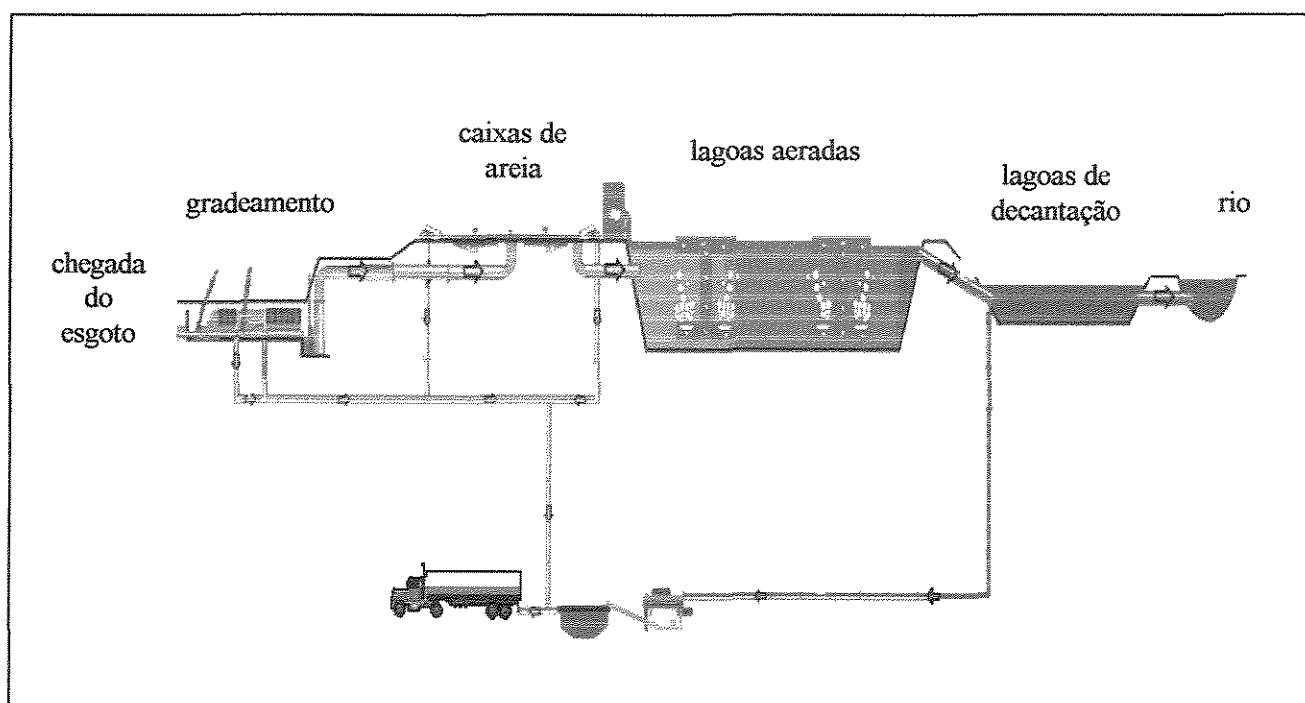


Figura 1.2 Etapas de tratamento aeróbio de esgoto. Adaptado do fluxograma da ETE de Jundiaí.

No gradeamento existem dois níveis de plataformas com grades de diferentes espaçamentos que fazem a retenção de sólidos grosseiros. Em seguida, o esgoto é direcionado a um tanque conhecido como estação elevatória de esgoto bruto, onde bombas o lançam para a próxima etapa

de tratamento, que é a remoção de areia. A areia é conduzida juntamente com o esgoto em caixas (desarenadores) para que esta fique retida no fundo dos desarenadores e evite o assoreamento das lagoas, o que justifica estarem situados antes das lagoas de tratamento. Até esta etapa, o tratamento é considerado primário.

O processo biológico propriamente dito inicia-se na biodegradação. Nesta etapa, o esgoto é encaminhado às lagoas de aeração, onde recebe oxigênio através de sopradores. Estes introduzem minúsculas bolhas de ar à massa d'água, para que as bactérias e outros microorganismos que degradam o esgoto se utilizem do oxigênio dissolvido e se mantenham vivos. Esta etapa é responsável por boa parte da eficiência da remoção das cargas orgânicas devido à floculação do material orgânico. Este tipo de tratamento recebe o nome de aeróbio. A aeração é um método natural, portanto, não são administrados produtos químicos para que a floculação ocorra. O esgoto permanece neste local por aproximadamente quatro dias.

A última etapa do tratamento na ETE é a sedimentação. Após a formação dos flocos, o esgoto é conduzido às lagoas de decantação permanecendo por um dia. As lagoas de decantação promovem a separação entre a porção sólida e líquida do esgoto. O lodo gerado, ou seja, a parte sólida do tratamento se deposita no fundo das lagoas. Posteriormente o lodo é recolhido e disposto, na maioria dos casos, em terrenos da própria ETE. A parte líquida retorna aos cursos d'água.

Num processo de tratamento de esgoto três pontos importantes devem ser considerados: o tipo de esgoto a ser tratado (industrial e/ou sanitário), a destinação das águas residuárias (irrigação, reuso na indústria, lançamento em corpos d'água, etc) e a disposição do lodo gerado (agrícola, recuperação de áreas degradadas, disposição oceânica, aterro sanitário). A caracterização do lodo antes de sua disposição é de extrema importância porque além de apresentar composição variada, este material pode causar impacto indesejável ao ambiente e ao homem quando mal utilizado, uma vez que a rede de coleta residencial não é, na maioria das vezes, separada da rede de coleta industrial (Rocha 1999).

1.3.2 Lodo de esgoto

O lodo de esgoto é um produto da ETE, cujas características físicas, químicas e biológicas podem variar de acordo com a origem e tratamento dado ao esgoto. Dependendo do tratamento adotado pela ETE, o lodo é condicionado por adição de polímeros catiônicos, cal ou cloreto férrico. O pH final em geral é levemente alcalino (Melo 2000).

A composição aproximada da parte sólida resultante do tratamento de esgoto é 70% de constituintes orgânicos e 30% de constituintes inorgânicos (Fernandes 2000). Dentre os constituintes inorgânicos, inclui-se os metais, que podem estar na forma solúvel, precipitada, co-precipitada na forma de óxidos dos metais, adsorvido ou complexada pelo resíduo (Lake *et al.* 1984).

Os componentes orgânicos são formados por uma combinação de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e, em menor proporção, enxofre. Desta combinação originam-se as proteínas, carboidratos, óleos e gorduras e microorganismos. Os componentes inorgânicos são principalmente areia, argilominerais e, como já mencionado, os metais. Estes últimos podem estar associados às fases orgânicas e inorgânicas. A Tabela 1.1 apresenta a composição típica de lodos e exemplos de faixas de concentração em que os componentes podem ser encontrados.

Tabela 1.1 Composição típica de lodos e faixas de concentração

Componente	Concentração	Componente	Concentração
pH	5,0 a 8,0	Cd	1 a 3400
Alcalinidade (mg L ⁻¹ em CaCO ₃)	580 a 3500	Cr	10 a 99000
Ácidos orgânicos (mg L ⁻¹)	100 a 2000	Co	84 a 17000
Sólidos voláteis (%)	0,8 a 12	Cu	10 a 2600
Óleos e gorduras (%)	5 a 30	Fe	1000 a 154000
Proteínas (%)	15 a 41	Hg	0,6 a 56
Celulose (%)	8 a 15	Mn	32 a 9870
Fósforo (P ₂ O ₅ %)	0,8 a 11,0	Mo	0,1 a 214
Nitrogênio (N%)	1,5 a 6	Ni	2 a 5300
Potássio (K ₂ O%)	0 a 1	Pb	13 a 26000
Sílica (SiO ₂ %)	10 a 20	Se	1,7 a 17,2
Al	<4000	Sn	2,6 a 329
As	1,1 a 230	Zn	101 a 49000

A unidade para a concentração dos metais é mg kg⁻¹. (Dados de Radojevic & Bashkin 1999).

Os dados da Tabela 1.1 indicam que a matéria orgânica predomina em relação aos constituintes inorgânicos. Os microorganismos que podem ser encontrados nos lodos serão mencionados posteriormente. Os intervalos de concentração dos metais, passíveis de serem encontrados em lodos, mostram a importância de sua caracterização antes da aplicação em solos, visto que este material é geoquimicamente ativo (Assunção & Sígolo 1998).

1.3.3 Microrganismos e seus impactos no solo

Os microrganismos e a matéria orgânica cumprem um papel importante na manutenção e fertilidade dos solos. A microflora do solo é bastante diversificada e parâmetros microbianos podem ser utilizados para determinar ações de agentes poluentes sobre a atividade e dinâmica destas comunidades.

Quando sofre interferência de agentes externos, como por exemplo, a adição de biossólido, a microflora do solo é alterada, isto é, os microrganismos têm que se "adaptar" a esta nova condição do meio porque, como já citado anteriormente, os biossólidos também contêm uma grande variedade de microrganismos.

A maior parte dos microrganismos presentes nos biossólidos participam do processo de tratamento biológico e não representam risco ao homem. No entanto, há também microrganismos patogênicos como vírus, bactérias, protozoários, fungos e helmintos. Nas tabelas do Anexo 1 há uma relação dos principais parasitos, bactérias e vírus que podem estar presentes em lodos, seus hospedeiros e principais sintomas e doenças associadas, segundo Soccol & Paulino (2000).

A quantidade de microrganismos patogênicos no lodo depende das fases de separação água/matéria sólida, isto é, da capacidade destes organismos se agregarem, sedimentarem e dos processos de tratamento a que o esgoto foi submetido. A concentração de agentes patogênicos pode também variar com o tempo, o que dificulta a representação e a comparação de resultados (Soccol & Paulino 2000).

Além da concentração e tipos de microrganismos encontrados nos bioossólidos, outro fator relevante é o comportamento dos microrganismos do solo após a sua aplicação. Portanto, quando utilizado como corretor de solos, como fertilizante na agricultura, em solos de pastagens ou em áreas de recuperação, ou seja, quando houver o contato do bioossólido com o sistema solo-planta, o monitoramento quanto à presença de microrganismos deve ser realizado para assegurar a qualidade das culturas e a saúde dos animais e do homem.

1.3.4 Relação dos metais pesados com ambiente e com o homem

A preocupação com metais pesados em solos cultiváveis e os possíveis efeitos prejudiciais a eles associados teve início a partir do uso de bioossólido em solos agrícolas. Entretanto, a presença desses metais não é exclusivamente desses resíduos, uma vez que fertilizantes, corretivos, defensivos e outros materiais usados na agricultura também podem contê-los (Mattiazzo *et al.* 2001).

Em geral, o termo metal pesado tem conotação de toxicidade, no entanto, é importante ressaltar que, entre os metais pesados estão incluídos elementos essenciais aos seres vivos como as plantas e os animais. Na maior parte dos casos, a contaminação humana por tais elementos pode ocorrer por meio da ingestão de água, de alimentos ou por inalação de vapores (Castro & Johnson 2001).

A legislação estabelecida pelo Serviço de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde sobre complementos nutricionais, define a quantidade, em termos de dose diária recomendável, de alguns metais pesados considerados essenciais, como Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Se (Rodella & Alcarde 2001). Porém, como ainda não há estudos que descrevam minuciosamente o comportamento biogeoquímico de cada um dos metais pesados, controles em relação a sua concentração são necessários.

1.4 Determinação de metais em lodos

As técnicas comumente utilizadas para determinação de metais em lodos, como já mencionadas, são as espectrometrias de absorção atômica (AAS) e de emissão ótica cuja fonte de excitação é um plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES).

1.4.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi proposta como técnica de análise química por Walsh, no início de 1955 (Cienfuegos 2000). Pelas suas características é utilizada principalmente para determinação de metais em ar, água e solos (Kebbekus 1998).

O princípio das medidas de AAS baseia-se na quantidade de radiação absorvida pelos átomos presentes da amostra. Um fator inerente à técnica está na necessidade das amostras estarem na forma líquida para análise e, como a maior parte dos materiais encontram-se no estado sólido, faz-se necessário realizar procedimento de digestão da amostra a fim de obter uma solução. Esta pode ser analisada diretamente ou após diluição, caso a concentração do analito seja muito elevada.

A amostra líquida (solução) é aspirada pelo capilar do sistema de nebulização do equipamento e transformada em aerossol pela mistura com gases combustíveis. Os gases mais comumente utilizados na célula de atomização são o acetileno e ar comprimido (Rowland 1997). As gotículas menores da amostra são transportadas até a chama onde ocorre a atomização, isto é, a passagem de íons a átomos neutros. A absorção ocorre quando os elétrons de valência destes átomos absorvem energia eletromagnética de comprimento de onda característico, isto é, correspondendo exatamente à energia de transição para estados energéticos superiores. A probabilidade desta transição é significativa se a fonte de radiação possuir exatamente a energia correspondente à transição (Rowland 1997). Por esse motivo, são utilizadas lâmpadas de cátodo oco que produzem o espectro de emissão do elemento a ser determinado. A intensidade da

absorção é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra.

A AAS é uma técnica que apresenta boa precisão e é bastante utilizada para dosar metais quando a concentração destes nas amostras é compatível com os limites de detecção da técnica. Este é o caso da maior parte dos metais presentes em lodos de esgoto. Alguns elementos, especialmente metalóides, não apresentam sensibilidade suficiente quando atomizados diretamente na chama, como é o caso do arsênio. Mas limites de detecção bastante baixos podem ser obtidos quando este elemento é previamente reduzido à arsina (AsCH_3) e esta é conduzida à cela de atomização. Neste trabalho, a AAS foi utilizada como técnica comparativa à espectrometria de fluorescência de raios X.

1.4.2 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

O princípio em que se baseiam as medidas de ICP-OES é o processo de excitação e relaxamento atômico. A solução de amostra é introduzida no plasma na forma de aerossol tendo argônio como gás de arraste. A energia térmica excita as espécies atômicas e iônicas formadas no plasma (Potts 1993). Por ser instável neste estado, o átomo tende a retornar ao estado fundamental emitindo energia na forma de luz. Como cada elemento químico apresenta níveis de energia distintos, as emissões variam na mesma razão, o que torna possível a determinação analítica elementar. Os resultados, para a maior parte dos elementos, são expressos em mg kg^{-1} ou percentagem (%).

Um dos atrativos da técnica de ICP-OES esta no fato desta ser multielementar e atender às necessidades analíticas de uma ampla variedade de matrizes como materiais geológicos, alimentos, agricultura, águas, solos, etc, além de permitir a determinação de não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre (Skoog 2002). No entanto, assim como a AAS, para determinações em ICP-OES têm-se a necessidade das amostras estarem em solução para análise. Em geral, matrizes sólidas requerem um pré-tratamento, geralmente com ácidos fortes, agentes oxidantes e tempo relativamente longo de digestão.

1.4.3 Digestão de amostra

Determinações de metais pesados em solos, sedimentos, lodos e poeiras são geralmente realizadas por AAS ou ICP-OES (Radojević & Bashkin 1999). Quando se deseja utilizar uma destas técnicas de análise deve-se considerar, para a maioria dos casos, a necessidade de abertura de amostra, ou seja, é necessário que a amostra seja solubilizada. Tal procedimento, quando envolve a presença de ácidos e/ou agentes oxidantes recebe o nome de digestão. Nesta, uma quantidade de amostra é colocada em tubos digestores ou béquer coberto, em presença de misturas ácidas e temperatura controlada até total dissolução da amostra, como preconiza o método US EPA 3050 (Nagourney *et al.* 1999). Pode-se também fazer uso de técnicas de digestões em sistema fechado (digestão em microondas) de acordo com o método US EPA 3051 (Nagourney *et al.* 1999).

Há uma ampla literatura para métodos de digestão de lodos. Os ácidos envolvidos também podem variar de acordo com o interesse do analista. Segundo Radojević & Bashkin (1999), pode-se utilizar misturas ácidas nas digestões como ácidos perclórico (HClO_4) e fluorídrico (HF), digestão nítrica (HNO_3), digestão com água régia e digestão nítrica com peróxido de hidrogênio ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$). Há também muitas variações no método de digestão nítrica, pois dependendo do tipo de extração que se deseja realizar pode-se aplicar o ácido concentrado, diluído ou combinado com outros ácidos (p. ex. $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

A digestão mais frequentemente utilizada nos laboratórios da Empresa Brasileira de Pesquisa - Embrapa, que analisam lodos de esgoto é com água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 1:3) (Daniel Perez, comunicação pessoal). Segundo Perez este tipo de digestão é bastante utilizada, principalmente na Comunidade Européia, devido à boa correlação que esta apresenta com a biodisponibilidade.

Neste estudo utilizou-se o método de digestão US EPA 3050, que emprega ácidos clorídrico, nítrico e peróxido de hidrogênio, e que foi desenvolvido para determinações de metais pesados em solos, sedimentos e lodos (Radojević & Bashkin 1999). Os resultados obtidos por este método referem-se a concentração parcial dos elementos na amostra, mas freqüentemente

são próximas da concentração total, especialmente quando a matriz da amostra é preponderantemente orgânica. A vantagem em relação aos métodos de digestão total está na maior rapidez. O procedimento utilizado será descrito mais detalhadamente adiante.

1.5 Espectrometria de fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica bastante utilizada na determinação de uma ampla variedade de elementos, desde elementos maiores como Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn até elementos traço como Rb, Sr, Nb, Y, Zr, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Ba, Pb, Th e U (Potts 1992).

Um espectrômetro de fluorescência de raios X utiliza radiação primária para provocar emissão fluorescente na amostra. Raios X são radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm (Filtton 1997). Os raios X primários são produzidos no tubo por diferença de potencial (ddp) entre um cátodo, geralmente filamento de tungstênio, e um ânodo (metal). Pode-se usar também, fonte de material radioativo ou elétrons acelerados num campo elétrico (Cienfuegos 2000).

O princípio da técnica é a irradiação da amostra por raios X primário (proveniente do tubo) com posterior emissão de raios X secundários (fluorescente). A interação de fótons de raios X com átomos da amostra causa ionização, por deslocamento de elétrons. Como neste estado o átomo é instável, elétrons de níveis superiores decaem rapidamente para ocupar as vacâncias criada. Esta transição de elétrons em átomos da amostra gera os raios fluorescentes. Cada elemento da amostra emitirá radiação característica, de intensidade diretamente proporcional à concentração. Como a amostra é constituída por vários elementos com comprimento de onda (λ) característicos, são utilizados cristais para separar os diversos λ . A separação dos λ é feita por difração obedecendo à lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$).

Em uma determinação, as intensidades de raios X não são proporcionais porque ao atravessarem a amostra estes são atenuados, o que causa diminuição de sua intensidade. O grau

de atenuação pode variar, dependendo do tipo de amostra. Uma parte da atenuação pode também ser atribuída à absorção de linhas características após a excitação.

As intensidades fluorescentes emitidas da amostra são convertidas em concentração com o auxílio de modelos matemáticos. Estes podem ser empíricos ou baseados em princípios e grandezas físicas, e por isto chamados parâmetros fundamentais.

Nos métodos de calibração empírica, materiais de referência certificados, com matriz semelhante à das amostras a serem analisadas podem ser empregados como padrões. Numa calibração, idealmente devem ser usados $2N+1$ padrões, onde N corresponde ao número de analitos a ser determinado. No entanto, nem sempre há materiais de referência em número suficiente disponível, e se os há, nem sempre são caracterizados para todos elementos de interesse. Os lodos de esgoto enquadram-se nesta situação, isto é, há poucos materiais de referência disponíveis. Por isto, para os lodos o método mais apropriado para corrigir os efeitos de matriz é o baseado nos parâmetros fundamentais. Estes são grandezas físicas associadas com a absorção de fótons e o processo de excitação e relaxamento subsequente (Alfassi 1998). Os mais importantes são os coeficientes de absorção, a probabilidade da transição ocorrer e o rendimento fluorescente (Lachance & Claisse 1998). Além destas grandezas, outras considerações devem ser feitas para montar um modelo de correção de efeitos matriz, como por exemplo, a homogeneidade da amostra (Potts 1992, Anjos *et al.* 2000). Os melhores resultados são obtidos com amostras fundidas, isto é, vidros. No entanto, em muitas situações, a preparação de vidros não é indicada, pois neste procedimento ocorre diluição da amostra, com perda de sensibilidade para os elementos-traço e volatilização de alguns outros elementos (p. ex. As). A qualidade final de resultados analíticos obtidos com tal método depende, em parte, de simplificações e aproximações utilizadas durante o desenvolvimento do modelo matemático de correção de efeitos matriz.

Há poucos trabalhos na literatura que tenham empregado a FRX para caracterizar lodos. West *et al.* (1995), utilizaram a FRX na determinação semi-quantitativa e quantitativa de dezenove elementos (Mo, Sr, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Ca, K, Zr, S, P, Si, Al, Mg, Na) em cinco amostras de lodos industriais. Nas análises semi-quantitativas, West *et al.* (1995)

empregaram um método baseado em parâmetros fundamentais para correção de efeito matriz, enquanto que as determinações quantitativas foram realizadas pelo método convencional de calibração.

Neste trabalho utilizou-se um método baseado em parâmetros fundamentais, semelhante ao utilizado por West *et al.* (1995) nas determinações semi-quantitativas, mas modificado para permitir análises quantitativas, em especial a determinação de metais pesados em lodos. Dentre as modificações mais importantes, estão a extensão dos tempos de contagem dos elementos de interesse e a personalização da calibração para a matriz considerada.

1.6 Objetivos

Desenvolver um método analítico para analisar lodos de esgoto, com ênfase na determinação de metais pesados, empregando espectrometria de fluorescência de raios X.

Avaliar o desempenho do método em termos de exatidão, limites de detecção e comparação com resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e identificação de amostras

Dois lotes de amostras, coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento de Jundiaí (CSJ, Jundiaí – SP) em períodos diferentes, somando um total de oito amostras, foram utilizadas. Todas apresentando as mesmas propriedades físicas, isto é, coloração escura, forma pastosa e odor característico. A principal diferença entre as amostras dos dois lotes, está no tratamento final realizado na ETE. Nas amostras do primeiro lote, houve adição de calcário ao lodo para elevação do pH.

As amostras do primeiro lote, coletadas em agosto de 2001 foram identificadas como LE 1, LE 2 e LE 3. O segundo lote, coletado em dezembro de 2001, é constituído pelas seguintes amostras:

- LE 4 Deságüe do lodo após centrifugação, com adição de polímero (redução de 75% da umidade)
- LE 5 Lodo referente aos últimos 5 dias do dia da coleta. Bastante homogêneo.
- LE 6 Base da pilha mais antiga do pátio da ETE, em torno de 20 0dias de deposição no depósito.
- LE 7 Topo da pilha mais antiga do pátio da ETE, em torno de 20 dias de deposição.
- LE 8 Lodo de +/- 60 dias, com adição de calcário (CaCO_3)

Após secagem, homogeneização, quarteamento e moagem, as amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn e Fe) e fluorescência de raios X (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, S, Ti, As, Ba, Cl, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V, Zn). Nestas análises foram incluídos, inicialmente, dois materiais referência certificados: SRM 2781, um lodo de esgoto doméstico e SRM 2782, um lodo de esgoto industrial, ambos do NIST,

USA. Os materiais de referência certificados CRM 144 e CRM 145, IRMM, Europa, por terem chegado recentemente ao laboratório, foram analisados somente por FRX. A seguir serão detalhados os materiais e métodos empregados.

2.2 Materiais

- espectrômetro de absorção atômica Varian modelo 1475 BD, equipado com gerador de hidretos Varian VGA 77
- espectrômetro de fluorescência de raios X sequencial (Philips, PW2404), equipado com tubo de raios X com ânodo de ródio, com potência máxima de 4 kW, com os aplicativos SuperQ 3.0 e UniQuant 5.0
- chapa de aquecimento Thermolyne – Cimarec 3 modelo HP 47135
- mufla EDG Equipamentos modelo FI-2
- balança analítica Sartorius research modelo R200D
- moinho de bolas planetário FRITSCH modelo S/4
- moinho misturador Mixer/Mill Spex modelo 8000-115
- prensa hidráulica semi-automática Herzog modelo HTP 40
- Materiais de referência certificados SRM 2781 e SRM 2782 (ambos do NIST); CRM 144R e CRM 145R (ambos do IRMM)
- Ácidos nítrico e clorídrico p.a. (Merck), peróxido de hidrogênio 30% p.a.
- Água desionizada, obtida em equipamentos de purificação Ellix 10 e MilliQ (Millipore)
- cera Hoechst
- soluções padrão elementares (Merck)
- hidróxido de sódio
- borohidreto de sódio

2.3 Preparação das amostras

As amostras dos lodos foram divididas em dois lotes e colocadas em bandejas de aço inoxidável, forradas com papel manteiga, e secas em estufa, a 65 ± 2 °C (primeiro lote) e 105 ± 2 °C (segundo lote), por 48 horas. Em seguida foram homogeneizadas, quarteadas e moídas em moinho de bolas planetário. O tamanho final das partículas não foi determinado, mas estima-se que todas sejam menores que 75 micrômetros.

2.4 Determinação de perda ao fogo

A determinação da percentagem de perda ao fogo (%P.F.) indica a quantidade de voláteis presentes na amostra, principalmente carbono (C) e água (H₂O). Esta determinação é feita em duas etapas: a primeira consiste em secagem das amostras a 105 °C em estufa; a segunda consiste na calcinação das amostras em cadinhos pré-calcinados (1000 °C).

Uma importante ressalva a ser feita é com relação ao aumento de temperatura da mufla que deve ser efetuada de forma lenta e gradual partindo da mufla fria até que esta alcance 500 °C. Este procedimento se faz necessário para evitar a combustão muito rápida e projeção de parte da amostra para fora do cadinho devido a grande quantidade de matéria orgânica que os lodos apresentam.

2.5 Determinação de carbono orgânico total

As determinações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas pela Embrapa - Meio Ambiente (Jaguariúna-SP). O método consiste na oxidação dos compostos orgânicos com excesso de solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, utilizando uma fonte de calor como catalisador. Após reação, titula-se o dicromato residual com solução de sulfato ferroso, usando o-fenantrolina como indicador.

2.6 Abertura ácida das amostras

Em princípio, foram testados três métodos de abertura de amostra. Para escolha do método a ser utilizado considerou-se o melhor clareamento após a digestão e o volume de ácidos utilizados. Os métodos testados foram:

- ✓ Digestão nítrica (HNO_3), onde se utilizou 1 g de amostra para 40 mL de HNO_3 1:1 em chapa quente até redução do volume da mistura para 5 mL. Em seguida, após resfriamento, a amostra foi diluída em balão volumétrico de 50 mL e transferida para frasco de polietileno. Este procedimento de diluição foi realizado nas demais digestões;
- ✓ Digestão com água régia (3 HCl: 1 HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que consistiu em digerir 1 g de amostra em 20 mL de água régia (15 mL HCl + 5 mL HNO_3). Após redução do volume para aproximadamente 5 mL, adicionou-se 10 mL de H_2O_2 a 30% lentamente e aqueceu-se até redução do volume da mistura para 5 mL novamente;
- ✓ Digestão pelo método EPA 3050. Constitui em digerir 2 g de amostra em 10 mL de HNO_3 1:1, 10 mL HNO_3 e 5 mL HCl concentrados, 10 mL de H_2O e 4 mL H_2O_2 30% em chapa aquecedora até fervura cessar.

Dentre os métodos testados, optou-se pelo EPA 3050 (digestão A). No entanto, durante o procedimento verificou-se que o volume sugerido de H_2O_2 30% não foi suficiente para oxidação de toda matéria orgânica e por isso foi realizada uma segunda digestão utilizando o método EPA 3050 modificado.

- ✓ Digestão EPA 3050 (modificado). Na segunda digestão (digestão B) seguiu-se o método EPA 3050 com alteração no volume de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sugerido para, assim, garantir a oxidação completa da amostra. O volume adicional de H_2O_2 utilizado, até a efervescência da amostra cessar, foi de 6 mL.

Todas digestões foram realizadas em duplicata. Simultaneamente foram preparados brancos e o mesmo tratamento foi efetuado com os materiais de referência SRM 2781 e SRM 2782 (NIST).

2.7 Condições analíticas na AAS

A Tabela 2.1 traz as condições analíticas utilizadas na AAS e as faixas de linearidade para determinação dos metais As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn e Fe. As soluções das amostras foram diluídas quando necessário.

Tais condições foram determinadas de acordo com a faixa de concentração do elemento na amostra e os ajustes do equipamento foram feitos de acordo com os elementos de interesse. A determinação de As foi efetuada após a geração de hidretos. Todos os elementos foram determinados com chama de acetileno e ar comprimido.

Tabela 2.1 Condições analíticas utilizadas no espectrômetro de absorção atômica

Elemento	Comprimento de onda (λ)	Abertura de fenda (nm)	Faixa ótima operação ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
As	193,7	1,0	2,0 a 15,0 (ng.mL^{-1})
Cd	228,8	0,5	0,5 a 2,0
Co	240,7	0,1	3,0 a 12
Cr	357,9	0,2	2,0 a 8,0
Cu	324,7	0,2	2,0 a 8,0
Mn	279,5	0,2	1,0 a 4,0
Ni	232,0	0,2	3,0 a 12,0
Pb	217,0	1,0	5,0 a 20,0
Zn	213,9	0,2	0,4 a 1,6
Fe	372,0	0,2	25,0 a 100

2.8 Preparação de pastilhas prensadas

As análises de FRX foram realizadas em pastilhas, preparadas após misturar 9 g de amostra com 1,5 g de cera em agitador (3 minutos), e prensar durante 1 minuto a 119 MPa. As pastilhas resultantes possuem 4 cm de diâmetro e no caso dos lodos, com aproximadamente 5 mm de espessura.

2.9 Condições analíticas utilizadas em FRX

A Tabela 2.2 traz as condições analíticas utilizadas em FRX para análise de lodo. O conjunto de elementos e os tempos de contagem foram definidos pelo usuário de acordo com o interesse da análise.

Tabela 2.2 Condições analíticas utilizadas na FRX para determinação de metais pesados em lodos

Elemento	Linha	Cristal	Detetor	kV	mA	Ângulo(°2θ)	Tempo de contagem (segundos)
Ba	Kα ₁	LiF 220	Cintilador	60	40	15,55	20
Sb	Kα ₁					19,02	8
Cd	Kα ₁					21,66	20
Mo	Kα ₁					28,86	20
Sr	Kα ₁					35,81	20
Rb	Kα ₁					37,95	10
Pb	Lβ ₁					40,37	40
As	Kβ _{1,3}					43,59	50
Se	Lα ₁					42,87	100
Bi	Lα ₁					47,36	6
Hg	Lα ₁	Ge 111	Duplex	40	60	51,67	40
Zn	Kα ₁					60,56	40
Cu	Kα ₁					65,55	40
Ni	Kα ₁					71,26	40
Co	Kα ₁					77,90	40
Fe	Kα ₁					85,74	8
Mn	Kα ₁					95,23	8
Cr	Kα ₁					107,14	30
V	Kα _{1,2}					123,20	30
Ti	Kα ₁					PX1	Fluxo
Ca	Kα ₁	61,94	6				
K	Kα ₁	69,93	6				
Cl	Kα ₁	92,80	10				
S	Kα _{1,2}	110,64	10				
P	Kα _{1,2}	140,96	10				
Si	Kα _{1,2}	16,46	10				
Al	Kα _{1,2}	19,33	10				
Mg	Kα _{1,2}	22,98	10				
Na	Kα _{1,2}	27,76	12				

Duplex: Selado de xenônio e proporcional de fluxo; Colimador: 150 μm ; Ba – Mo: filtro de latão: 300 μm

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão a seguir apresentados e discutidos. Inicialmente são apresentados os resultados de perda ao fogo, os quais serão comparados com dados de carbono orgânico total. Apesar deste constituinte do lodo não ser o foco do presente estudo, faz-se necessário quantificá-lo já que apresenta-se em quantidades significativas nas amostras e influencia as intensidades medidas na fluorescência de raios X.

3.1 Perda ao fogo

Durante a calcinação das amostras de lodo, a principal reação é a oxidação da matéria orgânica, com a eliminação do carbono na forma de gás carbônico. Portanto, valores elevados de perda ao fogo (% PF) são esperados, conforme mostram os resultados da Tabela 3.1. Nesta mesma tabela também são apresentados os dados de carbono orgânico total (%COT), obtidos pelo método Tedesco (1985).

Tabela 3.1 Resultados de perda ao fogo (PF) e carbono orgânico total (COT) nas amostras de lodo, expressos em percentagem.

Amostra	PF	COT
LE 1	35,6	17,9
LE 2	46,5	21,8
LE 3	61,1	30,2
LE 4	64,3	32,6
LE 5	63,2	31,9
LE 6	55,6	27,6
LE 7	54,9	27,3
LE 8	55,3	24,7

A comparação dos resultados mostra que a quantidade de carbono orgânico não é constante entre as amostras e que os valores de perda ao fogo (%PF) correspondem aproximadamente ao dobro dos valores de carbono orgânico total (%COT). Esta diferença pode ser atribuída à volatilização de outros componentes presentes na amostra, o principal deles sendo a água. A Figura 3.1 ilustra a relação entre estes resultados.

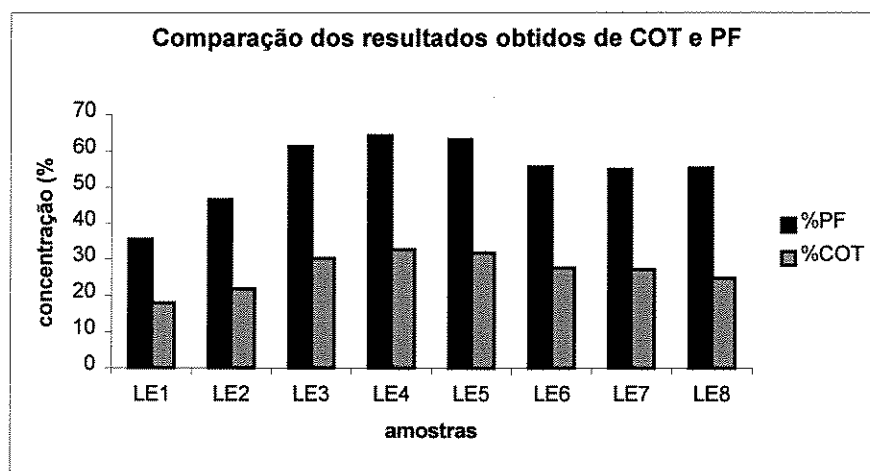


Figura 3.1 Comparação dos resultados de %COT e %PF

3.2 Resultados de espectrometria de absorção atômica

Todas as amostras de lodo foram analisadas após efetuar duas digestões, ambas em duplicata. Os resultados dos elementos determinados encontram-se na Tabela 3.2 na forma de médias e desvio padrão, valores estes referentes as quatro determinações realizadas.

Durante as análises de ferro referentes à primeira digestão ocorreram problemas na calibração do equipamento e por este motivo não há dados suficientes para calcular a média e o desvio padrão. Sendo assim, o resultado para o elemento Fe apresentado na Tabela 3.2 refere-se à média das duplicatas da digestão B. Os valores individuais, de cada digestão (digestão A, método EPA 3050 original e digestão B, método EPA 3050 modificado), e de cada duplicata, podem ser consultados no Anexo 2.

Tabela 3.2 Médias e respectivos desvio-padrão ($x \pm$, para $n=4$, exceto para amostras LE 7 e LE 8, para as quais $n=3$) dos resultados de AAS. Concentrações em mg/kg, exceto para o Fe

	LE 1	LE 2	LE 3	LE 4	LE 5	LE 6	LE 7	LE 8
As	1,7 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,3	1,4 $\pm$ 0,2	1,2 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,0	1,5 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,2
Cd	5,8 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,4	6,7 $\pm$ 0,3	6,6 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,0	7,1 $\pm$ 0,3	6,7 $\pm$ 0,0	5,7 $\pm$ 0,3
Co	10 $\pm$ 0,6	10 $\pm$ 0,6	11 $\pm$ 0,3	11 $\pm$ 0,6	12 $\pm$ 0,7	11 $\pm$ 0,4	12 $\pm$ 0,4	10 $\pm$ 0,1
Cr	74 $\pm$ 6	59 $\pm$ 15	136 $\pm$ 45	133 $\pm$ 33	143 $\pm$ 44	101 $\pm$ 6	97 $\pm$ 5	113 $\pm$ 47
Cu	136 $\pm$ 2	133 $\pm$ 27	169 $\pm$ 28	200 $\pm$ 7	124 $\pm$ 15	221 $\pm$ 18	207 $\pm$ 14	171 $\pm$ 3
Mn	394 $\pm$ 15	443 $\pm$ 17	556 $\pm$ 40	573 $\pm$ 46	571 $\pm$ 37	509 $\pm$ 33	501 $\pm$ 46	337 $\pm$ 15
Ni	27 $\pm$ 1,2	26 $\pm$ 1,5	37 $\pm$ 1,3	34 $\pm$ 2,4	39 $\pm$ 0,8	36 $\pm$ 2,5	37 $\pm$ 1,1	33 $\pm$ 2,8
Pb	192 $\pm$ 9	196 $\pm$ 14	257 $\pm$ 5	243 $\pm$ 6	260 $\pm$ 3	234 $\pm$ 6	224 $\pm$ 2	233 $\pm$ 2
Zn	606 $\pm$ 50	620 $\pm$ 28	892 $\pm$ 22	1488 $\pm$ 77	1632 $\pm$ 120	1388 $\pm$ 55	1378 $\pm$ 32	931 $\pm$ 36
Fe (%)	2,3	2,2	2,8	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8

Os resultados das duplicatas de cada digestão (somente apresentados no Anexo 2) quase sempre são próximos entre si, indicando boa precisão. No entanto, comparando-se os resultados

entre as duas digestões (A: EPA 3050 original e B: EPA 3050 modificado) verifica-se maior variabilidade entre os resultados, principalmente para os elementos Mn, Cr e Zn. Para os elementos Mn e Cr, os resultados apresentam-se levemente superiores para a maior parte das amostras da digestão A, com exceção a LE 1 e LE 2 de Cr. Já os resultados de Zn apresentam-se levemente superiores em todas as amostras da digestão B. As diferenças entre os resultados podem ser atribuídas à sub-amostragem, ao tempo de digestão, e à quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) utilizado.

Como mencionado no capítulo anterior, o volume de H_2O_2 e o tempo de digestão variaram entre as digestões. Na digestão A utilizou-se volume de 4 mL de H_2O_2 (sugerido pelo método). No entanto este volume não foi suficiente para oxidar toda matéria orgânica (observado pela cor) e por isso na segunda digestão (B) adicionou-se mais 6 mL de H_2O_2 , volume este utilizado até efervescência da amostra cessar garantindo a decomposição de toda matéria orgânica, o que implica num tempo maior de digestão (aproximadamente quatro horas).

A exatidão do método foi avaliada com a análise simultânea de materiais de referência certificados de lodos de esgoto (SRM 2781 e SRM 2782, lodos de esgoto de origem doméstica e industrial, respectivamente). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.3, onde também aparecem os respectivos valores certificados com incertezas no nível de confiança de 95%.

Tabela 3.3 Resultados dos materiais de referência certificados por AAS. Concentrações em mg kg⁻¹, exceto para o Fe.

	SRM 2781			SRM 2782		
	Digestão A	Digestão B	Valor certificado	Digestão A	Digestão B	Valor certificado
As	5,0	5,5	7,82 ± 0,28	145	134	166 ± 20
Cd	12,0	12,0	12,78 ± 0,7	4,0	4,5	4,17 ± 0,09
Co	10,0	10,0	-	66	61	66,3 ± 4,8
Cr	93	97	202 ± 9	51	47	109 ± 6,0
Cu	579	586	627,4 ± 13,5	2495	2470	2594 ± 52
Mn	689	708	745 ± 33	250	215	258 ± 15
Ni	63	60	80,2 ± 2,3	96	94	154,1 ± 3,1
Pb	166	170	202,1 ± 6,5	504	453	574 ± 11
Zn	1222	1198	1273 ± 53	1149	1291	1254 ± 196
Fe (%)	-	2,7	2,8 ± 0,1	26,6	26,7	26,9 ± 0,7

A maior parte dos resultados dos materiais de referência encontram-se dentro do intervalo de confiança do valor certificado ou são um pouco menores que o seu limite inferior, exceto para o elemento Cr onde esta diferença é significativa (com resultados 50% menores que os valores certificados), enquanto para os demais elementos as diferenças são pequenas ou inexistentes. Avaliando os resultados obtidos por Ščančar *et al.* (2000) que utilizou digestão ácida total e obteve bons resultados para Cr, pode-se concluir que a digestão utilizada não foi suficiente para colocá-lo em solução.

Um fator importante a ser considerado na avaliação destes resultados é o tipo de digestão utilizada. Os valores certificados referem-se à concentração total do elemento no material de referência certificado enquanto que as digestões realizadas foram parciais. Esta provavelmente é a principal razão para parte dos resultados terem apresentado uma tendência a valores menores que os certificados.

Comparando-se a ordem de grandeza das concentrações de metais nas amostras de lodo e no materiais de referência, pode-se concluir que as amostras de lodo usadas são de origem doméstica, pois as concentrações de metais são comparáveis às do material de referência SRM

2781. Os limites de determinação do método calculados pela análise do branco e simulando as condições das amostras (diluição e massa), encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Limite de determinação do método AAS. Concentrações em mg kg⁻¹.

Elementos	Limite de determinação
As	0,1
Cd	2
Co	5
Cr	10
Cu	10
Mn	1
Ni	5
Pb	10
Zn	8
Fe	30

3.3 Espectrometria de fluorescência de raios X

3.3.1 Correção dos efeitos matriz

Na fluorescência de raios X, a intensidade medida para um dado elemento é diretamente proporcional à concentração, mas o fator de proporcionalidade não pode ser obtido diretamente, pois ele depende de todos elementos presentes na amostra, isto é, sua composição global. Muitos métodos de correção de efeitos matriz sobrepõem esta dificuldade por meio de correções matemáticas interelementares, desde que todos elementos presentes na amostra estejam sendo medidos durante a análise. No entanto, isto não ocorre na presente situação, uma vez que o principal componente dos lodos de esgoto, não pode ser medido na maior parte dos espectrômetros de raios X.

O método de correção de efeito matriz utilizado emprega os assim chamados parâmetros

fundamentais e permite que a concentração de elementos presentes, mas não medidos, como, por exemplo, o carbono, seja informado ao equipamento para que possam ser considerados nas correções e nos cálculos de concentração.

Após a preparação das amostras e dos materiais de referência na forma de pastilhas prensadas, as intensidades de um conjunto de linhas fluorescentes foram medidas, conforme as condições descritas no capítulo anterior. Os materiais de referência SRM 2781 e SRM 2782 foram testados na preparação de uma calibração dedicada para a matriz preponderantemente orgânica considerada.

Esses materiais de referência têm muitos componentes certificados, porém não são padrões ideais de calibração na FRX, especialmente quando o método dos parâmetros fundamentais é utilizado, pois a composição total da amostra não é conhecida, ou seja, eles não apresentam valores certificados para os constituintes orgânicos. Mas resultados satisfatórios puderam ser obtidos para a maior parte dos elementos considerados, conforme será mostrado a seguir.

A influência dos componentes não medidos (além do carbono, outros elementos, como O, N, H), mas a presença destes nas amostras foi considerada nos cálculos juntamente com o carbono na forma de compostos contendo C, H, O e N como, por exemplo, celulose e proteínas.

A influência dos componentes não determinados é exemplificada nos resultados das Tabelas 3.5 e 3.6, para o material de referência certificado SRM 2782 e para uma das amostras da ETE de Jundiaí (LE 1), respectivamente. Os resultados da primeira coluna de cada tabela foram obtidos sem considerar a presença de carbono ou qualquer composto deste elemento. Na segunda coluna, foi considerada a presença de 15% celulose e 25% de um composto com C, H, O, N (na proporção de 82,1% de C, 10,2% de O, 6,4% de N e 1,3% de H) para a SRM 2782 e somente 15% de celulose para a amostra LE 1. Na terceira coluna, os valores usados para o composto (C,H,O,N), foram de 5% (SRM 2782) e 28% (LE1). Estes valores foram utilizados nestas amostras para que a soma de todos componentes (analisados e não analisados) fique próxima de 100%.

Para a escolha da celulose e do composto (hipotético) e sua proporção foram utilizados os dados de composição característica dos lodos (Radojević & Bashkin 1999), já mostrados na Tabela 1.1. Um dos constituintes que ocorre em maior quantidade em lodos são proteínas, com concentrações entre 15 e 41%. Proteínas possuem estrutura complexa e podem ter outros elementos na estrutura (p.ex. S). Este elemento não foi considerado porque ele pode ser medido na FRX. Os resultados de perda ao fogo e de carbono orgânico total também foram considerados para definir a quantidade de composto a ser usado nos cálculos.

A incerteza associada com os resultados que serão apresentados compõe o erro instrumental, o qual é uma combinação a partir de três fontes: erro estatístico de contagem, erros sistemáticos nas correções do background e sobreposições de linha e erros associados aos fatores de sensibilidade usados na calibração do espectrômetro. Esta incerteza é fornecida automaticamente ao final de cada cálculo.

Tabela 3.5 Cálculo das concentrações (FRX) do material de referência certificado SRM 2782, considerando três situações para correção dos efeitos matriz, conforme especificado e comparação com os valores certificados.

Material de referência SRM 2782				
%	0% celulose 0% C, H, O, N	15% celulose 25% C, H, O, N	15% celulose 5% C, H, O, N	Valor certificado
Al	0,77±0,03	0,60±0,03	0,69 ± 0,03	1,37 ± 0,09
Ca	0,73±0,01	0,51± 0,004	0,62 ± 0,01	0,67± 0,06
Fe	30,68±0,42	19,67±0,33	25,5 ± 0,3	26,9 ± 0,7
K	0,34±0,005	0,24 ±0,004	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Mg	0,16± 0,01	0,12 ±0,006	0,15 ± 0,01	0,26 ± 0,02
Na	0,87±0,04	0,68±0,03	0,79 ± 0,04	1,30 ± 0,5
P	0,56±0,02	0,39±0,02	0,49 ± 0,02	0,50 ± 0,06
Si	19,57±0,15	14,65±0,13	17,4 ± 0,11	20,3
S	0,24±0,01	0,17±0,01	0,21 ± 0,01	0,2
Ti	0,09±0,001	0,06±0,001	0,08 ± 0,001	0,09 ± 0,01
mg kg⁻¹				
As	233±41	136±24	158 ± 33	166 ± 20
Ba	99±68	90±43	151± 49	254 ± 24
Co	58±18	52±11	57±14	66,3 ± 4,8
Cr	124±9	85±0,006	109 ± 9	109 ± 6,0
Cu	3110±20	1830±0,001	2470 ± 20	2594 ± 52
Mn	303±15	206±0,001	258 ± 12	258 ± 15
Ni	215±17	127±0,001	153 ± 12	154,1± 3,1
Pb	681±16	399±0,001	550 ± 13	574 ± 11
Zn	1580±40	926±25	1250 ± 30	1254 ±196

Tabela 3.6 Cálculo das concentrações da amostra LE 1 por (FRX), considerando três situações para correção dos efeitos matriz, conforme especificado

LE 1			
%	0% celulose 0% C, H, O, N	15% celulose 0% C, H, O, N	15% celulose 28% C, H, O, N
Al	7,18± 0,22	6,17± 0,09	5,86±0,08
Ca	8,75± 0,16	7,46±0,02	5,77±0,02
Fe	4,22±0,19	3,60±0,14	2,54±0,12
K	1,07±0,09	0,92±0,01	0,73±0,012
Mg	0,49±0,02	0,42±0,02	0,41±0,02
Na	0,16±0,02	0,14±0,01	0,14±0,01
P	0,80±0,04	0,68±0,03	0,57±0,025
Si	16,4±0,3	14,1±0,13	12,6±0,1
S	1,93±0,10	1,65±0,04	1,35±0,04
Ti	0,51±0,02	0,43±0,01	0,32±0,004
mg kg⁻¹			
Ba	513±68	485±60	437±47
Cr	287±14	244±5	176±4
Cu	306±7	260±6	176±4
Mn	750±18	639±11	456±8
Ni	75±12	64±10	39±6
Pb	419±16	357±13	253±9
Sr	423±6	361±18	243±12
V	110±4	94±5	68±3
Zn	1150±30	977±26	659±18

Os resultados da Tabelas 3.5 mostram a influência dos componentes não medidos no cálculo das concentrações e a importância de se conhecer bem a amostra para obter dados quantitativos exatos. O mesmo pode ser observado na Tabela 3.6, mas neste caso, somente pode-se comparar a diferença relativa dos resultados, dependendo dos componentes considerados (ou não) nos cálculos. Quando os demais componentes não são informados, os resultados são maiores que as concentrações reais. Para o exemplo do material de referência certificado SRM 2782, nos três cálculos efetuados e mostrados, os resultados de alumínio correspondem a aproximadamente 50% do valor certificado.

Não foi possível identificar uma razão específica para este efeito, mas em parte ele pode ser atribuído ao fato deste elemento (e outros vizinhos da tabela periódica) não ser adequadamente analisado na FRX, quando a amostra é apresentada ao espectrômetro na forma de pastilha prensada. Pode-se concluir que a exatidão na análise de lodos depende de uma caracterização preliminar da amostra, especialmente da sua composição elementar em termos de elementos leves.

3.3.2 Resultados das análises das amostras

Como já descrito no capítulo anterior, as amostras foram divididas em dois lotes e secas em temperaturas diferentes. O objetivo de tal procedimento foi verificar possíveis perdas de constituintes voláteis presente nas amostras. Nas Tabelas 3.7 e 3.8 encontram-se os resultados obtidos de cada pastilha, ou seja, a fração seca a 60 °C e a fração seca a 105 °C, respectivamente.

Tabela 3.7 Resultados das análises de lodo por FRX referente à fração seca a 60 °C e 105 °C, respectivamente, considerando as variações na concentração do composto, conforme especificado.

%	LE 1		LE 2		LE 3		LE 4	
Al	5,86±0,08	5,58±0,08	4,35±0,07	4,18±0,07	4,66±0,07	4,53±0,07	3,97±0,07	3,92±0,07
Ca	5,77±0,02	5,48±0,02	9,18±0,02	8,84±0,02	1,20±0,01	1,17±0,01	1,21±0,01	1,20±0,01
Fe	2,54±0,12	2,43±0,12	2,40±0,11	2,30±0,11	2,76±0,12	2,71±0,12	2,44±0,12	2,41±0,11
K	0,73±0,01	0,69±0,01	0,50±0,01	0,48±0,01	0,55±0,01	0,54±0,01	0,48±0,01	0,47±0,01
Mg	0,41±0,02	0,40±0,02	0,56±0,03	0,53±0,03	0,25±0,01	0,24±0,01	0,24±0,01	0,24±0,01
Na	0,14±0,01	0,13±0,01	0,13±0,01	0,13±0,01	0,17±0,01	0,17±0,01	0,15±0,01	0,16±0,01
P	0,57±0,03	0,54±0,02	0,60±0,03	0,57±0,03	0,67±0,03	0,66±0,03	0,70±0,03	0,69±0,03
Si	12,59±0,10	11,86±0,1	7,13±0,08	6,78±0,08	7,2±0,08	7,00±0,08	6,10±0,08	6,00±0,08
S	1,35±0,04	1,28±0,04	1,35±0,04	1,29±0,04	1,7±0,04	1,68±0,04	1,62±0,04	1,59±0,04
Ti	0,32±0,00	0,30±0,00	0,25±0,00	0,24±0,00	0,27±0,00	0,26±0,00	0,23±0,00	0,23±0,00
CHNO	28	31	38	40	47	48	51,5	52
mg kg⁻¹								
As*	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	437±47	433±48	459±47	436±47	588±43	558±46	772±43	717±45
Cd*	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	422±21	439±22	486±24	458±23	622±31	625±31	649±32	647±32
Cr	176±4	163±4	179±4	166±4	205±3	205±3	186±3	182±3
Cu	176±4	169±4	175±4	165±4	224±3	220±3	425±3	423±3
Mn	456±8	428±7	518±9	505±9	608±10	600±10	635±11	630±11
Ni	39±6	38±6	38±6	34±6	47±6	50±5	42±5	43±5
Pb	253±9	242±9	270±9	260±9	326±8	322±8	299±8	297±8
Sr	243±12	227±11	341±17	327±16	118±6	116±6	119±6	118±6
V	68±3	67±3	64±3	61±3	66±3	65±3	59±3	59±3
Zn	659±18	627±17	693±19	664±18	904±24	881±24	1500±40	1490±40

* resultados abaixo do limite de detecção do método

Tabela 3.8 Resultados das análises de lodo por FRX referente à fração seca a 60 °C e 105 °C, respectivamente, considerando as variações na concentração do composto, conforme especificado.

%	LE 5		LE 6		LE 7		LE 8	
Al	4,19±0,07	4,17±0,07	4,70±0,08	4,63±0,08	5,02±0,08	5,03±0,08	4,22±0,07	4,21±0,07
Ca	1,25±0,01	1,25±0,01	1,12±0,01	1,10±0,01	1,20±0,01	1,20±0,01	1,13±0,01	1,14±0,01
Fe	2,54±0,12	2,53±0,12	2,52±0,12	2,50±0,12	2,60±0,12	2,60±0,12	2,85±0,12	2,83±0,13
K	0,52±0,01	0,52±0,01	0,57±0,01	0,57±0,01	0,54±0,01	0,54±0,01	0,51±0,01	0,51±0,01
Mg	0,27±0,01	0,26±0,01	0,24±0,01	0,24±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,20±0,01	0,20±0,01
Na	0,19±0,01	0,19±0,01	0,13±0,01	0,14±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01
P	0,72±0,03	0,71±0,03	0,65±0,03	0,65±0,03	0,68±0,03	0,69±0,03	0,68±0,03	0,68±0,03
Si	6,70±0,08	6,63±0,09	8,26±0,10	8,10±0,10	9,03±0,10	9,01±0,10	7,92±0,09	7,92±0,10
S	1,77±0,04	1,78±0,04	1,68±0,04	1,66±0,04	1,59±0,04	1,61±0,04	2,39±0,05	2,41±0,05
Ti	0,24±0,00	0,24±0,00	0,26±0,00	0,26±0,00	0,28±0,00	0,28±0,00	0,26±0,00	0,26±0,00
CHNO	49	49	45,5	46	43	43	45	45
mg kg⁻¹								
As*	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	723±43	731±45	694±43	654±45	632±45	595±46	623±45	588±46
Cd*	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	766±38	780±39	502±25	498±25	535±27	566±28	436±22	428±21
Cr	192±3	197±3	187±3	183±3	183±3	192±3	194±3	203±3
Cu	319±3	319±3	241±3	242±3	252±4	253±	206±4	202±4
Mn	606±10	610±10	554±9	565±10	565±10	568±4	388±7	386±7
Ni	49±5	46±5	46±5	44±5	43±6	45±6	43±6	42±6
Pb	322±8	324±8	294±8	293±8	288±9	292±9	300±9	298±9
Sr	123±6	123±6	112±6	110±5	112±6	112±6	107±5	104±5
V	60±3	62±3	62±3	62±3	64±3	65±3	64±3	66±3
Zn	1640±40	1630±40	1370±40	1350±40	1380±40	1370±40	945±25	935±25

*resultados abaixo do limite de detecção do método

Os resultados das análises das duplicatas (Tabelas 3.7 e 3.8) são próximos entre si, indicando que as amostras são relativamente homogêneas e a preparação das pastilhas e a medida instrumental são reprodutíveis. A diferença na temperatura de secagem não afetou os resultados, pois as diferenças entre eles encontram-se dentro do intervalo da incerteza instrumental.

O mesmo procedimento estabelecido anteriormente (Tabelas 3.5 e 3.6) foi repetido para calcular os resultados de todas as amostras e materiais de referência, isto é, o valor de celulose foi fixado em 15% e para o composto os valores usados variaram entre 28 e 52%, de forma a se obter soma próxima de 100%.

Apesar de empírico, este procedimento pode ser justificado pela variação na concentração de carbono orgânico total e/ou com a perda ao fogo nas amostras (Tabela 3.1). Por exemplo, na Figura 3.2, as porcentagens do composto C,H,N,O utilizadas encontram-se representadas em função das concentrações de COT e de PF. A proporção entre os componentes é evidente.

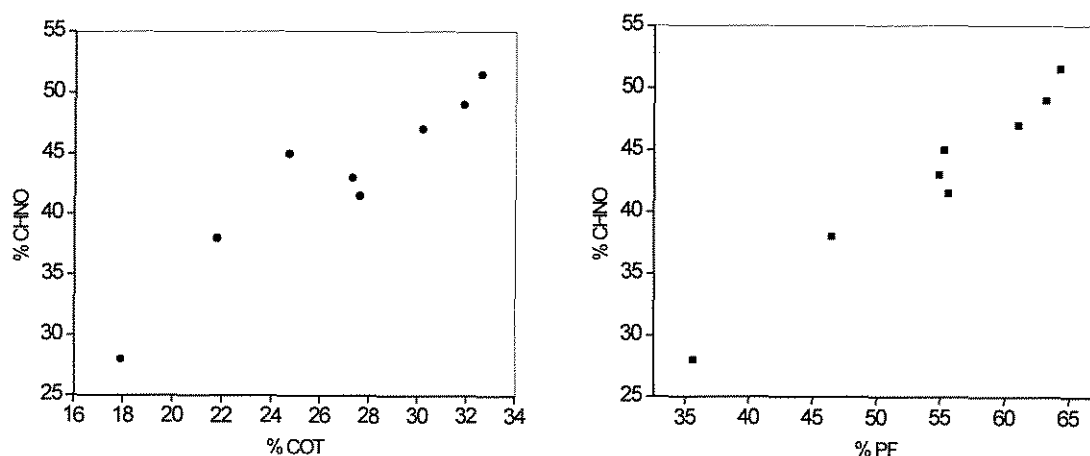


Figura 3.2 Relação entre a quantidade de CHNO usado nos cálculos dos resultados e as quantidades de carbono orgânico total e perda ao fogo determinadas nas amostras.

Posteriormente, os resultados de FRX das Tabelas 3.7 e 3.8 serão comparados com os obtidos por espectrometria de absorção atômica. Mas uma vantagem evidente da FRX é a caracterização mais completa da amostra, isto é, a obtenção de resultados de elementos que não haviam sido contemplados na AAS, em parte por ter sido utilizada a digestão parcial. Os resultados de Ca em LE 1 e LE 2 são significativamente maiores aos das demais amostras, refletindo a adição de calcário, efetuado na ETE, durante a etapa final do tratamento daqueles lotes de lodo. As amostras LE 3 e LE 8, segundo informações obtidas pela ETE, tiveram adição de calcário, no entanto, os resultados de cálcio são baixos, o que talvez esteja relacionado com a falta de homogeneidade dos lotes dessas amostras considerando que as coletas foram realizadas em períodos diferentes.

3.3.3 Resultados das análises dos materiais de referência

A exatidão do método foi avaliada com a análise simultânea de materiais de referência certificados de lodos de esgoto. A Tabela 3.9 traz resultados de análise por FRX dos materiais de referência certificados SRM 2781 e SRM 2782, lodos de origem doméstica e industrial, respectivamente. As condições de análise foram 15% de celulose para ambas as amostras, 49% de composto (C,H,N,O) para amostra SRM 2781 e 5% para amostra 2782. A incerteza associada com os valores certificados corresponde ao intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3.9 Resultados de análise dos materiais de referência SRM 2781 e SRM 2782 por FRX.

% mg kg ⁻¹	SRM 2781		SRM 2782	
	FRX	Valor certificado	FRX	Valor certificado
Al	1,55 ± 0,04	1,6 ± 0,1	0,69 ± 0,03	1,37 ± 0,09
Ca	4,17 ± 0,01	3,9 ± 0,1	0,62 ± 0,01	0,67 ± 0,06
Fe	2,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1	25,5 ± 0,3	26,9 ± 0,7
K	0,54 ± 0,01	0,49 ± 0,03	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,01
Mg	0,57 ± 0,03	0,59 ± 0,04	0,15 ± 0,01	0,26 ± 0,02
Na	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,79 ± 0,04	1,30 ± 0,5
P	2,64 ± 0,05	2,42 ± 0,09	0,49 ± 0,02	0,50 ± 0,06
Si	4,93 ± 0,07	5,1 ± 0,2	17,4 ± 0,11	20,3
S	1,32 ± 0,04	-	0,21 ± 0,01	0,2
Ti	0,34 ± 0,004	0,32 ± 0,03	0,08 ± 0,00	0,088 ± 0,01
As	-	7,82 ± 0,28	158 ± 33	166 ± 20
Ba	545 ± 47	-	151 ± 49	254 ± 24
Cd	-	12,78 ± 0,7	-	4,17 ± 0,09
Cl	2990 ± 150	-	762 ± 38	-
Co	-	-	-	66,3 ± 4,8
Cr	207 ± 7	202 ± 9	109 ± 9	109 ± 6,0
Cu	651 ± 7	627,4 ± 13,5	2470 ± 20	2594 ± 52
Mn	829 ± 14	745 ± 33	258 ± 12	258 ± 15
Ni	71 ± 6	80,2 ± 2,3	153 ± 12	154,1 ± 3,1
Pb	218 ± 9	202,1 ± 6,5	550 ± 13	574 ± 11
Se	14 ± 4	16,0 ± 1,6	-	-
Sr	263 ± 13	-	62 ± 5	-
V	89 ± 4	-	76 ± 6	80 ± 10
Zn	1290 ± 30	1273 ± 53	1250 ± 30	1254 ± 196

Comparando-se os resultados obtidos com os valores certificados, verifica-se que, para a maior parte dos elementos, os valores são coerentes e/ou apresentam-se dentro da incerteza associada, exceto para os elementos Al, Mg e Na (SRM 2782) onde a variação é maior. A determinação destes elementos por FRX tem algumas implicações.

Na FRX, há elementos que são considerados "elementos leves", este termo está relacionado com a massa atômica do elemento analisado. Elementos com baixa massa atômica são mais difíceis de serem detectados porque sofrem forte influência da matriz (Potts 1992). O sinal analítico de elementos leves provém somente de alguns micrômetros a partir da superfície.

Portanto, efeito de tamanho de grão influenciam nos resultados, assim como a absorção do sinal analítico pelos demais elementos presentes.

Outro fator inerente à técnica é o tempo de contagem utilizado (Tabela 2.2). Um exemplo é a determinação de Se. Originalmente este elemento não estava sendo analisado. Após sua inserção com tempo de contagem de 100 segundos e nova análise das amostras, obteve-se um resultado de Se no material de referência SRM 2781 muito próximo do valor certificado.

Na Tabela 3.10 encontram-se os resultados para os materiais de referência certificados CRM 144 e CRM 145, que são de lodos de origem doméstica, respectivamente. Os valores certificados correspondem a concentrações totais dos elementos nas amostras e as incertezas associadas correspondem ao intervalo de confiança de 95%. As condições de análise foram 15% de celulose para ambas as amostras, 48% do composto com C,H,N,O para a amostra CRM 144 e 52,5% para a amostra CRM 145.

Tabela 3.10 Resultados dos materiais de referência CRM 144R e CRM 145R por FRX.

%	CRM 144R		CRM 145R	
	FRX	Valor certificado	FRX	Valor certificado
Al	3,33±0,07	-	2,52±0,06	-
Ca	3,86± 0,01	-	4,61±0,01	-
Fe	0,60±0,05	-	1,27±0,08	-
K	0,49±0,01	-	0,33±0,01	-
Mg	0,51±0,03	-	0,47±0,02	-
Na	0,17±0,01	-	0,16±0,01	-
P	1,90±0,05	-	1,28±0,04	-
Si	3,74±0,07	-	4,74±0,07	-
S	0,82±0,03	-	1,30±0,04	-
Ti	0,10±0,00	-	0,15±0,00	-
mg kg ⁻¹				
As	-	-	-	-
Ba	333±46	-	2210±110	-
Cd	-	1,82±0,01	-	3,50±0,15
Cl	732±37	-	1090±50	-
Co	-	15,0±0,6	-	5,61±0,31
Cr	96±3	104±3	322±3	-
Cu	268±3	308±7	685±5	696±12
Hg	-	3,14±0,23	-	2,01±0,22
Mn	174±4	208± 3	136±4	156±4
Ni	28±5	47,7±1,1	241±12	247±7
Pb	109±9	106± 4	281±9	286±5
Se	-	-	5,1±3,3	-
Sr	166±8	-	320±16	-
V	22±2	-	36±2	-
Zn	857±23	932± 23	2060±60	2122±23

Os resultados de análise dos materiais de referência tendem a valores um pouco inferiores ao certificados. Mas, para muitos elementos, os resultados encontram-se dentro do intervalo de confiança. Para um melhor ajuste, a adição empírica de componentes não dosados deveria ser substituída pela sua análise prévia.

3.3.4 Limites de detecção na FRX

Um parâmetro importante na avaliação de métodos analíticos é o limite de detecção. Os limites de detecção dependem da razão sinal/ruído e, portanto, da estatística de contagem. Na fluorescência de raios X convencional, a intensidade do background limita os níveis inferiores de concentração que podem ser detectados. Em geral, os limites de detecção podem ser melhorados (abaixados) aumentando os tempos de contagem dos picos e do background. Geralmente mantém-se um compromisso entre os propósitos da análise e os tempos de contagem, pois para abaixar apreciavelmente os limites de detecção tempos de contagem muito grandes deveriam ser empregados e após certo valor, este procedimento torna-se praticamente inócuo.

No presente caso, para avaliar a adequação dos limites de detecção, pode-se compará-los com valores de referência de concentração de metais em lodos de esgoto adaptados da U.S.EPA pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (Straus 2000). A Tabela 3.11 traz os limites máximos adotados e os limites de detecção obtidos por FRX com tempos de contagem variando entre 20 e 40 segundos e 100 segundos, respectivamente. Observa-se que apesar de alguns metais não terem sido detectados (Cd e Hg) nas amostras dos lodos, por sua concentração ser baixa nas amostras analisadas, os limites de detecção ainda seriam suficientes para determiná-los caso estivessem presentes em concentrações próximas dos limites máximos permitidos.

Tabela 3.11 Limites de referência de metais em lodos e limites de detecção obtidos em FRX com diferentes tempos de contagem. Valores expressos em mg kg^{-1} .

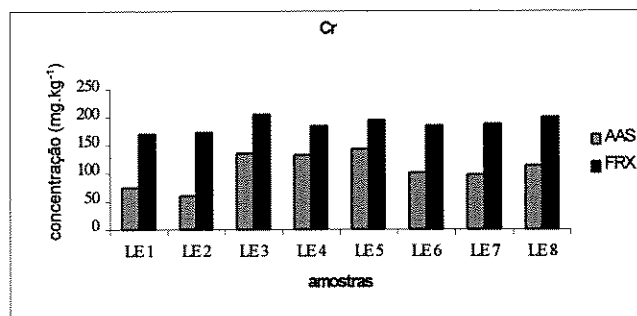
Metais	Limite de metais (base seca)	Limite de detecção em FRX	
		20 – 40 s	100 s
As	75	24	7
Cd	85	15	5
Cu	4300	26	10
Pb	840	9	3
Hg	57	9	3
Ni	420	18	3
Se	100	-	5
Zn	7500	30	10

3.3.5 Comparação dos resultados de AAS e FRX

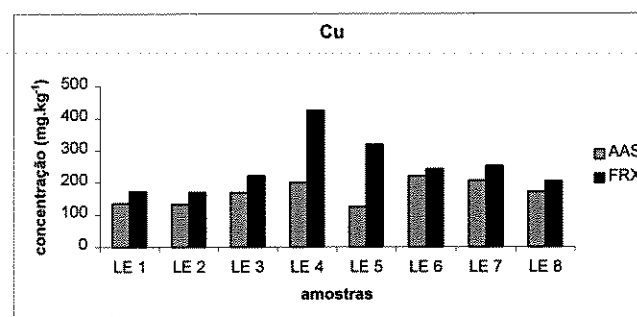
A comparação entre os resultados obtidos nos dois métodos encontra-se nas tabelas e gráficos da Figura 3.3. Observa-se que os resultados obtidos por FRX tendem a ser maiores que os obtidos por AAS. Conforme já comentado anteriormente, estas diferenças podem ser atribuídas, em parte, à digestão incompleta das amostras e aos possíveis erros na sub-amostragem que, teoricamente são maiores na preparação de amostra para análise em AAS. Na FRX, os erros na sub-amostragem são reduzidos e os resultados são totais. Os resultados de ferro e zinco obtidos nos dois métodos podem ser considerados equivalentes, pois as diferenças estão dentro do intervalo de incerteza dos métodos. Conclui-se que a digestão empregada é eficiente para dissolver estes metais associados com os lodos analisados. O mesmo efeito foi observado durante a análise dos materiais de referência por AAS (Tabela 3.3).

Figura 3.3 Comparação entre as médias dos resultados dos elementos comuns às técnicas de AAS e FRX.

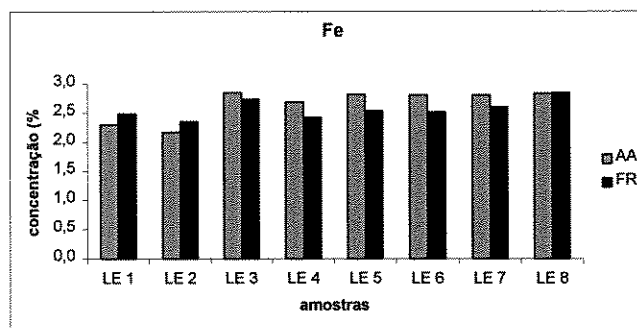
Cr		
	AAS	FRX
LE 1	74	170
LE 2	59	173
LE 3	136	205
LE 4	133	184
LE 5	143	195
LE 6	101	185
LE 7	97	188
LE 8	113	200



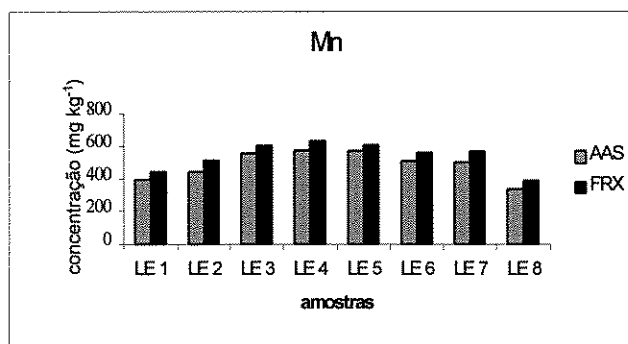
Cu		
	AAS	FRX
LE 1	136	173
LE 2	133	170
LE 3	169	222
LE 4	200	424
LE 5	124	319
LE 6	221	242
LE 7	207	253
LE 8	171	204



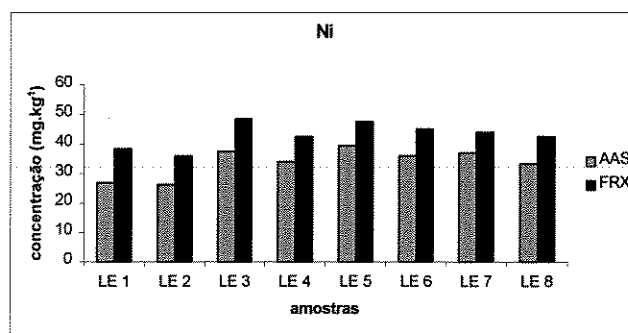
Fe		
	AAS	FRX
LE 1	2,3	2,5
LE 2	2,2	2,4
LE 3	2,8	2,7
LE 4	2,7	2,4
LE 5	2,8	2,5
LE 6	2,8	2,5
LE 7	2,8	2,6
LE 8	2,8	2,8



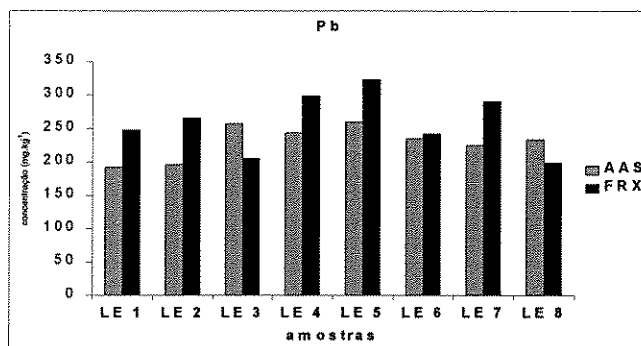
Mn		
	AAS	FRX
LE 1	394	442
LE 2	443	512
LE 3	556	604
LE 4	573	633
LE 5	571	608
LE 6	509	560
LE 7	501	567
LE 8	337	387



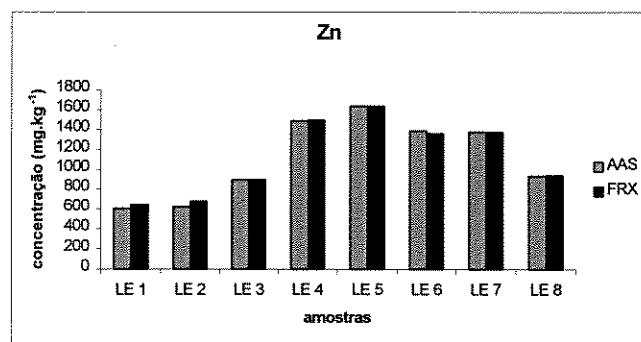
Ni		
	AAS	FRX
LE 1	27	39
LE 2	26	36
LE 3	37	49
LE 4	34	43
LE 5	39	48
LE 6	36	45
LE 7	37	44
LE 8	33	43



Pb		
	AAS	FRX
LE 1	192	248
LE 2	196	265
LE 3	257	205
LE 4	243	298
LE 5	260	323
LE 6	234	242
LE 7	224	290
LE 8	233	199



Zn		
	AAS	FRX
LE 1	606	643
LE 2	620	679
LE 3	892	893
LE 4	1488	1495
LE 5	1632	1635
LE 6	1388	1360
LE 7	1378	1375



CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que é possível analisar lodos de esgoto por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando para correção de efeitos matriz um método baseado nos parâmetros fundamentais associados a esta técnica.

No método testado, pode-se obter resultados para um conjunto importante de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Se, Sn e Zn) normalmente determinado durante a etapa de caracterização de lodos de esgoto e, adicionalmente, outros elementos presentes, como P, S, Ca, dentre outros.

A exatidão final dos resultados será maior se todos componentes não mensuráveis na FRX (C, N, H) forem determinados independentemente por outros métodos, o que é comum em laboratórios que caracterizam lodos de esgoto. Caso estes componentes não sejam conhecidos, ainda assim é possível obter resultados acurados para a maior parte dos elementos, conforme mostrado neste trabalho, o que comprova a robustez do método.

Os limites de detecção do método de FRX são adequados à determinação dos metais pesados em lodos, se concentrações de referência são consideradas. Exceções são os metais Cd, Hg e o metalóide As que em lodos domésticos, apresenta-se em concentrações relativamente mais baixas.

Os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica, após a digestão das amostras pelo método EPA 3050, e fluorescência raios X mostraram boa correlação, apesar dos dados de AAS mostrarem uma tendência a valores menores, o que é esperado.

Comparada com métodos tradicionais usados na análise de lodos, a FRX é mais rápida, não gera extratos ácidos e pode ser mais confiável, por fornecer valores totais de concentração, o que facilita a tomada de decisões quanto à disposição final e o monitoramento de resíduos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alfassi Z.B. 1998. *Instrumental multi-element chemical analysis*. Boston, Kluwer, 506 p.
- Alloway B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. London, Blackie, 368p.
- Andreoli C.V. & Pegorini E.S. 2000. Gestão pública do uso agrícola do lodo de esgoto. In: Bettiol W. & Camargo O.A. (eds.) *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, Embrapa – Meio Ambiente, pp. 281-312.
- Anjos M.J., Lopes R.T., Jesus E.F.O., Assis J. T., Cesareo R., Barradas C.A.A. 2000. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*, **55**:1189-1194.
- Assunção J.C.B. & Sígolo J.B. 1998. Evolução geoquímica de lodos gerados na ETE de Barueri, SP: efeitos da sua exposição ao clima tropical. *Geochimica Brasiliensis*, **12**: 1-16.
- Baird C. 2002. *Química Ambiental*. 2 ed. New York, Bookman, 557 p.
- Berton R.S. 2000. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: Bettiol W. & Camargo O.A. (eds) *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, Embrapa – Meio Ambiente, pp. 259-268.
- Castro V.L.S. & Johnson C.M. 2001. Aspectos toxicológicos em ambiente aquático e em mamíferos. In: Ferreira M.E., Cruz M.C.P., Raij B., Abreu C.A. (eds.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal, Legis Summa Ltda, pp. 577-592.
- Cienfuegos F. 2000. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro, Interciência, 606 p.
- Fernandes F. 2000. Estabilização e higienização de biossólidos. In: Bettiol W. & Camargo O. A. (eds.) *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, Embrapa – Meio Ambiente, pp. 45-68.

- Fitton G. 1997. X-ray fluorescence spectrometry. In: Gill R. (ed.) *Modern Analytical Geochemistry. An introduction quantitative chemical analysis for earth, environmental and materials scientists*. England, Longman, pp. 87-115.
- Illera V., Walter I., Souza P., Cala V. 2000. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment*, **255**:29-44
- Kebbekus B.B. & Mitra S. 1998. *Environmental Chemical Analysis*. London, B. Academic & Professional, 330 p.
- Lachance G.R. & Claisse Fernand. 1998. *Quantitative x-ray fluorescence analysis: theory and application*, New York, John Wiley & Sons, 402 pp.
- Lake D.L., Kirk P.W.W., Lester J.N. 1984. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *J. of Environmental Quality*, **13**:175-181
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção Geoquímica: princípios, técnicas e métodos*. Rio de Janeiro CPRM, 216 p.
- Mattiazzo M.E., Berton R.S., Cruz M.C.P. 2001. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: Ferreira M.E. , Cruz M.C.P., Raij B., Abreu C.A. (eds. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal, Legis Summa Ltda, pp. 213-234.
- Melo W.J. 2000. Nível de fertilidade em solos tratados com biossólido oriundo da estação de tratamento de esgoto de Barueri, localizada na região metropolitana de São Paulo, cultivados com milho. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária Ambiental, ABES, p. 11.
- Metcalf & Eddy 1979. *Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse*. New York McGraw-Hill, 920p.

- Nagourney S.J., Tummlillo N.J., Birri J., Peist K., MacDonald B., Kane J.S. 1999. Industria sludge reference material for the analysis of acid-extractable metals. *Talanta*, **50**:25-34
- Potts P. J. 1992. *A handbook of silicate rock analysis*. London, Blackie & Son Limited, 622p.
- Potts P.J. 1993. Laboratory methods of analysis. In: Riddle C. (ed.) *Analysis of geological materials*. New York, M. Dekker, pp. 123-220
- Radojević M. & Bashkin V.N. 1999. *Practical environmental analysis*. London, Royal society Chemistry. 466 p.
- Raij B.V. 2001. Pesquisa e desenvolvimento em micronutrientes e metais pesados. In: Ferreira M.E. (ed.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal, Legis Summa Ltda, pp. 1-11.
- Rocha M.T., Shiota R. 1999. Disposição final de lodo de esgoto. In: Revista de estudo ambientais, v.1, n.3, p.25
- Rodella A.A., Alcarde J.C. 2001. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: In Ferreira M.E., Cruz M.C.P., Raij B., Abreu C.A. (eds.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal, Legis Summa Ltda, pp. 555- 576.
- Rowland A.P. 1997. Atomic absorption spectrometry and other solution methods. In: Gill R. (ed.) *Modern Analytical Geochemistry. An introduction quantitative chemical analysis for earth environmental and materials scientists*. England, Longman, pp. 67-86.
- Ščančar J., Milačič R., Stražar M., Burica O. 2000. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, and Zn in sewage sludge. *The Science of the Total Environment*, **250**: 9-19
- Skoog D.A. 2002. Princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre, Bookman, 836p.
- Socol V.T. & Paulino R.C. 2000. Riscos de contaminação do agroecossistema com parasito pelo uso do lodo de esgoto. In: Bettiol, W. & Camargo, O.A. (eds.) *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, Embrapa – Meio Ambiente, 245 – 258

- Straus E.L. 2000. Normas da utilização de lodos de esgoto na agricultura. *In:* Bettiol, W. & Camargo, O.A. (eds.) *Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, Embrapa – Meio Ambiente, 215-224
- Tedesco M.J., Volkweiss S.J., Bohnen H. 1985. *Análises de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia UFRGS, 188p.
- Toledo M.C.M., Oliveira S.M.B., Melfi A. J. 2000. Intemperismo e formação do solo. *In:* Teixeira W., Toledo M.C.M., Fairchild T.R., Taioli F.(eds.) *Decifrando a Terra*. São Paulo, Oficina de textos, pp. 139-166.
- West H.M., Cawley J., Wills R. 1995. Analysis and characterization of water treatment plant sludges by X-ray fluorescence spectrometry. *Analyst*, **120**:1267-1271

ANEXO 1

Principais helmintos, protozoários, bactérias e vírus encontrados em lodo, hospedeiros normais, acidentais e principais sintomas.

PARASITO	HOSPEDEIRO	SINTOMAS PRINCIPAIS
<u>Nematóides</u>		
<i>Ascaris lumbricoides</i>	Homem	Distúrbios digestivos e nutricionais, vômito, dor abdominal
<i>Acaris suum</i>	Suíno	Distúrbios digestivos e nutricionais, emagrecimento/tosse, febre
<i>Ancylostoma duodenale</i>	Homem	Anemia, emagrecimento
<i>Necator americanus</i>	Homem	Anemia, emagrecimento
<i>Trichuris trichiura</i>	Homem	Diarréia, anemia, perda de peso, dor abdominal
<i>Toxocara canis</i>	Cães e homem	Emagrecimento, diarréia/ febre, desconforto abdominal, sintomas neurológicos
<i>Trichostrongylus axei</i>	Bovinos, equinos e homem	Gastrite/úlcera gástrica
<u>Cestóides</u>		
<i>Taenia solium</i>	Homem e suíno	Distúrbios digestivos, insônia, anorexia, dor abdominal, sintomas nervosos/emagrecimento
<i>Taenia saginata</i>	Homem e bovinos	Distúrbios digestivos, insônia, anorexia, dor abdominal/emagrecimento
<i>Hymenolepis nana</i>	Homem e artrópodes	Diarréia, sinais nervosos
<i>Hymenolepis diminuta</i>	Roedores, homem/artrópodes	Distúrbios digestivos
<i>Echinococcus granulosus</i>	Cães, ovinos e homem	Distúrbios digestivos, hepáticos e pulmonares
<u>Protozoários</u>		
<i>Entamoeba histolytica</i>	Homem	Enterite aguda
<i>Giardia lamblia</i>	Homem, cães e gatos	Diarréia, perda de peso
<i>Toxoplasma gondii</i>	Gatos, homem, mamíferos e aves	Alterações de sistema nervoso, coriorretinite
<i>Balantidium coli</i>	Homem e suíno	Distúrbios digestivos
<i>Cryptosporidium</i>	Homem e bovinos	Gastroenterite

AGENTES	HOSPEDEIROS	PRINCIPAIS DOENÇAS
<u>BACTÉRIAS</u>		
<i>Salmonella sp.</i>	Homem/Bovinos jovens	Salmonelose
<i>Escherichia coli</i>	Homem/Bovinos jovens	Gastroenterite
<i>Shigella sp.</i>	Homem	Desenteria bacilar
<i>Vibrio cholerae</i>	Homem	Cólera
<u>VÍRUS ENTÉRICOS</u>		
<i>Vírus da hepatite A e B</i>	Homem	Hepatite infecciosa
<i>Rotavírus</i>	Homem	Gastroenterite
<i>Enterovírus</i>		
<i>Poliovírus</i>	Homem	Poliomielite
<i>Coxsackievírus</i>	Homem	Meningite, pneumonia
<i>Echovírus</i>	Homem	Meningite, paralisia
<i>Astrovírus</i>	Homem	Gastroenterite
<i>Calicivírus</i>	Homem	Gastroenterite
<i>Reovírus</i>	Homem	Gastroenterite, infecções respiratórias

Dados de Soccol & Paulino 2000

ANEXO 2

Resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica referentes às duas digestões com as respectivas duplicatas, média e desvio padrão. Concentrações em mg/kg, exceto para o Fe.

	LE 1						LE 2					
	Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão	Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão
As	1,7	2,1	1,5	1,4	1,7	0,3	1,7	1,9	1,3	1,2	1,5	0,3
Cd	5,8	6	5,5	6	5,8	0,2	6,5	6	6,2	5,5	6	0,4
Co	10	10	10	11	10	0,5	10	10	11	9,5	10	0,6
Cr	70	68	76	81	74	6,0	48	50	81	58,5	59	15
Cu	139	136	134	136	136	2	145	159	131	96	133	27,0
Mn	412	400	382	382	394	15	462	452	430	428	443	17
Ni	28	27	27	25	27	1,3	28	25,5	26	25	26	1,3
Pb	188	185	188	206	192	10	200	204	205	175	196	14
Zn	575	562	612	673	606	50	611	600	662	610	621	28
Fe (%)	-	-	2,3	2,3	2,3		-	-	2,2	2,1	2,15	0,1

	LE 3						LE 4					
	Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão	Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão
As	1,6	-	1,4	1,3	1,4	0,2	1,1	1,3	1,3	1,3	1,3	0,1
Cd	6,5	6,5	7		6,7	0,3	6,5	6,5	6,7	6,5	6,6	0,1
Co	11	11,5	10,7	11	11	0,3	12	11,5	11,5	10,5	11	0,6
Cr	172	177	100	95	136	44,5	157	165	109	101	133	33
Cu	190	195	140	152	169	28,0			204	195	200	7
Mn	584	600	522	522	557	41	604	622	535	533	574	46
Ni	37	37	36	39	37	1,3	32,4	32	37,2	34,7	34	2
Pb	250	260	260	257	257	5	235	249	245	242	243	6
Zn	898	860	899	911	892	22	1422	1423	1536	1571	1488	77
Fe (%)	-	-	2,9	2,8	2,9	0,1	-	-	2,7	2,7	2,7	0

LE 5							LE 6						
	Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão		Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão
As	1,4	1,4	1,4	1,5	1,4	0,05		1,2	1,5	1,6	1,5	1,5	0,2
Cd	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	0		7,5	7	6,7	7	7	0,3
Co	13	13,2	12	11,7	12,5	0,7		11	11	11,7	11,7	11	0,4
Cr	182	180	105	105	143	44		104	108	95	97	101	6,0
Cu			135	114	124	15		247	210	211	218	221	18
Mn	604	602	534	544	571	37		541	535	481	480	509	33
Ni	38,2	40	39,4	40,2	39,5	0,9		33	35	37,4	38,7	36	2,5
Pb	264	258	259	258	260	3		229	231	234	243	234	6
Zn	1548	1511	1722	1746	1632	119		1348	1336	1420	1450	1389	55
Fe (%)	-	-	2,8	2,8	2,8	0		-	-	2,8	2,8	2,8	0

LE 7							LE 8						
	Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão		Digestão A		Digestão B		média	desvio padrão
As	1,4	-	1,7	1,7	1,6	0,2		1,3	-	1,7	1,5	1,5	0,2
Cd	6,7	-	6,7	6,7	6,7			6	-	5,5	5,5	6	0,3
Co	12,5	-	11,7	12,5	12	0,5		10,5		10,5	10	10	0,3
Cr	103	-	96	92	97	6		167		93	80	113	47
Cu	197		217		207	14		168		174	172	171	3,0
Mn	554	-	474	475	501	46		354	-	327	332	338	14
Ni	36	-	37	38	37	1		30		34	35	33	2,6
Pb	223		223	227	224	2,3		230		234	235	233	2,6
Zn	1348	-	1373	1412	1378	32		910	-	910	972	931	36
Fe (%)	-	-	2,8	2,8	2,8			-	-	2,8	2,9	2,85	0,1