

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL GOIANO - CAMPUS CERES
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

TRABALHO CONCLUSÃO DE CURSO

**AVALIAÇÃO DE LODO DA CIDADE DE GOIANÉSIA E REGIÃO UTILIZANDO UV-
VIS E FTIR.**

PAULO CÉSAR DE OLIVEIRA ASSIS

CERES

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL GOIANO - CAMPUS CERES
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

TRABALHO CONCLUSÃO DE CURSO

**AVALIAÇÃO DE LODO DA CIDADE DE GOIANÉSIA E REGIÃO UTILIZANDO UV-
VIS E FTIR.**

PAULO CÉSAR DE OLIVEIRA ASSIS

ORIENTADOR: PROF. Dr. JOZEMIR MIRANDA DOS SANTOS

Trabalho conclusão de curso realizado como exigência para obtenção do grau de Licenciado em Química pelo Instituto Federal Goiano – Campus Ceres.

CERES

2019



TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
- Produto Técnico e Educacional - Tipo:

Nome Completo do Autor: PAULO CESAR DE OLIVEIRA ASSIS
 Matrícula: 2014108221550065
 Título do Trabalho: AValiação de Lodo da Cidade de Goianésia e Região UTILIZANDO UV-VIS E FTIR.

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: OLIVEIRA
 O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não
 O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Cezar Local, 13.06.18 Data

Paulo Cesar de Oliveira Assis
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Josémir Miranda dos Santos
Assinatura do(a) orientador(a)

Paulo César de Oliveira Assis

Paulo César de Oliveira Assis

Trabalho de Curso defendido e aprovado em 13/06/2019 pela banca examinadora constituída pelos membros:

Jozemir Miranda dos Santos

Prof. Dr. Jozemir Miranda dos Santos (IF Goiano/Campus Ceres)
(Presidente da Banca/Orientador)

Ana Paula Santos Oliveira

Me. Ana Paula Santos Oliveira (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora/Membro)

Kassia Rabelo

Me. Kassia Cristina de Caldas Rabelo (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora/Membro)

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, aos meus Professores. Ao Pai Joaquim, minha Mãe Luzia de meu irmão João Miguel, que tanto tenho saudades, minha sobrinha Karita, meu amado filho João Gabriel, e a minha esposa Angélica que tanto amo.

AGRADECIMENTOS

Só tenho a agradecer aos meus amigos, Nikaele, Cristiane, Renato, Fabricio, Ligia, Tainá, Simar, Nikaele, Cristiane aos amigos da vã e do trabalho que cativei ao longo deste caminho. Obrigado pelos inúmeros conselhos, frases de motivação e puxões de orelha. As risadas, que vocês compartilharam comigo nessa etapa tão desafiadora da vida acadêmica, também fizeram toda a diferença. Minha eterna gratidão. Esse TCC também é de vocês!

Sou grato a todos os professores que contribuíram com a minha trajetória acadêmica, especialmente ao Prof. Dr. Jozemir Miranda dos Santos, responsável pela orientação do meu projeto. Agradeço por sua confiança e incansável dedicação. Você nunca perdeu a fé na minha pesquisa e soube me amparar nos momentos mais difíceis.

Sou grato ao Instituto Federal goiano Campus Ceres, desde o pessoal do administrativo até o coordenador do curso, que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Angélica, meu amor, sem o seu apoio e companheirismo esse Trabalho não seria possível. Obrigado por ser tão atenciosa e por entender minha ausência em diferentes momentos.

Obrigado, meu Deus, por iluminar o meu caminho durante a realização desta pesquisa. A fé que tenho no senhor foi combustível para minha disciplina, persistência e força. Agradeço todas as bênçãos que recaíram, não só sobre mim, mas também sobre todos aqueles que amo.

RESUMO

Devido ao descarte inadequado de efluentes de origem doméstica e industrial, um aumento do nível de contaminação de rios e lagos vêm sendo percebido. A contaminação desses corpos d'água não se dá apenas por elementos tóxicos, como Pb, tal contaminação também pode ocorrer pelo aumento descontrolado de matéria orgânica presente. Parte dessa matéria orgânica é absorvida na formação do lodo. Em virtude disso, torna-se importante uma avaliação desse material quanto a sua composição orgânica. A Espectroscopia de Absorção no Infravermelho é uma importante ferramenta neste tipo de avaliação, assim como ferramentas estatísticas multivariadas, como a Análise de Componentes Principais (PCA). Os espectros obtidos das amostras analisadas apresentaram sinais que indicam a presença de grupos funcionais que são observados em estruturas de ácidos húmicos, tais como, $3750-3400\text{ cm}^{-1}$ de estiramento e deformações de ligações O-H e SiO, em $1675-1645\text{ cm}^{-1}$ C=O, em $1100-1020\text{ cm}^{-1}$ C-O, além de $3640-3610\text{ cm}^{-1}$ para OH livre. Já a PCA realizada revelou que 67,1% da variância dos dados é explicada por PC1. No gráfico de scores de PC1xPC2 foi observado a formação de agrupamentos. A formação desses agrupamentos está relacionada a concentração dos ácidos húmicos no lodo e a localidade de coleta das amostras. No gráfico de loadings de PC1 foi possível verificar a influência dos grupos OH e C=O na separação de amostra observada no gráfico de scores. A determinação dos elementos K e Cu nas amostras evidenciou que a concentração de ambos os elementos está abaixo das concentrações reportadas por outros autores.

ABSTRACT

Due to the inadequate disposal of domestic and industrial effluents, an increase in the level of contamination of rivers and lakes has been perceived. The contamination of these bodies of water is not only due to toxic elements such as Pb, such contamination can also occur by the uncontrolled increase of organic matter present. Some of this organic matter is absorbed in the formation of sludge. Because of this, an evaluation of this material regarding its organic composition becomes important. Infrared Absorption Spectroscopy is an important tool in this type of evaluation, as well as multivariate statistical tools such as Principal Component Analysis (PCA). The spectra obtained from the analyzed samples showed signs indicating the presence of functional groups that are observed in structures of humic acids, such as, 3750-3400 cm^{-1} of stretching and deformations of OH and SiO bonds, at 1675-1645 cm^{-1} C = O, at 1100-1020 cm^{-1} CO, plus 3640-3610 cm^{-1} for free OH. The PCA performed revealed that 67.1% of the data variance is explained by PC1. In the scoring chart of PC1xPC2 the formation of clusters was observed. The formation of these groups is related to the concentration of the humic acids in the sludge and the locality of sample collection. In the loadings chart of PC1 it was possible to verify the influence of the OH and C = O groups on the sample separation observed in the score graph. The determination of the elements K and Cu in the samples showed that the concentration of both elements is below the concentrations reported by other authors.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	Ácido Húmicos.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CLA	Córrego Laranjeiras
CLAN_M	Córrego Laranjeiras secagem natural do lodo com média.
CLAT_M	Córrego Laranjeiras secagem térmica do lodo com média.
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ETE-Gsia	Estação de Tratamento de Esgoto de Goianésia
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica de chama
IV	Infravermelho.
LE	Lodo Estação de Tratamento de Esgoto
LEN_M	Lodo Estação de Tratamento de Esgoto secagem natural do lodo com média.
LET_M	Lodo Estação de Tratamento de Esgoto secagem térmica do lodo com média.
LCL	Lodo Confluência Laranjeiras
LCLN_M	Lodo Confluência Laranjeiras secagem natural do lodo com média.
LCLT_M	Lodo Confluência Laranjeiras secagem térmica do lodo com média.
LR	Lodo Residencial
LRN_M	Lodo Residencial secagem natural do lodo com média.
LRT_M	Lodo Residencial secagem térmica com média.
PCA	Análise de Componentes Principais
PROSAB	Programa de Pesquisa e Saneamento Básico
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SANEAGO	Saneamento de Goiás S.A.
STR	Santa Rita do Novo Destino
STRN_M	Santa Rita do Novo Destino secagem natural do lodo com média.
STRT_M	Santa Rita do Novo Destino secagem térmica do lodo com média.

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	8
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO DE LITERATURA.	13
3.1. LODOS DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO – CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.	13
3.2. GESTÃO DE LODO NO BRASIL.	17
3.3. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	18
3.4. TÉCNICA DE FAAS.	20
4. METODOLOGIA E MATERIAIS.	21
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE COLETA DAS AMOSTRAS.	21
4.2. METODOLOGIA APLICADA PARA COLETA DAS AMOSTRAS.	23
4.3. METODOLOGIAS APLICADAS PARA SECAGEM DAS AMOSTRAS.	24
4.4. SECAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	25
4.4.1. SECAGEM TÉRMICA	25
4.4.2. SECAGEM NATURAL	26
4.4.3. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE PÓS SECAGEM TÉRMICA E NATURAL	27
4.5. PREPARO DE AMOSTRAS DE LODO PARA DETERMINAÇÃO DE K E Cu POR FAAS.	28
4.6. PREPARO DE AMOSTRAS DE LODO PARA ANÁLISES POR (FTIR).	28
4.6.1. PROPORÇÃO DE MASSA DE AMOSTRA E MASSA DE KBr.	28
4.6.2. NÚMERO DE SCANS APLICADOS	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. ANÁLISE DO TEOR DE UMIDADE DO LODO.	30
5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	31
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (FAAS)	37
6. CONCLUSÕES	40
7. REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

O termo “lodo” tem sido utilizado para designar os subprodutos sólidos do tratamento de esgotos. O termo bio sólido é utilizado apenas quando o lodo apresenta características que permitam o seu uso agrícola (ANDREOLI et al., 2006).

De acordo com ANDREOLI (2006), o lodo gerado em Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários pode apresentar três aspectos indesejáveis: instabilidade biológica (se a fração biodegradável no lodo for alta, este torna-se putrescível); qualidade higiênica ruim (o lodo apresenta uma grande variedade e quantidade de vírus, bactérias e parasitas, constituindo-se uma ameaça para a saúde pública); concentração de sólidos suspensos é baixa (está na faixa de 5g/L a 50g/L, de modo que o volume de lodo produzido é grande).

Alguns constituintes das águas residuárias tais como metais e matéria orgânica, ao passarem pela estação de tratamento de esgoto, concentram-se no lodo. Vários componentes orgânicos (ácidos húmicos) e minerais (potássio, cobre nitrogênio e fósforo) conferem características fertilizantes ao resíduo (ASSUNÇÃO e SÍGOLO, 1997, BETTIOL et. al. 2004; cf. LUDUVICE, 2001, SENESI; SPOSITO; MARTIN, 1986, VIEIRA et al., 2011).

Os métodos mais comuns para a disposição final de lodos residuais são: eliminação em aterros sanitários, aplicação na agricultura e incineração. Nenhum desses métodos está isento de danos ambientais. Pois, os dejetos tratados, geram por sua vez o chamado lodo de esgoto, uma massa “biológica” composta por microrganismos que se alimentaram da MO existente no esgoto. Entretanto, o custo para o seu tratamento e disposição final é da ordem de 20% a 40% do custo operacional de uma estação de tratamento de esgoto (TSUTYA, 2000; cf. IBGE, 2002).

As formas mais usuais de disposição do lodo são: aterros sanitários, oceanos, incineração, transformação em agregado leve, disposição no solo e uso agrícola, sendo esta última a melhor alternativa, quando o lodo apresenta características adequadas, isto é, quando está dentro de um padrão em relação aos nutrientes, poluentes e patógenos (TSUTYA, 2000).

No Brasil foram definidos critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgotos gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário por meio da Resolução CONAMA nº 375, de 29 de agosto de 2006. Nessa Resolução CONAMA é

estabelecida uma lista de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas a serem determinadas no lodo de esgoto ou produto derivado. A Resolução também exige a identificação e quantificação de onze metais (arsênio, bário, chumbo, cobre, zinco, cromo, cádmio, selênio, mercúrio, molibdênio e níquel) como requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado à agricultura.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que tem sido amplamente empregada na caracterização química da matéria orgânica de resíduos, permitindo analisar a natureza química, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais constituintes desses materiais (Dias et al.,2009). O lodo de esgoto é constituído por uma grande variedade de grupos funcionais (ácido, álcool, amina, amida, nitrila, cetona, hidrocarbonetos). Essas estruturas orgânicas possuem potencial energético elevado e podem ser recuperadas em processos térmicos. Muitos autores recuperaram esses grupos funcionais no bio-óleo obtido da pirólise de lodo de esgotos (Leal, 2010; Fonts et al.,2009; Sánchez et al., 2009; Pokorna et al., 2009).

Este trabalho apresenta como objetivo estudar a composição química de amostras de lodo coletadas em estação de tratamento de esgoto e córregos da região de Goianésia-GO. Foram utilizadas técnicas químicas como análise elementar e técnicas espectroscópicas como FTIR e FAAS com intuito de auxiliar as pesquisas sobre composição de lodo de esgoto.

A análise desses espectros, quanto a presença de sinais característicos de grupos funcionais e metais, esta aliada a ferramentas quimiométricas como a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquicos (HCA) podem ser utilizadas para elaborar um perfil do lodo estudado, quanto aos compostos orgânicos presentes em sua composição.

O uso de ferramentas quimiométricas, como a Análise de Componentes Principais (PCA) colabora para uma melhor interpretação dos resultados. Essa melhor interpretação está associada a percepção de similaridades entre amostras (valores de scores) ou correções e significância entre variáveis (valores de loadings).

Sendo assim, o estudo se torna importante na medida em que trará informações, não só sobre algumas características sobre o lodo gerado, mas também a possibilidade de inferir sobre o tipo de águas residuárias que estão sendo disponibilizadas nos esgotos domésticos do município de Goianésia; bem como, ajudar a obter uma decisão correta para o destino final desse material.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a composição química de amostras de lodo coletadas em estação de tratamento de esgoto e córregos da região de Goianésia-GO. Com a utilização de técnicas químicas como análise elementar e TOC e técnicas espectroscópicas como FTIR e FAAS com intuito de auxiliar os estudos sobre a composição de lodo de esgoto na região.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o método de secagem das amostras.
- Estudar a proporção massa de amostra/massa de KBr ideal no preparo das pastilhas para posterior leitura no FTIR.
- Avaliar o número de SCANS (espectros) por medida, na obtenção dos espectros de FTIR.
- Comparar as amostras analisadas quanto a concentração dos elementos cobre e potássio.

3. REVISÃO DE LITERATURA.

3.1. LODOS DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO – CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS.

O lodo de esgoto, é estritamente urbano, isto é, resultante do tratamento de efluentes domésticos, possui uma concentração normalmente baixa de metais pesados. Porém, quando há contribuição de despejos industriais ou águas pluviais no sistema, a concentração de metais pesados pode aumentar significativamente (BERTON, 2000; METCALF; EDDY, 2003).

O lodo apresenta uma composição muito variável. Sua composição doméstica é de 99,9% de água e 0,1% de sólido, porém do total de sólido 70% é orgânico (proteínas, carboidrato, gordura, etc.) e 30% inorgânico (areia, sais, metais, etc.) (BETTIOL 2000). Apenas por convenção, o lodo é designado por fase sólida, visando distingui-lo do fluxo do líquido que está sendo tratado (METCALF; EDDY, 2003).

SILVA et. al. 1998 determinaram que as concentrações de metais no lodo são produzidas pela atividade e pelo tipo de desenvolvimento urbano e industrial da área que abastece a ETE. Assim a composição do lodo de esgoto, no que se refere a metais pesados, varia com o nível socioeconômico e cultural da população. O nível de industrialização da região e o porcentual que os esgotos industriais representam do total de esgotos gerados e tratados influenciam na sua composição (ASSUNÇÃO e SÍGOLO, 1997, BETTIOL et. al. 2004; cf. LUDUVICE, 2001, SENESI; SPOSITO; MARTIN, 1986, VIEIRA et al., 2011).

O lodo de esgoto proveniente do tratamento de esgotos domésticos, com predominância sobre os industriais, geralmente tem teores de Cd, Cu, Mo, Ni, Zn, Mn, Fe, Al, Cr, e Hg dentro das faixas permitidas para seu uso agrônômico. E quando os efluentes industriais predominam no esgoto, o lodo apresenta teores de metais pesados acima da faixa permitida, havendo restrições para uso agrícola (MACHADO, 2001).

Tabela 1 – Metais presentes no lodo (U.S.EPA e citado por MACHADO, 2001).

Metal	Quantidade no lodo (mg/kg)	
	Faixa	Mediana
Zinco	101 – 49.000	1.700
Chumbo	13 – 26.000	500
Cobre	84 – 17.000	800
Níquel	2 – 5.300	80
Cádmio	1 – 3.410	10
Mercúrio	0,6 – 56	6
Arsênio	1,1 – 230	10
Cobalto	13,3 – 2.490	30
Cromo	10 – 99.000	500
Ferro	1.000 – 154.000	17.00
Manganês	32 – 9.870	260
Molibdênio	0,1 – 214	4
Estanho	2,6 – 329	14
Selênio	1,7 – 17,2	5

De acordo com FUNGARO et. al. 2004, toda a preocupação que se tem com os metais pesados é devido a sua capacidade de estabelecer ligações com grupos

orgânicos em geral e, em especial, com o grupo sulfidril presente em proteínas. Essa característica é que os torna potencialmente tóxicos, havendo possibilidade de que a MO forme complexos desses metais evitando sua translocação no perfil do lodo e possível contaminação do lençol freático.

Porém para BERTONCINI, 2002, pode acontecer contaminação do lodo e a possibilidade de absorção dos mesmos, pelas plantas consequente entrada na cadeia alimentar. Estes elementos provocam efeitos negativos à saúde humana e animal e na qualidade do alimento, e ao contrário dos patógenos e outros compostos orgânicos presentes no lodo, os metais pesados podem sofrer alterações apenas de natureza química, ou seja, não são biodegradáveis e podem acumular-se no lodo por tempo indefinido. Portanto, vários estudos têm sido conduzidos para investigar o comportamento dos metais pesados contidos no lodo de esgoto e determinar os seus efeitos nas culturas agrícolas (BETTIOL et. al. 2000).

Em geral, os metais pesados encontrados no lodo provenientes das ETEs que recebem somente efluentes domésticos contêm uma parcela muito pequena de metais pesados, que são muitas vezes provenientes de despejos industriais. MACHADO 2001, apresenta os principais metais pesados encontrados nos lodos provenientes de atividades industriais, que são considerados fitotóxicos acima de certos limites (conforme tabela1). Porém, alguns desses metais são considerados micronutrientes necessários aos vegetais como: Cu, Ni, Zn, Se, Hg e Cr.

De acordo com o U.S.EPA, nos Estados Unidos são dez os metais que têm a concentração limitada para aplicação de lodo no solo, respeitando-se o Código de Regulamentação Federal nº 40 (40 CFR), seção 503 (Part 503), que disciplina fundamentalmente, a disposição superficial, o uso agrícola e a incineração dos lodos de ETEs (MACHADO 2001). Na tabela 2 estão apresentados os valores limites (em MS, matéria seca) para uso agrícola estipulados pela norma americana e comparados às concentrações médias do lodo norte-americano.

Tabela 2 – Concentrações média de metais pesados no lodo e os limites permitidos pelo regulamento “40 CFR Part 503” da U.S.EPA para uso agrícola (U.S.EPA e citado por MACHADO, 2001).

Metal	Concentração média (mg/kg MS)	Concentração limite 40 CFR Part 503 (mg/kg MS)
Arsênio	9,9	75
Cádmio	6,94	85
Chumbo	119	3.000
Cobre	741	4.300
Cromo	134,4	840
Mercúrio	5,2	57
Molibdênio	9,2	75
Níquel	42,7	420
Selênio	5,2	100
Zinco	1.202	7.500

De acordo com trabalhos relacionados (BERTON, 2000; METCALF; EDDY, 2003). Durante o processo de digestão, o lodo perde cerca de 2/3 de matéria orgânica. Após a digestão, os sólidos presentes no lodo são constituídos por 45% de matéria orgânica e 55% de substâncias minerais.

A matéria orgânica presente no lodo pode ser expressa em termos da concentração de sólidos em mg/L, teor de sólidos secos em percentagem, ou representada pela relação sólidos voláteis/sólidos totais, em % SV/ST. O teor de sólidos do lodo gerado nas estações de tratamento de esgotos domésticos costuma apresentar faixas típicas de variação de acordo com o próprio tipo de lodo.

O lodo de esgoto apresenta uma composição muito variável, pois depende do processo de tratamento e de acordo com a estação do ano. O lodo de esgoto doméstico possui na sua composição 99,9% de água e 0,1% de sólido, porém do total de sólido 70% é orgânico (proteínas, carboidrato, gordura, etc.) e 30% inorgânico (areia, sais, metais, etc.). A matéria orgânica presente no lodo melhora o estado de agregação das partículas do solo, diminuindo assim sua densidade e aumentando a sua aeração (MELO, 2000; BARBOSA, 2006; MORILLO et al., 2008).

O teor de nutrientes (N, P e micronutrientes) e o conteúdo de matéria orgânica presentes no lodo têm importância maior nos casos de aplicação no solo ou uso para produção de fertilizantes. Normalmente, os teores de nutrientes presentes no lodo de

esgoto são superiores aos encontrados na maioria dos materiais orgânicos de uso habitual na agricultura (TSUTYA, 2000).

3.2. GESTÃO DE LODO NO BRASIL.

Durante algumas décadas, o setor de saneamento no Brasil tem enfrentado grandes dificuldades com respeito aos resíduos provenientes de efluente sanitário. Com a expansão dos sistemas de distribuição de água e de coleta e tratamento de esgoto, grandes volumes de resíduos de alta complexidade têm sido produzidos, resultando assim em sérios problemas de gestão e disposição final. Entre os resíduos de saneamento, o lodo das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) representa, sem dúvida, um dos pontos potencialmente críticos, cujo gerenciamento demanda, muitas vezes, ações de difícil execução. Entretanto, no Brasil essa questão tem sido bastante negligenciada, resultando em atos de responsabilidade ambiental suscetíveis de processos legais promovidos por órgãos de controle ambiental. As dificuldades se iniciam, não raro, na concepção do sistema de tratamento, cujo projeto, muitas vezes, ignora o gerenciamento do lodo gerado (PEGORINI, 2006).

Para caracterização do lodo, a tabela 3 apresenta a composição química do lodo no Brasil (MACHADO, 2001).

Tabela 3 - Composição média do lodo gerado nas ETEs no Brasil (MACHADO, 2001).

Parâmetros	Valor Médio no Brasil (1)
Material seco, MS (%)	57,86
Nitrogênio total, N (%)	1,07
Carbono total, C (%)	12,56
Fósforo total, P ₂ O ₅ (%)	0,26
Potássio, K ₂ O (%)	0,16
Cálcio total, CaO (%)	19,85
Magnésio total, MgO (%)	3,17
Cádmio (mg/kg MS)	0,57
Zinco (mg/kg MS)	28,99
Cobre (mg/kg MS)	73,73
Cromo (mg/kg MS)	28,11
Mercúrio (mg/kg MS)	0,52
Níquel (mg/kg MS)	18,06
Zinco (mg/kg MS)	219,49

3.3. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

A chamada radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A região de maior interesse espectroscópico está situada entre 4000-400 cm^{-1} . (STEVENSON, 1994).

A absorção na região de infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Assim sendo, a técnica de Transformada de Fourier foi introduzida na aquisição de espectros de IV proporcionando maior velocidade de leitura, permitindo obter um somatório de muitos espectros, melhorando a resolução e definição dos sinais e a exatidão da análise. A execução de várias varreduras para diminuição dos ruídos é facilitada devido a utilização de um computador na obtenção da Transformada de Fourier. Uma Transformada de Fourier converte o domínio de tempo na forma de domínio de frequência (NARIMOTO, 2006).

Essencialmente, existem duas vibrações fundamentais: estiramento, onde os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta e diminui, e, deformação, onde as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original. Quando a luz infravermelha de mesma frequência de vibração de estiramento ou de deformação incide na amostra a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele comprimento de onda registrando a leitura no computador. (STEVENSON, 1994).

Os espectros de infravermelho podem revelar as interações entre grupos orgânicos, como os carboxílicos e metais pesados, visto que a coordenação dos grupos funcionais orgânicos com metais provoca deslocamento na frequência de absorção das ligações do íon carboxilato, o que permite a identificação da natureza (iônica ou covalente) da ligação organometálica (VINKLER, 1976; HERNANDEZ, 1993).

O estudo do lodo por FTIR permite observar a natureza, a reatividade, o arranjo estrutural de grupos funcionais que possuem oxigênio, o grau de pureza da amostra

quanto a contaminantes inorgânicos como argilas, metais e sais, e a ocorrência de carboidratos e proteínas (STEVENSON, 1994).

Estas informações são úteis, pois permitem identificar possíveis processos de oxidação e alteração de grupos funcionais, associados aos efeitos de manejos, devido, por exemplo, ao aumento ou redução de aeração do lodo, mudança no pH, complexação com micronutrientes provenientes de fertilizantes ou naturalmente ocorrendo no lodo, e ainda com metais pesados.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é muito utilizada para identificar grupos funcionais presentes na macromolécula do lodo. A principal aplicação da técnica na caracterização estrutural do lodo é a identificação dos principais grupos funcionais. Sabe-se que:

“Vibrações de deformação geralmente requerem menos energia e são encontradas em frequências menores do que as vibrações de estiramento. Estiramento devido à tripla ligação ($2300 - 2000 \text{ cm}^{-1}$) é mais forte do que duplas ligações ($1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) e estas são mais fortes do que ligações simples, como C-C, C-O e C-N ($1300 - 800 \text{ cm}^{-1}$). Vibrações de estiramento envolvendo prótons (ex. C-H, O-H e N-H) ocorrem em frequências entre 3700 e 2650 cm^{-1} . O estiramento da ligação O-H ocorre em frequência mais alta ($3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) do que para estiramento C-H ($3050 - 2850 \text{ cm}^{-1}$) (Stevenson, 1994). Os principais grupos de absorção no infravermelho (região $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) nas substâncias húmicas são: $3395 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento OH ligado e estiramento N-H); 2930 cm^{-1} (estiramento CH alifáticos); $1705 - 1716 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=O das cetonas e dos ácidos COOH); $1630 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato COO-estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias); 1510 cm^{-1} (deformação N-H de amida II e estiramento C=C dos aminoácidos); 1450 cm^{-1} (deformação C-H dos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$); 1420 cm^{-1} (estiramento assimétrico C-O, deformação O-H e deformação C-O-H dos COOH e estiramento simétrico dos íons COO-); 1230 cm^{-1} (estiramento simétrico C-O e deformação OH dos COOH); 1125 cm^{-1} (estiramento C-O de álcoois, éteres, ésteres e COOH); 1035 cm^{-1} (estiramento C-O de polissacarídeos)”. (SANTOS, 2006).

Ainda que, as impurezas inorgânicas encontradas nesta região são: 3700 cm^{-1} estiramento axial de OH externo da estrutura da caulinita; 3620 cm^{-1} estiramento axial de OH interno da estrutura da caulinita; $3520, 3445, 3390 \text{ cm}^{-1}$ estiramento OH em gibbsita; $1100 - 1090 \text{ cm}^{-1}$ estiramento Si-O-Si; quartzo; $800 - 770 \text{ cm}^{-1}$ caulinita, glauconita, montmorilonita, quartzo. (SANTOS, 2006).

O espectro de IV é característico da molécula como um todo, porém certos grupos funcionais dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência independentemente da estrutura do resto da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permitem a obtenção, através da consulta de tabelas do simples exame do espectro, de informações sobre a

estrutura das moléculas (STEVENSON, 1994). A tabela 4 mostra as bandas típicas em espectros de Lodo.

Tabela 4 - Bandas típicas observadas em espectros de FTIR de Lodo

Região em comprimento de onda (cm⁻¹)	Origem
3400	Vibração de estiramento de grupos OH e NH
2900	Vibração de estiramento assimétrico de grupos CH – alifático
1715	Vibração de estiramento de grupos C=O
1600	Vibração de estiramento assimétrico de íons COO-
1400	Vibração de estiramento simétrico de íons COO-
1200	Vibração de estiramento de grupos C-O
1000	Torção de COH, vibração de estiramento de grupos CO de polissacarídeos ou grupos Si-O

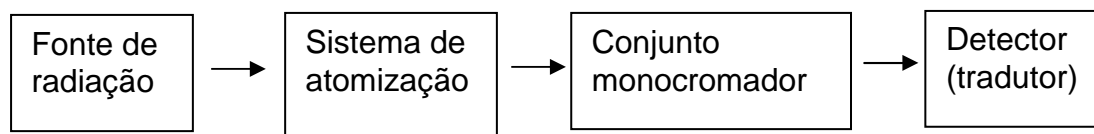
Fonte: NARIMOTO (2006)

3.4. TÉCNICA DE FAAS.

A análise de espectroscopia de absorção atômica ou atomic absorption spectroscopy (AAS) é o método mais utilizado para determinação de elementos individuais em amostras analíticas há aproximadamente meio século. Baseia-se no princípio de que átomos no estado gasoso (livres), gerados em um atomizador, podem absorver radiação de frequência específica, que é emitida por uma fonte espectral. Assim, a quantificação obedece à Lei de Beer, que relaciona a absorbância medida com a concentração do analito.

Em instrumentos convencionais, usualmente uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte. (BORGES, et al.,2005)

Figura 1 Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica.



A Figura 1 representa os componentes de um espectrofotômetro de absorção atômica. As três principais fontes de radiação são: lâmpada de cátodo oco, fontes de espectros contínuos e lâmpadas de descargas sem eletrodos. Já o monocromador tem a função de separar a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, através de um prisma ou rede de difração. O sistema de atomização é constituído por um nebulizador que forma um aerossol da solução aquosa de interesse e pelo queimador, que transforma íons e moléculas em átomos no estado fundamental. O detector consiste de um amperímetro analítico interfaceado a um computador que registra o sinal em absorbância ou concentração. (WELZ; SPERLING, 1999 citado por DARÉ, 2013).

4. METODOLOGIA E MATERIAIS.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE COLETA DAS AMOSTRAS.

A pesquisa foi desenvolvida com o lodo gerado na Estação de Tratamento de Esgotos – ETE Gsia operada pela Saneamento de Goiás S.A (Saneago); além do lodo da área urbana da cidade de Goianésia (LR), entre as ruas 31 e 33 (coordenadas: 15°19'17.5"S e 49°06'56.1"W); córrego laranjeiras na extensão da chácara comunitária localizada em Goianésia – GO (coordenadas: 15°18'44.9"S e 49°05'47.5"W), confluência do Córrego Laranjeiras com o Calção de Couro nas seguintes coordenadas 15°18'59.1"S e 49°04'23.8"W a uma distância aproximada de 5 km da ETE-Gsia. Por fim a Estação de Tratamento de Água do Município de Santa Rita do Novo Destino (STR) nas coordenadas 15°07'58.4"S e 49°07'12.1"W a uma distância aproximada da ETE-Gsia de 20 km.

A ETE Goianésia trata os efluentes do sistema de esgoto sanitário da sub-bacia da margem direita do ribeirão Calção de Couro, antes da confluência com o Córrego Laranjeiras (LCL.). A figura 2 mostra a área e sentido dos córregos, figura 3 identifica a localização dos pontos de coleta em torno desta estação, a figura 4 mostra a

localização da ETA – Santa Rita do Novo Destino (STR), um ponto de coleta cerca de 20 Km de distância da ETE-Gsia.



Figura 2 área da ETE-Gsia e sentido dos córregos.

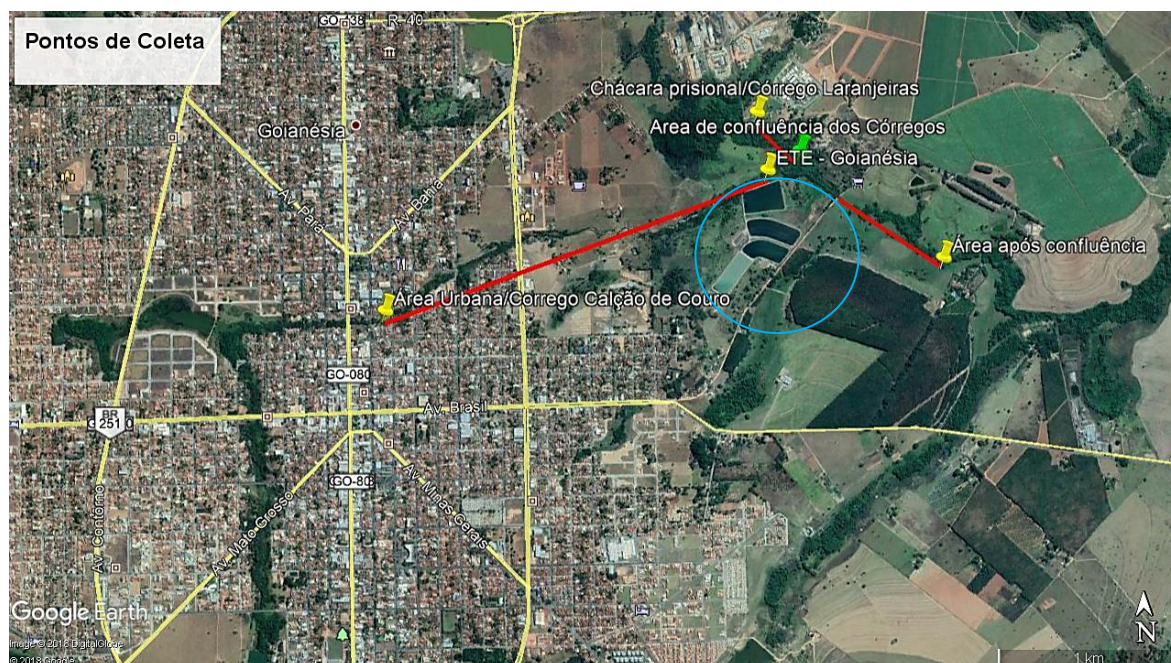


Figura 3 Localização dos pontos de coleta em torno da ETE

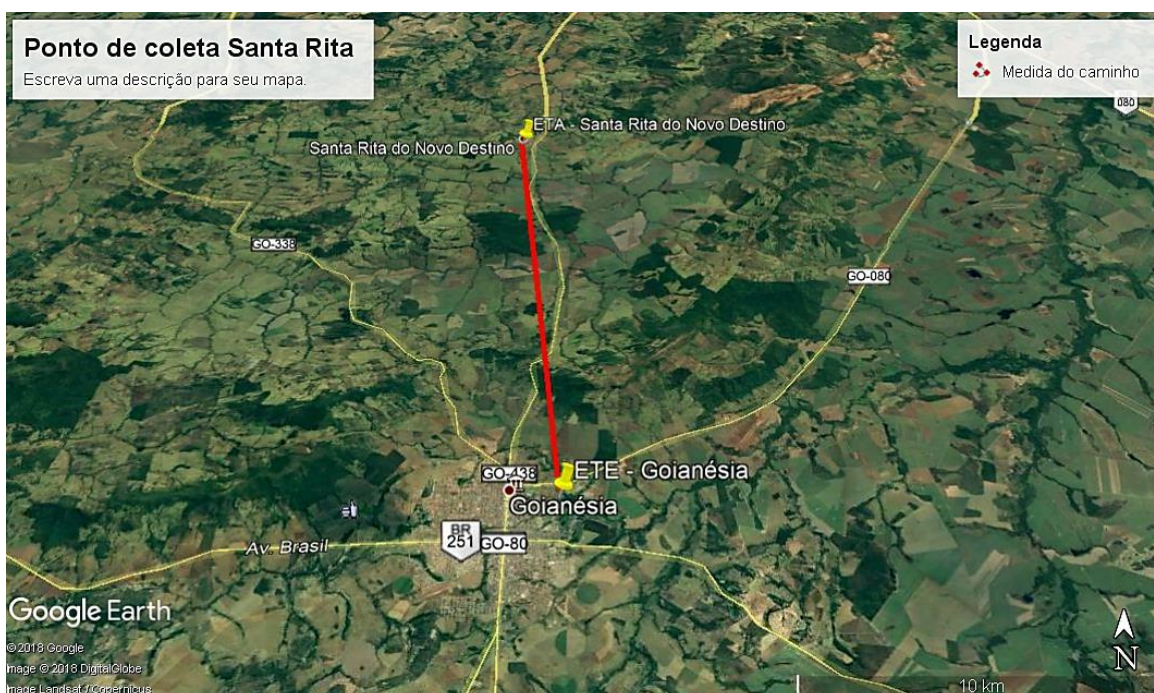


Figura 4 pontos de coleta ETA-Santa Rita do Novo Destino

4.2. METODOLOGIA APLICADA PARA COLETA DAS AMOSTRAS.

As amostras foram coletadas nos córregos CLA, LR, STR e LCL utilizando Pá de Bico com Cabo de Madeira 71 cm para coleta do lodo em seus leitos, buscando preservar a coleta de areia e material orgânico (folhas, galhos e outros) em decomposição.

Nas coletas da ETE-Gsia, assim como nas outras, foi utilizado um amostrador padrão (pá de 71 cm e sacos pretos lacrados com fita adesiva) adaptado da norma brasileira de amostragem de resíduos ABNT NBR 10007 do ano de 2004 que a SANEAGO também utiliza. Para a coleta na ETE-Gsia, foi utilizado o amostrador padrão e o balde coletor conforme figura 5 Logo depois foi depositado em um pote esterilizado o lodo até atingir a marca de 1 Kg g de amostra. As mesmas foram acondicionadas em sacos pretos e lacrados com fita, de no mínimo um quilo (1Kg). O mesmo procedimento para coleta e armazenagem seguiu com pá de 71 cm e sacos pretos lacrados com fita nas demais amostras (CLA, LR, STR e LCL).



Figura 5 Balde coletor padrão Saneago

4.3. METODOLOGIAS APLICADAS PARA SECAGEM DAS AMOSTRAS.

Para a coleta e secagem do lodo, o período foi referente aos meses de abril e início de maio. A massa de amostra foi de 1 kg de lodo para cada um dos pontos (LR, STR, LCL, CLA e LE).. As tortas foram quebradas e homogeneizadas dentro do próprio saco plástico, manualmente e com o auxílio de uma espátula, de modo a ficar na forma de pequenas pelotas ou grânulos ainda úmidos, com dimensões variadas. O fluxograma a seguir, refere-se a etapa de secagem da amostra.

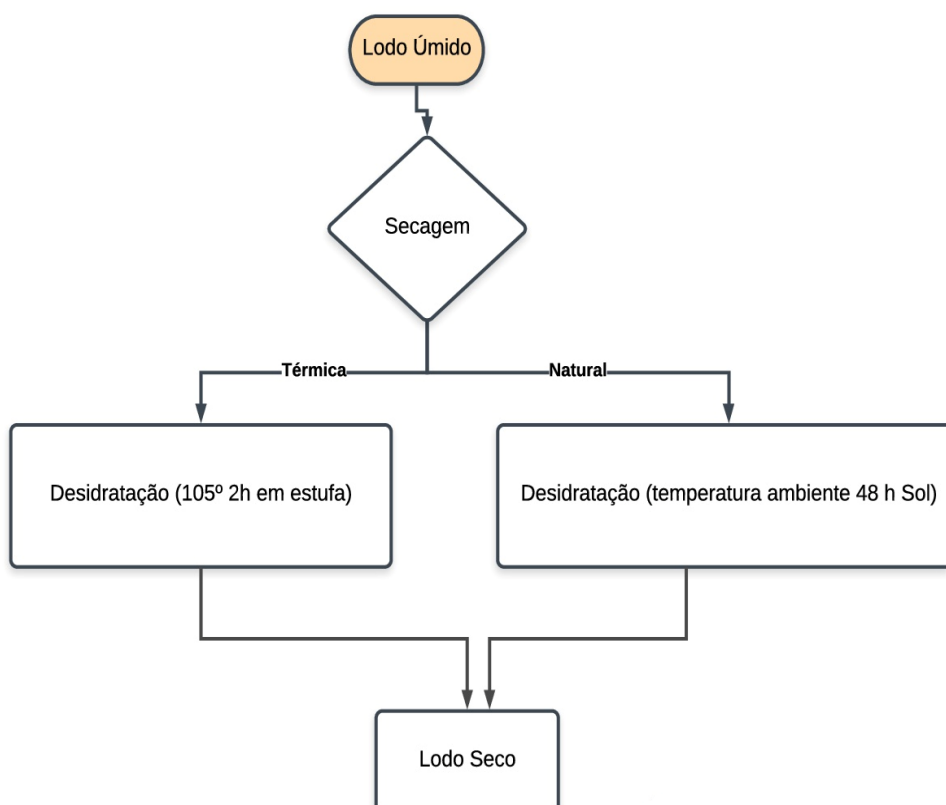


Figura 6 Fluxograma de procedimentos para secagem

4.4. SECAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

4.4.1. SECAGEM TÉRMICA

Com uma colher, as amostras de lodo foram colocadas nas cápsulas de porcelana previamente preparadas, aproximadamente 25 a 50 g em cada cápsula. A Figura 7 mostra a preparação das amostras nas cápsulas de porcelana.

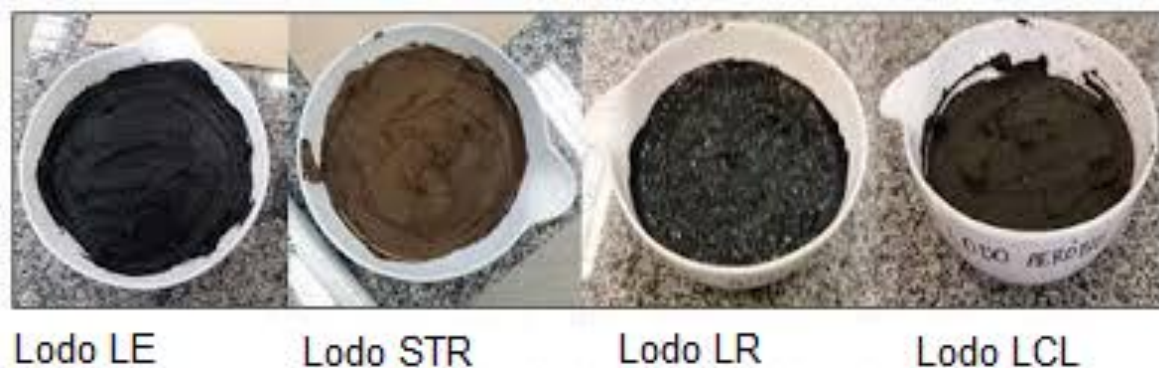


Figura 7 Preparação das amostras de lodo para secagem térmica

As massas das cápsulas contendo as amostras de lodo desidratado, ainda com umidade, foram medidas e identificadas. A quantidade de lodo para secagem térmica foi de 500g¹.

Figura 8 Amostra de lodo de esgoto seca em estufa térmica.



Após a coleta as amostras foram levadas ao laboratório e colocadas para secar a temperatura de aproximadamente 105° C num período de 8 horas para eliminação de toda umidade contida no lodo, conforme o procedimento para determinação de sólidos totais (PIVELI, 1996). Em seguida foi realizada uma limpeza manual para a retirada de raízes. A Figura 8 mostra a cápsula contendo amostra de lodo de esgoto úmida e seca em estufa de secagem.

¹ A massa de coleta do lodo, em cada um dos pontos, foi de 1Kg. Esta mesma massa foi dividida em 500g para secagem térmica e 500g para secagem natural.

Após a secagem, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas em dessecadores contendo sílica gel para esfriamento, até a temperatura se igualar à temperatura ambiente. O tempo de espera foi de aproximadamente 4 horas. Após o completo esfriamento, as massas das cápsulas, contendo a amostra seca, foi identificada, peneirada (peneira de 2,5 mm) e acondicionadas em tubos Falcons.

4.4.2. SECAGEM NATURAL

A secagem natural foi submetida às variações climáticas da região sendo realizada apenas no diurno e acondicionadas em sacos devidamente preparados e isolados. As condições ambientais do período de maio a junho na região de Goianésia são de uma precipitação de 14 mm com uma temperatura média é 22.8 °C, considerado um dos períodos mais secos do ano. Para tal, parte da metodologia utilizada neste trabalho foi adaptada dos estudos realizados por Lima (2009).

A secagem do lodo de esgoto, foi realizada expondo a amostra à temperatura ambiente, até a amostra demonstrar aspecto sólido (Figura 10), inclusive quando triturada. Após a secagem, o material é chamado de biossólido, sendo posteriormente triturado em almofariz e pistilo até passar em peneira de 2,5 mm.



Figura 4.49 Processo de secagem natural lodo úmido



Figura 10 Processo de secagem natural lodo seco.

Para avaliar o processo de secagem do lodo nas condições climáticas do período de maio a junho foram determinados períodos de 4 dias devido a quantidade de lodo para secagem (1 Kg), um tempo curto comparado ao período de 70 à 98 dias adotados por Lima (2009), porém nas suas pesquisas, a maior perda de umidade do lodo se deu nos primeiros 30 dias do período de secagem, isto é, menos da metade do tempo. Não se levou em consideração a quantidade de lodo separado para secagem no trabalho de Lima (2009) uma vez que os objetivos são distintos.

Após a secagem das amostras, o lodo seco, foi identificado, peneirado (peneira de 2,5 mm) e acondicionadas em tubos Falcons.

4.4.3. DETERMINAÇÃO DE UMIDADE PÓS SECAGEM TÉRMICA E NATURAL

Os valores médios das massas das amostras de lodo com secagem térmica e natural. Cada amostra (LR, STR, LCL, CLA e LE) foi analisada em triplicata.

Para cada valor médio de massa de amostra de lodo, foram calculados o teor médio de umidade em base seca e a umidade em base úmida conforme a base de cálculo apresentada pela ABNT 6457 (1986) abaixo:

$$(w = \text{teor de umidade}; M_w = \text{massa de água}; M_n = \text{lodo natural}; M_s = \text{lodo seco})$$

$$M_w = M_n - M_s$$

$$W = \frac{M_w}{M_s}$$

4.5. PREPARO DE AMOSTRAS DE LODO PARA DETERMINAÇÃO DE K E Cu POR FAAS.

Para a determinação da concentração dos elementos (K e Cu), nas amostras em triplicatas coletadas (LR, STR, LCL, CLA e LE), 1,0 g de lodo seco termicamente, foi transferido para beakers. Em seguida, 3,0 mL de HCl e 1,0 mL HNO₃ ambos concentrados, foram adicionados e o sistema foi conduzido para lixiviação em capela na temperatura ambiente. Este processo de lixiviação segue a definição da ABNT NBR10005:2004, que diz:

“Processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Após 24 horas a solução e a fase sólida foram separadas por filtragem simples o papel utilizado possuía porosidade de 11 µm. O extrato foi aferido em balão volumétrico de 100 mL homogeneizado com água deionizada. Posteriormente, a suspensão foi estocada em tubos falcon de 50 mL a temperatura ambiente e analisados no espectrofotômetro de absorção atômica.

4.6. PREPARO DE AMOSTRAS DE LODO PARA ANÁLISES POR (FTIR).

4.6.1. PROPORÇÃO DE MASSA DE AMOSTRA E MASSA DE KBr.

Primeiramente todas as amostras secas (naturalmente e termicamente) e armazenadas a temperatura ambiente, passaram por estufa a temperatura de 105°C juntamente com KBr (por ser higroscópico) para retirada de umidade, para não influenciar na análise IV.

Após secas, as amostras e o KBr foram triturados com auxílio de almofariz e pistilo até obtenção de um sólido fino, logo após foram guardadas em dessecadores distintos até o momento de formar a mistura apropriada para a pastilha.

Para estabelecer a proporção massa de amostra/massa de KBr ideal no preparo das pastilhas para posterior leitura no FTIR ficou estabelecido uma análise da

translucidez da pastilha por primeiro. Pois, uma pastilha precisa ser translúcida para ser analisada por espectroscopia de IV (LOPES 2004).

Com a finalidade de estabelecer uma proporção que atingisse uma forma mais cristalina de pastilha foram avaliadas três condições para padronização da relação massa de amostra / KBr. Sendo a primeira condição de 2mg de lodo por 60mg de KBr e a segunda de 4mg da amostra do lodo por 80mg de KBr. A proporção mais translúcida de pastilha para colocar no aparelho foi a da terceira condição, 1mg de amostra / 80mg de KBr. A figura 11, mostra na amostra LE as três condições, aplicadas:

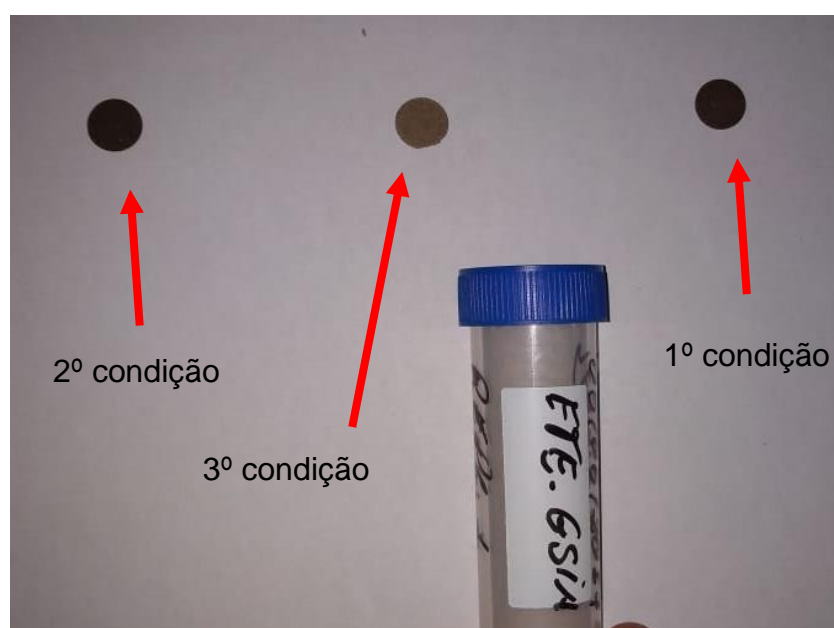


Figura 11 Pastilha de LE mais translúcida.

Diante das proporções aplicadas, a terceira condição (1mg de Lodo em 80 mg de KBr) foi a que obteve a menor massa que amostra possível para moer no almofariz e que demonstrou, diante das dificuldades de preparo, a mais vítrea entre as outras condições aplicadas. Assim, neste trabalho para produção de pastilha por análise no FTIR seguiram metodologia própria estabelecida, utilizando pastilhas na proporção 1mg de Lodo / 80mg KBr.

Para cada amostra foram preparadas três pastilhas (triplicata). Na prensagem das pastilhas foi utilizado um pastilhador, acoplado a uma bomba de vácuo. Foi aplicada na prensagem uma pressão de 80 KN, por 10 minutos

4.6.2. NÚMERO DE SCANS APLICADOS

Os espectros foram obtidos utilizando 100 varreduras (scans) em cada pastilha. Cada amostra foi analisada em triplicata. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} , na escala de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} em absorbância. Utilizou-se o espectrômetro de FTIR modelo IR Affinity-1 Spectrometer (Shimadzu), pertencente ao IFGoiano-Ceres.

Trabalhos relacionados com espectros de amostra de lodo com 32 scans e 8 scans (DIAS, 2009 e YAN, 2017) em amostras de lodo, observou-se que eles trabalhavam com pico muito forte em uma determinada região. As amostras analisadas neste trabalho buscaram-se estabelecer espectro de varredura 25 scans que é muito mais suave em relação ao de 100 scans. No entanto, se o grupo funcional tiver um sinal fraco, mais varreduras devem ser usadas para que o pico possa ser visto.

Assim, optou em trabalhar com mais varreduras neste trabalho, isto é 100 scans. O que significa uma maior amplitude de grupos funcionais específicos para as amostras de lodo (LR, STR, LCL, CLA e LE).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE DO TEOR DE UMIDADE DO LODO.

O teor de umidade da tabela 5 e 6 foram determinados por uma abordagem termogravimétrica, ou seja, pela perda na secagem, na qual a amostra foi aquecida e a perda de peso devido à evaporação da umidade está registrada, em duas etapas distintas.

A primeira na tabela 5 consistiu na determinação do comportamento do lodo por secagem térmica de umidade do ambiente em que estava condicionado (estufa a 105°C por 8 horas). A segunda consistiu na medição do comportamento do lodo quanto a umidade em temperatura ambiente $22, 8^\circ\text{C}$ em um período de 48 horas.

Na etapa térmica de umidade foram utilizadas 5 amostras de lodo com umidade controlada. Enquanto para as amostras tratadas por secagem natural foram utilizadas apenas 3 amostras devido a perda de dados. Os resultados apresentados seguem abaixo na tabela 5:

Tabela 5. Determinação da média de umidade do lodo: secagem em estufa (105°C por 8h)

Amostras	Média Lodo úmido + cápsula (g)	Média Lodo seco + cápsula (g)	Média do teor de umidade (%)
LE	33,13	31,63	4,74
STR	29,81	28,32	5,26
LR	41,65	39,21	6,22
CLA	45,47	43,66	4,55
LCL	27,47	26,15	5,05

Tabela 6. Determinação da média de umidade do solo: secagem natural (temperatura ambiente por 48h)

Amostras	Média Lodo úmido + cápsula (g)	Média Lodo seco + cápsula (g)	Média do teor de umidade (%)
LE	48,97	46,64	4,99
LR	51,23	49,87	2,73
CLA	46,78	44,65	4,77

Os teores das 5 amostras de lodo condicionadas no ambiente com estufa e os tratados naturalmente apresentaram teores de umidade com valores de acordo com o trabalho de SANTOS, 2018 teor de 6,3 % e a norma da ABNT NBR 6467 de 2016. Dessa forma, foi possível fixar o tempo e a temperatura adequados para o procedimento de secagem em 105 °C por 8 horas, pois sob tais condições a amostra de lodo seco submetida à análise apresentou apenas nível de dureza do material considerado adequado para o processo de mistura com o KBr e para a produção das pastilhas.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As determinações FTIR foram realizadas objetivando obter informações sobre a composição dos grupos funcionais do lodo extraído das amostras (CLA, STR, LCL, LE e LR). A análise dos resultados baseia-se fundamentalmente na correlação, pico a pico, entre o espectro observado e as bandas de grupos funcionais identificados na literatura (DIAS, 2009; FONTS, 2009; LOPES, 2004; YAN, 2017; ZHANG, 2011).

Como mostrado na figura 12, muitas absorções picos foram apresentados no espectrograma devido a complicada composição do lodo. Estão plotados todos os espectros de absorção obtidos para todas as amostras analisadas.

É possível identificar na região de 3750-3400 cm^{-1} sinais características de estiramento e deformações de ligações O-H e SiO, associados a ácidos carboxílicos e impurezas minerais, respectivamente. Na região de 1675-1645 cm^{-1} é observado sinal para C=O. Em 1100-1020 cm^{-1} é observado um sinal C-O de aril-aquil-eteres. Há ainda a presença de sinais de OH livre em 3640-3610 cm^{-1} característico desse grupo livre.

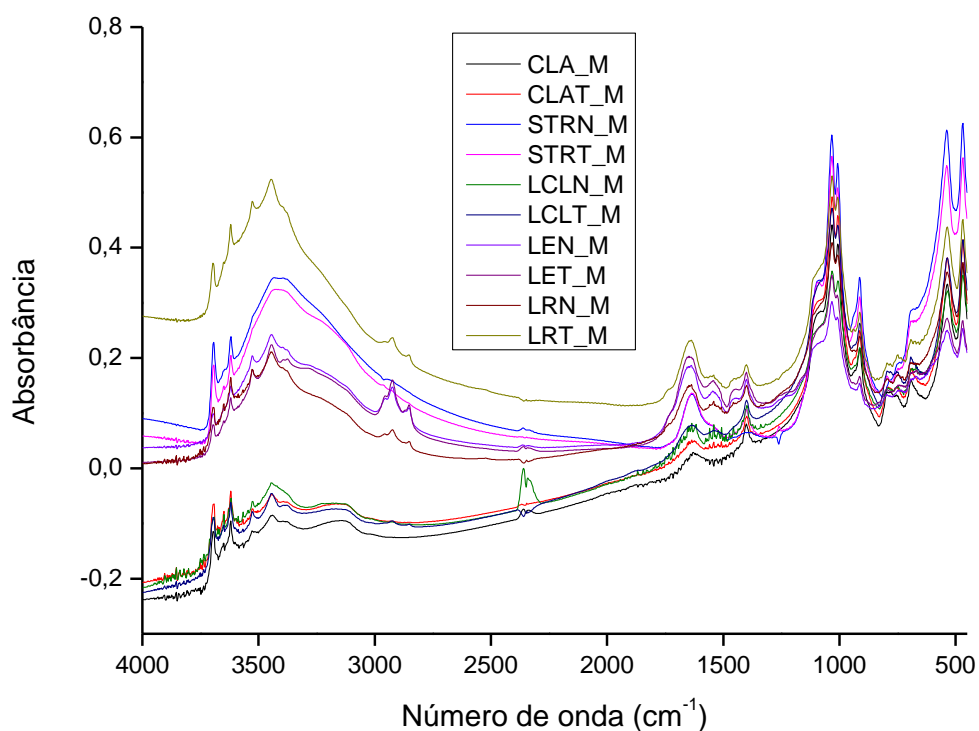


Figura 12 Espectros médios das amostras analisadas.

É possível verificar que o perfil apresentado no espectro de absorção figura 12 é repetido em todos os demais, entretanto, com valores de absorbância diferentes. Essa diferença está associada a concentração dos ácidos húmicos presentes nas diferentes amostras de lodo (DIAS,2009).

Devido a quantidade de informação contida no conjunto de dados espectrais adquirido foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA), explicada pela figura 13. Esse tipo de ferramenta quimiométricas reduz a dimensão dos dados, possibilitando uma interpretação mais eficiente da informação.

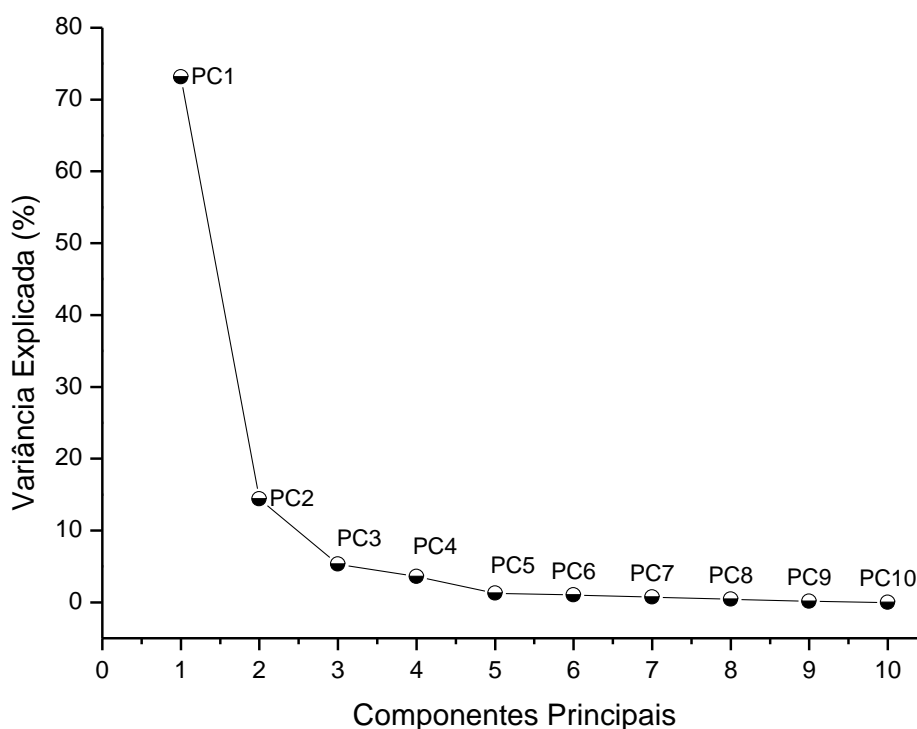


Figura 5.213 Variância explicada versus número de componentes principais.

Realizada a PCA verificou-se que PC1 (amostra CLA secagem natural) explica 73,15% da variância dos dados, enquanto PC2 (amostra CLA secagem térmica) explica 14,38% da variância.

As coletas feitas antes da confluência do córrego laranjeiras 1 (CLAN_M) e 2 (CLAT_M), assim como, para a amostra 6 (LCLT_M) coletada depois da confluência do Córrego Laranjeira com o Córrego Calção de Couro, com secagem térmica, apresentaram similaridade componentes como pode ser visualizado pela sua pontuação (scores).

No espectro referente ao lodo da amostra CLA, observou-se o aparecimento de bandas em 1530 e 1036 cm^{-1} referente à presença de amida. A banda referente à amida (1530 cm^{-1}) foi observada pelos pesquisadores (YAN, 2017; ZHANG, 2011). Dias (2009) constatou que a diminuição das bandas em 1530 e 1036 cm^{-1} referentes à amida II e deformação axial CO de polissacarídeos está relacionado ao aumento da humificação, que ocorre pela provável perda de moléculas de estruturas simples como carboidratos. As amostras com similaridade de componentes estão apresentadas na figura 14:

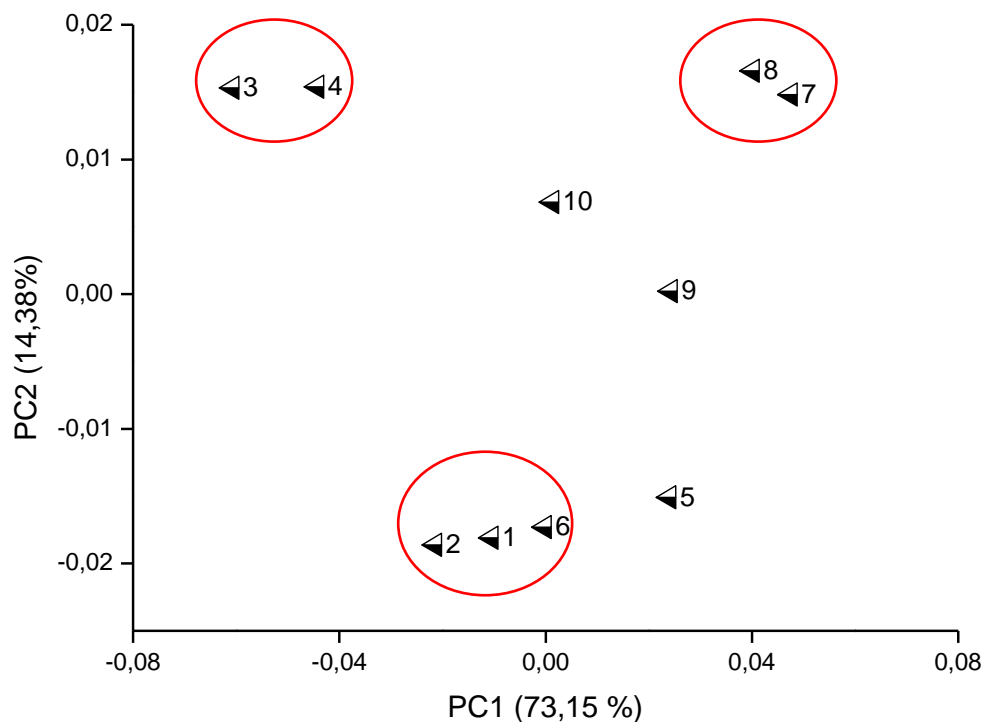


Figura 14 Valores de scores de PC1 (73,15%) versus PC2 (14,38%).

Na figura 15 são apresentados os valores de loadings para PC1 (amostra CLAN_M). É possível observar estes valores associados a região dos grupos OH e C=O, presentes no espectro de absorção.

As duas bandas cerca de 2924 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} pode ser devido à absorção de vibrações de estiramento simétrico e assimétrico picos de C-H, o que pode indicar a existência de cadeias alifáticas (DIAS, 2009, YAN, 2017, LOPES, 2004; ZHANG, 2011).

Em Zhang (2011) o espectro para o lodo original mostrou uma ampla e forte faixa de absorção entre 3300 e 3800 cm^{-1} , que foi causada por vibrações de alongamento O-H e N-H, indicando a existência de água e aminas.

A presença de C = O provocou alongamento e vibrações em 1642 cm^{-1} era que segundo a literatura é compatível com a presença de ácidos e aldeídos (LOPES, 2004; ZHANG, 2011).

As vibrações de alongamento do C-H entre 1393 e 1401 cm^{-1} indicou a presença de CH_2 e grupos CH_3 , que eram característicos de um grupo alcano. Uma banda forte também foi observada entre 1038 e 1105 cm^{-1} que pode ser causada pelas vibrações de estiramento do grupo C-O. Além disso, os picos a 753 cm^{-1} podem ser devidos a hidrogênio aromático (ZHANG, 2011).

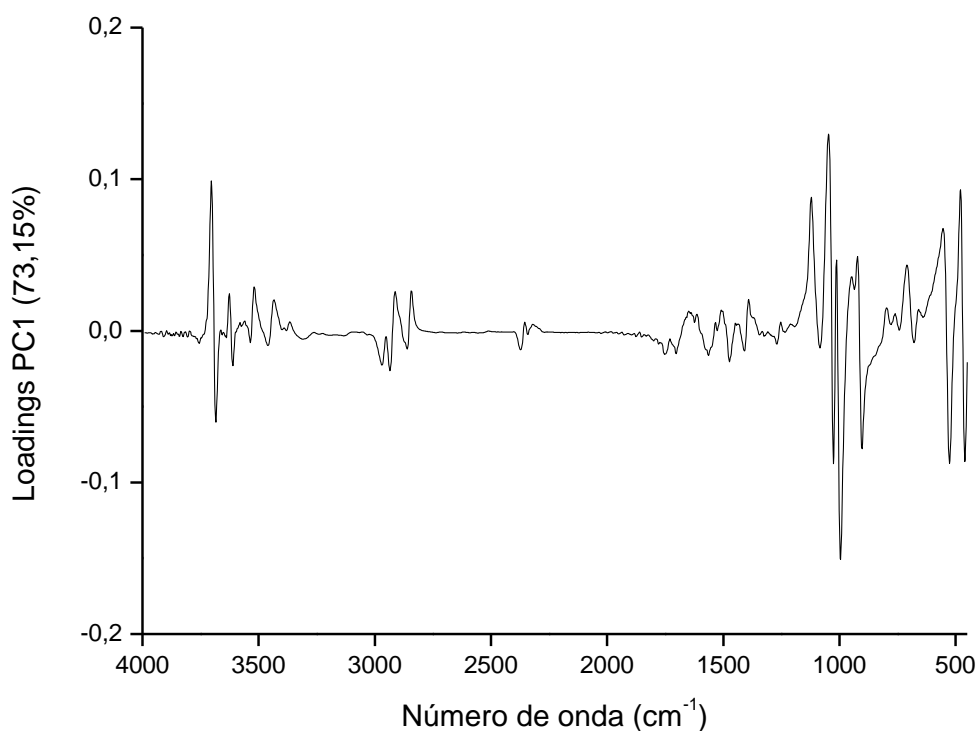


Figura 15 Valores de loadings de PC1 (73,15%)

Nas figuras 16 e 17 está demonstrada a primeira derivada. Os espectros derivados são obtidos utilizando apenas as informações contidas no espectro clássico ou de ordem zero. Deste modo, a derivação não aumenta o conteúdo de informações, entretanto, ela individualiza melhor os constituintes pelo aumento do número de bandas de absorção, permitindo a eliminação de bandas largas e melhorando a detectabilidade das pequenas características espectrais (FERREIRA,1999).

Foi observado em todos os espectros nas figuras 16 e 17 um sinal de absorção na região de 1030 a 1035 cm^{-1} , que pode ser atribuído à presença de carboidratos ou Si-O de impurezas silicatadas no lodo seco. Esse sinal pode também ser referentes a deformação axial de CO de polissacarídeos. A absorção compreendida na região de 500 cm^{-1} geralmente é atribuída à presença de impurezas minerais (PICCOLO, 2001).

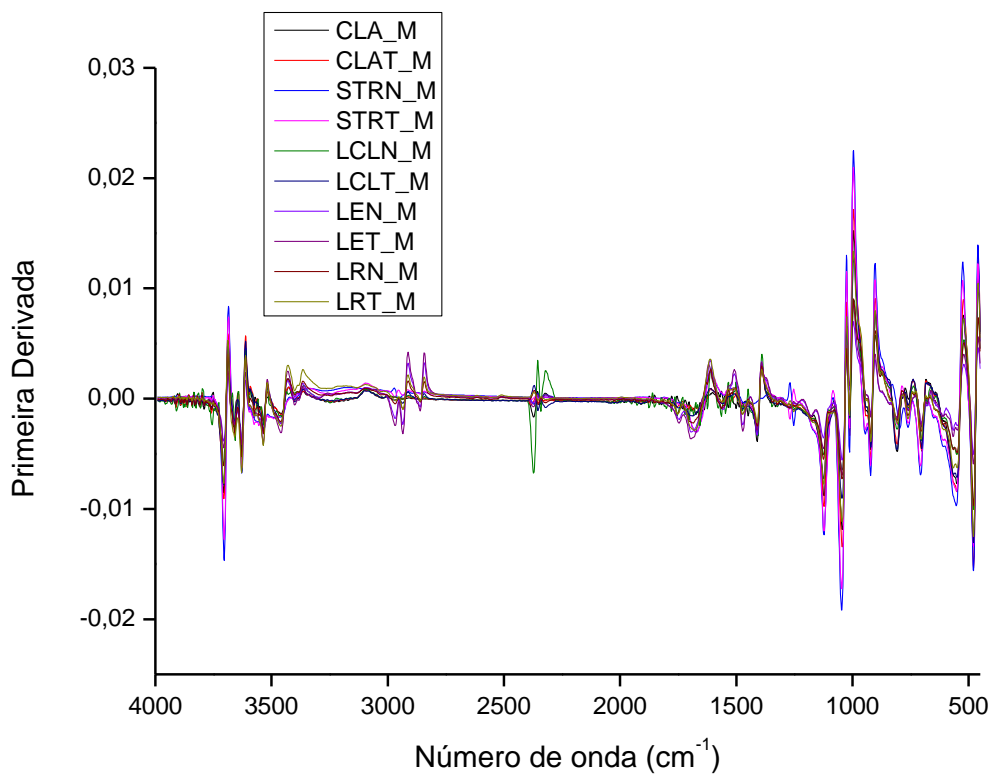


Figura 16 Primeira derivada dos espectros médios originais.

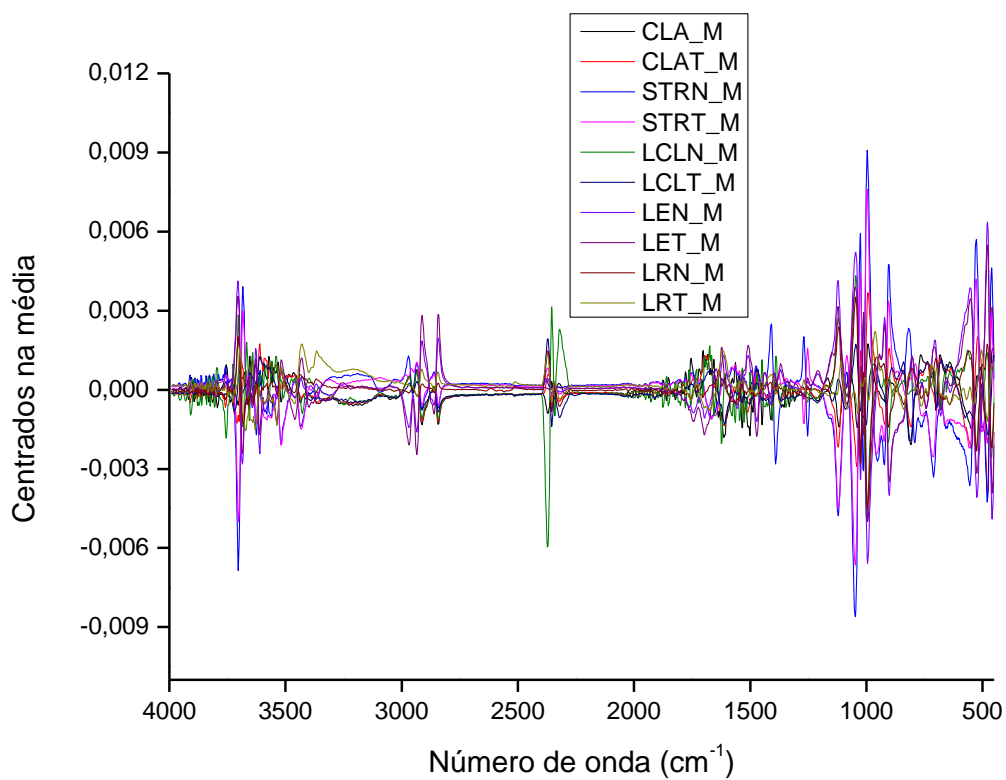


Figura 17 Dados da primeira derivada centrados na média.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (FAAS)

O lodo tem sido aplicado como alternativa para adubação de diferentes culturas. Ele tem se mostrado fonte rica em alguns elementos micronutrientes e macronutrientes. Dentre dos micronutrientes importantes esta o cobre (Cu). Por participar de diversos processos fisiológicos na planta, tais como, a fotossíntese e respiração. A concentração deste elemento no lodo utilizado como adubo deve ser suficiente para manutenção dos processos fisiológicos (Machado, 2001).

A determinação de cobre por FAAS foi realizada nas amostras selecionadas, empregando-se o método de calibração externa. A figura 18 apresenta a curva de calibração construída.

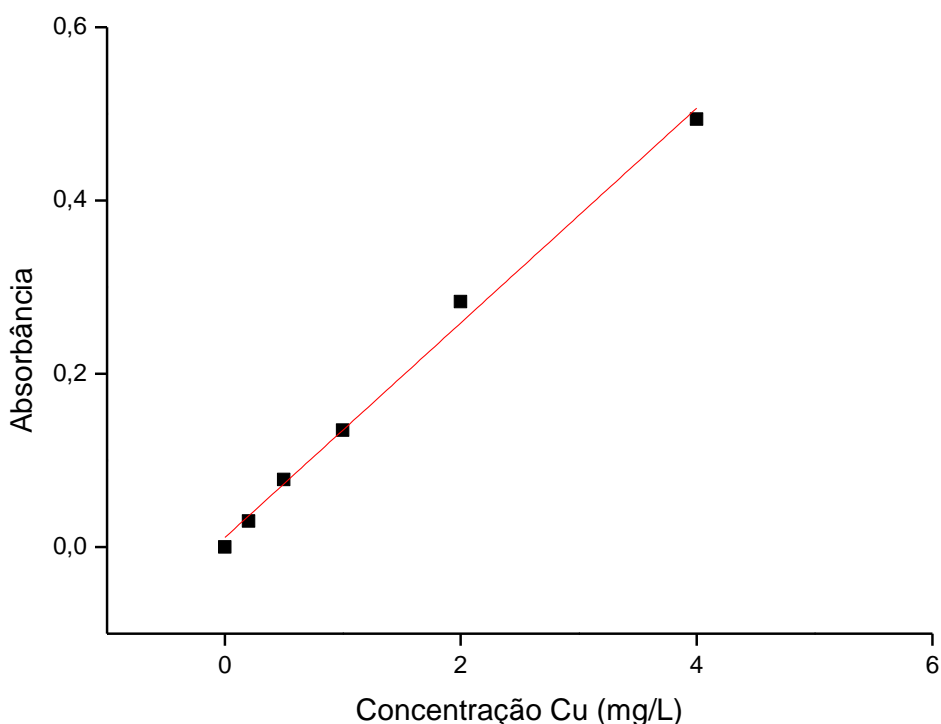


Figura 18. Curva de calibração para Cu.

A equação da reta obtida é representada por $y=0,1239x + 0,0111$, com R^2 de 0,9974. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram $8,0 \times 10^{-3}$ mg/L e $2,6 \times 10^{-2}$ mg/L.

Verifica-se na referida figura que a concentração de Cu presente nas amostras LLA, LCL e STR apresentam concentrações de 2,89 mg/L sendo inferiores aos limites observados para este metal em MACHADO (2001) onde a concentração de Cobre máxima permitida é 73,73 mg/L MS (Massa Seca). Essa observação corrobora para

possibilidade de uso deste material como adubo, uma vez que em níveis tão baixos, o cobre não se apresenta como um problema para aplicação do lodo em culturas agrícolas.

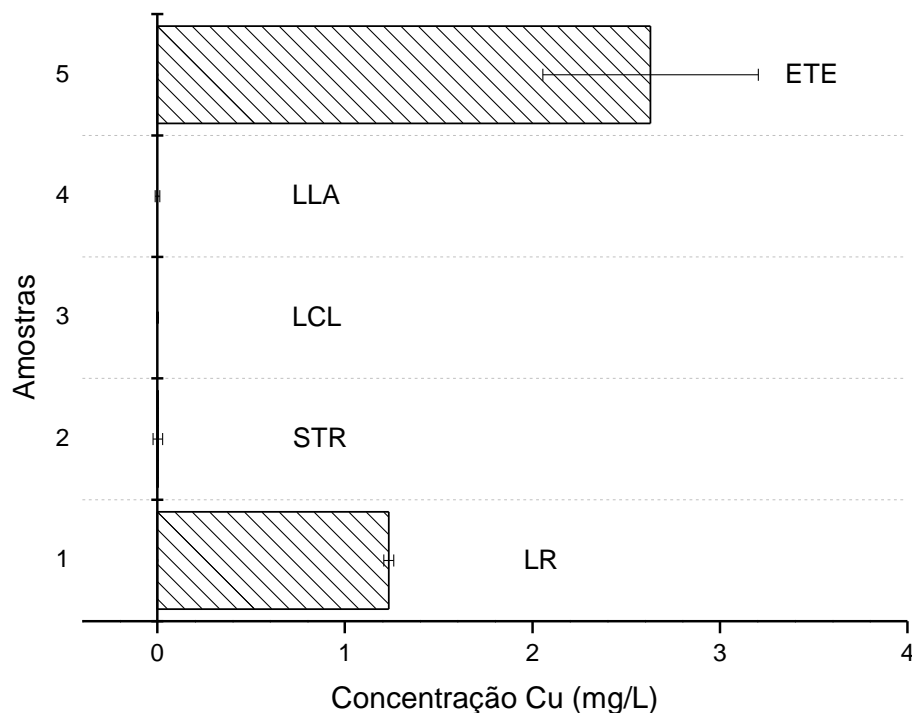


Figura 19. Concentração de Cu nas amostras analisadas.

Na nutrição das plantas, além dos micronutrientes, estão presentes os macronutrientes. Estes nutrientes compreendem por exemplo, cálcio, magnésio e potássio. Esse elemento tem importante papel no crescimento do tecido vegetal, assim como na manutenção da água na planta (Machado, 2001).

Assim como no caso dos micronutrientes, os macronutrientes também precisam estar presentes em quantidade satisfatória nas plantas para estas possam se desenvolver. Devido a isso, a determinação deste elemento em amostras de lodo torna-se importante. A figura 20 apresenta a curva de calibração externa construída para determinação deste elemento. A equação da reta obtida é representada por $y=0,2588x + 0,0553$, com R^2 de 0,9911. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram $4,0 \times 10^{-3}$ mg/L e $1,2 \times 10^{-2}$ mg/L.

A concentração determinada nas amostras com valor médio de Potássio no Lodo bruto seco para amostra da ETE 0,199 % no Brasil (típico 0,4%) em machado foi de 0,16%, em fertilizantes comerciais 10% (MACHADO, 2001). Estes valores estão dentro do esperado. Destacando-se a amostra ETE, na figura 21.

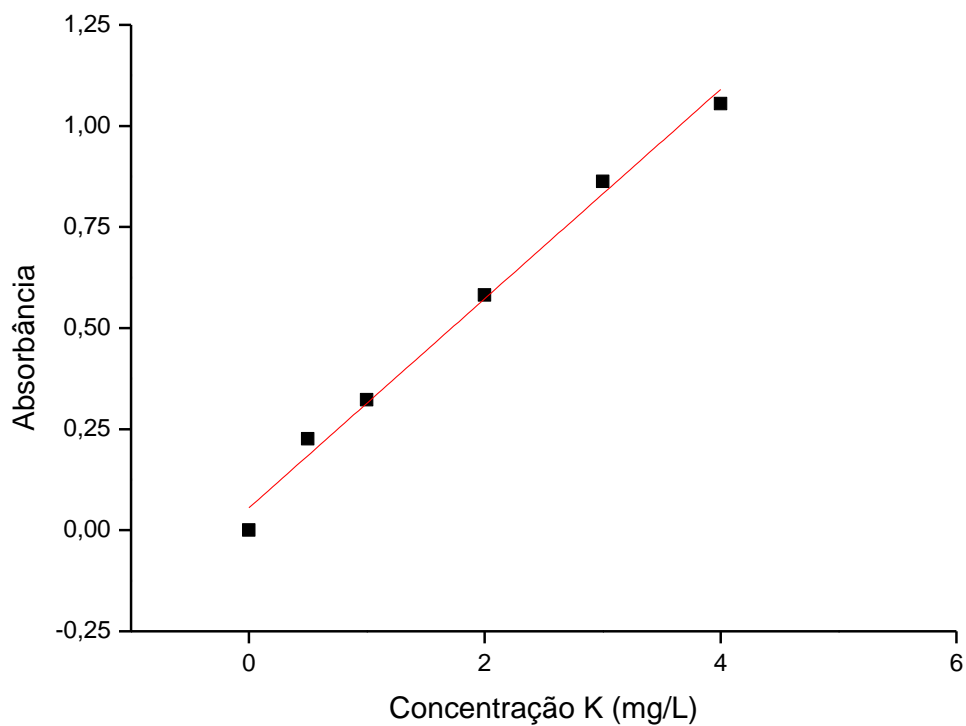


Figura 20 Curva de calibração para o potássio.

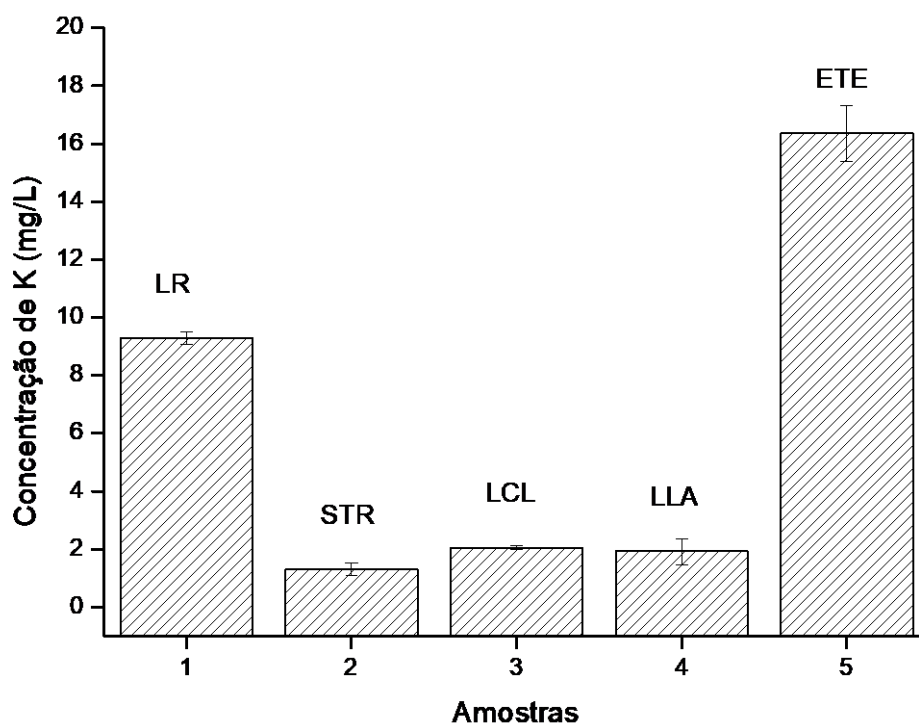


Figure 21. Concentração de K nas amostras analisadas.

6. CONCLUSÕES

Os espectros de FTIR obtidos são típicos para AH. Neles as principais bandas estão associadas à grupos hidroxila, carboxila, carbonila e amina. Os espectros não mostraram diferenças significativas para os diferentes sistemas de secagem.

Os espectros de absorção obtidos apresentaram sinais em reigões características de ácidos húmicos, tais como 3750-3400 cm^{-1} de estiramento e deformações de ligações O-H e SiO, em 1675-1645 cm^{-1} C=O, em 1100-1020 cm^{-1} C-O, além de 3640-3610 cm^{-1} para OH livre.

O gráfico de scores de PC1xPC2 revelou a formação de dois agrupamentos. A formação desses agrupamentos está relacionada a concentração dos ácidos húmicos no lodo e também a localidade de coleta das amostras. No gráfico de loadings para PC1 foi possível verificar a influência dos grupos OH e C=O na separação de amostra.

Em geral, as amostras de lodo analisado incidem nos constituintes de ácidos húmicos (ácidos nucléicos, proteínas, carboidratos e lipídios) e os produtos secundários, indigestos ou materiais orgânicos (celulose) e material inorgânico. Os grupos funcionais desta composição são apresentados da seguinte forma: alifático, carboxílico, amida, amina, aromáticos, grupos metileno, e também alguns grupos funcionais contendo halogênios, silício e fósforo apresentando coerência com os resultados já existentes na literatura (DIAS, 2009; YAN, 2017; ZHANG, 2011).

No que se refere a determinação dos elementos Cu e K, fica claro que a concentração encontrada está abaixo dos determinados por Machado 2001. Essa baixa concentração de potássio 0,2 % e Cu 2,89 mg/L (máxima permitida 73,73 mg/L) revela que o uso desse tipo de material de forma exclusiva na nutrição de plantas deve ser melhorado, uma vez que outros tipos de adubos podem fornecer teores maiores a de potássio (cerca de 10%) e Cobre.

7. REFERÊNCIAS

ADANI, F. & TAMBONE, F. **Long-term effect of sewage sludge application on soil humic acids.** *Chemosphere*, 60:1214-1221, 2005.

ALBIACH, R.; CANET, R.; POMARES, F.; INGELMO, F. Organic matter components, aggregate stability and biological activity in a horticultural soil fertilized with different rates of two sewage sludges during ten years. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 109-114, 2001. Disponível em: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852400001668. Acessado em 10/10/2018.

ASSUNÇÃO, J. C. B. SIGOLO, J. B. **Influência do Ambiente Tropical Em Lodos Gerados Na Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri-Sp: Comportamento dos Metais Pesados.** Revista Brasileira de Geociências, Brasília, v. 27, n. 4, p. 355-364, 1997. Disponível em: <file:///C:/Users/Paulo%20Cesar/Downloads/11250-13736-1-SM.pdf>. Acessado em: 02/07/2018

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6467. **Amostras de solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização.** Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: file:///C:/Users/Paulo%20Cesar/Downloads/kupdf.net_abnt-nbr-6457-2016.pdf. Acessado em: 12/03/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 1004. **Resíduos sólidos - classificação.** Rio de Janeiro, 2004. 21 - 71 p.

BARNETO, A. G., CARMONA, J. A., ALFONSO, J. E., BLANCO, J. (2009) **Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost**, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86,108 – 114.

BALDOTTO, Maribus Altoé; BALDOTTO, Lílian Estrela Borges. **Ácidos húmicos.** Rev. Ceres, Viçosa, v. 61, Suplemento, p. 856-881, 2014.

BETTIOL, W. **Effect of sewage sludge on the incidence of corn stalk rot caused by Fusarium.** Summa Phytopathologica, v.30, n.1, p.16-22. 2004. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/111951/1/2004AP001.pdf> Acessado em: 12/12/2018

BETTIOL, W.; CAMARGO, A., (Eds.). **Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto.** Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 259. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/127218/1/2005AA-073.pdf>. Acessado em: 07/04/2018

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.** Revista Analytica, v. 18, p. 58-67, 2005. Disponível em: http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/HRAAS_1.pdf. Acessado em 05/04/2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Proposta de Resolução nº 0 02000.002533/2003-11, de 26 de outubro de 2005.** Regulamentação do uso agrícola de lodo de esgoto. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/PropResLodoLimpa21CTAJ1.pdf>. Acesso em: 16 março. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Regulamentação do uso agrícola de lodo de esgoto, de 29 de agosto de 2006.** Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>. Acesso em: 2 nov. 2017.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ - SANEPAR. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura.** Disponível em: https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/uso_manejo_lodo_agricultura.pdf. Acesso em 28/03/2017.

CRUZ, Luíza Paula Valente da. **Principais técnicas de tratamentos de águas residuais.** *Millenium*, Viseu, RE, n7, 1997.

DAVID, Airton Checoni. **Secagem térmica de lodos de esgoto. Determinação da umidade de equilíbrio.** São Paulo, 2002. Disponível em: [file:///C:/Users/Paulo/Downloads/Revisada%20\(1\).PDF](file:///C:/Users/Paulo/Downloads/Revisada%20(1).PDF) .Acesso em: 31 de março de 2017.

DARÉ, Denise. **Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidades de São Carlos-SP e Jaú-SP.** Araraquara, 2013. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/97814/000718986.pdf?sequence=1>. Acessado em: 05/04/2019.

DIAS, Bruno de Oliveira et al. **Espectroscopia de infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de um latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto.** Rev. Bras. Ciênc. Solo. 2009, vol.33, n.4, pp.885-894. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832009000400013&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acessado em: 07/04/2018

DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. **Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico.** R. Bras. Ci. Solo, 22:603-611, 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v22n4/05.pdf>. Acessado em: 26/04/2017.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L.O **Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial.** *Química Nova*, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FONTES, I., AZUARA, M., GEA, G., MURILLO, M. B. **Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge**, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85, 184 – 191, 2009.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO D.; BICUDO, T. de C.; COLNAGO, L. A. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S. M; CELEBRONI, A. P. **Estabilização de solos com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. Química Nova, v. 27, n. 4, p. 582- 585, 2004. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol27No4_582_11-AR03239.pdf. Acessado em: 12/12/2018.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ª ed. Trad. B. P. A. JOSÉ & B. E. OSWALDO. Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos, 2005. 483 p.

HERNANDEZ, T.; MORENO, J.I.; COSTA, F. **Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter- metal interactions**. Agrochimica, v. 37, n. 1, p. 12-17, 1993

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável – Brasil 2002**. Dimensão Ambiental – Saneamento. Tratamento de Esgoto. Rio de Janeiro: IBGE, 2002. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC, 1985. 315 p. Disponível em: file:///C:/Users/Paulo%20Cesar/Downloads/epdf.tips_trace-elements-in-soils-and-plants-fourth-edition.pdf. Acessado m 01/04/2018

LIMA, M.R. P. **Uso de estufa agrícola para secagem e higienização de lodo de esgoto**. 2009. 284 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, 2009. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-11082010-114629/publico/Tese_Marcia_Regina_Pereira_Lima.pdf. Acessado em: 03/04/2019.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho**. Química Nova, Salvador, BA, nº 27, 670-673, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n4/20812.pdf>. Acessado em: 07/04/2018.

MACHADO M. F. S. **A situação brasileira dos biosólidos**. Dissertação pela Faculdade de Engenharia Civil. São Paulo Campinas, 2001. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/257923>. Acessado em 02/04/2018.

MELO, W.J.; MARQUES, M.O. **Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas**. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA meio ambiente, 2006, p.109-141, 2006. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/download/LivroLodoEsgoto.pdf>. Acessado em: 20/05/2018.

MELO, W.J.; MELO, G.M.P.; BERTIPAGLIA, L.M.A.; MELO, V.P. **Reciclagem de resíduos orgânicos: oportunidade comercial com conservação ambiental**. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., 1997, São Carlos - SP. **Anais...** São Carlos: Sociedade Brasileira de Substâncias Húmicas/ Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1997. p. 106-111.

MENEGAZZO, Veridiana Antunes. **Análise do custo do ciclo de vida de uma estação de tratamento de esgoto - ETE Bombinhas, SC**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2016. 75 p.

METCALF, B.; Eddy, I.N.C. (1991). **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 3ª ed., 765-926, New York : McGraw-Hill. E.U.A.

NARIMOTO, Kelly Mayumi. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto**. Tese (Mestrado em Química). Instituto de Química de São Carlos. São Carlos-SP, 2006. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-29012007-114840/pt-br.php>. Acessado em: 20/02/2019.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T.& NÓBREGA, J. A. “**Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica**”. Quim. Nova, 27 (5): 832, 2004.

PEDROZA, M. M., VIEIRA, G. E. G., SOUSA, J. F. **Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil**. Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, Desarrollo y Práctica, 4, p.1-13, 2011.

PEDROZA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15915/1/MarceloMP_TESE.pdf. Acessado em: 12/03/2018.

PEGORINI, E. S.; HOPPEN, C.; TAMANINI, C. R.; ANDREOLI, C. V. **Levantamento da contaminação de lodo de estações de tratamento de esgotos do estado do Paraná: II Metais Pesados**. In: Silubesa, Fortaleza, 2006. Disponível em: http://www.sanepar.com.br/sanepar/gecip/congressos_seminarios/lodo_de_esgoto/producao_lodopr.pdf. Acessado em 02/03/2018.

PICCOLO, A. **The supramolecular structure of humics substances**. Soil Science, v. 166, p. 810-832, 2001. Disponível em: <http://www.suprahumic.unina.it/home/images/pdf/Soil%20Science%202002-supramolecular.pdf>. Acessado em: 20/07/2018.

SANTOS, G. Z. B., FILHO, J. A. M. F. MANZATO, L. **Perspectivas de aplicações tecnológicas de lodo gerado no processo de tratamento de água dos rios Negro e Solimões**. Matéria (Rio J.) vol.23 N°3 Rio de Janeiro 2018.

SANTOS, Larissa Macedo dos. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. Tese (mestrado em química). Instituto de Química de São Carlos. São Carlos-SP. 2006

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. 315p.

SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. **Copper(II) and Iron(III) complexation by soil humic acids: an IR and ESR study**. The Science Total Environmental, v. 55, p. 351, 1986. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969786901920>. Acessado em: 12/04/2018.

SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEXE, C.A.; MENDONÇA, E. **Cana de açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto – Nutrientes, metais pesados e produtividade**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 33, n. 1, p.1-8, 1998. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Antonio_Boaretto/publication/279644895_Cana-de-acucar-cultivada-em-solo-adubado-com-lodo-de-esgoto-Nutrientes-metais-pesados-e-produtividade/links/5651af0108aefe619b18261a/Cana-de-acucar-cultivada-em-solo-adubado-com-lodo-de-esgoto-Nutrientes-metais-pesados-e-produtividade.pdf. Acessado em: 01/02/2019

SIMPSON, A.J. **Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy**. Magnetic Resonance in Chemistry, v. 40, p. S72-S80, 2002. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/mrc.1106>. Acessado em: 20/02/2019

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. Newark: Academic Press, 1999. 267 p.

STEVENSON, F.J. **Humics Chemistry: gênese, composição, reações**. New York: John Wiley, 1994. p.153-158.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. and BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Anal. Chem., 1979, 51: 844-850. Disponível em: <https://soils.ifas.ufl.edu/lqma/SEED/SWS6262/pdf/Tessier-79.pdf>. Acessado em: 04/04/2019.

TSUTYA, M.T. **Alternativas de disposição final de lodo de esgotos gerados em estações de tratamento de esgoto**. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, A., (Eds.).

Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 259.

U.S. Environmental Protection Agency. **Surface Disposal of Sewage Sludge and Domestic Septage.** Washington, 1995. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30004OIG.PDF?Dockkey=30004OIG.PDF> (Acessado em 20/10/2018)

VARECLA, Carlos Alberto Alves. **Análise de Componentes Principais.** Seropédica – RJ, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008.

VINKLER, P.; LAKATO, B.; MEISEL, J. **Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes.** Geoderma, v. 15, p. 231-242, 1976.

YAN L., YANFEN L., ZHAOSHENG Y., SHIWEN F., XIAOQIAN M. **A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS.** Guangzhou, China, Energy Conversion and Management, V. 151, p. 190-198, 2017.

ZHANG, B., XIONG, S., XIAO, B., YU, D., JIA, X. **Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace,** International Journal of Hydrogen Energy, 36, 355-363, 2011.