

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

FERNANDO LEME GODOY DOS SANTOS

**Caracterização química e definição de protocolos analíticos para  
efluente de esgoto tratado, para uso em sistemas de irrigação  
agrícola**

**Piracicaba  
2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Fernando Leme Godoy dos Santos

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente  
Orientador: Prof. Dr. Reynaldo Luiz Victória

Piracicaba  
2009

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Santos, Fernando Leme Godoy dos

Caracterização química e definição de protocolos analíticos para efluente de esgoto tratado, para uso em sistemas de irrigação agrícola / Fernando Leme Godoy dos Santos; orientador Reynaldo Luiz Victória. - - Piracicaba, 2009.

79 f.: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Águas residuárias 2. Desenvolvimento sustentável 3. Fertirrigação 4. Impactos ambientais 5. Química ambiental 6. Química analítica 7. Reuso da água I. Título

CDU 628.312.5:546

A minha grande família, exemplo de sucesso, que esteve ao meu lado em todos os momentos me incentivando para alcançar esse objetivo

Dedico.

Aos meus avôs Hugo de Almeida Leme (*in memoriam*) e Jesus Marden dos Santos que são meus inspiradores em minha caminhada nesta “Gloriosa” Escola Agrícola “Luiz de Queiroz”.

Ofereço

## **AGRADECIMENTOS**

Expresso aqui minha gratidão a todos aqueles cuja contribuição direta ou indireta foi de fundamental importância à realização do presente trabalho e indispensável ao contínuo aprendizado e amadurecimento pessoal e profissional.

Ao meu orientador Reynaldo Luiz Victória pela credibilidade, oportunidade e confiança.

À Profa. Dra. Maria Cristina Forti pela paciência, participação, auxílio e envolvimento em todas as etapas deste trabalho.

Aos professores e orientadores Alex Vladimir Krusche, Célia Regina Montes e Adolpho José Melfi.

À Universidade de São Paulo – USP e ao Programa de Pós-Graduação do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA pela oportunidade e formação acadêmica.

Aos meus pais, por terem feito tudo que estava ao alcance para me ajudar. Agradeço-os pelo carinho e amor, por me ensinarem, me corrigirem, me incentivarem, são meus verdadeiros exemplos.

Aos meus irmãos Rafa, Deco, Juba e principalmente minha irmã Crica (anjinha da casa) pelo grande exemplo e amizade!

A toda a minha família pelo grande apoio recebido, incentivando-me a estudar e a lutar pelo futuro.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Projeto Temático – Uso de efluentes de esgoto tratado por processos biológicos (Lagoas de estabilização e reatores UASB/lodos ativados) em solos agrícolas (FAPESP 04/14315-4) pelo apoio logístico e financeiro concedido para a elaboração desta pesquisa.

Aos amigos de pós-graduação do NUPEGEL: Bruno Pereira, Rafael Leal, Alessandra M. de Paula, Rafael Silva, Tamara Gomes, Eric Noirtin, Magnus Deon e Marcos Schaaf.

Aos amigos do Laboratório de Ecologia Isotópica (LEI) e CENA: Prof. Martinelli (Zebu), Prof. Plínio, Jorge, Gabriela, Simone, Yoko, Michella, Zé Mauro, Eráclito, Alexandre, Tatiana, Eduardo, Simoni, Fernanda, Maíra, Vânia, Nei, Giovana, Joba, Urso, Peixe, Susian, Uwe, Sandra Navarro, Sandra Furlan, Luiz Felipe, Duzão, Rodrigo, Daniel e Bethe.

Aos funcionários do SEMAE que me deram todo apoio e orientação ajudando em meu trabalho dentro das estações de tratamento de esgoto.

Aos técnicos do NUPEGEL Natália, Sérgio e Paulo à Secretária Clotilde e Elisete;  
À secretária do Geoprocessamento Rosângela.

Aos técnicos do LEI Maria Antonia, Edmar, Geraldo, Fabiana, Talita Gustavo e  
Alexandra.

A toda família Della Coletta por todo carinho e apoio. Em especial para Luciana pelo  
seu amor, carinho, dedicação e compreensão, você me faz ser um homem melhor.

A Deus sobre todas as coisas.

“Tua caminhada ainda não terminou. A realidade te acolhe dizendo que pela frente o horizonte da vida necessita de tuas palavras e do teu silêncio. Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia e sonha com tua próxima vitória. Vitória que todas as armas do mundo jamais conseguirão obter, porque é uma vitória que surge da paz e não do ressentimento. É certo que irás encontrar situações tempestuosas novamente, mas haverá de ver sempre o lado bom da chuva que cai e não a faceta do raio que destrói. Se não consegues entender que o céu deve estar dentro de ti, é inútil buscá-lo acima das nuvens e ao lado das estrelas. Por mais que tenha errado e erres, para ti haverá sempre esperança enquanto te envergonhares de teus erros. Tu és jovem. Atender a quem te chama é belo, lutar por quem te rejeita é quase chegar à perfeição. A juventude precisa de sonhos e se nutrir de lembranças, assim como o leito dos rios precisa da água que rola e o coração necessita de afeto. Não faça do amanhã o sinônimo do nunca, nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais. Teus passos ficaram. Olhes para trás... mas vá em frente pois há muitos que precisam que chegues para poderem seguir-te.”

(Charles Chaplin)



## RESUMO

SANTOS, F. L. G. dos. **Caracterização química e definição de protocolos analíticos para efluente de esgoto tratado, para uso em sistemas de irrigação agrícola.** 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

A crescente competição pelo uso da água entre diversos setores da sociedade e a escassez potencial dos recursos hídricos torna desejável o reuso de águas residuárias, principalmente no setor agrícola, o maior consumidor de água. A utilização de efluentes de esgoto tratado (EET) na irrigação tem sido uma alternativa popular e atrativa, com triplo propósito: tratamento complementar do efluente, fonte de água e fonte de nutrientes ao sistema solo-planta. Entretanto, no Brasil ainda há pouca tradição na utilização de EET na agricultura e carência de pesquisas relacionadas ao tema. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar os EETs de duas estações de tratamento do município de Piracicaba-SP (ETE-Piracicamirim e ETE-Cecap), em diferentes épocas do ano (períodos seco e chuvoso). Também foi objetivo desse estudo identificar procedimentos eficientes de estabilização química das amostras, bem como estabelecer técnicas analíticas adequadas para cada espécie química de interesse. Os efluentes foram caracterizados quimicamente, empregando-se diferentes técnicas analíticas (AAS, Fia, IC, ICP-OES) para a determinação das seguintes espécies químicas:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . A condutividade elétrica, o pH e a alcalinidade também foram avaliados. Ainda foi verificada a estabilidade das amostras em diferentes tempos de armazenagem, utilizando um conjunto de amostras coletadas especificamente para essa finalidade. Os procedimentos de preparação e armazenagem mostraram-se eficientes por até 12 meses, para os íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e por até seis meses para o  $\text{NO}_3^-$ , indicando que o procedimento pode ser adotado. Apesar de terem sido observadas diferenças nas características químicas dos efluentes entre as estações de tratamento, bem como entre as épocas do ano avaliadas, a constituição química encontrada em ambas encontra-se nas faixas de concentração adequadas para o uso como fertirrigação, proporcionando dessa forma, benefícios econômicos e ambientais. A escolha, tanto da técnica, como dos protocolos analíticos a serem empregados para caracterização química de EETs, deve considerar o custo analítico envolvido, a precisão e a exatidão requeridas para caracterização de cada espécie química.

Palavras-chave: Efluentes de esgoto. Irrigação. Técnicas analíticas.

## ABSTRACT

SANTOS, F. L. G. dos. **Chemical characterization and definition of analytical protocols for treated sewage effluent for use in agricultural irrigation systems.** 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

The increasing competition for the use of water among several sectors of the society and the potential shortage of hydric resources indicate a desirable reuse of residual waters mainly in the agricultural sector which is the largest water consumer. The use of effluents from treated sewage (EET) for irrigation has been a popular and attractive alternative, with triple purpose: complementary treatment of the effluent, source of water and source of nutrients to the soil-plant system. However, in Brazil there is still little tradition in the use of EET in the agriculture and lack of researches related to the theme. The main goal of the present study was to characterize EET's from two sewage treatment plants in the city of Piracicaba-SP (ETE-Piracicamirim and ETE-Cecap), in different periods of the year (dry and rainy seasons). Beyond that, to identify appropriate analytical technique procedures for each chemical species of interest and to establish efficient procedures for sample chemical stabilization was also objectives of this work. The effluents were chemically characterized using different analytical techniques (AAS, Fia, IC, ICP-OES) in order to determine the following chemical species:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . The electrical conductivity, the pH and the alkalinity were also evaluated. The chemicals stability within the samples was also verified on different storage periods using samples collected specifically for this procedure. The employed procedures for sample preparation and the storage were adequate for  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  up to 12 months and for  $\text{NO}_3^-$  up to 6 months therefore, being appropriate for this type of sample storage. Despite the chemical characteristics differences observed between the treatment plant for the effluents and the differences between the periods of the year for each treatment plant, the chemical characteristics are within proper concentration range for agricultural irrigation for both stations thus providing economical and environmental benefits. The choice of both the technique and the analytical protocols to be used for chemical characterization of EET's should take under consideration the involved analytical cost, the precision and the accuracy required to characterize each chemical species.

Key words: Wastewater effluents. Analytical techniques. Irrigation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Foto aérea da ETE–Cecap (Semaec Piracicaba, 2008).....	25
Figura 2– Foto aérea da ETE-Piracicamirim (Semaec Piracicaba, 2008).....	26
Figura 3– Médias mensais de precipitação e temperatura média dos anos de 1917 à 2006 da cidade de Piracicaba.....	29
Figura 4– Comparação entre as médias de temperatura entre os anos de coleta com uma média de 10 anos.....	29
Figura 5– Comparação entre as precipitações mensais entre os anos de coleta com uma média de 10 anos.....	30
Figura 6 – Ponto de coleta de efluente na ETE-Cecap.....	31
Figura 7– Ponto de coleta de efluente na ETE-Piracicamirim (Foto: Bruno Pereira) .....	31
Figura 8– Esboço do mecanismo de análise para $\text{NH}_4^+$ utilizando a técnica de injeção por fluxo automatizado.....	37
Figura 9– Esboço do mecanismo de análise para $\text{NH}_4^+$ utilizando a técnica de injeção por fluxo automatizado.....	39
Figura 10– Esboço do mecanismo de separação da Cromatografia a Líquido.....	40
Figura 11– Esquema do funcionamento do nebulizador e da chama do Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES). Fonte: User Manual Jobin-Yvon ICP Spectrometers (Horiba Group).....	45
Figura 12– Curva analítica do $\text{Na}^+$ por AAS.....	52
Figura 13– Curva analítica do $\text{Na}^+$ por ICP-OES.....	52
Figura 14– Curva analítica do $\text{K}^+$ por AAS.....	52
Figura 15– Curva analítica do $\text{K}^+$ por ICP-OES.....	52
Figura 16– Curva analítica do $\text{Mg}^{2+}$ por AAS.....	53
Figura 17– Curva analítica do $\text{Mg}^{2+}$ por ICP-OES.....	53
Figura 18– Curva analítica do $\text{Ca}^{2+}$ por AAS.....	53
Figura 19– Curva analítica do $\text{Ca}^{2+}$ por ICP-OES.....	53
Figura 20– Curva analítica do $\text{NO}_3^-$ por FIA.....	53
Figura 21– Curva analítica do $\text{NO}_3^-$ por IC.....	53
Figura 22– Curva analítica do $\text{NH}_4^+$ por FIA.....	54
Figura 23– Curva analítica do $\text{Cl}^-$ por IC.....	54
Figura 24– Curva analítica do $\text{SO}_4^{2-}$ por IC.....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Procedimento para estabilização de parâmetros químicos inorgânicos a serem dosados em águas doces.....	23
Tabela 2– Relação entre pH e as diversas formas de alcalinidade, adaptado de Macêdo (2000).....	35
Tabela 3– Constantes de acidez para $H_2CO_3$ e $HCO_3^-$ em várias temperaturas.....	36
Tabela 4– Especificações das Tubulações utilizadas para cada solução na análise de $NH_4^+$ .....	38
Tabela 5– Especificações das Tubulações utilizadas para cada solução na análise de $NO_3^-$ .....	39
Tabela 6– Condições analíticas para determinação de cátions maiores com espectroscopia de absorção por chama (AAS-300 - Perkin Elmer). ac. = acetileno; óx. nitr. = óxido nitroso.....	43
Tabela 7– Técnicas analíticas empregadas para cada espécie química, onde a letra S indica resultados gerados neste trabalho e asterisco (*) resultados do banco de dados do laboratório NUPEGEL-USP.....	49
Tabela 8 – Valores médios da precisão (%), exatidão (%) e limites de detecção (LoD em $mg.L^{-1}$ ) e quantificação (LoQ em $mg.L^{-1}$ ) para cada espécie química e cada técnica. Valores gerados através da rotina do laboratório NUPEGEL-USP são representados na linha onde a técnica analítica é indicada com asterisco (*). Para cada espécie química analisada as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas. BC=baixa concentração; MC=concentração média; AC= concentração alta.....	51
Tabela 9– Variação mensal das concentrações das amostras monitoradas para teste de estabilidade. Valores em negrito encontram-se fora do intervalo de confiança para a média.....	55
Tabela 10– Estatísticas para as características químicas do efluente de esgoto tratado das ETE-Piracicamirim e ETE-Cecap. Valores com letra diferentes apresentaram diferenças estatisticamente significativas ao nível de 95%.....	57
Tabela 11– Estatísticas para as características químicas do efluente da ETE-Piracicamirim para os períodos seco e chuvoso. Valores com letras diferentes apresentam diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.....	58

Tabela 12– Estatísticas para as características químicas do efluente da ETE-Cecap para os períodos seco e chuvoso. Valores com letras diferentes apresentam diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.....	59
Tabela 13– Características químicas dos efluentes da ETE-Piracicamirim nos diferentes horários de coleta das amostras. Valores com letra diferentes apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.....	60
Tabela 14– Estatísticas das características químicas do efluente da ETE-Cecap nos diferentes horários de coleta das amostras. Valores com letras diferentes apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.....	61
Tabela 15– Características químicas dos efluentes deste trabalho e valores descritos na literatura.....	63
Tabela 16– Diretrizes da qualidade do efluente de esgoto para uso agrícola, adaptado de Pescod (1992).....	69

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Recursos hídricos e seu manejo.....	16
2.2	Conservação da água a partir do seu reuso.....	17
2.3	Uso de efluente de esgoto tratado na agricultura.....	18
2.4	Mudanças nas características do solo pela irrigação com efluente de esgoto tratado.....	19
2.5	Características dos efluentes de sistemas de lagoas de estabilização e de reatores UASB.....	21
2.6	Procedimentos de estabilização química das amostras e técnicas analíticas adequadas para cada espécie química de interesse.....	22
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1	Localização.....	24
3.2	Clima.....	28
3.3	Amostragem.....	30
3.4	Preparo das amostras.....	32
3.5	Medidas de condutividade elétrica e pH das soluções.....	33
3.6	Determinação da Alcalinidade.....	33
3.7	Determinação de $\text{NH}_4^+$ e $\text{NO}_3^-$ .....	36
3.8	Análises de $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ .....	40
3.9	Análises de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ .....	41
3.10	Análise Estatística dos dados.....	45
4	RESULTADOS.....	49
4.1	Avaliação dos Procedimentos Analíticos.....	49
4.2	Avaliação da estabilidade das amostras.....	54
4.3	Caracterização Química dos Efluentes de Esgoto Tratado.....	56
5	DISCUSSÃO.....	64
5.1	Discussão dos procedimentos analíticos.....	64
5.2	Estabilidade das amostras.....	66
5.3	Caracterização Química dos Efluentes de Esgoto Tratado.....	67
6	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74

## 1 INTRODUÇÃO

A conscientização mundial sobre a escassez potencial dos recursos hídricos vem aumentando nestes últimos anos e preocupando políticos, humanistas e cientistas. Diante do uso abusivo desses recursos, a sociedade tem buscado diferentes alternativas na tentativa de solucionar e/ou minimizar os problemas referentes à sustentabilidade dos recursos hídricos. Sendo o setor agrícola um grande consumidor desses recursos, é aqui que se fazem grandes esforços na busca de estratégias para a utilização racional e eficiente desse recurso natural.

O número de cidades brasileiras que dispõem de sistemas de tratamento de esgoto, sobretudo aqueles que utilizam processos biológicos, vem aumentando constantemente. Este tipo de tratamento gera dois subprodutos: o lodo de esgoto e o Efluente de Esgoto Tratado (EET).

O EET, subproduto líquido do tratamento de esgoto, consiste num tipo de água residuária, cujo destino final normalmente tem sido os cursos d'água. Tal procedimento gera um problema ambiental, uma vez que o tratamento biológico primário, e às vezes secundário, do esgoto – necessário para eliminar os principais agentes patógenos, evitar a transmissão de doenças e reduzir a carga elevada em matéria orgânica particulada (ANGELAKIS et al., 1999) – não permite a redução de certas espécies químicas tais como: nitrogênio, fósforo, sais (principalmente NaCl) e matéria orgânica dissolvida (KAYOMBO et al., 2002; MORENO-GRAU et al., 1996; BERAN; KARGI, 2005). A alta concentração destas espécies pode causar problemas de anoxia e eutrofização por crescimento de algas nos corpos hídrico receptores de pequeno porte. Além disso, essas concentrações são muito variáveis, dependendo da origem do próprio esgoto (AL SALEM, 1996) e, portanto, muito difíceis de serem previstas.

Uma prática alternativa viável econômica e ambientalmente, que permite remediar simultaneamente estes problemas é o uso de efluente de esgoto doméstico tratado (EET) na agricultura. Esta prática já é utilizada em regiões com deficiências hídricas severas (TANJI, 1997), notadamente no Oriente Médio (Israel) e no Maghreb, onde 70% das águas residuárias já são empregadas na agricultura (AL SALEM, 1996). A aplicação de efluente no solo é utilizada na Índia há vários séculos; estima-se que 75% das águas residuárias geradas são utilizadas para irrigação de cereais (CHAKRABARTI, 1995). Países da União Européia, além da Austrália, vêm avaliando e considerando a utilização destas práticas agrícolas.

O Brasil, em especial o Estado de São Paulo, gera, considerando somente as estações de tratamento operadas pela Sabesp e que usam a técnica de lagoas de estabilização, um volume de  $3.097 \text{ Ls}^{-1}$  de EET (MELFI, 2005). Dada a importância do crescimento do

agronegócio no país e a busca pelo desenvolvimento sustentável, visualiza-se um enorme potencial para o uso desses EET na irrigação. Todavia, essa prática é bastante incipiente e carece de informações técnico-científicas e de estudos em longo prazo (FONSECA, 2005).

Um ponto importante que favorece a utilização de EET na irrigação de culturas agrárias é o fato do solo, juntamente com as plantas, atuar como “filtro vivo”, absorvendo e retendo nutrientes e poluentes. Portanto, os efluentes que causariam impacto negativo ao ambiente se lançados diretamente nos corpos d’água, podem ser utilizados como fonte d’água e, conforme suas características químicas, ainda, como fonte de nutrientes, principalmente nitrogênio, para o sistema solo-planta (FEIGIN et al., 1978; FONSECA, 2001; GLOAGUEN, 2006).

Num contexto de irrigação com EET, as modificações dos processos biogeoquímicos do solo decorrem diretamente do aporte do efluente que infiltra e se mistura com a solução do solo pré-existente. O monitoramento da solução do solo fornece informações em curto prazo; entretanto, ainda são poucos os estudos sobre a própria solução do solo em solos subtropicais cultivados e irrigados com EET.

O uso de efluentes como fonte d’água e nutrientes às plantas, apesar de ser uma alternativa atrativa e popular (BOUWER; IDELOVITCH, 1987; FEIGIN et al., 1991; PESCOD, 1992), não é uma prática isenta de riscos e tem se constituído em desafio à Ciência do Solo (BOND, 1998), pela complexidade do entendimento do comportamento dos constituintes do efluente no solo, bem como os perigos de sodicidade e poluição com  $\text{N-NO}_3^-$  (CAMERON et al., 1997).

Considerando os aspectos acima mencionados e sabendo que a utilização de efluentes na irrigação no Brasil é muito insipiente, o país carece de um volume adequado de informações e conhecimentos a respeito dos efeitos da disposição destes resíduos no sistema agrícola (FONSECA, 2001). Para tanto, torna-se vital o monitoramento da solução aquosa utilizada e das características químicas e físicas do solo, da qualidade e produtividade das plantas e, principalmente, da viabilidade sócio-econômica e ambiental do sistema de renovação de águas residuárias (CAMERON et al., 1997; BOND, 1998).

Além disso, para validar resultados de experimentos de irrigação com efluente tratado faz-se necessário que os protocolos analíticos sejam compatíveis com a matriz das amostras, bem como com as espécies químicas que se deseja estudar. Justifica-se, portanto, a necessidade do desenvolvimento de pesquisas que estabeleçam critérios técnico-científicos de conservação das amostras e métodos analíticos convenientes para cada espécie química, e,



dessa forma, determinar procedimentos eficientes para estudos das soluções no sistema solo irrigados com efluente de esgoto tratado.

O objetivo geral do presente estudo foi caracterizar os efluentes de esgoto tratado, de duas estações de tratamento distintas (ETE- Piracicamirim e ETE-Cecap) no município de Piracicaba, que serão empregados em sistemas agrícolas como fertirrigação, visando identificar eficientes procedimentos de estabilização química das amostras e estabelecer técnicas analíticas adequadas para cada espécie química de interesse. Os efluentes foram caracterizados quanto à sua composição química, sua variação diurna e sazonal. Na caracterização química foram também avaliados os procedimentos empregados correntemente para a estabilização química das amostras. Também foram estabelecidas, sempre que possível, as técnicas analíticas adequadas para cada espécie química de interesse. Especificamente os objetivos são:

1. Caracterização química do efluente de esgoto doméstico tratado;
2. Variabilidade sazonal e diurna do efluente;
3. Validação de procedimentos analíticos.

Desta forma que os resultados deste trabalho irão servir de base para o estabelecimento de critérios técnico-científicos de conservação das amostras e métodos analíticos convenientes para cada espécie química considerada, visando estabelecer um procedimento específico para estudos dos efluentes de esgoto doméstico tratado para irrigação de sistemas agrícolas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Entre a diversidade de problemas que desafiam a humanidade no século XXI, a escassez potencial dos recursos hídricos, que vem aumentando diante do uso abusivo de água doce, é uma das questões prioritárias, sobretudo nos países em desenvolvimento (MONTAIGNE, 2002). Nesse sentido o uso de efluente de esgoto doméstico tratado na agricultura vem ganhando importância econômica e ambiental. Porém é essencial a caracterização deste efluente para que sua utilização na agricultura não culmine no mesmo problema já existente nos cursos d'água, onde a disposição dos dejetos antrópicos tornou-se uma prática insustentável. Tal caracterização é imprescindível para auxiliar o manejo adequado da aplicação do efluente na agricultura, promovendo assim a absorção dos constituintes do mesmo pelo sistema solo-planta minimizando eventuais problemas ambientais vinculados à disposição destes dejetos no ambiente e ainda favorecendo o sistema agrícola.

Com base nestas considerações este capítulo irá abordar alguns conceitos importantes para uma melhor compreensão do assunto em questão.

### 2.1 Recursos hídricos e seu manejo

Diferentemente de outros importantes recursos naturais, tais como o petróleo e os minérios, os recursos hídricos não possuem substitutos para grande maioria de seus usos (POSTEL et al., 1996). Por isso, equacionar a distribuição de água necessária para atender à demanda humana e concomitantemente manter e preservar as funções químicas, físicas e biológicas dos ecossistemas e dos seres vivos integrados é um desafio que muito dependerá das práticas sustentáveis de gestão dos recursos hídricos (SILVA, 2008).

A Agenda 21 (Brasil, 1996), documento que estabelece a importância de cada país de se comprometer com o desenvolvimento sustentável, possui um capítulo dedicado à proteção da qualidade das fontes de águas de abastecimento, e ainda, ressalta a importância do reuso das águas, recomendando a implementação de políticas de gestão dirigidas para o uso e reciclagem de efluentes, integrando a proteção à saúde pública de grupos de risco com práticas ambientais adequadas (HESPANHOL, 2003).

A utilização de águas residuárias está ligada à sua qualidade que, segundo Ayers e Westcot (1985), a qualidade da água é a adaptabilidade de suas características biológicas, físicas e químicas para seu uso específico, logo, a água pode ser apropriada para determinado uso, mas

poluída para outro. Por exemplo, para a agricultura é interessante que a água seja rica em nutrientes, o que é indesejável para a água de abastecimento. Assim, é possível estabelecer uma gradação de usos, em função da qualidade da água, abrangendo as destinadas à utilização mais nobre até aquelas menos exigentes (VON SPERLING, 1995).

## **2.2 Conservação da água a partir do seu reuso**

No passado, as águas residuárias eram dispostas habitualmente nos cursos d'água, os quais assimilavam os efeitos deletérios dos resíduos produzidos pela ação antrópica, amenizando as preocupações a respeito dos riscos à saúde humana e ao ambiente (FEIGIN et al., 1991). No entanto, devido ao crescimento populacional ocorrida no século XX, houve um aumento excessivo do volume de resíduos gerados, sobretudo nos grandes centros urbanos, o que, em conjunto com a limitada capacidade assimilativa do ambiente (FEIGIN et al., 1991), tornou a disposição nos corpos d'água uma prática inadequada. Dessa forma, uma série de fatores ligados à ordem social, legal e ambiental direciona para que a disposição de efluentes ricos em nutrientes seja realizada no solo e não mais nos cursos d'água (BOND, 1998). Somase a isso, o fato de que a disposição dos efluentes de esgoto nas águas de superfície torna-se continuamente mais custosa e limitada, devido às exigências cada vez maiores quanto aos padrões de qualidade do efluente, as quais visam à proteção da qualidade dos corpos d'água receptores (BOUWER, 2000). Assim, o reuso de águas vem se tornando uma prática crescente em muitas regiões do mundo (MILLER, 2006).

As águas residuárias são, geralmente, recursos valiosos os quais podem ser usados para diversos propósitos, tais como: irrigação de cultivos, irrigação urbana, usos industriais, combate ao fogo, descargas de banheiro, entre outros. Feigin et al. (1991) apontam que a utilização de efluentes para a irrigação agrícola e urbana é a prática mais razoável de reuso. Como a agricultura é a maior consumidora de água doce, utilizando 70% das reservas hídricas (POSTEL; VICKERS, 2004), e também possui, no complexo solo-planta, a capacidade de remover poluentes e organismos patogênicos presentes em águas residuárias (FEIGIN et al., 1991), é possível integrar economia de água de boa qualidade para consumo direto, auxílio na descontaminação do ambiente e promoção de ganhos agronômicos.

### 2.3 Uso de efluente de esgoto tratado na agricultura

A utilização na agricultura de efluentes tratados já é prática comum em muitos países e faz parte do planejamento e gestão de recursos hídricos, como acontece na Austrália, Egito, Chile, Arábia Saudita, Tunísia e Israel (PESCOD, 1992). Entretanto, a reciclagem de resíduos no Brasil ainda é recente e pouco pesquisada, particularmente em relação aos efluentes de esgoto tratado; carecendo de informações técnico-científicas a respeito dos efeitos da disposição desses efluentes nos ambientes tropicais (FONSECA, 2001). Porém, tal prática vem ganhando popularidade pela sua capacidade de gerar benefícios ambientais associados a vantagens agronômicas. Segundo Hespanhol (2003) durante as duas últimas décadas o uso de esgoto para irrigação de cultura tornou-se popular e atraente, devido à crescente dificuldade de identificar fontes alternativas de águas para irrigação, ao custo elevado de fertilizantes, aos custos elevados dos sistemas de tratamento necessários para descarga de efluentes em corpos d'água e ao reconhecimento, pelos órgãos gestores de recursos hídricos, do valor dessa prática.

Leal (2007) ressalta a importância da agricultura irrigada, pois foi uma das tecnologias que resultaram em incrementos consideráveis na oferta mundial de alimentos, e que, atualmente, responde por 40% da produção desses. Neste contexto, o autor enfatiza que a importância do reuso de água na agricultura está ligada ao sucesso de sua viabilidade técnica para melhorias agronômicas, bem como para melhorias sociais, visto que esta alternativa surge como um potencial indispensável para garantir a segurança e incremento da produção mundial de alimentos.

Entretanto, Fonseca et al. (2007) alertam que a eficiência do sistema solo-planta em receber irrigação do efluente de esgoto tratado como uma prática viável depende de diversos fatores, tais como:

- i. A qualidade microbiológica e características químicas do efluente, incluindo o risco de salinidade, sodicidade, elementos traço e concentração de nitrato;
- ii. Características físicas, químicas e microbiológicas do solo, assim como sua fertilidade natural;
- iii. Concentração de nutrientes no efluente e a quantidade de fertilizante mineral aplicada;
- iv. Disponibilidade das fontes de água e condições ambientais;
- v. Adequação da tecnologia de irrigação com a qualidade do efluente, bem como a topografia da área;

- vi. A quantidade de efluente e a frequência de aplicação;
- vii. As condições sócio-econômicas e nível tecnológico dos fazendeiros.

No entanto, o uso de efluente na agricultura necessita de práticas de manejo mais cautelosas exigindo monitoramento rigoroso em relação à irrigação convencional, devido às altas concentrações de nitrogênio, sais e matéria orgânica (BOUWER; CHANEY, 1974).

#### **2.4 Mudanças nas características do solo pela irrigação com efluente de esgoto tratado**

De acordo com Bouwer e Idelovitch (1987) o pH da água de irrigação (efluente) normalmente não exerce efeitos sobre o pH do solo, devido ao seu poder tampão. Entretanto, tem sido observado um aumento do pH do solo quando da irrigação com efluente de esgoto tratado (FONSECA, 2001). Esse aumento pode ser associado aos seguintes fatores: (i) alto pH do efluente (STEWART, 1990); (ii) adição de cátions trocáveis e de ânions oriundos do efluente (FALKINER; SMITH, 1997); (iii) alteração na ciclagem de nutrientes mediante a adição do efluente de esgoto, ocorrendo redução do  $\text{NO}_3^-$  para  $\text{NH}_4^+$  e desnitrificação do  $\text{NO}_3^-$  produzindo íons  $\text{OH}^-$  (SCHIPPER et al., 1996). No entanto, as alterações do pH são de pequena magnitude, sem maior significância prática na distribuição de nutrientes (SPEIR et al., 1999).

Carbono e nitrogênio orgânicos do efluente são admitidos como sendo, principalmente, algas mortas com uma rápida velocidade de decomposição. Portanto, a disposição de efluente de esgoto tratado no solo implica na adição de N-orgânico e C-orgânico, os quais são acrescidos como carboidratos na fração da matéria orgânica fresca (SNOW et al., 1999).

As modificações das propriedades químicas do solo cultivado, quando irrigado com efluente de esgoto, evidenciaram a ocorrência de nitrificação de  $\text{NH}_4^+$  para  $\text{NO}_3^-$ , aumentando o N-inorgânico no solo e a mineralização do N-orgânico (CHAKRABARTI, 1995), além da absorção e acumulação de  $\text{NO}_3^-$  na superfície (PAPADAPoulos; STYLIANOU, 1991).

Desse modo, o monitoramento dos teores de N- $\text{NO}_3^-$  aplicados no solo é crucial para sustentabilidade do sistema solo-planta-efluente-ambiente (BOND, 1998), uma vez que o nitrogênio é considerado a maior preocupação nos sistemas irrigados com efluente de esgoto tratado (FEIGIN et al., 1978).

Com relação aos cátions trocáveis a irrigação com efluente de esgoto por longos períodos têm resultado em ligeiro incremento no aporte dos teores de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (QUIN; WOODS, 1978), mas para magnésio ( $\text{Mg}^+$ ) os resultados mostram-se divergentes. Fonseca (2001) e John e McConchie (1994), não obtiveram alterações nos teores de  $\text{Mg}^+$  trocável em razão da disposição de efluentes. Já Falkiner e Smith (1997) mostraram acréscimos nas concentrações de  $\text{Mg}^+$ , enquanto Wang et al. (2003) relataram decréscimo no aporte de  $\text{Mg}^+$  devido à irrigação com efluente.

O aumento de sódio no solo foi freqüentemente observado em experimentos de irrigação com efluentes (MAGESAN et al., 1999; JNAD et al., 2001) por corresponder a uma das alterações mais características da utilização de efluente de esgoto tratado na agricultura. Dependendo do tipo de solo, a sodificação chega a provocar a desestruturação da fração argila do solo devido à substituição dos cátions bivalentes pelos íons  $\text{Na}^+$  (SUMNER, 1993; HALLIWELL et al., 2001). Devido ao grande impacto que o íon  $\text{Na}^+$  pode apresentar, tanto nas propriedades do solo como na produtividade das culturas, é imprescindível a determinação dos teores desse elemento na água a ser utilizada para irrigação (FEIGIN et al., 1991), juntamente com o monitoramento dos teores de  $\text{Na}^+$  nos locais receptores dos efluentes (CAMERON et al., 1997).

Diante do exposto acima, fica clara a importância do entendimento das alterações químicas, físicas e microbiológicas de solos irrigados com efluente de esgoto tratado, bem como do monitoramento das águas residuárias utilizada na irrigação, visando à recomendação segura deste tipo de resíduo antrópico nos agrossistemas (BOND, 1998).

## 2.5 Características dos efluentes de sistemas de lagoas de estabilização e de reatores UASB

Silva (2008) lembra que a qualidade e produtividade das culturas, a fertilidade do solo, as propriedades das águas subterrâneas e o ambiente são susceptíveis a alterações conforme a qualidade da água de irrigação utilizada. Isso é mais que verdadeiro quando se trata do uso de efluente de esgoto na irrigação, visto que alguns constituintes do mesmo, como sais, elementos traço, componentes orgânicos, nutrientes e organismos patogênicos podem ser danosos para o agrossistema, ocasionando efeitos de longo ou até mesmo de curto prazo devido à acumulação desses compostos no solo e nas águas subterrâneas (FEIGIN et al., 1991).

Gloaguen (2006) levantou aspectos que diferenciam o efluente de esgoto tratado da água convencional, como fonte de água para irrigação, podendo-se salientar as seguintes observações: (i) o efluente apresenta uma variedade de compostos orgânicos naturais e sintéticos, que não são identificados individualmente e são em geral materiais orgânicos biodegradáveis, expressos em índices DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio); (ii) o efluente contém altos teores de macronutrientes, notadamente N e P sendo que o nitrogênio ocorre sob as formas de N-orgânico,  $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NO}_2^-$ , estando a maior parte do N nos efluentes municipais na forma reduzida, principalmente  $\text{N-NH}_4^+$ ; (iii) a concentração de sais é geralmente maior no efluente do que na água, diferentemente dos compostos orgânicos, os sais inorgânicos não são facilmente removidos durante os processos convencionais de tratamento e reciclagem; (iv) microorganismos patogênicos (bactérias e vírus) estão presentes nas águas residuárias, embora suas concentrações nos efluentes possam ser sensivelmente reduzidas durante o processo de tratamento, principalmente na ocorrência de um tratamento terciário.

Há uma preocupação quanto ao potencial impacto na saúde e no ambiente caso contaminantes orgânicos traço e compostos farmacêuticos resistam aos processos de tratamento, podendo assim se acumular-se no ambiente e fazer parte da cadeia alimentar, visto que muito pouco é mencionado sobre a presença destes compostos na águas residuárias (TOZE, 2006). Tornando-se imprescindível, na elaboração dos projetos de irrigação, que se preocupam com a viabilidade da prática e a não contaminação do ambiente, conhecer os compostos existentes no efluente de esgoto e suas concentrações (SILVA, 2008).

## **2.6 Procedimentos de estabilização química das amostras e técnicas analíticas adequadas para cada espécie química de interesse**

Os procedimentos utilizados normalmente para estabilização de amostras de soluções aquosas são largamente discutidos na literatura. Segundo Appelo e Postma (1994) a conservação de parâmetros químicos inorgânicos para amostras de águas doces são os apresentados na Tabela 1. Para análise de DOC as amostras são estabilizadas utilizando-se cloreto de mercúrio que é um bactericida poderoso, ou também o timol. Alguns autores recomendam o timol como bactericida na preservação de amostras de soluções aquosas (GILLET; AYERS, 1991), entretanto eles alertam para o fato que seus testes se limitaram a amostras de águas de chuva e em determinadas regiões da Austrália não comprovando que esse agente estabiliza de fato qualquer tipo de matriz de solução aquosa. Para espécies orgânicas o procedimento dependerá da espécie a ser analisada.



Tabela 1 – Procedimento para estabilização de parâmetros químicos inorgânicos a serem dosados em águas doces.

PARÂMETROS	CONSERVAÇÃO/ANÁLISES DE CAMPO
Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Si, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Acidificada com pH<2 armazenadas em frascos de polietileno (Para análises por AAS e ICP preferencialmente com HNO <sub>3</sub> suprapuro)
Metais pesados	Acidificada a pH<2 em frascos de vidro
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Não há necessidade de preservante, porém polietileno de alta densidade para estabilizar o SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Armazenados em 4°C e analisar em 24 horas ou adicionar um bactericida como timol. O NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pode formar NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em amostras com ambiente redutor e o NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> pode se autodecompor mesmo com bactericida.
H <sub>2</sub> S	Acetato de zinco ou medido com espectrofotômetro no campo
TIC	Diluir a amostra até ter TIC<0,4 mmol.L <sup>-1</sup> , o que reduz efetivamente a pressão do CO <sub>2</sub> e assim ele não escapa da amostra
Alcalinidade	Titulação no campo (<24h) com o método de Gran
Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Acidificar ou medir com espectrofotômetros no campo
pH, Temp., CE, O <sub>2</sub>	Medidas de campo, pois não são parâmetros estáveis, o pH pode ser medido em bancada antes de 24 horas desde que não haja degazeificação.

Gloaguen (2006) em seus estudos em experimentos de irrigação com efluente de esgoto tratado na região de Lins/SP fez adaptações dos procedimentos sugeridos por Appelo e Postma (1994), tais adaptações se mostraram bastante eficiente.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos selecionaram-se duas estações de tratamento de esgoto do município de Piracicaba (ETE-Piracicamirim, ETE-Cecap), onde foram coletadas amostras de efluente de esgoto, as quais foram caracterizadas quanto à suas composições químicas, estabelecendo técnicas analíticas adequadas para cada espécie química de interesse e avaliando procedimentos adequados para conservação das amostras. As amostras de efluente de esgoto tratado foram coletadas durante o período de julho de 2007 a fevereiro de 2009 dividido em quatro períodos amostrais – dois na época seca do ano (julho e agosto de 2007 e 2008) e dois na época mais chuvosa (janeiro e fevereiro de 2008 e 2009), totalizando 576 amostras. Os meses foram definidos pela média dos valores de precipitação total e temperatura média do período de 1917 a 2006, obtidas da Estação Convencional do Posto Agrometeorológico da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (USP).

Neste capítulo apresenta-se uma descrição das estações de tratamento de esgoto doméstico, cujos efluentes tratados são objeto deste estudo. Apresenta-se também uma descrição sucinta do clima da região, os procedimentos empregados para amostragem, preparo e caracterização das amostras bem como para o tratamento de dados.

#### 3.1 Localização

O município de Piracicaba situa-se no estado de São Paulo, entre as coordenadas geográficas de 22°42'30" S e 47°38'01" W, com altitude média de 554 m. A área do município é de 1.312,30 km<sup>2</sup>, sendo a área urbana, entre cidade e distritos de 158,06 km<sup>2</sup> e a área rural de 1.154,24 km<sup>2</sup>. A população total é de 365.440 habitantes (BRASIL, 2001), e conta com 26 estações de tratamento de esgotos, com diferentes características (SEMAE, 2008).

O presente estudo foi realizado com efluente de esgoto tratado de duas estações de tratamento operadas pelo Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba – SEMAE (Cecap e Piracicamirim).

A estação de tratamento de esgoto Cecap (ETE-Cecap) (figura 1) está instalada em uma área de 47.740 m<sup>2</sup> que foi projetada para atender uma população de 12.290 habitantes com vazão de projeto de 28,5 L.s<sup>-1</sup>. Atualmente essa estação atende uma população de 6.150 habitantes e trata uma vazão de 14,3 L.s<sup>-1</sup> com volume de limpa fossa mensal de 1.071 m<sup>3</sup> (SEMAE, 2008).



Figura 1 – Foto aérea da ETE–Cecap (Semaec Piracicaba, 2008).

A ETE-Cecap é configurada para realizar tratamento preliminar composto por gradeamento grosseiro e caixa de areia, isto remove do esgoto afluyente à estação, bem como dos despejos dos caminhões limpa-fossa, os sólidos com dimensões acima de 2 cm (espaçamento das grades). O efluente do tratamento preliminar segue para a lagoa anaeróbia, permanecendo por um período entre 8 a 14 dias, onde o processo de tratamento predominante é a sedimentação dos sólidos e a decomposição destes, assim como dos sólidos em suspensão (fixos, voláteis e dissolvidos), por microrganismos capazes de se desenvolverem em condições anaeróbias. Para tanto, a lagoa é construída com pequena área superficial (35 m x 53 m), para que sejam minimizadas as trocas gasosas da lagoa com o ar, e com grande profundidade (4 m), de modo que a oxigenação do líquido se torne desprezível do ponto de vista cinético. Em seguida, o efluente da lagoa anaeróbia é encaminhado para a lagoa aeróbia ou lagoa facultativa, esta tem como dimensões uma grande área superficial (106 m x 70 m) e pequena profundidade (2 m). Nesta estação especificamente, existem duas lagoas facultativas devido à declividade do terreno em que foi concebido o projeto. Nelas ocorrem três situações: (1) zona anaeróbia, (2) zona aeróbia e (3) zona facultativa. A primeira ocorre no interior da zona de lodo no fundo da lagoa, onde prevalece a decomposição pelos microrganismos anaeróbios; a segunda, mais próxima da superfície, onde o líquido é oxigenado por contato com o ar e pela fotossíntese realizada pelas algas, prevalece o consumo da matéria orgânica dissolvida. Na zona facultativa, na medida em que aumenta a profundidade a quantidade de

oxigênio dissolvido no líquido decresce, pois depende de fatores como insolação, vento, atividade microbiana, entre outros. Nessa zona, existindo oxigênio dissolvido os microrganismos adquirem energia pela respiração aeróbia, não existindo os mesmos utilizam nitratos, sulfatos e  $\text{CO}_2$ .

A ETE-Piracicamirim (figura 2), segunda estação estudada, é a principal estação de tratamento de esgoto doméstico de Piracicaba, responsável pela despoluição da Bacia do Ribeirão do Piracicamirim. Foi projetada para atender uma população de até 90 mil habitantes, atualmente atende 68 mil habitantes. Ocupa uma área de  $30.000 \text{ m}^2$ , com vazão de entrada de  $200 \text{ L.s}^{-1}$ , e trata cerca de  $2.000 \text{ m}^3$  por mês.



Figura 2 – Foto aérea da ETE-Piracicamirim (Semae Piracicaba, 2008).

Esta estação foi construída com o objetivo de tratar um volume maior de esgoto doméstico em uma área estrutural menor se comparado com a ETE-Cecap, apresentando, portanto uma configuração diferente. Ela apresenta tratamento preliminar constituído por gradeamento ou peneira rotativa (estes dois se revezam conforme a necessidade de manutenção) e caixa de areia onde são removidos os sólidos grosseiros. Em seguida o efluente entra pelo fundo do reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente (*UASB - upflow anaerobic sludge blanket*), o qual é dividido em três blocos com quatro células em cada um, totalizando 12 reatores *UASB*, atravessando-o verticalmente com fluxo ascendente, sendo coletado em um decantador localizado na parte superior. Abaixo do decantador, defletores de gás aí instalados promovem a coleta do gás produzido no reator separando-o do efluente tratado, além disso, estes defletores têm a função de separar a fração sólida que permaneceu

em suspensão por mais tempo, proporcionando um efluente mais clarificado. O princípio do tratamento é parecido com o da lagoa anaeróbia, porém utiliza conceitos da engenharia hidráulica, o que acelera o processo de decomposição do esgoto. Periodicamente, o excesso de lodo é removido para desagüe e disposição final e o efluente deste reator segue para o reator aerado de lodo ativado. O lodo ativado é composto por decantador primário, reator aerado, decantador secundário, sistema de recirculação de lodo e sistema de retirada de lodo de excesso. Na ETE-Piracicamirim não há decantador primário, o reator *UASB* é responsável por esta função.

O reator aerado é um tanque para injeção de oxigênio no líquido, e assim sempre mantém o oxigênio dissolvido (OD) acima de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ , prevalecendo o consumo da matéria orgânica por microrganismos aeróbios, mais rápidos em relação aos anaeróbios. Como este reator está sempre em mistura devido à agitação pelo aporte de oxigênio, o líquido é encaminhado para o decantador secundário no qual ocorre a separação da fração sólida do líquido: os sólidos sedimentam e o líquido clarificado é removido pela superfície.

Na construção desta estação houve uma falha na vedação do piso do tanque, a qual só foi observada meses depois de sua inauguração, isso acarretou entrada de ar entre o piso e a manta impermeabilizante e produziu enormes bolhas, e assim o levantamento da manta. Esse fato levou ao decréscimo da área do tanque e prejudicou a eficiência do processo comprometendo esse reator. Por esta razão, o efluente foi desviado para um reservatório antes de chegar ao tanque. Neste reservatório o efluente passa por um filtro de areia e por um sistema de luz ultravioleta, e em seguida é armazenado para ser utilizado na irrigação agrícola.

### 3.2 Clima

Do ponto de vista climático, o Estado de São Paulo é considerado uma região de transição, especialmente na área da Depressão Periférica, sendo um corredor natural de passagem das massas de ar. Estas massas de ar, na altura do Trópico de Capricórnio, entram em choque gerando tipos de clima característicos. Climas controlados por massas intertropicais continentais e marítimas, perturbados por deslocamento da frente polar, apresentando como caráter fundamental dois períodos nítidos, um chuvoso no verão e outro seco no inverno (MONTEIRO, 1963).

A zona em que se situa o Município de Piracicaba no estado de São Paulo apresenta mais acentuadamente o caráter de área climática transicional, com variabilidade na quantidade, intensidade e distribuição da chuva, além de variação acentuada de temperatura. Essa variabilidade se enquadra num ritmo de pulsações, no qual são separados dois períodos distintos: um mais quente e chuvoso (outubro a março) e outro menos quente e mais seco (abril a setembro) (COSTA, 2004).

Essa variabilidade torna difícil enquadrar a área de Piracicaba numa classificação climática. Há, para essa região, uma tendência para a tropicalidade: temperaturas médias anuais em torno de 20°C; a média dos meses mais quentes (novembro-março) atinge 23°C e dos meses mais frios (maio-agosto) em torno de 17°C. A estação chuvosa caracteriza-se por fortes e rápidos aguaceiros (chuvas convectivas), sendo os totais médios de precipitação para a estação chuvosa (outubro-março) em torno de 950 mm e da estação seca (abril-setembro) 250 mm, com a precipitação anual variando entre 1.100-1.300 mm (RANZANI, 1976).

São as características tropicais que definem o tipo de clima da região, por esta razão diversos autores utilizam a classificação de Köppen para caracterizar o clima da cidade de Piracicaba. Conforme essa classificação, o clima local é do tipo “Cwa” denominado tropical de altitude, com três meses mais seco (junho-agosto). A temperatura média do mês mais quente é maior que 22°C e a do mês mais frio não é inferior a 16°C, com média anual de 21,1°C. A precipitação média é de 1.253 mm.ano<sup>-1</sup>, umidade relativa do ar média é 74% e a insolação média é de 201,5 horas (COLTRIN, 2006).

Na Figura 3 são apresentadas as normais históricas de precipitação e temperatura média dos anos de 1917 a 2006, através de dados obtidos da Estação Convencional do Posto Agrometeorológico da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (USP). Nas Figuras 4 e 5 os valores das temperaturas médias e das precipitações, respectivamente, observadas nos

períodos de julho-agosto de 2007, janeiro-fevereiro de 2008, julho-agosto de 2008 e janeiro-fevereiro de 2009 e a normal do período de 1976 a 2006 são apresentados para comparação.

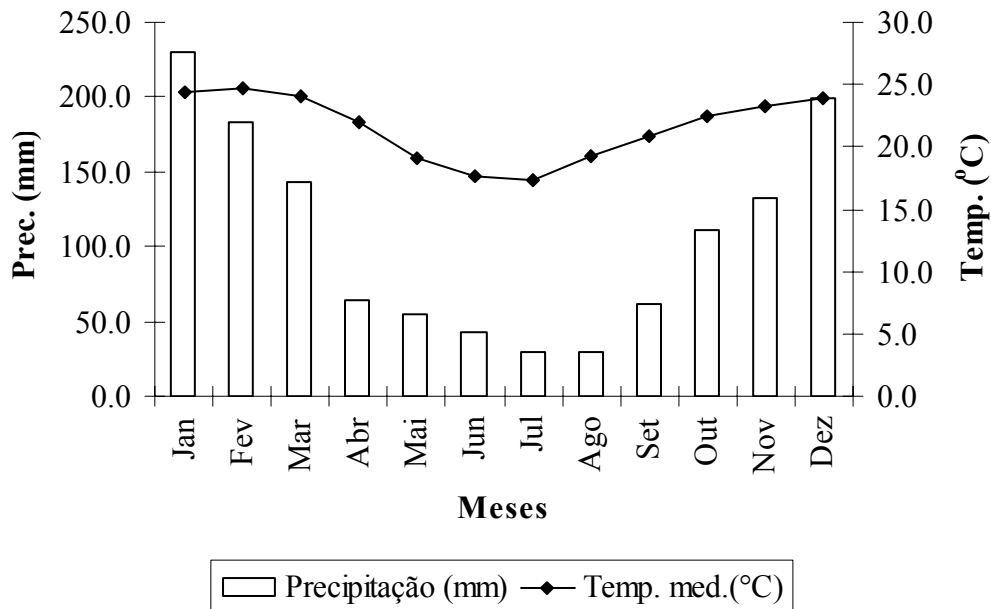


Figura 3 – Médias mensais de precipitação e temperatura média dos anos de 1917 à 2006 da cidade de Piracicaba.

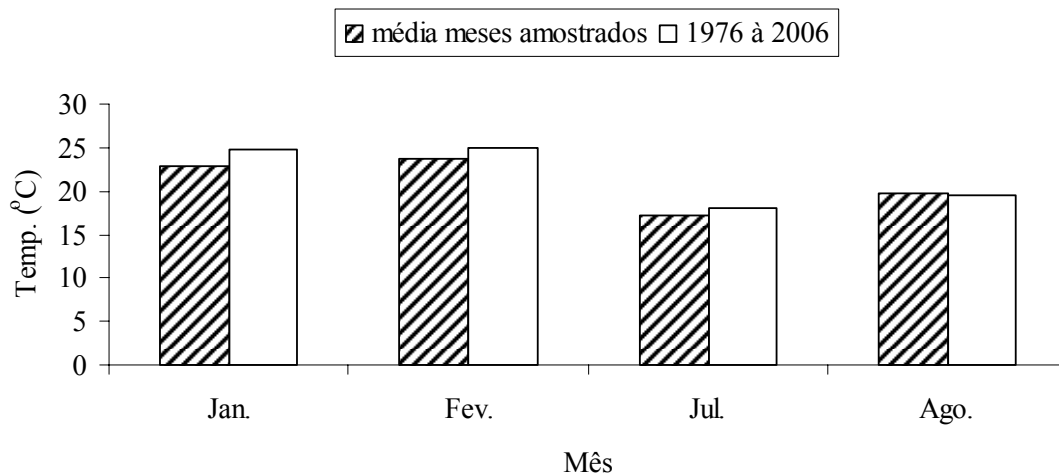


Figura 4 - Comparação entre as médias de temperatura entre os anos de coleta com uma média de 10 anos.

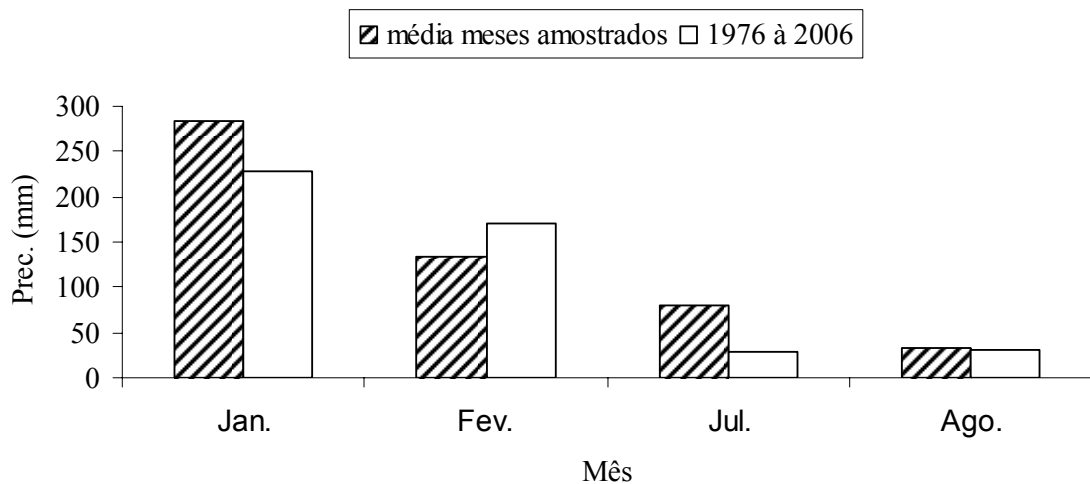


Figura 5 - Comparação entre as precipitações mensais entre os anos de coleta com uma média de 10 anos.

Verifica-se que os valores médios da temperatura obtidos nos meses amostrados diferem do valor encontrado na normal em 8% no mês de janeiro, 4% no mês de fevereiro 5% no mês de julho e não difere no mês de agosto. A análise da precipitação mostra, como esperado, pequena alta, pois esta variável já é muito inconstante comparando-se entre anos e ainda mais se comparado entre meses. Porém, os dados obtidos das médias mensais dos meses de janeiro, fevereiro e agosto tiveram pouca diferença quando comparados com a normal, diferindo em 24%, 21% e 6% respectivamente. Já no mês de julho essa diferença foi maior, cerca de 189%, porém não se pode afirmar que foi um mês atípico visto que esta diferença se deve ao ano de 2007 quando no mês de julho apenas quatro dias foram responsáveis pela precipitação (aproximadamente 130 mm). Logo podemos afirmar que os meses escolhidos para as coletas são bem representativos dos períodos seco e chuvoso da região de Piracicaba.

### 3.3 Amostragem

As amostras de efluente de esgoto tratado foram coletadas semanalmente. Foram feitas amostragens em triplicata tres vezes ao dia (7:00h – 12:00h – 16:30h) para cada estação de tratamento de esgoto, totalizando 144 amostras por período. Também foi coletada uma amostra para testes de estabilidade, que foram separadas em doze alíquotas para análise posterior.



Nas duas estações de tratamento as amostras dos efluentes foram coletadas antes de sua entrada na tubulação do sistema de irrigação utilizando garrafas de polietileno de 1000mL, as quais foram lavadas três vezes com o próprio efluente antes da coleta.

Nas figuras 6 e 7 são mostrados os pontos de coleta da estação Cecap e Piracicamirim respectivamente.



Figura 6 – Ponto de coleta de efluente na ETE-Cecap

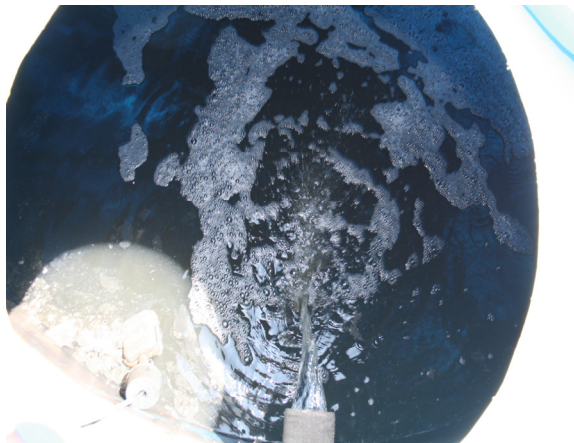


Figura 7 - Ponto de coleta de efluente na ETE-Piracicamirim (Foto: Bruno Pereira)

Na ETE-Cecap o efluente foi coletado ao sair da terceira lagoa (lagoa facultativa) (Figura 6) com auxílio de um cano de PVC de 20 cm de altura e 15 cm de diâmetro interno, o qual foi fechado em uma das extremidades e parafusado em um cabo de vassoura.

Na ETE-Piracicamirim, o efluente a ser utilizado para irrigação fica armazenado em um reservatório de 5.000 L, por esta razão antes de efetuar a coleta, o efluente foi bombeado

para o reservatório durante 5 minutos para limpar a tubulação, em seguida a coleta foi realizada diretamente da entrada do efluente para o reservatório.

Após a coleta determinou-se a temperatura das amostras utilizando termômetro de coluna de mercúrio, e as amostras foram levadas ao Laboratório de Preparação e Análise (Nupegel – USP) em temperatura ambiente.

### 3.4 Preparo das amostras

A preparação das amostras líquidas consistiu principalmente em centrifugação e filtração para separação da fração dissolvida e preservação para estabilização das espécies químicas antes das análises. Antes desse procedimento, em um intervalo inferior a 24 horas, o pH e a condutividade elétrica foram medidos utilizando equipamentos de bancada, e uma fração das amostras foi separada para medida da alcalinidade por titulação de Gran.

Da amostra bruta foi retirada uma alíquota de 300 mL que foi centrifugada, utilizando uma centrífuga de bancada (Excelsa Baby II modelo 206-R da FANEM), por 20 minutos a uma rotação de 3200 a 3400 rpm. Esse procedimento foi empregado para separar o sobrenadante da solução, pois no início dos trabalhos de coletas as amostras continham uma grande quantidade de material sólido, o que dificultava a filtração. No decorrer das coletas, tal material foi ficando praticamente nulo nas amostras da ETE-Piracicamirim, devido à reforma feita nos reatores UASB, já nas amostras da estação ETE-Cecap não se observou muita diferença na quantidade de material em suspensão.

As soluções obtidas após a centrifugação foram filtradas numa linha de vácuo chegando a 400 mm de Hg, utilizando-se porta-filtros de nylon, frasco de filtração de vidro (Kitassato) e membranas Millipore em éster de celulose pré-lavados, para obter a fração dissolvida. Tal procedimento foi feito em duas etapas, pois mesmo com a centrifugação, ainda restava uma quantidade grande de material em suspensão dificultando a filtração fina. Na primeira etapa utilizou-se um filtro com diâmetro de poros de 0,45  $\mu$ m, enquanto na segunda o diâmetro foi 0,22  $\mu$ m. Esse diâmetro de poro, além de separar a fração solúvel, promove uma esterilização da amostra, o que limita a proliferação de micro-organismos, estabilizando assim principalmente as espécies reativas de nitrogênio. Essa alíquota, com um volume final de 30 mL, foi armazenada em um frasco de polietileno de alta densidade da Farmaplast (30 mL) e congelada a -12°C sem preservante. Essa alíquota foi destinada à análise de  $\text{NH}_4^+$  e dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Uma segunda alíquota consistiu em 30 mL de amostra filtrada nas

mesmas condições, mas preservada com 1% v/v com ácido nítrico ultra-puro (Merck), armazenada em frascos de polietileno, mantido sob refrigeração a 4°C. Nesta alíquota foram analisados os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Um branco foi preparado a cada 20 amostras, para ser usado como controle negativo.

Foram empregadas as seguintes técnicas analíticas: colorimetria com um sistema de injeção de fluxo automatizado (FIA) acoplado a um fotômetro para análise de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , cromatografia a líquido (IC) para análise dos ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ ) e absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão óptica de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES) para análise de cátions maiores ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ).

Para realizar testes de estabilidade foram separadas 12 alíquotas de uma mesma amostra e armazenadas nas mesmas condições. Para esse teste utilizou-se métodos seguindo as recomendações das normas AWWA-APHA-WPCI *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Essas alíquotas foram analisadas mensalmente durante 1 ano. Inicialmente, essas amostras foram preparadas em setembro de 2007, porém devido a problemas no equipamento de IC, as análises precisaram ser interrompidas, entretanto em fevereiro de 2008 foram novamente separadas 12 amostras para o teste.

### 3.5 Medidas de condutividade elétrica e pH das soluções

Os valores de condutividade elétrica e de pH foram medidos com equipamentos de bancada Digimed DM3, DM32 e DM21, calibrados em temperatura ambiente (25°C) respectivamente com a solução padrão DM-S6A (condutividade elétrica:  $1412 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e as soluções padrões DM-S1A e DM-S1B (pH: 4,00 e 6,86), de acordo com as recomendações da *Environmental Protection Agency* (método 9040b). Um volume suficiente de amostra foi adicionado em um becker de vidro, para cobrir os elementos sensíveis dos eletrodos e produzir espaço suficiente para a barra de agitação magnética, sendo então medido a condutividade elétrica e o pH da amostra.

### 3.6 Determinação da Alcalinidade

A Alcalinidade foi determinada através do método de Gran que consiste na titulação potenciométrica, onde os valores medidos de pH correspondentes a cada adição de titulante são utilizados como variáveis na função de Gran. A partir desses valores é construída uma reta que, por extrapolação, indica o volume de equivalência. As curvas de Gran representam

um meio de detecção rigorosa do ponto final de uma titulação e o método apresenta as vantagens de ser rápido e de baixo custo podendo ser aplicado para análise de rotina (FIORAVANTI; ANDRADE, 2003).

Foi calibrado o peagâmetro com solução padrão DM-S1A e DM-S1B (pH: 4,00 e 6,86). Trinta mililitros da amostra a ser titulada e a solução titulante foram mantidas a uma temperatura de 25°C sob agitação. Utilizando uma bureta manual (*Gilmont instruments*) de 2 mL, foi adicionado ácido sulfúrico 10<sup>-1</sup>N PA (*Merk*) até amostra alcançar pH 3. Depois de completada a titulação foi feito um gráfico da função de Gran (F) versus Volume total acrescentado ( $\Delta V_i$ ), para verificar a partir de qual valor de  $\Delta V_i$  a relação se torna linear. A partir desse ponto efetua-se a regressão linear entre F e  $\Delta V_i$ , fazendo  $V_i$  ser a variável  $x$  na curva de regressão. Foi utilizada uma planilha do *Excel* para efetuar os cálculos dos parâmetros da regressão: o coeficiente de correlação, a inclinação da reta (m) e a constante (k).

Determinando a função  $F = m \times \Delta V_i + k$

Onde F é definido como:

$$F = 10^{-\text{pH}} (V_0 + \Delta V_i);$$

$V_0 \rightarrow$  volume inicial da amostra

pH  $\rightarrow$  valor de pH lido

$\Delta V_i \rightarrow$  volume total acrescentado.

A partir dessa reta, foi determinado o valor do volume  $x_f$  da solução ácida, que é a quantidade necessária para neutralizar os ânions fracos e os hidróxidos de alumínio presentes na solução.

$x_f \rightarrow$  é o valor de  $\Delta V_i$ , para  $F=0 \rightarrow x_f = -k/m$

$$\text{Alcalinidade} = x_f \times 0.01 \times (10^6/V_0) \quad \text{Eq.L}^{-1}$$

A Alcalinidade é a medida da concentração de íons carbonatos ( $\text{CO}_3^-$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) na água. Logo, os três tipos de alcalinidade possíveis de serem encontrados em uma água são: alcalinidade a hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), a carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) e a bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ). Sendo que, somente dois tipos podem estar presentes simultaneamente

numa mesma amostra, pois haveria uma reação entre hidróxidos e bicarbonatos, que levaria a formação de carbonatos (MACÊDO, 2000).

Em função da faixa de pH encontrada nas amostras de efluente de esgoto doméstico tratado, só existe a alcalinidade a bicarbonatos (MACÊDO, 2000), Tabela 2. Portanto, os efluentes são tamponados por um sistema composto de dióxido de carbono ou gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), que impede mudanças bruscas no pH do efluente.

Tabela 2 – Relação entre pH e as diversas formas de alcalinidade, adaptado de Macêdo (2000)

Faixa de pH	Alcalinidade
> 9.4	Hidróxidos e Carbonatos
8.3 - 9.4	Carbonatos e Bicarbonatos
4.4 - 8.3	Bicarbonatos

Para obter as concentrações dos íons bicarbonatos e carbonatos e o carbono total é necessário medir a temperatura da amostra no campo, em seguida no laboratório, preferencialmente no mesmo dia, realizar as medidas de pH e alcalinidade utilizando-se a titulação de Gran, a partir do procedimento já descrito. Os cálculos são realizados utilizando-se os dados da Tabela 3 e as seguintes expressões:

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{Atividade : } A = \text{H}_2\text{C} = [\text{H}^+]^2/D$$

$$B = \text{HC}^- = K_1[\text{H}^+]/D$$

$$C = \text{C}^{2-} = K_1K_2/D$$

$$D = [\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2$$

$$\text{Alcalinidade (negligenciando } \text{H}^+ \text{ e } \text{OH}^-) = C_t(\text{HC}^- + 2 \text{C}^{2-})$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_t(\text{H}_2\text{C})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_t(\text{C}^{2-})$$

Tabela 3 - Constantes de acidez para  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$  em várias temperaturas

Temperatura (°C)	Equação 1 (-log K1)	Equação 2 (-log K2)
0	6,579	10,625
5	6,517	10,557
10	6,464	10,490
15	6,419	10,430
20	6,381	10,377
25	6,352	10,329
30	6,327	10,290
35	6,309	10,250
40	6,298	10,220
50	6,285	10,172

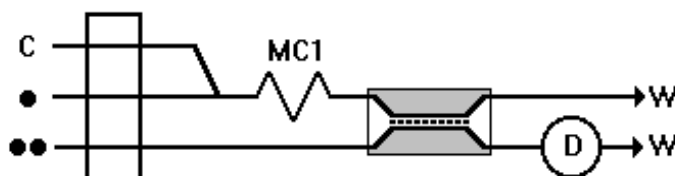
### 3.7 Determinação de $\text{NH}_4^+$ e $\text{NO}_3^-$

Os íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  foram analisados com injeção automatizada da amostra utilizando-se um amostrador automático *FOSS Tecator Sampler 5027* e um detector *FOSS Tecator 5000*. A técnica de injeção por fluxo automatizado (FIA) permite efetuar reações químicas por injeções automáticas de reagentes.

As alíquotas das amostras a serem analisadas foram descongeladas na noite anterior às análises e diluídas 1:1 m/m no mesmo dia da análise. Visando minimizar o erro na diluição optou-se por fazer uma diluição por massa, na qual foi utilizada uma balança analítica (*AT 261 Delta Range/Mettler Fact*). As medidas foram feitas em lotes de 10 amostras seguidas por um padrão. Foram utilizados três padrões distintos ( $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $7,50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $20,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ) totalizando cinco leituras de cada padrão no decorrer da análise, obtendo assim parâmetros para avaliação da precisão do método empregado. Como amostra de referência analítica, utilizou-se um padrão do CEH – *Centre for Ecology and Hydrology* ( $\text{NH}_4^+$   $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) o qual foi que foi diluído empregando-se o mesmo procedimento das amostras e analisadas a cada lote de 15 amostras.

Para o  $\text{NH}_4^+$ , a adição de hidróxido de sódio torna a solução alcalina, provocando uma reação semi-quantitativa que forma parcialmente a espécie básica do par conjugado, a amônia ( $\text{NH}_3$ , espécie gasosa). Uma membrana hidrofóbica de  $0,22 \mu\text{m}$  de diâmetro de poros é permeável somente ao gás  $\text{NH}_3$ , cuja concentração é proporcional à virada de cor de um indicador, tendo um fotômetro por detector, com comprimento de onda de  $605 \text{ nm}$  no caso do  $\text{NH}_4^+$  (ZAGATTO et al., 1981).

Na Figura 8 é apresentado o esboço da montagem do aparelho com a descrição de cada componente e rotação da bomba utilizada para a análise do íon  $\text{NH}_4^+$  e na Tabela 4 encontra-se as especificações das tubulações utilizadas na análise.



C=Transportador, MC= bobina de mistura, D=detector, W=lixo

Rotação da bomba – 40 rpm

Figura 8 – Esboço do mecanismo de análise para  $\text{NH}_4^+$  utilizando a técnica de injeção por fluxo automatizado.

Tabela 4 - Especificações das Tubulações utilizadas para cada solução na análise de  $\text{NH}_4^+$ .

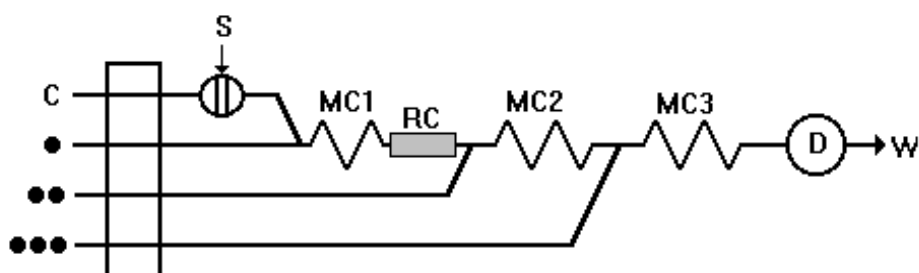
Soluções	Fluxo ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	Cor da Tubulação
Água Destilada	1,78	vermelho/vermelho
Solução de Hidróxido de Sódio	0,90	preto/preto
Ác. Bórico e EDTA (ác. Etilenodiamino tetra-acético) dissódico em sal	1,78	vermelho/vermelho
Amostra	2,31	cinza/cinza

Da mesma forma que para o amônio, as alíquotas das amostras utilizadas para a análise de  $\text{NH}_3^-$  foram descongeladas na noite anterior às análises e as medidas foram feitas em lotes de 10 amostras seguidas por um padrão. Foram utilizados três padrões distintos ( $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) totalizando cinco leituras de cada padrão no decorrer da análise. De forma semelhante à análise de  $\text{NH}_4^+$  uma amostra de referência analítica ( $\text{NO}_3^-$   $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  CEH – *Centre for Ecology and Hydrology*) também foi preparada e analisada para verificar a exatidão das análises (ROBSON; NEAL, 1997).

No caso do  $\text{NO}_3^-$ , o mesmo é reduzido a nitrito em coluna de cádmio coperizado, feita de um tubo de vidro de 5,0 cm de comprimento e diâmetro interno de 2 mm, utilizando nas extremidades espuma inerte para reter as limalhas de cádmio coperizadas no seu interior. Antes de montar e usar a coluna as limalhas foram submetidas a uma seqüência de lavagem com: HCl 0,1M; água;  $\text{CuSO}_4$  0,1M e água destilada, para ativar a superfície da mesma. O nitrito produzido é então determinado por diazotação com sulfanilamida e N-(1-naftil)-etilenodiamida dicloridrato formando um composto corado. A absorbância é medida a 540 nm e está relacionada com a concentração dos íons nitrito (NAIDOO; VAN STADEN, 2001).

Na Figura 9 é apresentado um esboço da montagem do aparelho com a descrição de cada componente e rotação da bomba utilizada para a análise do íon  $\text{NO}_3^-$  e na Tabela 5 apresenta-se as especificações das tubulações utilizadas na análise.





C=transportador, S=amostra, MC=bobina de mistura, RC=coluna de redução, D=detector, W=lixo

Rotação da bomba – 40 rpm

Figura 9 – Esboço do mecanismo de análise para  $\text{NH}_4^+$  utilizando a técnica de injeção por fluxo automatizado.

Tabela 5 - Especificações das Tubulações utilizadas para cada solução na análise de  $\text{NO}_3^-$ .

Soluções	Fluxo (mL.min <sup>-1</sup> )	Cor Tubulação
Água Destilada	1,78	vermelho/vermelho
Cloreto de Amônio	0,90	preto/preto
Sulfanilamida	0,42	laranja/branco
N-(1-naftil)-Etileno diamina dicloridrato	0,42	laranja/branco
Amostra	2,31	cinza/cinza

### 3.8 Análises de $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$

As análises de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , foram realizadas por cromatografia a líquido de troca iônica, utilizando-se um equipamento *Dionex-DX500*. Os processos de troca iônica baseiam-se nos equilíbrios de trocas entre íons em solução e íons de mesmo sinal na superfície de um sólido essencialmente insolúvel de alto peso molecular. Na Figura 10 apresenta-se um esquema de separação da cromatografia a líquido fundamentado na competição que existe entre moléculas da amostra e a fase móvel, em ocupar os sítios ativos na superfície de um sólido (fase estacionária) (COLLINS, 1997).

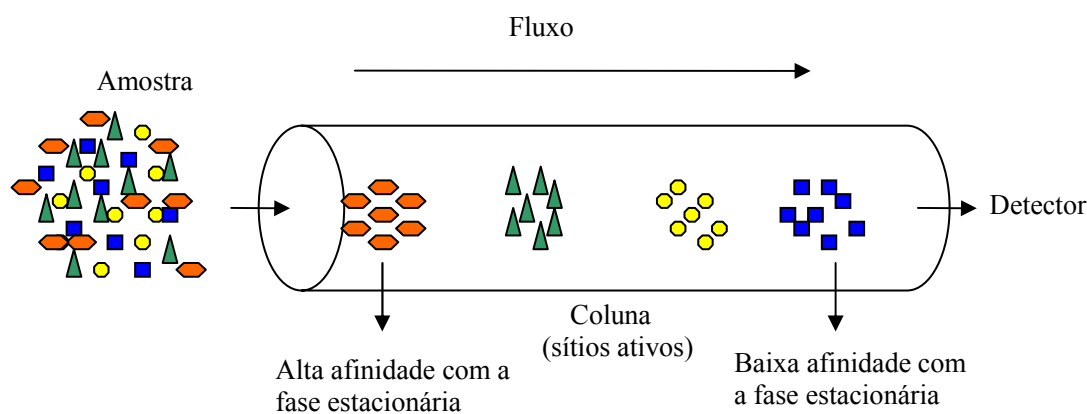


Figura 10 – Esboço do mecanismo de separação da Cromatografia a Líquido.

As amostras foram analisadas em modo isocrático, isto é, com a composição da fase móvel (eluente) constante ao longo da análise. O eluente é um composto de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $1,8 \text{ mmol.L}^{-1}$  e de  $\text{NaHCO}_3$   $1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ , preparado a partir de  $0,1944 \text{ g}$  de carbonato de sódio e de  $0,1462 \text{ g}$  bicarbonato de sódio diluído em  $1 \text{ L}$  de água ultra-pura. O fluxo de eluente durante a análise foi de  $1,5$  a  $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ , com uma pressão de bomba de  $1300$  a  $2300 \text{ psi}$  e para as amostras foi utilizado um *loop* de injeção de  $230 \text{ L}$ . Foram utilizadas uma pré-coluna AG 14-4 e uma coluna analítica AS 14-4 IonPac, com um detector eletroquímico ED40.

O procedimento de rotina analítica do laboratório do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL-USP) foi implementado para amostras com baixas concentrações, devido a grande demanda de análises deste tipo de amostra. Como a norma do laboratório é adequar a amostra para o procedimento de rotina analítica e como as amostras de efluente de esgoto têm altas concentrações, tais amostras foram diluídas na proporção  $1:10$ , m/m utilizado uma balança analítica (*AT 261 Delta Range/Mettler Fact*) antes

de serem analisadas. As soluções-padrão usadas para fazer a calibração foram preparadas a partir de sais *Sigma* para análise. As soluções-padrão monoelementares iniciais foram preparadas com uma concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . A partir destas soluções, foi feita uma solução intermediária multielementar com uma concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , a qual foi utilizada para preparar as 8 soluções de calibrações multielementares com concentração de  $0,05 - 0,1 - 0,25 - 0,5 - 1,0 - 2,5 - 5,0 - 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$  utilizadas na curva de calibração. Como amostra de referência foi utilizada a Trois-94 (A coloured soft water from Quebec), visando avaliar a exatidão das análises tal amostra foi colocada em dez *vails* e inserida entre as amostras dos efluentes. Três padrões sendo eles de alta, baixa e média concentrações foram analisados a cada 10 amostras dos efluentes, totalizando cinco leituras de cada padrão no decorrer da análise, obtendo-se assim parâmetros para avaliação da precisão do método empregado.

### 3.9 Análises de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$

Para analisar os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a espectroscopia de absorção atômica de chama (AAS – sigla em inglês) foi a técnica escolhida por apresentar algumas vantagens quando comparada com a técnica de emissão óptica, tais como, menor custo do equipamento, menor custo operacional, facilidade de operação, além do reduzido número de linhas espectrais, que acarreta uma possibilidade bem menor de interferência por sobreposição de linhas (AMORIM et al., 2008). Além disso, calibrando e ajustando os parâmetros de análise no AAS (análise por chama), tais como o volume de amostra utilizado, o fluxo ou a estequiometria da chama, torna-se possível analisar cátions com concentrações menores de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Porém como o equipamento disponível apresentou problemas técnicos, as amostras referentes ao lote final, amostras referêntes ao período de janeiro e fevereiro de 2009 foram analisadas utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES).

Para a técnica de AAS utilizou-se o equipamento AAS-Analyst-300 (Perkin Elmer) do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista.

A espectroscopia de absorção atômica de chama é um método de doseamento de elementos presentes em solução, que tem como base o fato dos átomos de diferentes elementos absorverem energia em comprimentos de onda característicos, sendo essa absorbância proporcional à concentração destes elementos em solução. Esse método é dividido em várias etapas, sendo a nebulização a primeira. Nessa etapa a amostra é aspirada

por um tubo capilar até uma câmara onde ocorre a formação de micro gotas da solução, essas micro gotas são arrastadas pela mistura, que contém os gases da queima da amostra que podem ser acetileno/ar ou acetileno/óxido nitroso, até o queimador. No queimador, pela ação do calor da chama, ocorre a evaporação do solvente utilizado na solução da amostra e conseqüentemente formação de micro partículas sólidas. Numa terceira etapa, ainda por influência do calor da chama, ocorre uma dissociação do composto em seus átomos no estado fundamental. Na absorção os átomos no estado fundamental adquirem a capacidade de absorverem a luz emitida pela lâmpada, sendo a quantidade de luz absorvida proporcional à concentração do elemento na amostra (SENAI, 2008).

As interferências mais comuns na espectroscopia de absorção atômica são chamadas de “químicas” e ocasionadas pela falta de absorção quando há combinação molecular entre átomos após atomização. Este fenômeno ocorre quando a chama não é suficientemente quente para dissociar a molécula, como no caso da interferência do  $\text{PO}_4^{3-}$  com o  $\text{Mg}^{2+}$ , ou quando o átomo dissociado oxida-se imediatamente num composto que não se dissocia na temperatura da chama. Para as análises de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  a adição de lantânio (0,5% w/v), permite inibir estes processos, visto que não foi utilizada uma mistura de óxido nitroso/ar para esta análise. Foram utilizados padrões NIST-USA (*National Institute of Standards and Technology*), com concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . As cinco condições analíticas empregadas são detalhadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições analíticas para determinação de cátions maiores com espectroscopia de absorção por chama (AAS-300 - Perkin Elmer). ac. = acetileno; óx. nitr. = óxido nitroso

Analito	Faixa de concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Mistura de gás do Queimador	Estequiometria da chama	Fluxo de aspiração (mL.min <sup>-1</sup> )	λ(nm)
Na <sup>+</sup> : águas naturais	1,0 - 50	ac./ar	Ac.: 3 L.min <sup>-1</sup> Ar: 10 L.min <sup>-1</sup>	3	589,0
Na <sup>+</sup> : soluções do solo	250 - 2500	óx.nit./ar	Óx. Nit.: 1 L.min <sup>-1</sup> Ar: 4 L.min <sup>-1</sup>	2	330,2
K <sup>+</sup>	2,5 - 25	ac./ar	Ac.: 3 L.min <sup>-1</sup> Ar: 10 L.min <sup>-1</sup>	3	769,9
Ca <sup>2+</sup>	7,5 - 60	ac./ar	Ac.: 3 L.min <sup>-1</sup> Ar: 10 L.min <sup>-1</sup>	3	239,9
Mg <sup>2+</sup>	2,5 - 50	óx.nit./ar	Óx. Nit.: 1 L.min <sup>-1</sup> Ar: 4 L.min <sup>-1</sup>	1,5	285,2

Para a técnica de ICP-OES utilizou-se o equipamento Ultima 2 (ICP-OES) da marca HORIBA Jobin Yvon localizado no Laboratório do NUPEGEL-USP. Esta técnica é amplamente utilizada para análises ambientais (CHARLES et al., 1997; SANTOS, 1999) em função das seguintes características:

É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes maiores, menores e traço.

Não existe grande diferença quando comparada a técnica Espectrométrica de Absorção Atômica (AAS), embora a sensibilidade da técnica para muitos dos elementos comumente determinados não seja muito baixa, porém ela é muito sensível para elementos metálicos refratários bem como para alguns não-metálicos.

É muito mais fácil a calibração para uma variedade de materiais ambientais do que para a técnica de AAS, devido à baixa vulnerabilidade do ICP-OES para os interferentes interelementares.

Nesta metodologia o equipamento utiliza plasma, um gás parcialmente ionizado, formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplado ao gás argônio como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e sólidas (OLIVEIRA, 1998). A tocha consiste de três tubos concêntricos, o fluxo de argônio que flui tangencialmente entre o tubo exterior e intermediário ( $12-18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) é chamado gás refrigerante ou gás do plasma e atua na formação do plasma e serve para refrigerar a tocha. O tubo intermediário carrega o gás argônio auxiliar a cerca de  $1,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Este fluxo de argônio é ionizado por meio de uma bobina *Tesla*, trabalhando-se com argônio a  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . O tubo central é o que conduz a amostra em forma de aerosol para o plasma ( $0,7-1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) que é chamado de gás de arraste. Segundo Lemes (2001), para a formação do plasma é utilizado o princípio físico da formação de um campo magnético a partir de corrente elétrica que circula por um solenóide. A fonte de radiofrequência fornece corrente elétrica que circula pelas espirais da bobina, induzindo um campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente dentro do tubo, formando elipses fechadas.

O campo magnético induzido acelera os elétrons, os quais fluem em trajetórias anulares dentro da tocha produzindo ionização por colisão. Após a ionização, um plasma em forma de chama de vela forma-se perto do topo da tocha (OLIVEIRA, 1998).

A solução é nebulizada em atmosfera de argônio, para formar aerosóis os quais, após dessolvatação, transformam-se em partículas secas, as quais por volatilização-dissociação, são convertidas em vapores atômicos ou iônicos, os quais são excitados colisionalmente na forma de átomos ou íons. Como a tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental ao fazerem-no devolvem a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação (OLIVEIRA, 1998).

Na Figura 11 é apresentado um esquema do funcionamento do nebulizador e da tocha em um Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES).

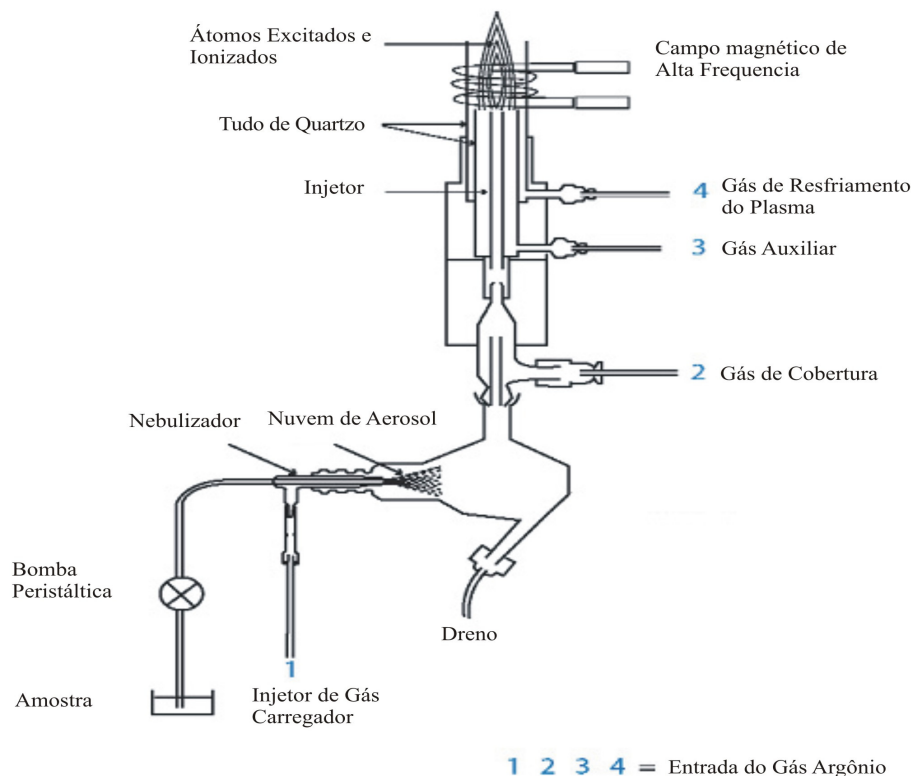


Figura 11 – Esquema do funcionamento do nebulizador e da chama do Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio acoplado indutivamente (ICP-OES).  
Fonte: User Manual Jobin-Yvon ICP Spectrometers (Horiba Group).

### 3.10 Análise Estatística dos dados

O desenvolvimento de um método analítico, bem como a adaptação ou implementação de um método conhecido, envolve processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório. Esse processo costuma ser denominado de validação. A literatura dispõe de vários trabalhos que relatam a validação de métodos analíticos (FEINBERG et al., 1999) e definem os critérios que devem ser seguidos durante seu desenvolvimento.

Os parâmetros de validação de métodos analíticos envolvem Especificidade/Seletividade, Função da Resposta (gráfico analítico), Intervalo de Trabalho, Linearidade, Sensibilidade, Exatidão, Precisão (repetição, precisão intermediária e reprodutividade), Limite de Detecção (LoD), Limite de Quantificação (LoQ) e Robustez (BRITO et al., 2003).

Atualmente busca-se desenvolver metodologias analíticas que permitam determinação simultânea de vários compostos, com rapidez, custos relativamente baixas e que garantam resultados confiáveis (BRASIL, 2003). Neste sentido, para se escolher um método analítico é preciso definir o tipo de análise mais conveniente analisando os seguintes fatores: (i) tipo de análise, (ii) quantidade de amostras disponível, (iii) possíveis interferentes, (iv) exatidão e precisão desejada, (v) tempo de análise, (vi) custo da análise.

De acordo com Ribani et al. (2004), existem várias maneiras de garantir que o método a ser empregado esteja adequado ao que se propõe identificar e quantificar, assegurando resultados que se enquadrem nas necessidades dos problemas em questão. Para isto são necessários vários parâmetros, onde os mais utilizados são:

**Linearidade** – corresponde a capacidade do método de fornecer resultados proporcionais à concentração das substâncias. A linearidade e a faixa de trabalho são determinadas através da construção de uma curva de calibração que é estabelecida utilizando padrões com certificado de análise rastreado pronta para o uso e/ou solução padrão feita à base de sal com nível muito baixo de impurezas. Na construção da curva analítica geralmente utiliza-se água ultra pura, com valor de resistividade maior que 18,2 M $\Omega$ .cm a 25°C, como branco e no mínimo 5 níveis de concentração ao longo da faixa de trabalho desejada, sendo o ideal fazer as leituras dos padrões em ordem aleatória.

**Exatidão** – está relacionada com a proximidade do valor medido em relação ao valor real da grandeza, quanto menor a distância, mais exato é o método. Esses valores podem ser avaliados através de análise de materiais de referência certificados, comparação com métodos de referência, pela avaliação das taxas de ensaios de recuperação ou comparação interlaboratoriais.

**Precisão** – está relacionada com a concordância das medidas entre si, quanto maior a dispersão dos valores, menor a precisão. Ao desenvolver um método analítico, vários fatores intrínsecos podem contribuir para os erros, afetando de forma aleatória a precisão. Essa variabilidade pode ser avaliada através da repetibilidade e da reprodutibilidade do método. A repetibilidade é a maior diferença aceitável entre medições, com as mesmas condições analíticas, no mesmo laboratório e equipamento, num intervalo curto de tempo. A reprodutibilidade difere da repetibilidade por utilizar laboratórios, operadores e equipamentos diferentes.



Limite de detecção – definida como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas. O limite de detecção pode ser determinado mediante o sinal/ruído, o desvio-padrão da resposta e do coeficiente angular e por processos estatísticos. O sinal/ruído pode ser aplicado somente para processos analíticos que exibem linha de base. A determinação da razão sinal/ruído é realizada por meio da comparação entre os sinais medidos da amostra, com baixas concentrações conhecidas do analito, e as do branco, estabelecendo-se a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado. A razão sinal/ruído com valor 3 é geralmente considerada aceitável para estimar o limite de detecção. O limite de detecção pode ser expresso pela equação abaixo (CURRIE, 1999):

$$\text{LoD} = (3 \times S_{x/y}) / m$$

Na qual:  $S_{x/y}$  = desvio padrão da curva de calibração;  $m$  = o coeficiente angular da reta (sensibilidade do aparelho).

Limite de quantificação - a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas. O limite de quantificação pode ser determinado da mesma forma que o limite de detecção, por meio do sinal/ruído, do desvio-padrão e por processos estatísticos. Porém a razão adotada no cálculo desse parâmetro é de 10:1. O limite de quantificação (LQ) pode ser expresso pela equação abaixo:

$$\text{LoQ} = (10 \times S_{x/y}) / m$$

Na qual:  $S_{x/y}$  = desvio padrão da curva de calibração;  $m$  = coeficiente angular da reta (sensibilidade do aparelho).

Para os cálculos dos limites de detecção e limites de quantificação foram utilizados análises de regressão linear considerando as curvas analíticas utilizando nível de significância com 95% utilizando as expressões mencionadas acima. Os parâmetros de exatidão e precisão foram calculados utilizando materiais de referência certificado, ou seja, amostras certificadas e padrões rastreados, os quais foram analisados juntamente com as amostras de efluente de esgoto tratado para validação das metodologias empregadas.

As estatísticas para o conjunto de dados obtidos a partir da caracterização química da amostras foram calculadas utilizando-se o *software* STATISTICA 6.1 série 1203b para Windows 1984-2004 STATSOFT, INC. Utilizou-se a estatística paramétrica para as análises dos dados uma vez que, por hipótese de trabalho os dados tem distribuição normal. Além das estatísticas foram realizados testes de hipótese para verificar as diferenças das químicas entre

as estações de tratamento de esgoto, bem como para cada período (seco ou chuvoso) avaliado e para os diferentes métodos analíticos empregados.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo os resultados são apresentados em duas partes: (i) avaliação dos procedimentos analíticos empregados e (ii) caracterização química dos efluentes de esgoto tratado estudados.

### 4.1 Avaliação dos Procedimentos Analíticos

Para avaliar os procedimentos analíticos e realizar comparações entre as técnicas empregadas utilizaram-se, além dos resultados obtidos neste trabalho, resultados brutos gerados dentro da rotina analítica do laboratório do NUPEGEL-USP, ou seja, dois conjuntos de valores foram utilizados neste trabalho para calcular os parâmetros de qualidade analítica para as técnicas empregadas.

As diferentes técnicas analíticas empregadas para a determinação de cada espécie química de interesse neste trabalho são apresentadas na Tabela 7, onde é indicado se o resultado tem origem neste trabalho ou no banco de dados da rotina do laboratório do NUPEGEL-USP.

Tabela 7 - Técnicas analíticas empregadas para cada espécie química, onde a letra S indica resultados gerados neste trabalho e asterisco (\*) resultados do banco de dados do laboratório NUPEGEL-USP

Técnicas Analíticas	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AAS	S	S	S	S				
ICP-OES	S *	S *	S *	S *				
IC	*	*	*	*	*	S *	S *	S *
FIA					S		S	

Na Tabela 8 são apresentados os valores da precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação calculados para cada espécie química individualizadas entre os diferentes procedimentos analíticos empregados, tanto para os protocolos empregados neste trabalho como para aqueles da rotina do laboratório. Esses cálculos foram efetuados para verificar se os métodos analíticos escolhidos são adequados para identificar e quantificar as espécies de interesse, assegurando que os resultados obtidos forneçam valores precisos e exatos. Para avaliar se o mesmo parâmetro para cada espécie química apresenta diferenças estatisticamente significativas foi realizado teste-t de *Student* entre os valores, com nível de confiança de 95%, esses resultados são indicados utilizando-se letras, as letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença estatística significativa.

Tabela 8 – Valores médios da precisão (%), exatidão (%) e limites de detecção (LoD em mg.L<sup>-1</sup>) e quantificação (LoQ em mg.L<sup>-1</sup>) para cada espécie química e cada técnica. Valores gerados através da rotina do laboratório NUPEGEL-USP são representados na linha onde a técnica analítica é indicada com asterisco (\*). Para cada espécie química analisada as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatisticamente significativas. BC=baixa concentração; MC=concentração média; AC= concentração alta

Espécies Analisadas	Técnica Analítica	Precisão %			Exatidão %	LoD mg.L <sup>-1</sup>	LoQ mg.L <sup>-1</sup>	
		<sup>1</sup> BC	<sup>2</sup> MC	<sup>3</sup> AC				média
Na <sup>+</sup>	AAS	6,16 <sup>a</sup>	1,79 <sup>a</sup>	1,86 <sup>a</sup>	3,27 <sup>a</sup>	4,34	4,07 <sup>b</sup>	13,56 <sup>b</sup>
	ICP-OES	2,85 <sup>a</sup>	nd	2,70 <sup>a</sup>	2,77 <sup>a</sup>	4,60	2,39 <sup>b</sup>	7,96 <sup>b</sup>
	IC*	23,3 <sup>b</sup>	7,10 <sup>b</sup>	5,11 <sup>b</sup>	11,8 <sup>b</sup>	4,30	0,144 <sup>a</sup>	0,480 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup>	AAS	12,0 <sup>a</sup>	8,07 <sup>a</sup>	5,33 <sup>a</sup>	8,47 <sup>a</sup>	7,21	1,90 <sup>b</sup>	6,34 <sup>b</sup>
	ICP-OES	7,13 <sup>b</sup>	35,5 <sup>b</sup>	46,4 <sup>b</sup>	29,7 <sup>c</sup>	6,62	2,50 <sup>b</sup>	8,34 <sup>b</sup>
	IC*	24,8 <sup>c</sup>	9,79 <sup>a</sup>	5,08 <sup>a</sup>	13,2 <sup>b</sup>	7,46	0,178 <sup>a</sup>	0,593 <sup>a</sup>
Mg <sup>2+</sup>	AAS	7,35 <sup>a</sup>	4,58 <sup>a</sup>	1,55 <sup>a</sup>	4,49 <sup>a</sup>	3,51	2,03 <sup>b</sup>	6,79 <sup>b</sup>
	ICP-OES	7,73 <sup>a</sup>	18,1 <sup>b</sup>	23,8 <sup>b</sup>	16,5 <sup>b</sup>	2,34	2,00 <sup>b</sup>	6,67 <sup>b</sup>
	IC*	27,1 <sup>b</sup>	9,79 <sup>b</sup>	6,86 <sup>a</sup>	14,6 <sup>b</sup>	4,26	0,194 <sup>a</sup>	0,647 <sup>a</sup>
Ca <sup>2+</sup>	AAS	20,4 <sup>a</sup>	12,5 <sup>b</sup>	3,24 <sup>a</sup>	12,0 <sup>a</sup>	5,00 <sup>b</sup>	2,77 <sup>b</sup>	9,21 <sup>b</sup>
	ICP-OES	57,2 <sup>b</sup>	5,83 <sup>a</sup>	11,5 <sup>b</sup>	24,8 <sup>b</sup>	2,25 <sup>a</sup>	4,13 <sup>b</sup>	13,8 <sup>b</sup>
	IC*	65,9 <sup>b</sup>	11,2 <sup>b</sup>	5,22 <sup>a</sup>	27,4 <sup>b</sup>	10,2 <sup>c</sup>	0,148 <sup>a</sup>	0,495 <sup>a</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	FIA	2,90 <sup>a</sup>	2,15 <sup>a</sup>	2,24 <sup>a</sup>	2,43 <sup>a</sup>	2,71 <sup>a</sup>	nd	nd
	IC*	23,7 <sup>b</sup>	7,94 <sup>b</sup>	34,1 <sup>b</sup>	21,9 <sup>b</sup>	115 <sup>b</sup>	nd	nd
Cl <sup>-</sup>	IC	66,2	2,33	2,20	23,6	6,90	0,140	0,468
	IC*	40,5	7,12	4,97	17,5	8,33	0,186	0,620
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IC	24,7	3,69 <sup>a</sup>	2,01 <sup>a</sup>	10,1 <sup>a</sup>	1,79 <sup>a</sup>	0,247	0,826
	IC*	36,0	14,9 <sup>b</sup>	10,5 <sup>b</sup>	20,5 <sup>b</sup>	4,13 <sup>b</sup>	0,224	0,746
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FIA	8,42 <sup>a</sup>	2,81 <sup>a</sup>	2,28 <sup>a</sup>	4,50 <sup>a</sup>	4,28 <sup>a</sup>	0,049 <sup>a</sup>	0,165 <sup>a</sup>
	IC	19,5 <sup>b</sup>	5,80 <sup>ab</sup>	2,28 <sup>a</sup>	9,21 <sup>b</sup>	10,2 <sup>b</sup>	0,154 <sup>b</sup>	0,515 <sup>b</sup>
	IC*	43,4 <sup>c</sup>	8,92 <sup>b</sup>	10,3 <sup>b</sup>	20,9 <sup>c</sup>	12,0 <sup>b</sup>	0,224 <sup>b</sup>	0,747 <sup>b</sup>

Os ajustes determinados para cada curva de calibração são apresentados nas Figuras 12 até 24. Com exceção do  $\text{NH}_4^+$ , analisado por FIA, cujo ajuste foi uma parábola, para todas as outras espécies o ajuste foi linear. Nessas figuras, além da curva de ajuste, apresenta-se também o intervalo de confiança de cada curva, com nível de 95%, representado pelas curvas tracejadas, a equação de cada curva e o R-quadrado da regressão, que mede a proporção da variabilidade em Y que é explicada por X.

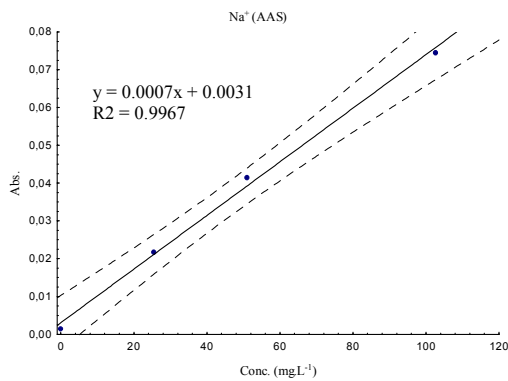


Figura 12- Curva analítica do Na<sup>+</sup> por AAS.

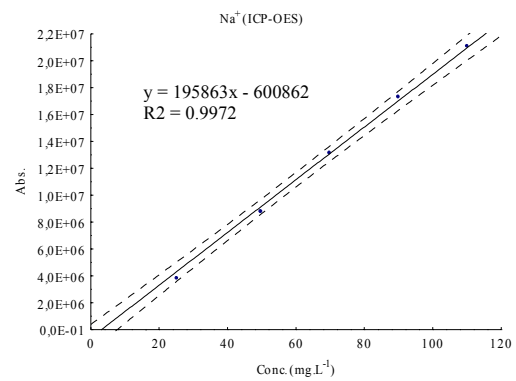


Figura 13- Curva analítica do Na<sup>+</sup> por ICP-OES.

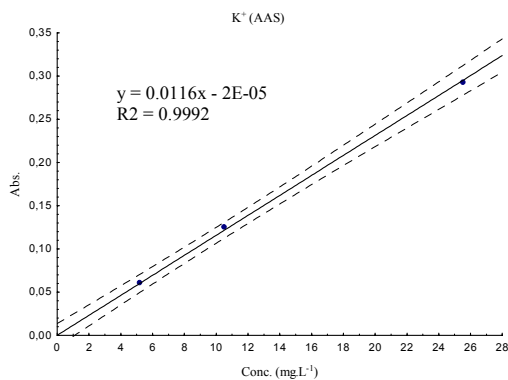


Figura 14- Curva analítica do K<sup>+</sup> por AAS.

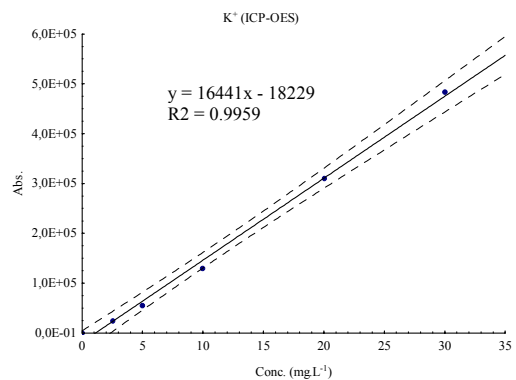
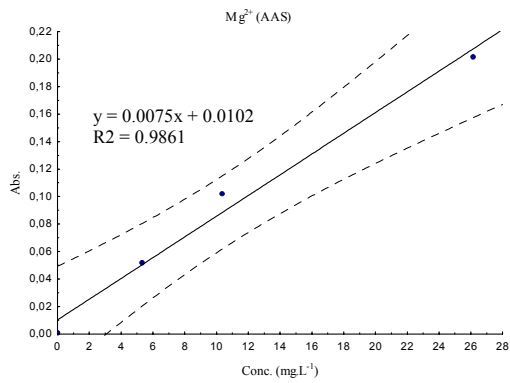
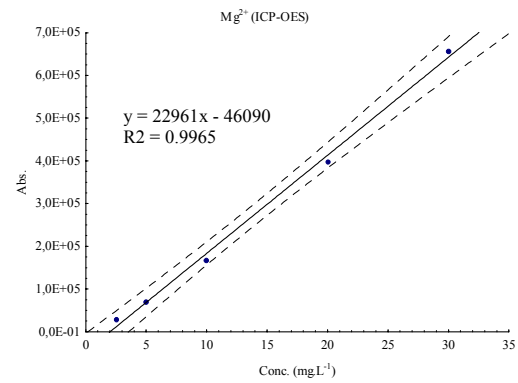
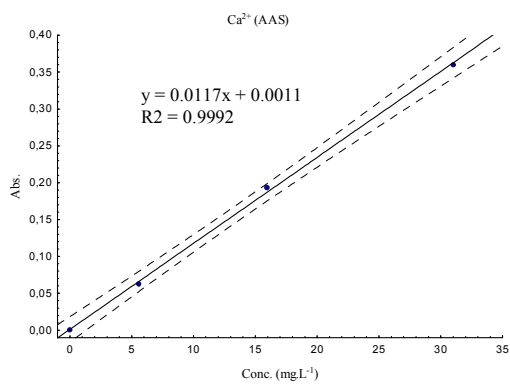
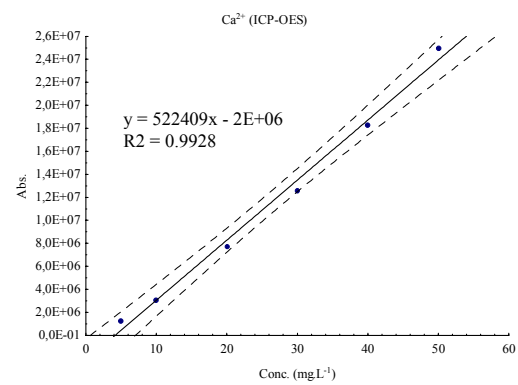
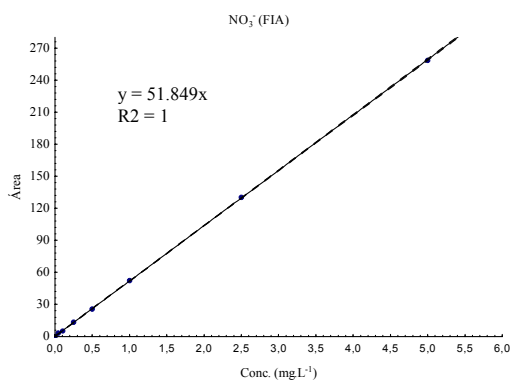
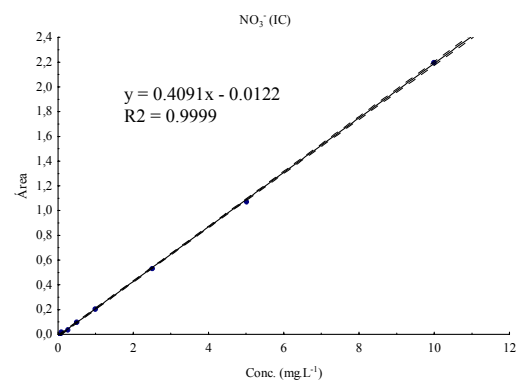


Figura 15- Curva analítica do K<sup>+</sup> por ICP-OES.

Figura 16- Curva analítica do Mg<sup>2+</sup> por AAS.Figura 17- Curva analítica do Mg<sup>2+</sup> por ICP-OES.Figura 18- Curva analítica do Ca<sup>2+</sup> por AAS.Figura 19- Curva analítica do Ca<sup>2+</sup> por ICP-OES.Figura 20- Curva analítica do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por FIA.Figura 21- Curva analítica do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por IC.

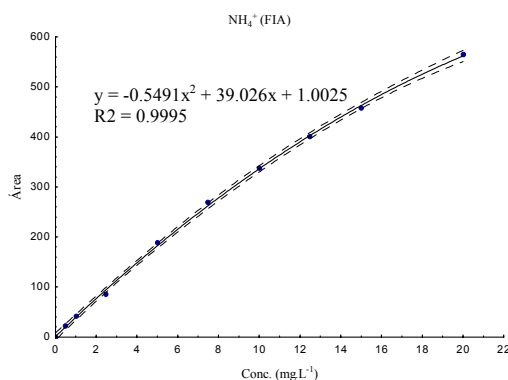


Figura 22- Curva analítica do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por FIA.

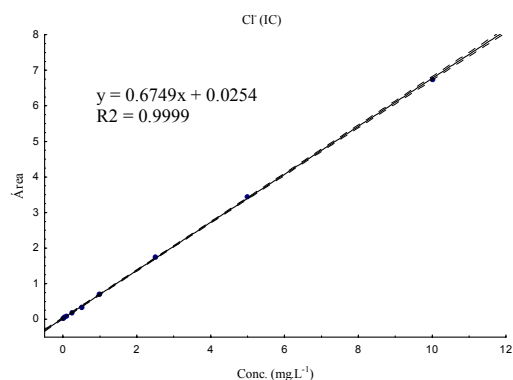


Figura 23- Curva analítica do Cl<sup>-</sup> por IC.

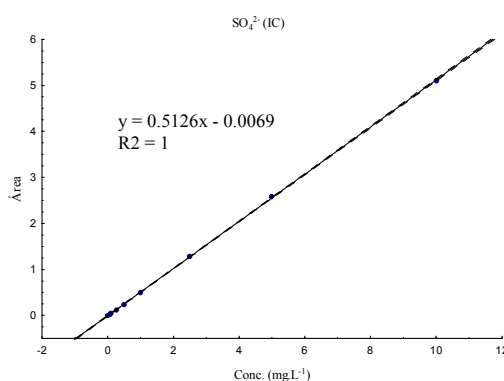


Figura 24- Curva analítica do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por IC.

## 4.2 Avaliação da estabilidade das amostras

Como neste trabalho a matriz das amostras é complexa envolvendo muitos componentes orgânicos e, considerando a impossibilidade de realizar análises logo após as coletas, foi necessário verificar se o período de armazenagem não alteraria a composição química das mesmas. Assim, foi elaborado um procedimento, descrito no capítulo anterior, para avaliar se as espécies químicas a serem dosadas permaneceriam com suas concentrações estáveis durante esse período. O resultado desse teste é mostrado na Tabela 9, onde os valores das concentrações dos diferentes íons (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ao longo do tempo são apresentados com três algarismos significativos. Teste-t de *Student* ao nível de confiança de 95% foi feito entre as médias das concentrações de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> analisados por FIA, cujos



resultados indicaram não haver diferenças estatisticamente significativas entre as mesmas. Como para os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  as análises foram realizadas utilizando o procedimento do laboratório do NUPEGEL-USP, uma única leitura foi gerada para cada espécie química, o que inviabilizou a aplicação do teste-t de *Student* entre médias. Como o procedimento de análise desses íons não permitiu utilizar um teste estatístico apropriado, calcularam-se as médias ao longo do tempo, cujos valores são  $42,7 \pm 4,7$  (média  $\pm$  desvio padrão);  $48,1 \pm 7,5$  e  $0,656 \pm 0,219$  para o  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  respectivamente. Os valores fora desse intervalo são indicados em negrito (Tabela 9) indicando que, com exceção do  $\text{NO}_3^-$ , os outros íons permaneceram estáveis ao longo do tempo.

Tabela 9 - Variação mensal das concentrações das amostras monitoradas para teste de estabilidade. Valores em negrito encontram-se fora do intervalo de confiança para a média.

Período de Armazenagem (mês)	FIA		IC		
	$\text{NH}_4^+$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
1	13,0	0,259	<b>49,1</b>	<b>57,8</b>	<b>0,342</b>
2	12,8	0,253	<b>54,5</b>	<b>17,1</b>	<b>0,302</b>
3	12,2	0,251	45,8	50,8	<b>0,245</b>
4	12,9	0,252	39,2	47,5	<b>0,209</b>
5	12,9	0,258	39,5	44,8	<b>0,895</b>
6	12,6	0,254	42,0	51,1	0,797
7	12,2	-	43,1	<b>68,4</b>	<b>1,02</b>
8	12,4	-	41,0	44,4	<b>0,946</b>
9	13,0	-	39,5	45,3	<b>0,922</b>
10	12,8	-	40,3	51,8	0,503
11	12,8	-	41,1	52,4	0,487
12	12,5	-	<b>37,3</b>	45,7	<b>1,20</b>

### 4.3 Caracterização Química dos Efluentes de Esgoto Tratado

Neste item são apresentadas as médias obtidas para as concentrações dos constituintes químicos analisados nos efluentes de esgoto doméstico, comparando-as entre as diferentes estações de tratamento, dos diferentes períodos (seco e chuvoso) e em diferentes horas do dia (7:00, 12:00, 16:30). Testes-t de *Student* com nível de confiança de 95% foram feitos para a comparação destas médias. Este teste foi empregado para avaliar se havia diferenças entre os valores, esses resultados são indicados por letras nas Tabelas 10 até 14. Letras diferentes na mesma coluna e para a mesma espécie química indicam que há diferença estatisticamente significativa.

Na Tabela 10 as estatísticas são para o período completo das duas estações de tratamento estudadas, onde **C** significa constituintes do efluente, **ETE** estações de tratamento de esgoto, **n** número de amostras analisadas, **M** média, **Δ** desvio padrão, **[max-min]** intervalo entre a concentração máxima e mínima, **K** grau de achatamento e **G** assimetria.

Tabela 10 – Estatísticas para as características químicas do efluente de esgoto tratado das ETE-Piracicamirim e ETE-Cecap. Valores com letra diferentes apresentaram diferenças estatisticamente significativas ao nível de 95%.

	ETE	n	M	$\Delta$	[max-min]	K	G
pH	Pirac.	90	7,37 <sup>a</sup>	0,20	1,35	0,206	-0,179
	Cecap	60	7,77 <sup>b</sup>	0,18	1,07	0,193	0,651
CE (mS.cm <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	0,571 <sup>a</sup>	0,093	0,697	0,206	0,091
	Cecap	60	0,845 <sup>b</sup>	0,065	0,449	0,215	0,226
Alc (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	3,27 <sup>a</sup>	0,881	6,29	0,366	0,224
	Cecap	60	5,10 <sup>b</sup>	0,798	2,76	0,297	0,809
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( eq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	371 <sup>a</sup>	35,3	227	0,261	0,619
	Cecap	60	216 <sup>b</sup>	17,8	121	0,218	0,290
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( eq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	3,89 <sup>a</sup>	1,65	3,54	0,255	-0,164
	Cecap	60	15,7 <sup>b</sup>	11,8	85,4	0,230	0,772
Na <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	2,04 <sup>a</sup>	0,557	2,15	0,238	0,516
	Cecap	60	3,77 <sup>b</sup>	0,332	1,64	0,280	-0,034
K <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	0,225 <sup>a</sup>	0,052	0,214	0,396	-0,497
	Cecap	60	0,509 <sup>b</sup>	0,069	0,255	0,327	1,36
Mg <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	0,639 <sup>a</sup>	0,052	0,259	0,231	0,766
	Cecap	60	0,601 <sup>b</sup>	0,081	0,374	0,349	0,225
Ca <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	1,03 <sup>a</sup>	0,126	0,688	0,308	-0,093
	Cecap	60	1,32 <sup>b</sup>	0,299	1,27	0,261	0,061
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	1,48 <sup>a</sup>	0,437	2,12	0,303	-1,06
	Cecap	60	2,33 <sup>b</sup>	0,448	1,92	0,311	1,21
Cl <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	1,88 <sup>a</sup>	0,400	1,68	0,309	-0,025
	Cecap	60	2,23 <sup>b</sup>	0,794	2,51	0,397	-1,56
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	0,516 <sup>a</sup>	0,235	1,31	0,271	0,805
	Cecap	60	0,376 <sup>b</sup>	0,176	0,930	0,168	0,028
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	Pirac.	90	0,010 <sup>a</sup>	0,032	0,222	0,146	0,673
	Cecap	60	0,004 <sup>b</sup>	0,007	0,047	0,172	0,783

Nas Tabelas 11 e 12 apresentam-se as características químicas dos efluentes para as ETE-Piracicamirim e ETE-Cecap respectivamente, individualizando os períodos seco e chuvoso. Essas estatísticas foram calculadas para avaliar se havia diferenças significativas entre os períodos seco e chuvoso de cada estação de tratamento estudada.

Tabela 11 – Estatísticas para as características químicas do efluente da ETE-Piracicamirim para os períodos seco e chuvoso. Valores com letras diferentes apresentam diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.

C	P	n	M	$\Delta$	[max-min]	K	G
	seco	45	7,35	0.16	0,82	0,159	0,087
pH	chuvoso	45	7,4	0.23	1,35	0,228	-0,294
CE	seco	45	0,631 <sup>a</sup>	0.077	0,513	0,244	0,755
(mS.cm <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	0,510 <sup>b</sup>	0.064	0,277	0,311	-1,17
Alc	seco	45	3,99 <sup>a</sup>	0,572	4,16	0,301	0,575
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	2,55 <sup>b</sup>	0,418	2,25	0,281	-0,124
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	seco	45	448 <sup>a</sup>	30,1	209	0,187	0,611
( eq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	293 <sup>b</sup>	36,0	227	0,220	0,646
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	seco	45	4,48	1,97	1,01	0,165	0,609
( eq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	3,30	1,34	6,48	0,208	-0,025
Na <sup>+</sup>	seco	45	2,52 <sup>a</sup>	0,326	1,27	0,263	0,932
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	1,57 <sup>b</sup>	0,244	0,822	0,230	-1,22
K <sup>+</sup>	seco	45	0,268 <sup>a</sup>	0,022	0,122	0,258	0,453
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	0,182 <sup>b</sup>	0,034	0,190	0,277	1,44
Mg <sup>2+</sup>	seco	45	0,654	0,047	0,254	0,271	1,25
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	0,625	0,053	0,212	0,252	0,884
Ca <sup>2+</sup>	seco	45	1,03	0,144	0,688	0,245	-0,132
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	1,04	0,107	0,385	0,404	-0,043
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	seco	45	1,76 <sup>a</sup>	0,170	0,824	0,264	0,501
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	1,19 <sup>b</sup>	0,440	1,84	0,334	0,418
Cl <sup>-</sup>	seco	45	1,91	0,208	1,12	0,258	-0,055
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	1,86	0,528	1,59	0,410	2,16
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	seco	45	0,467 <sup>a</sup>	0,199	1,31	0,236	0,146
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	0,566 <sup>b</sup>	0,259	0,954	0,338	1,46
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	seco	45	0,002 <sup>a</sup>	0,001	0,007	0,333	1,21
(meq.L <sup>-1</sup> )	chuvoso	45	0,018 <sup>b</sup>	0,045	0,222	0,022	0,989

Tabela 12 – Estatísticas para as características químicas do efluente da ETE-Cecap para os períodos seco e chuvoso. Valores com letras diferentes apresentam diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância

C	P	n	M	D	[max-min]	K	G
pH	seco	24	7,76	0,16	0,64	0,202	0,556
	chuvoso	36	7,77	0,20	1,07	0,194	0,704
CE (mS.cm <sup>-1</sup> )	seco	24	0,831	0,051	0,192	0,138	-0,048
	chuvoso	36	0,854	0,072	0,449	0,326	0,039
Alc (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	5,96	0,321	1,02	0,358	-1,24
	chuvoso	36	4,53	0,403	1,56	0,228	-0,508
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( eq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	248	75,8	304	0,226	-0,345
	chuvoso	36	184	59,3	263	0,227	0,223
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( eq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	17,1	7,17	29,0	0,118	0,739
	chuvoso	36	14,8	14,0	85,4	0,154	0,874
Na <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	3,82	0,178	0,692	0,315	-0,330
	chuvoso	36	3,73	0,402	1,63	0,215	1,02
K <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	0,456 <sup>a</sup>	0,022	0,076	0,265	-0,071
	chuvoso	36	0,546 <sup>b</sup>	0,067	0,207	0,292	-0,383
Mg <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	0,523	0,043	0,180	0,217	-0,919
	chuvoso	36	0,652	0,055	0,186	0,324	0,281
Ca <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	1,37 <sup>a</sup>	0,059	0,205	0,353	-0,015
	chuvoso	36	1,28 <sup>b</sup>	0,381	1,28	0,314	1,31
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	2,81 <sup>a</sup>	0,262	0,999	0,299	0,151
	chuvoso	36	2,00 <sup>b</sup>	0,155	0,722	0,340	0,016
Cl <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	2,69 <sup>a</sup>	0,117	0,493	0,308	-0,533
	chuvoso	36	1,91 <sup>b</sup>	0,899	2,51	0,429	1,97
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	0,282 <sup>a</sup>	0,174	0,563	0,266	0,161
	chuvoso	36	0,439 <sup>b</sup>	0,149	0,775	0,201	0,698
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	seco	24	0,002 <sup>a</sup>	0,001	0,003	0,230	0,735
	chuvoso	36	0,005 <sup>b</sup>	0,003	0,047	0,291	0,983

As estatísticas para as características químicas considerando os diferentes horários do dia para as ETE-Piracicamirim e ETE-Cecap respectivamente são apresentados nas Tabelas 13 e 14, essas estatísticas foram calculadas para avaliar se havia diferenças significativas ao longo do dia.

Tabela 13 – Características químicas dos efluentes da ETE-Piracicamirim nos diferentes horários de coleta das amostras. Valores com letra diferentes apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.

C	Horário	N	M	D	[max-min]	K	G
pH	(7:00)	30	7,39	0,17	0,82	0,260	-0,290
	(12:00)	30	7,36	0,22	1,21	0,176	-0,301
	(16:30)	30	7,36	0,20	1,20	0,202	0,289
CE (mS.cm <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	0,587 <sup>a</sup>	0,114	0,602	0,169	0,134
	(12:00)	30	0,564 <sup>b</sup>	0,089	0,413	0,150	-0,077
	(16:30)	30	0,562 <sup>b</sup>	0,072	0,292	0,241	-0,114
Alc (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	3,28	1,06	5,89	0,355	0,541
	(12:00)	30	3,25	0,754	2,66	0,365	-0,868
	(16:30)	30	3,27	0,823	3,59	0,346	-0,262
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( eq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	359	38,1	214	0,273	0,605
	(12:00)	30	387	39,7	224	0,201	0,545
	(16:30)	30	366	28,1	158	0,332	0,570
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( eq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	3,91	1,60	8,13	0,304	0,323
	(12:00)	30	3,76	1,46	8,30	0,230	0,088
	(16:30)	30	4,00	2,23	12,0	0,130	0,365
Na <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	2,05	0,583	2,12	0,216	0,540
	(12:00)	30	2,02	0,567	2,04	0,235	0,367
	(16:30)	30	2,06	0,537	2,00	0,256	0,106
K <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	0,223	0,053	0,214	0,379	-0,472
	(12:00)	30	0,227	0,052	0,170	0,401	-0,754
	(16:30)	30	0,226	0,052	0,154	0,396	-0,827
Mg <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	0,642	0,058	0,256	0,215	0,747
	(12:00)	30	0,637	0,049	0,177	0,201	0,740
	(16:30)	30	0,639	0,051	0,188	0,267	0,725
Ca <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	1,03	0,137	0,667	0,324	0,610
	(12:00)	30	1,03	0,121	0,401	0,281	-0,306
	(16:30)	30	1,03	0,123	0,420	0,315	-1,339

Continuação: Tabela 13 – Características químicas dos efluentes da ETE-Piracicamirim nos diferentes horários de coleta das amostras. Valores com letra diferentes apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.

C	Horário	N	M	D	[max-min]	K	G
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	1,49	0,473	1,87	0,297	-0,983
	(12:00)	30	1,45	0,438	1,74	0,276	-1,20
	(16:30)	30	1,48	0,413	1,57	0,287	-0,792
Cl <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	1,90	0,394	1,55	0,358	-0,210
	(12:00)	30	1,87	0,405	1,32	0,260	-0,023
	(16:30)	30	1,87	0,413	1,39	0,308	0,056
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	0,557	0,272	1,27	0,300	0,694
	(12:00)	30	0,485	0,204	0,902	0,179	0,663
	(16:30)	30	0,506	0,226	0,956	0,269	0,898
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	30	0,009	0,031	0,169	0,198	0,622
	(12:00)	30	0,011	0,040	0,222	0,098	0,653
	(16:30)	30	0,009	0,026	0,130	0,102	0,759

Tabela 14 – Estatísticas das características químicas do efluente da ETE-Cecap nos diferentes horários de coleta das amostras. Valores com letras diferentes apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.

C	Horário	N	M	D	[max-min]	K	G
pH	(7:00)	20	7,72 <sup>a</sup>	0,120	0,460	0,237	0,419
	(12:00)	20	7,76 <sup>ab</sup>	0,150	0,480	0,134	0,764
	(16:30)	20	7,81 <sup>b</sup>	0,240	1,07	0,167	0,918
CE (mS.cm <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	0,84	0,087	0,449	0,225	0,064
	(12:00)	20	0,848	0,057	0,206	0,229	0,460
	(16:30)	20	0,847	0,048	0,174	0,242	0,261
Alc (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	5,09	0,847	2,68	0,295	0,575
	(12:00)	20	5,13	0,838	2,60	0,301	0,786
	(16:30)	20	5,09	0,746	2,39	0,313	0,976
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	213	67,5	212	0,301	-0,492
	(12:00)	20	210	70,7	262	0,217	-0,436
	(16:30)	20	207	83,5	354	0,235	0,215

Continuação: Tabela 14 – Estatísticas das características químicas do efluente da ETE-Cecap nos diferentes horários de coleta das amostras. Valores com letras diferentes apresentaram diferenças estatísticas ao nível de 95% de significância.

C	Horário	N	M	D	[max-min]	K	G
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( eq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	14,4	6,77	24,6	0,174	0,774
	(12:00)	20	14,8	7,29	30,6	0,258	1,05
	(16:30)	20	17,8	18,0	83,0	0,206	0,808
Na <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	3,84 <sup>a</sup>	0,362	1,55	0,269	0,176
	(12:00)	20	3,71 <sup>b</sup>	0,309	1,38	0,386	-0,047
	(16:30)	20	3,76 <sup>b</sup>	0,325	1,37	0,289	-0,098
K <sup>+</sup> (meq.L-1)	(7:00)	20	0,513	0,071	0,249	0,326	1,06
	(12:00)	20	0,508	0,073	0,249	0,274	1,22
	(16:30)	20	0,509	0,068	0,227	0,340	1,47
Mg <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	0,611	0,080	0,309	0,321	-0,098
	(12:00)	20	0,601	0,088	0,366	0,304	0,254
	(16:30)	20	0,591	0,079	0,304	0,349	0,123
Ca <sup>2+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	1,36	0,349	1,25	0,200	0,341
	(12:00)	20	1,30	0,286	1,09	0,242	-0,083
	(16:30)	20	1,29	0,264	0,962	0,318	-0,447
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	2,35	0,453	1,62	0,299	1,29
	(12:00)	20	2,34	0,464	1,58	0,331	1,17
	(16:30)	20	2,29	0,448	1,57	0,338	1,04
Cl <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	2,24	0,789	2,06	0,407	-1,61
	(12:00)	20	2,21	0,831	2,47	0,396	-1,47
	(16:30)	20	2,23	0,804	2,19	0,388	-1,53
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	0,391	0,217	0,924	0,148	0,239
	(12:00)	20	0,356	0,146	0,538	0,212	-0,127
	(16:30)	20	0,382	0,165	0,708	0,186	-0,056
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq.L <sup>-1</sup> )	(7:00)	20	0,003	0,001	0,006	0,187	1,35
	(12:00)	20	0,004	0,007	0,034	0,093	0,825
	(16:30)	20	0,005	0,010	0,047	0,229	0,940

Para efeito de comparação apresenta-se, na Tabela 15, características químicas de efluentes descritas na literatura e os valores médios obtidos neste trabalho.



Tabela 15 – Características químicas dos efluentes deste trabalho e valores descritos na literatura.

Constituintes	Valores deste Trabalho		Valores da Literatura	Fontes
	ETE Cecap	ETE Piracicamirim		
pH	7,77	7,37	7,8 – 8,1	Feigin et al. (1991)
CE (mS.cm <sup>-1</sup> )	0,845	0,570	1,0 – 3,1	Pescod (1992)
Alc (meq.L <sup>-1</sup> )	5,10	3,27	3,99 – 13,9	Feigin et al. (1991)
Na <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	86,7	47,0	50 - 250	Feigin et al. (1991)
K <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	19,9	8,81	10 -40	Feigin et al. (1991)
Mg <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	7,30	7,77	10 -50	Feigin et al. (1991)
Ca <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	26,4	20,7	20 -1200	Feigin et al. (1991)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	41,9	26,7	1,3 – 51,4	Feigin et al. (1991)
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	78,9	66,8	40 - 200	Feigin et al. (1991)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	18,1	24,8	32 - 407	Gloaguen et al. (2007)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,266	0,623	0 - 10	Feigin et al. (1991)

## 5 DISCUSSÃO

As discussões dos resultados seguem o mesmo formato de sua apresentação, isto é, na primeira parte são discutidos os resultados relativos aos procedimentos analíticos empregados, e na segunda parte as características químicas dos efluentes de esgoto tratado.

### 5.1 Discussão dos procedimentos analíticos

Uma das maiores preocupações nas análises químicas é a seleção de métodos de determinação, pois eles devem ser rápidos, exatos, precisos e de custo reduzido. Embora, muitos trabalhos com esse intuito têm sido realizados no Brasil, o constante aprimoramento dos equipamentos e dos métodos analíticos cria a necessidade de reavaliações freqüentes (BERNARDI et al., 2003). Considerando que laboratórios de pesquisas por sua característica não tenham condições de certificação analítica, uma vez que seus procedimentos analíticos são dinâmicos, é importante que os procedimentos empregados sigam normas técnicas obtendo-se desta forma resultados confiáveis e válidos (CHUI, et al., 2005).

Levando em conta as técnicas aqui empregadas a de AAS possui algumas vantagens em relação às outras, tais como, menor custo operacional e do equipamento e facilidade de operação, além do reduzido número de linhas espectrais, que acarreta uma probabilidade menor de interferência por sobreposição de linhas (AMORIM et al., 2008). O ICP-OES, por ser uma técnica multi-elementar, permite a determinação simultânea dos diferentes elementos maiores, menores e traço com rapidez e baixa vulnerabilidade para os interferentes interelementares, facilitando assim a calibração para uma variedade de materiais ambientais (SANTOS, 1999). A técnica de IC apresenta versatilidade, tempo reduzido de análise, alta resolução para baixas concentrações, boa detectabilidade e automação, porém, tanto IC quanto ICP-OES são técnicas que requerem maior capacitação do operador e apresentam alto custo tanto do equipamento como de sua manutenção, quando comparados à AAS. Entretanto, é preciso ressaltar que por IC são efetuadas dosagens de espécies químicas e não de elementos o que o torna atualmente imprescindível para avaliar espécies químicas como o  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Considerando os valores apresentados na Tabela 8 verifica-se que, tanto para o AAS como para o ICP-OES, os limites de detecção e quantificação (sensibilidade) para os procedimentos aqui empregados não apresentam diferenças estatisticamente significativas. Esses resultados indicam que essas técnicas são equivalentes para as espécies químicas aqui dosadas dependendo apenas de recursos e disponibilidade do equipamento a sua escolha. A

sensibilidade calculada para o IC, para essas mesmas espécies, apresenta valores melhores do que para AAS e ICP-OES, isto porque esses resultados decorrem da utilização de faixas de concentração mais baixas para a construção das curvas de calibração.

Ao avaliar a precisão das técnicas, observou-se que a precisão analítica para AAS foi aproximadamente 13% melhor que as demais quando considerados os elementos  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , e  $Ca^{2+}$ ; já na análise do  $Na^+$  não houve diferença estatisticamente significativa para a precisão obtida tanto para o AAS como para o ICP-OES, porém foi 8,7% melhores do que a precisão do IC. Quanto à exatidão, não houve diferenças estatisticamente significativas para os valores obtidos para as três técnicas avaliadas, quando considerados os elementos  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Mg^{2+}$ . Entretanto, para o  $Ca^{2+}$  a técnica de ICP-OES apresentou exatidão 2,75% melhor do que para o AAS e 7,95% melhor do que a apresentada pelo IC, indicando assim que a técnica de ICP-OES é ligeiramente melhor somente para esse elemento.

Considerando o  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  verifica-se, na Tabela 8, que existe uma diferença estatística significativa entre as técnicas FIA e IC, para a precisão e exatidão. A precisão média para o  $NH_4^+$  dosado através do FIA foi 19,5% melhor do que a determinada para o IC e a exatidão média foi de 112% melhor para o FIA do que para o IC. Já para o  $NO_3^-$  o FIA apresentou precisão 4,71% e exatidão 5,92% médias melhores do que para os valores médios desses parâmetros para o IC.

Além disso, os valores dos limites de detecção e quantificação para o FIA foram mais baixos do que os obtidos para o IC, quando utilizadas as mesmas faixas de valores de concentração para a construção das curvas de calibração. Esse resultado favorece a utilização do FIA para a determinação desses íons mesmo com baixos níveis de concentração, esse resultado é particularmente válido para o caso do  $NH_4^+$ , visto que a *Environmental Protection Agency* - EPA recomenda a adoção de técnicas espectrofotométrica para análise desta espécie química. A técnica FIA apresenta ainda baixo custo, embasamento teórico simples, excelente capacidade analítica no que se refere à rapidez e precisão, menor gasto de reagentes além de permitir o acoplamento de acessórios para melhorar desempenho (ZAGATTO et al., 1981).

Com relação aos ânions analisados por IC foram empregados dois procedimentos, desta forma a comparação entre eles fornece uma avaliação da influência do procedimento bem como do operador nos resultados analíticos. Os resultados desta comparação (Tabela 8) para o  $Cl^-$  mostraram que valores de precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95%, indicando desta forma que os resultados não dependeram dos procedimentos adotados. Para o  $SO_4^{2-}$  foi observada uma diferença de 10,4% entre os valores médios das precisões

apresentadas e 2,34% entre os valores médios das exatidões dos procedimentos. Para o  $\text{NO}_3^-$  houve uma diferença estatisticamente significativa somente entre os valores médios da precisão entre os dois procedimentos, sendo de 11,7% a diferença entre eles. Esses resultados indicam que esta a técnica IC é robusta, independentemente do procedimento específico utilizado pelo operador.

## 5.2 Estabilidade das amostras

Os resultados relativos à estabilidade dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , apresentados na Tabela 9, indicam que o procedimento de preparação e armazenagem das amostras foi apropriado e que as mesmas podem ser armazenadas por até doze meses sem problemas. Isto porque, obteve-se excelente estabilidade na concentração do amônio estatisticamente comprovada com nível de confiança de 95%. Entretanto, ao longo do período de monitoramento da estabilidade observaram-se, no segundo mês, valores fora do intervalo de confiança para a média temporal, tanto para o cloreto como para o sulfato. Verificou-se que ao longo dos doze meses deste estudo o cloreto sofre apenas um leve decaimento de 2,98%. O mesmo ocorreu com o sulfato, exceto para o segundo mês, quando o decaimento foi cerca de 70% e no sétimo mês com um acréscimo de cerca de 20% sobre o valor médio, indicando algum problema de leitura ou na instabilidade do equipamento, visto que são os únicos valores que não estão dentro do intervalo de confiança para a média. Como durante os doze meses deste estudo 83,3% dos valores do cloreto e do sulfato mantiveram-se dentro do intervalo de confiança para a média temporal, pode-se concluir então que o método de preservação empregado neste trabalho pode ser utilizado sem problemas com a recomendação de que as análises sejam feitas com três repetições quando houver necessidade de armazenagem por longos períodos.

Na análise do nitrato por IC embora os valores estejam dentro do limite de detecção observado na Tabela 8, devido à necessidade de diluição de 1:10 para atender ao procedimento analítico pré-estabelecido, todas as concentrações determinadas estavam abaixo do limite de quantificação e, portanto, esses valores não podem ser considerados, apontando que os resultados analíticos não são confiáveis. Por essa razão o nitrato foi avaliado por FIA e os resultados apresentaram excelente estabilidade. Isto foi comprovado através do teste-t de *Student*. Os valores permanecem estáveis durante os seis meses de armazenagem, não apresentando diferenças estatísticas significativas, indicando que o procedimento empregado é confiável e que as amostras podem ser armazenadas por até seis meses.

### 5.3 Caracterização Química dos Efluentes de Esgoto Tratado

Feigin et al. (1991) afirmam que as características químicas dos efluentes de esgoto tratado são dependentes, principalmente, do tipo de fonte de abastecimento de água, do sistema de coleta e tratamento de esgoto e da natureza de descarga de esgoto industrial na estação de tratamento. A partir dos resultados mostrados na Tabela 10 verifica-se que todos os valores médios dos constituintes analisados para as duas estações de tratamento estudadas (ETE-piracicamirim e ETE-Cecap), apresentaram diferenças estatisticamente significativas com nível de confiança de 95%. As variações observadas foram de 5,1% para pH, 32,5% para CE, 35,9% para Alc, 41,8% para  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 75,2% para  $\text{CO}_3^-$ , 45,7% para  $\text{Na}^+$ , 55,8% para  $\text{K}^+$ , 6,1% para  $\text{Mg}^{2+}$ , 21,4% para  $\text{Ca}^{2+}$ , 36,4% para  $\text{NH}_4^+$ , 15,4% para  $\text{Cl}^-$ , 27,1% para  $\text{SO}_4^{2-}$ , 57,3% para  $\text{NO}_3^-$ . Esses resultados indicam ser necessária a caracterização antes de sua utilização na agricultura cada vez que um efluente tratado desconhecido for empregado. Para o efluente aqui estudado, a variação observada está ligada predominantemente a dois fatores, o tipo de tratamento, tendo em vista que a ETE-Piracicamirim utiliza reatores UASB para o tratamento de esgoto e a ETE-Cecap utiliza lagoas anaeróbias seguido de lagoas facultativas; e a diferença de níveis socioeconômicos das duas regiões onde os esgotos são captados e enviados para as estações de tratamento, influenciando nas características químicas dos efluentes.

As características químicas do efluente podem sofrer alterações em função das precipitações, temperatura e época do ano (MORENO-GRAU, 1996; KAYOMBO et al., 2002; BERAN; KARGI, 2005). Das Tabelas 11, 12, 13 e 14, onde são apresentados valores médios para as diferentes espécies químicas, entre épocas do ano (seco ou chuvoso) e intradias (7:00-12:00-16:30), para a composição química dos efluentes estudados, pode-se observar que, para as duas estações de tratamento (ETE-Piracicamirim e ETE-Cecap) não ocorrem diferenças entre as concentrações nos diferentes períodos do dia. Esse resultado indica que os efluentes estudados apresentam robustez para a variação de temperatura porém, analisando as diferentes épocas do ano, meses mais secos (jul-ago) e mais chuvosos (jan-fev), alguns parâmetros, como a condutividade elétrica (CE), a alcalinidade (Alc), e alguns cátions são influenciados, havendo diferenças significativas entre seus valores.

No caso da ETE-Piracicamirim os parâmetros que apresentam diferenças estatisticamente significativas ( $p=0,05$ ) são CE, Alc,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , enquanto que na ETE-Cecap os parâmetros que apresentam diferenças estatisticamente significativas ( $p=0,05$ ) são  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . Esses resultados indicam que tanto a

CE, Alc e o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , quanto os cátions maiores Na, Mg e Ca apresentaram poucas variações ao passar através da lagoa, conforme esperado (KAYOMBO et al., 2003). Já as concentrações dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  apresentaram grandes variações, pois essas espécies são dependentes de atividade bacteriana e das suas condições de óxido-redução as quais, por sua vez, são influenciadas pelas mudanças de temperatura, crescimento de algas e diluição pela precipitação (MAYO; NOIKE, 1996; KAYOMBO et al., 2003).

Como um dos objetivos deste trabalho é a caracterização do efluente para o emprego em sistemas agrícolas, é interessante avaliar a classificação quanto à qualidade e restrição de seu uso para a irrigação na agricultura. Para tal, é apresentada na Tabela 16, uma classificação adaptada de Pescod (1992) quanto à restrição de uso da água de irrigação na agricultura. Apesar de essa classificação ser bastante geral, pois não leva em consideração parâmetros importantes na definição da qualidade e adequação da água de irrigação, tais como as condições climáticas locais, natureza química e física do solo entre outros, ainda assim ela é útil uma vez que pode ser um bom indicador da adequação do uso dos efluentes aqui estudados para irrigação agrícola.

Tabela 16 – Diretrizes da qualidade do efluente de esgoto para uso agrícola, adaptado de Pescod (1992).

Possíveis limitantes a irrigação	Grau de Restrição de Uso		
	Nenhum	Leve a Moderado	Severo
<b>Salinidade</b>	< 700	700 - 3000	> 3000
CE ( S.cm-1)			
<b>Infiltrantes</b>			
Ras = 0-3 e CE	> 0,7	0,7 – 0,2	< 0,2
<b>Toxicidade específica do íon</b>			
<b>Sódio (Na)</b>			
Asperção (mg.L-1)	< 69	> 69	-
Irrigação de superfície (RAS)	< 3	3 - 9	> 9
<b>Cloreto (Cl)</b>			
Asperção (mg.L-1)	< 106.5	> 106.5	
Irrigação de superfície (mg.L-1)	< 142	142 - 355	> 355
<b>Boro (B)</b>			
(mg.L-1)	< 0,7	0,7 – 3,0	> 3,0
<b>Efeitos diversos</b>			
Nitrogênio (NO <sub>3</sub> -N) (mg.L-1)	< 5,0	5,0 - 30	> 30
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> ) (mg.L-1)	< 91,5	91,5 – 518,5	> 518,5

Comparando os valores apresentados na Tabela 10 com os valores fornecidos na Tabela 16 verifica-se que os efluentes estudados são ligeiramente alcalinos, situados dentro da faixa (6,5-8,4) de variação considerada normal (LEAL, 2009), o que na prática, resultaria em pouco ou nenhum efeito prejudicial ao sistema solo.

O valor médio da condutividade elétrica para ETE-Cecap (845,2 S.cm<sup>-1</sup>) permite classificar esse efluente de esgoto com grau de restrição de leve a moderado para seu uso na agricultura em termos de salinidade (AYERS; WESTCOT, 1985). Tal valor ainda permite o uso desse efluente na irrigação, desde que mantidos os devidos cuidados quanto aos limites toleráveis pela cultura. Já o efluente derivado da ETE-Piracicamirim, com condutividade elétrica de 570,6 S.cm<sup>-1</sup>, não apresenta qualquer restrição para o uso agrícola (PESCOD, 1992).

Quanto à concentração de  $\text{Na}^+$ , seu elevado teor presente no efluente da ETE-Cecap situa-se na faixa de restrição variando entre moderado a severo, porém não é um fator limitante isolado em termos de potência de sodicidade, uma vez que para avaliar os riscos é preciso também considerar os valores da CE e os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , os quais, quando comparados com os valores de referência na Tabela 15 apresentam valor médio de CE e do íon  $\text{Mg}^{2+}$  abaixo da faixa de referência e, as concentrações do íon  $\text{Ca}^{2+}$  encontram-se no limite inferior da faixa dos valores de referência.

As concentrações do  $\text{K}^+$  podem ser consideradas normais para o efluente de esgoto doméstico tratado não apresentando grau de restrição em seu uso no sistema agrícola. Quanto aos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  suas concentrações são inferiores as médias mundiais e, portanto, também não apresentam qualquer grau de restrição ao uso agrícola.

Uma característica do efluente é sua concentração em nitrogênio inorgânico, sendo fonte importante de nitrogênio para o solo, apresentando-se principalmente na forma reduzida de  $\text{NH}_4^+$ . Para esses efluentes as concentrações foram de  $41 \text{ mg.L}^{-1}$  na ETE-Cecap e  $27 \text{ mg.L}^{-1}$  na ETE-Piracicamirim, encontrando-se dentro da faixa observada em outros estudos (FEIGIN et al., 1991; POLGLASE et al., 1995; SCHIPPER et al., 1996).

Os valores das concentrações de  $\text{NO}_3^-$  foram inferiores aos valores encontrados na literatura (HAYES et al., 1990:  $1-7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ; POLGLASE et al., 1995:  $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ ; FONSECA, 2005:  $0,61 \text{ mg.L}^{-1}$ )  $0,266 \text{ mg.L}^{-1}$  na ETE-Piracicamirim e  $0,623 \text{ mg.L}^{-1}$  na ETE-Cecap, o que é uma característica desse tipo de efluente, ainda que eles tenham sido menores do que os observados em outros estudos sobre efluente.

Mesmo considerando que existem diferenças entre as concentrações médias dos constituintes avaliados nos efluentes, para as duas estações de tratamento de esgoto estudadas, é preciso ressaltar que estas não são necessariamente determinantes no cálculo da carga adequada de efluente a ser aplicada para a irrigação, isto porque mesmo havendo tal diferença em nenhum momento a concentração mudou de faixa na tabela de classificação adaptada de Pescod (1992), sendo que na ETE-Cecap o efluente de esgoto tratado encontra-se na faixa de restrição de leve a moderada e na ETE-Piracicamirim não há restrição para o uso do efluente em sistemas de irrigação.

A irrigação com efluente de esgoto tratado, além de ser fonte de umidade permanentemente disponível para a cultura, mostra-se uma fonte muito boa de nutrientes essenciais ao desenvolvimento vegetal, e ao mesmo tempo, representa adições de elementos indesejáveis ao sistema solo-planta, tal como a alta concentração do  $\text{Na}^+$ , podendo comprometer a integridade das propriedades do solo (LEAL, 2007) que associado à baixa



condutividade elétrica e à baixa relação Ca:Mg, constituem os principais fatores limitantes à sua aplicabilidade no solo (PALIWAL; GANDHI, 1976).

Portanto, a análise através de critérios confiáveis de determinação dos efluentes de esgotos candidatos a serem utilizados na irrigação agrícola, se faz imprescindível. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que os efluentes de esgoto tratado das estações ETE-Cecap e ETE-Piracicamirim podem ser utilizados para irrigação agrícola, contribuindo desta forma para a agricultura regional e para preservação da água.

## 6 CONCLUSÃO

Deste trabalho pode-se concluir que a escolha, tanto da técnica como dos protocolos analíticos a serem empregados para caracterização química de efluente de esgoto tratado, deve considerar o custo analítico envolvido bem como o emprego de procedimentos que atendam as necessidades de precisão e exatidão requeridas para essa caracterização. Dado o baixo custo e a simplicidade das técnicas, recomenda-se o uso de AAS para os cátions maiores e FIA para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ .

Se houver necessidade de dosar  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  então se deve utilizar IC eliminando FIA para  $\text{NO}_3^-$ , porém empregar um protocolo com *loop* de injeção de amostra com pequeno volume, por exemplo, de 10 L, evitando assim a saturação da coluna. Evitar utilizar IC para os cátions maiores uma vez que, em geral os níveis de  $\text{Na}^+$  são muito elevados e também porque essa técnica não é recomendada para a análise de  $\text{NH}_4^+$ .

Quanto ao procedimento de preparação e armazenagem empregado os resultados indicaram que o mesmo foi eficiente para a estabilização dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  por um ano e  $\text{NO}_3^-$  por seis meses podem então ser empregado para esse tipo de amostra.

A utilização de efluente de esgoto doméstico tratado para irrigação agrícola pode ser considerada como uma prática de fertirrigação, uma vez que o efluente atende as necessidades hídricas e parcialmente as nutricionais das plantas, o que permite evitar problemas ambientais de grande escala, tais como o despejo do esgoto tratado nos rios e o elevado consumo de águas de boa qualidade na agricultura. Neste trabalho buscou-se indicar, dentre as tendências atuais, caminhos para boas práticas para caracterização de efluente de esgoto doméstico tratado para irrigação de sistemas agrícolas. Assim, este estudo foi realizado com a intenção de antecipar possíveis problemas oriundos da qualidade do efluente utilizado durante a irrigação de tal forma a possibilitar o manejo adequado desses efluentes uma vez que seu emprego depende não somente de sua composição química, mas também das condições locais, tais como clima da região, tipo de solo e de cultura.

Quanto à caracterização química, tanto o efluente da ETE-Piracicamirim como o da ETE-Cecap, apresentam concentrações adequadas para seu uso na irrigação, porém recomenda-se que sejam monitoradas as concentrações de  $\text{Na}^+$  devido ao seu elevado teor presente nos efluentes situando-se este na faixa de restrição moderado para ETE-Piracicamirim e severo para ETE-Cecap. Isso evidencia um possível problema no agrossistema, uma vez que o aporte excessivo deste constituinte conjuntamente com alta razão de adsorção de sódio, baixa condutividade elétrica, e baixa relação Ca:Mg, comuns nesta

classe de resíduos, constituem num dos principais limitantes à viabilidade de seu uso no sistema solo.

A partir destes resultados, o efluente de esgoto doméstico tratado, um problema ambiental atual, pode substituir eficientemente a água convencional utilizada na irrigação de sistemas agrícolas, proporcionando benefícios econômicos e ambientais. Porém, apesar dos resultados promissores deste trabalho, ainda não é possível generalizar ou estabelecer normas para seu uso já que até o presente, os estudos realizados são limitados a algumas ETE's. Havendo a necessidade de estudos contínuos para a recomendação extensiva e sustentável da utilização do efluente de esgoto doméstico tratado em sistemas de irrigação agrícolas.

## REFERÊNCIAS

AL SALEM, S.A. Environmental considerations for wastewater reuse in agriculture. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 33, n. 10-11, p. 345-353, 1996.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: APHA; AWWA, 1999. 1220 p.

AMORIM, F.A.C.; LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, V.L.C.S. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. **Química Nova (Online)**, São Paulo, v. 31, p. 1784-1790, 2008.

ANGELAKIS, A.N.; MONTE, H.F.M.; BONTOUX, L.; ASANO, L. The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines. **Water Resources**, Amsterdam, v. 33, n. 10, p. 2201-2217, 1999.

APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. Rotterdam: Balkema, 1994.

AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. **Water quality for agriculture**. Roma: FAO, 1985. 174 p. (Irrigation and Drainage Paper, 29, Rev. 1).

BERAN, B.; KARGI, F. A dynamic mathematical model for wastewater stabilization ponds. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v. 181, n. 1, p. 39-57, 2005.

BERNARDI, A.C.C.; SOARES, R.; ESCALEIRA, V. **Comparação de técnicas analíticas para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis em amostras de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 6 p. (Circular Técnico, 21).

BOND, W.J. Effluent irrigation – an environmental challenge for soil science. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 36, n. 4, p. 543-555, 1998.

BOUWER, H. Integrated water management: emerging issues and challenges. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 45, p. 217-228, 2000.

BOUWER, H.; CHANEY, R.L. Land treatment of wastewater. **Advances in Agronomy**, New York, v. 26, p. 133-176, 1974.

BOUWER, H.; IDELOVITCH, E. Quality requirements for irrigation with sewage water. **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**, New York, v.113, p.516-535, 1987.

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **INMETRO: DOQ-CGCRE-008**. Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos. Brasília, 2003. 35 p.

BRASIL. Ministério do Planejamento e Orçamento. **Censo demográfico 2000: característica da população e dos domicílios: resultados do universo**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2001. 519 p.

BRASIL. Senado Federal. **Agenda 21. Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento**. Brasília: Senado Federal, 1996. 585 p.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O.P. de; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p. 129-146, 2003.

CAMERON, K.C.; DI, H.J.; McLAREN, R.G. Is soil an appropriate dumping ground for our wastes? **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, n. 5, p. 995-1035, 1997.

CHAKRABARTI, C. Residual effects of long-term land application of domestic wastewater. **Environment International**, New York, v. 21, n. 3, p. 333-339, 1995.

CHARLES, B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. 2. ed. Waltham, Massachusetts: Perkin Elmer Corporation, 1997. 125 p.

CHUI, Q.S.H.; IAMASHITA, C.O.; BISPO, J.M.A. Estudo de homogeneidade de lote de material silício metálico candidato a material de referência. **Química Nova (Online)**, São Paulo, v. 28, p. 497-501, 2005.

COLLINS, H.C.; BRAGA, B.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Ed. Unicamp, 1997. 279 p.

COLTRIN, P.P. **Influência do uso e cobertura do solo no clima de Piracicaba, São Paulo: Análise de séries históricas, ilhas de calor e técnicas de sensoriamento remoto**. 2006. 166 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

COSTA, F.P da S. **Evolução urbana da cobertura vegetal de Piracicaba - São Paulo (1940-2000)**. 2004. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CURRIE, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 391, p. 105-126, 1999.

FALKINER, R.A.; SMITH, C.J. Changes in soil chemistry in effluent-irrigated *Pinus radiata* and *Eucalyptus grandis*. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, p. 131-147, 1997.

FEIGIN, A.; BIELORAI, H.; DAG, Y.; KIPNIS, T.; GISKIN, M. The nitrogen factor in the management of effluent-irrigated soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 125, n. 4, p. 248-254, 1978.

FEIGIN, A.; RAVINA, I.; SHALHEVET, J. **Irrigation with treated sewage effluent: management for environmental protection**. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 224 p.

FEINBERG, M.; RAGUÈNÈS, N. Development and application of a standardized validation procedure for food chemistry laboratories. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 391, n. 2, p. 239-252, 1999.

FIORAVANTI, L.M.A.; DE ANDRADE, J.C. Avaliação de métodos para a determinação de cloreto, bicarbonato e nitrogênio inorgânico em extratos aquosos de substratos para cultivo protegido. In: CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 11., 2003, Campinas. **Resumos...** Campinas: UNICAMP, 2003. 1 CD-ROM.

FONSECA, A.F. **Disponibilidade de nitrogênio, alterações nas características químicas do solo e do milho pela aplicação de efluente de esgoto tratado.** 2001. 110 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

FONSECA, A.F. **Viabilidade agrônomo-ambiental da disposição de efluente de esgoto tratado em um sistema solo-pastagem.** 2005. 174 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura de “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

FONSECA, A.F.; HERPIN, U.; PAULA, A.M.; VICTORIA, R.L.; MELFI, A.J. Agricultural use of treated sewage effluents: agronomical and environmental implications and perspectives for Brazil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 64, n. 2, p. 194-209, 2007.

GILLET, R.W.; AYERS, G.P. The use of thymol as a biocide in rainwater samples. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 25a, n. 12, p. 2677-2681, 1991.

GLOAGUEN, T.V. **Transferências de espécies químicas através de um solo cultivado com milho e girassol e fertirrigado com efluente de esgoto doméstico.** 2006. 113 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GLOAGUEN, T.V.; FORTI, M.C.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; GONÇALVES, R.A.B.; HERNPIN, U.; MELFI, A.J. Soil solution of a Brazilian oxisol irrigated with treated sewage effluent. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 88, p. 119-13, 2007.

HALLIWELL, D.J.; BARLOW, K.M.; NASH, D.M. A review of the effect of wastewater sodium on soil physical properties and their implications for irrigation systems. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 39, p. 1259-1267, 2001.

HAYES, A.R.; MANCINO, C.F.; PEPPER, I.L. Irrigation of turfgrass with secondary sewage effluent: I. Soil and leachate water quality. **Agronomy Journal**, Madison, v. 82, n. 5, p. 939-943, 1990.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de águas no Brasil: agricultura, indústria, municípios, recarga de aquíferos. **Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13, p. 411-437, 2003.

JNAD, I.; LESIKAR, B.; KENIMER, A.; SABBAGH, G. Subsurface drip dispersal of residential effluent: I. Soil chemical characteristics. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, v. 44, n. 5, p. 1149-1157, 2001.

JOHNS, G.G.; McCONCHIE, D.M. Irrigation of bananas with secondary treated sewage effluent. II. Effect on plant nutrients, additional elements and pesticide residues in plants, soil and leachate using drainage lysimeters. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 45, n. 7, p. 1619-1638, 1994.

KAYOMBO, S.; MBWETTE, T.S.A.; MAYO, A.W.; KATIMA, J.H.Y.; JØRGENSEN, S.E. Diurnal cycles of variation of physical–chemical parameters in waste stabilization ponds. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 18, p. 287–291, 2002.

KAYOMBO, S.; MBWETTE, T.S.A.; KATIMA, J.H.Y.; JØRGENSEN, S.E. Effects of substrate concentrations on the growth of heterotrophic bacteria and algae in secondary facultative ponds. **Water Research**, Oxford, v. 37, p. 2937–2943, 2003.

LEAL, R.M.P. **Efeito da irrigação com efluente de esgoto tratado em propriedades químicas de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

LEAL, R.M.P.; FIRME, L.P.; MONTES, C.R.; MELFI, A.J.; PIEDADE, S.M.S. Soil exchangeable cations, sugarcane production and nutrient uptake after wastewater irrigation. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, n. 2, p. 242-249, 2009.

LEMES, M.J.L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo**. 2001. 215 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MACÊDO, J. A. B., **Águas & águas**. Belo Horizonte: ORTFOFARMA, 2000. 505 p.

MAGESAN, G.N.; MCLAY, C.D.A.; LAL, V.V. Nitrate leaching from a free-draining volcanic soil irrigated with municipal sewage effluent in New Zealand. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 70, p. 181-187, 1998.

MAYO, A.; NOIKE, T. Effects of temperature and ph on the growth of heterotrophic bacteria in waste stabilization ponds. **Water Research**, Oxford, v. 30, n. 2, p. 447-455, 1996.

MELFI, A.J. (Coord.). **Uso de efluente de esgoto tratado por processos biológicos (lagoa de estabilização reatores UASB/lodos ativados) em solos agrícolas**. Projeto Temático: Processo nº 04/14315-4. São Paulo: FAPESP, 2005.

MILLER, G.W. Integrated concepts in water reuse: managing global water needs. **Desalination**, Amsterdam, v. 187, p. 65-75, 2006.

MONTAIGNE, F. Água sob pressão. **National Geographic Brasil**, São Paulo, v. 29, p. 50-80, 2002.

MONTEIRO, C.A.F. **Clima in grande região Sul**. Rio de Janeiro: IBGE, 1963. v. 4, tomo I.

MORENO-GRAU, S.; GARCLA-SFINCHEZ, A.; MORENO-CLAVEL, J.; SERRANOANIORTE, J.; MORENO-GRAU, M.D. A mathematical model for wastewater

stabilization ponds with macrophytes and microphytes. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v. 91, p. 77-103, 1996.

NAIDOO, E.B.; VAN STADEN, J.F. An improved technique for the determination of oxidised nitrogen in natural waters with a sequential injection analysis (SIA) system. **Water S.A.**, Pretoria, v. 27, n. 3, p. 355-360, 2001.

OLIVEIRA, E. **Espectrometria de emissão atômica: ICP- OES**. São Paulo: IQ/USP, 1998. (Apostila).

PALIWAL, K.V.; GANDHI, A.P. Effect of salinity, SAR, Ca:Mg ratio in irrigation water, and soil texture on the predictability of exchange able sodium percentage. **Soil Science**, New Brunswick, v. 122, p. 85-90, 1976.

PAPADOPOULOS, I.; STYLIANOU, Y. Trickle irrigation of sunflower with municipal wastewater. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 19, n. 1, p. 67-75, 1991.

PESCOD, M.B. **Wastewater treatment and use in agriculture**. Rome: FAO, 1992. 125 p. (Irrigation and Drainage Paper, 47).

POLGLASE, P.J.; TOMKINS, L.G.; STEWARD, L.G.; FALKINER, R.A. Mineralization and leaching of nitrogen in an effluent-irrigated pine plantation. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 24, p. 911-920, 1995.

POSTEL, S.L.; DAILY, G.C.; EHRLICH, P.R. Human appropriation of renewable fresh water. **Science**, Washington, v. 271, p. 785-788, 1996.

POSTEL, S.; VICKERS, A. Incrementando a produtividade hídrica. In: HALWEIL, B.; MASTNY, L. **Estado do mundo, 2004: estado do consumo e consumo sustentável**. Salvador: Editora Uma, 2004. p. 55-78.

QUIN, B.F.; WOODS, P.H. Surface irrigation of pasture with treated sewage effluent. I. Nutrient status of soil and pastures. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, Wellington, v. 21, p. 419-426, 1978.

RANZANI, G. **Subsídios à geografia de Piracicaba**. Piracicaba: Ed. Franciscana, Instituto Histórico e Geográfico de Piracicaba, 1976. 79 p.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIN, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova (Online)**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROBSON, A. J.; NEAL, C. Regional water quality of the river Tweed. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 194-195, p. 173-192, 1997.

SANTOS, E. J. **Determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em café solúvel por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES)**. 1999. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.



SCHIPPER, L. A.; WILLIAMSON, J. C.; KETTLES, H. A.; SPEIR, T. W. Impact of land applied tertiary-treated effluent on soil biochemical properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 5, p. 1073-1077, 1996.

SERVIÇO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTO. **SEMAE entrega mais uma ETE**. Piracicaba: Assessoria de Imprensa SEMAE, 2008. Disponível em: <<http://www.piracicaba.sp.gov.br/goto/store/textos.aspx?SID=0bafa6fe6338596d752a0bf2595e77be&id=7112>>. Acesso em: 05 mar. 2008.

SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. Programa SENAI de recursos didáticos: Miniaulas. Santa Catarina, 2007. Disponível em: <<http://www.sc.senai.br/brd/>>. Acesso em: 17 set. 2008.

SILVA, R.R. **Avaliação sócio-ambiental do uso de efluente de esgoto tratado na irrigação de cultura no município de Lins-SP**. 2008. 123 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

SNOW, V.O.; SMITH, C.J.; POLGLASE, P.J.; PROBERT, M.E. Nitrogen dynamic in a eucalypt plantation irrigated with sewage effluent or bore water. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, p. 527-544, 1999.

SPEIR, T.W.; VAN SCHAİK, A.P.; KETTLES, H.A.; VICENT, K.W.; CAMPBELL, D.J. Soil and stream-water impacts of sewage effluent irrigation onto steeply sloping land. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 4, p. 1105-1114, 1999.

SUMNER, M.E. Sodic soils: New Perspectives. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 31, p. 683-750, 1993.

STEWART, H.T.L.; HOSPMANS, P.; FLINN, D.W. Nutrient accumulation in trees and soil following irrigation with municipal effluent in Australia. **Environmental Pollution**, London, v. 63, p. 155-177, 1990.

TANJI, K.K. Irrigation with marginal quality waters: issues. **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**, New York, v. 123, p. 165-169, 1997.

TOZE, S. Reuse of effluent water – benefits and risks. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 80, p. 147-159, 2006.

ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; REIS, B.F.; KRUG, F.J.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSEDA, L.C.R.; MORTATTI, J.; GINÉ, M.F. **Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo**. 1. ed. Piracicaba: CENA/USP, 1981. 45 p.

WANG, Z.; CHANG, A.C.; WU, L.; CROWLEY, D. Assessing the soil quality of long term reclaimed wastewater-irrigated cropland. **Geoderma**, Amsterdam, v.114, n. 3, p. 261-278, 2003.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. BeloHorizonte: UFMG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995. 243 p.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)