



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIAS E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E  
NUCLEARES

GLEYSCE KELLY AMARAL DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOMÉTRICA DE BIODISSÓLIDOS DE  
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO DA REGIÃO  
METROPOLITANA DO RECIFE**

Recife

2018

GLEYCE KELLY AMARAL DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOMÉTRICA DE BIOSSÓLIDOS DE  
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO DA REGIÃO  
METROPOLITANA DO RECIFE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Área de concentração:** Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Elvis Joacir De França.

**Coorientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Emmanuel Damilano Dutra.

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

S586c Silva, Gleyce Kelly Amaral da.  
Caracterização química e radiométrica de bio sólidos de estações de tratamento de esgoto doméstico da Região Metropolitana do Recife / Gleyce Kelly Amaral da Silva - 2018.

76 folhas, il., tabs., abr., e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.  
Coorientador: Prof. Dr. Emmanuel Damilano Dutra.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.

Inclui Referências e Apêndice.

1. Energia Nuclear. 2. Bio sólido. 3. EDXRF. 4. Espectrometria Gama. 5. FAAS.  
I. França, Elvis Joacir de (Orientador). II. Dutra, Emmanuel Damilano (Coorientador). III. Título.

UFPE

621.4837 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-115

GLEYSCE KELLY AMARAL DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOMÉTRICA DE BIODISSÓLIDOS DE  
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO DA REGIÃO  
METROPOLITANA DO RECIFE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em: 14/09/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Elvis Joacir De França (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. José Araújo dos Santos Júnior (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zahily Herrero Fernández (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Dário Costa Primo (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho aos meus pais, Guilherme Frederico e Maria Cristina.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida. Por todas as oportunidades, encontros e desencontros, aprendizados, amadurecimento e amizades. Enfim, agradeço por tudo que aconteceu e tem acontecido em minha vida, que me fizeram ser quem eu sou hoje.

Aos meus pais e à minha família, que fizeram o seu melhor para me manter e suprir minhas necessidades.

Ao meu orientador Dr. Elvis Joacir De França, que teve muita paciência e compreensão nos momentos em que mais precisei e por todo conhecimento compartilhado comigo, não só o acadêmico. Você acreditou muito mais do que eu, que seria possível! Muito obrigada!

Ao meu co-orientador Dr. Emmanuel Damiliano Dutra, pela sua ajuda na elaboração desse trabalho.

Ao professor Dr. Rômulo César Simões, por sua participação e ajuda.

A todos os servidores do Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN-NE), em especial a Alesxandro, Gilberto, Crescêncio e Márcia por toda ajuda na parte experimental desse trabalho.

Aos funcionários e professores do Departamento de Energia Nuclear (DEN), que ofereceram todo conhecimento necessário para o desenvolvimento dessa pesquisa, bem como à Universidade Federal de Pernambuco.

Ao GammaLab e à professora Hellen Khoury, pela esterilização de todas as amostras.

Às empresas Odebrecht Ambiental e BRK Engenharia, responsáveis pela operação das Estações de Tratamento de Esgotos da Região Metropolitana do Recife, pela disponibilização das amostras e aos seus colaboradores que auxiliaram a execução desse trabalho.

Aos meus colegas de pesquisa, em especial Mariana, Julyanne, Katarine, Marcelo, Déric, Iram e Paulo, pela ajuda e participação nesse trabalho.

Ao meu companheiro de todas as horas, Ramon, por toda sua paciência, compreensão e parceria, principalmente nos momentos mais difíceis e críticos. Sou grata por ter tido tanto apoio e amor.

Ao Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN-NE) e seus servidores e à Secretaria do PROTEN e sua Coordenação, por toda infraestrutura e apoio durante minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa para a realização do mestrado.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e contribuírem com este trabalho.

## RESUMO

Dentre os resíduos sólidos urbanos, os lodos das estações de tratamento de esgotos (ETE) merecem atenção devido ao aumento contínuo da sua produção. Contudo, há preocupação com a qualidade desse material e os impactos decorrentes do uso agrícola. Métodos rápidos e precisos de quantificação das concentrações de elementos químicos e radionuclídeos são relevantes para monitoração da qualidade dos biossólidos gerados na Região Metropolitana do Recife – RMR. Nessa região, além das fontes antropogênicas de elementos químicos, ocorrem afloramentos naturais de fosforito uranífero, contendo altas concentrações de radionuclídeos naturais. Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF, Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e Espectrometria Gama de Alta Resolução – HRGRS para o estudo de elementos químicos e principais radionuclídeos naturais em amostras de biossólidos coletadas em oito ETES da RMR. Para EDXRF, empregaram-se materiais de referência para a elaboração de curvas analíticas específicas para a determinação de Al, Ca, Fe, K, Si e Ti. Os resultados indicam que os biossólidos da RMR são importantes fontes de Ca e K, todavia, possuem altas concentrações de Al, elemento químico relevante devido à sua toxicidade para as plantas. As máximas concentrações de Cu, Cr e Zn, quantificados por FAAS, foram menores do que os limites da legislação brasileira para uso agrícola. De acordo com a análise radiométrica,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  apresentaram concentrações máximas de  $460 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $172 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $448 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectivamente. Houve enriquecimento de  $^{228}\text{Ra}$  com relação a  $^{228}\text{Th}$  (fator igual a 3) no processo de produção de biossólidos, indicando desequilíbrio secular quanto aos radionuclídeos da Série do  $^{232}\text{Th}$ . A análise multivariada agrupou Ti,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  e isolou Ca das demais variáveis, apesar do Ca e dos isótopos de Ra pertencerem à mesma família química (IIA). Como Cu e Cr estiveram altamente correlacionados, é provável a associação com contaminação ambiental. Desse modo, a metodologia aplicada favoreceu a caracterização química e radiométrica dos biossólidos, permitindo avaliar sua qualidade com relação aos parâmetros analisados.

Palavras-chave: Biossólido. EDXRF. Espectrometria Gama. FAAS.

## ABSTRACT

Among the municipal solid wastes, sludges from sewage treatment plants (WWTP) deserve attention due to the continuous increasing of their production. However, there is concern about the quality of this material and the impacts arising from agricultural use. Rapid and accurate methods of quantification of concentrations of chemical elements and radionuclides are relevant for monitoring the quality of biosolids generated in the Metropolitan Region of Recife – MRR, because of the anthropogenic sources of chemical elements and the occurrence of uraniferous phosphorite outcrops containing high concentrations of natural radionuclides. In this work, the techniques of X-ray Fluorescence by Energy Dispersion - EDXRF, Atomic Absorption Spectrometry with Flame - FAAS and High Resolution Spectrometry - HRGRS were used for the study of chemical elements and main natural radionuclides in samples of biosolids collected in eight WWTP of MRR. For EDXRF, standard reference materials were used in the elaboration of specific analytical curves for the determination of Al, Ca, Fe, K, Si and Ti. The results indicate that RMR biosolids are important sources of Ca e K, although present high Al concentrations, chemical element relevant due to its toxicity for plants. The maximum concentrations of Cu, Cr and Zn, quantified by FAAS, were lower than Brazilian legislation limits for agricultural use. According to the radiometric analysis,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  showed maximum concentrations of  $460 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $172 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $448 \text{ Bq kg}^{-1}$  and  $151 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectively. There was a  $^{228}\text{Ra}$  enrichment in relation to  $^{228}\text{Th}$  (factor of 3) during the biosolid production, indicating secular disequilibrium referring to the  $^{232}\text{Th}$  Series. The multivariate analysis grouped Ti and the radionuclides  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  and has isolated Ca from the other variables, even though Ca and the Ra isotopes belong to the same chemical family (IIA). As Cu and Cr have been highly correlated, association with environmental contamination is likely. Thus, the applied methodology favored the chemical and radiometric characterization of the biosolids, allowing to evaluate its quality in relation to the parameters analyzed.

Keywords: Biosolid. EDXRF. Gamma Spectrometry. FAAS.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Aspecto de lodo aeróbico.....	19
Figura 2 -	Série radioativa do $^{238}\text{U}$ .....	25
Figura 3 -	Série radioativa do $^{232}\text{Th}$ .....	26
Figura 4 -	Esquema do detector de germânio utilizado em Espectrometria Gama.....	31
Figura 5 -	Excitação do átomo a partir de raios-X.....	33
Figura 6 -	Esquema de espectrofotômetro EDXRF.....	34
Figura 7 -	Funcionamento do FAAS.....	35
Figura 8 -	Localização das ETEs estudadas na RMR em Pernambuco.....	37
Figura 9 -	Pontos de coleta do reator da ETE Mangueira.....	37
Figura 10 -	Ponto de recirculação do lodo da ETEJ-01.....	38
Figura 11 -	Ponto de recirculação do lodo da ETES 01.....	38
Figura 12 -	Pontos de coleta P1 e P3 da ETE Dancind Days.....	40
Figura 13 -	Moinho de bolas Retsch, modelo PM 200.....	42
Figura 14 -	Equipamento EDXRF (a). Detalhe da câmara interna com as amostras preparadas para a análise (b).....	44
Figura 15 -	Detector de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra.....	45
Figura 16 -	Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de biossólidos.....	46
Figura 17 -	Forno digestor de amostras MarsXpress 5 CEM.....	48
Figura 18 -	Equipamento VARIAN AA 220 FS.....	49
Figura 19 -	Curvas analíticas dos elementos quantificados por EDXRF.....	52
Figura 20 -	Variabilidade intra-amostra das concentrações de Al, Ca, Fe, K, Si e Ti determinadas nos biossólidos.....	57
Figura 21 -	Gráficos de comparações múltiplas para as subamostras da ETE Dancing Days.....	58
Figura 22 -	Variabilidade de resultados obtidos para os elementos químicos quantificados por EDXRF das amostras Dancing Days P1 e P3. P = probabilidade.....	59
Figura 23 -	Desvio normalizado dos resultados obtidos para os meses de maio e junho de 2017.....	61

Figura 24 - Correlação das variáveis com as Componentes Principais 1 e 2.....	67
Figura 25 - Gráfico de dispersão dos resultados PCA1 e PCA2 para agrupamento das amostras de lodo das diversas ETEs.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Concentrações típicas de metais encontrados em biossólidos.....	23
Tabela 2 -	Concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas presente em lodos de esgoto para uso agrícola da Resolução CONAMA nº 375/06.....	28
Tabela 3 -	Estações de tratamento de esgoto estudadas, suas características e amostras coletadas.....	39
Tabela 4 -	Condições analíticas do equipamento EDXRF.....	31 43
Tabela 5 -	Condições analíticas do AAS.....	49
Tabela 6 -	Equações das curvas analíticas e suas acurácias estimadas. a, b = parâmetros de ajuste. I = intensidade.....	53
Tabela 7 -	Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números En para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 2781 e 2782 analisados por EDXRF (n = 3).....	54
Tabela 8 -	Concentrações (mg kg <sup>-1</sup> ) de elementos químicos quantificados por EDXRF nas amostras coletadas em maio e junho de 2017.....	56
Tabela 9 -	Concentrações médias (mg kg <sup>-1</sup> ) dos elementos químicos e coeficiente de variação (CV%) para amostras de lodo coletadas (n = 3) nos meses de maio e junho de 2017 com os respectivos resultados do teste t para médias pareadas e Teste de Wilcoxon.....	60
Tabela 10 -	Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números En para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 2781 Domestic Sludge e SRM 2782 Industrial Sludge analisados por FAAS.....	62
Tabela 11 -	Concentrações (mg kg <sup>-1</sup> ) de elementos químicos para amostras coletadas em maio e junho de 2017 analisadas por FAAS. Valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 375 e típicos para biossólidos.....	63
Tabela 12 -	Valores obtidos e certificados e seus desvios padrões (DP) em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-314 e o padrão interno de solo do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) produzido pelo IRD-CNEN.....	64

Tabela 13 - Concentrações médias de atividade (Bq kg <sup>-1</sup> ) dos radionuclídeos determinados nas amostras coletadas em maio e junho de 2017 e as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança.....	65
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica)
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
DP	Desvio Padrão
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva)
HRGRS	<i>High Resolution Gamma-Ray Spectrometry</i> (Espectrometria Gama de Alta Resolução)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
HPGe	<i>High-purity germanium</i> (Gêrmanio de alta pureza)
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia Atômica)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
LE	Lodo de esgoto
NIST	<i>National Institute of Standard and Technology</i> (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
NORM	<i>Naturally Occurring Radioactive Materials</i> (Materiais Radioativos de Ocorrência Natural)
RMR	Região Metropolitana do Recife
RSO	Resíduos Sólidos Orgânicos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SEAMB	Serviço de Monitoração Ambiental
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SRM	<i>Standard Reference Material</i> (Materiais de Referência Padrão)
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
TENORM	<i>Technologically Enriched Naturally Occurring Radioactive Materials</i> (Materiais Radioativos de Ocorrência Natural)

UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> (reator anaeróbico de fluxo ascendente de alta eficiência)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
2.1	Importância do lodo produzido em ETE .....	18
<b>2.1.1</b>	<b>Classificação de lodos .....</b>	<b>19</b>
2.2	Características dos biossólidos .....	20
<b>2.2.1</b>	<b>Nutrientes .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Elementos químicos .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Radionuclídeos naturais e artificiais.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Legislação .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Complexidade da matriz .....</b>	<b>29</b>
2.3	Técnicas analíticas .....	29
<b>2.3.1</b>	<b>Espectrometria Gama de Alta Resolução (HRGRS).....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....</b>	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
3.1	Áreas de estudo.....	36
3.2	Amostragem e preparação das amostras.....	36
3.3	Análises químicas por EDXRF.....	40
<b>3.3.1</b>	<b>Curvas analíticas.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Análises das amostras de lodos.....</b>	<b>43</b>
3.4	Análises radiométricas por HRGRS .....	44
3.5	Análises químicas por FAAS.....	47
<b>3.5.1</b>	<b>Tratamento químico das amostras.....</b>	<b>47</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Execução das análises .....</b>	<b>48</b>
3.7	Qualidade do procedimento analítico .....	49
3.8	Análise estatística .....	50
<b>3.8.1</b>	<b>Teste t para médias pareadas .....</b>	<b>51</b>
<b>3.8.2</b>	<b>Análise por componentes principais (PCA) .....</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>

4.1	Caracterização dos elementos químicos dos biossólidos por EDXRF.....	52
<b>4.1.1</b>	<b>Elaboração das curvas analíticas .....</b>	<b>52</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Qualidade do procedimento analítico para análises por EDXRF .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Elementos químicos quantificados por EDXRF .....</b>	<b>55</b>
4.1.3.1	<i>Variabilidade entre as subamostras .....</i>	57
4.1.3.2	<i>Variabilidade entre as amostras P1 e P3.....</i>	58
4.1.3.3	<i>Época de coleta.....</i>	60
4.2	Caracterização dos elementos químicos nos biossólidos por FAAS .....	61
<b>4.2.1</b>	<b>Qualidade do procedimento analítico para análises no FAAS .....</b>	<b>62</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Elementos químicos quantificados por FAAS.....</b>	<b>62</b>
4.3	Radionuclídeos naturais em biossólidos.....	64
<b>4.3.1</b>	<b>Qualidade do procedimento analítico para análises no HRGRS .....</b>	<b>64</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Radionuclídeos naturais quantificados por HRGRS .....</b>	<b>65</b>
4.4	Relação entre os elementos químicos e radionuclídeos nos biossólidos .....	66
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A correta destinação dos lodos de esgoto (LE), classificados como resíduos sólidos urbanos (ABNT, 2004) e provenientes de estações de tratamento de esgoto (ETEs), representa um grande problema ambiental para as empresas de saneamento públicas ou privadas (METCALF; EDDY, 2003). Com isso, há a preocupação com a destinação desses resíduos e estudos sobre suas possíveis aplicações. Uma delas é sua utilização como biossólido, que, segundo a USEPA (1995), refere-se ao LE devidamente tratado. Mesmo sendo utilizado como condicionador de solos, LE pode conter concentrações significativas de organismos patogênicos, elementos químicos potencialmente tóxicos e radionuclídeos (MONTAÑA et al., 2011; CASTRO; SILVA; SCALIZE, 2015).

No planeta, são gerados milhões de toneladas de lodo residual a cada ano (ASIK et al., 2015). No Brasil, somente 27% dos municípios tratam seu esgoto em ETEs e apenas 15 % reaproveitam o lodo, sendo o restante descartado em aterros, rios, terrenos baldios, entre outros (IBGE, 2010). Segundo o Diagnóstico de Serviço de Água e Esgotos (2016), os índices de coleta de esgoto total e urbano no país foram 52% e 60%, respectivamente, sendo tratados apenas 45% dos esgotos produzidos. Há tendência de aumento, o que acentua o crescimento desse indicador (SNIS, 2018).

Em 2016, Pernambuco manteve o índice médio de 20 a 40% de atendimento urbano com rede coletora de esgotos (SNIS, 2018). Sendo assim, espera-se um crescimento na quantidade de LE gerado no Estado de Pernambuco, principalmente na Região Metropolitana do Recife (RMR), pois sua população é estimada em aproximadamente 4 milhões de habitantes (IBGE, 2017). A quantidade média de lodo centrifugado gerado por habitante atinge cerca de 150 g/dia, o que resulta em uma produção de lodo doméstico em quantidades significativas (TSUTIYA et al., 2001). Além disso, deve-se esperar um aumento da quantidade de LE produzida devido à expansão das zonas urbanas e em razão da ampliação dos serviços de saneamento básico e da melhoria dos processos de tratamento de esgoto (BITTENCOURT; AISSE; SERRAT, 2017).

A destinação final desse resíduo é problemática pela necessidade de um tratamento rigoroso, pois o lodo pode conter substâncias químicas tóxicas que podem contaminar o lençol freático e águas superficiais (CASSINI, 2003; CONAMA, 2006). No entanto, há possibilidade de ser utilizado benéficamente, sem danos ambientais e prejuízos para a saúde de animais e humanos, se caracterizado de forma adequada após o devido tratamento.

A complexidade dos LE é bastante relevante, pois, na RMR, há diversas fontes antropogênicas como indústrias de pequeno, médio e grande portes, originando efluentes com características específicas quanto aos elementos químicos presentes. Cu, Fe, Mn, Ni e Zn são benéficos em pequenas quantidades para os seres vivos, porém, podem ser tóxicos em altas concentrações. Além disso, elementos químicos como Al, As, Ba, Be, Hg e Pb podem ser tóxicos mesmo em concentrações traço – menores que  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (LUOMA; RAINBOW, 2005; MARKET, 2000).

Por outro lado, o Litoral Norte de Pernambuco apresenta região com concentrações anômalas de radionuclídeos naturais devido à presença de rochas sedimentares e afloramentos de fosforito uranífero. Desse modo, a caracterização radiométrica é um fator relevante para os compartimentos ambientais dessa região e adjacências (SOUZA, 2006; SILVA NETO, 2015). Análises sobre a presença de radionuclídeos em lodos são menos frequentes, no entanto, um levantamento realizado nos Estados Unidos determinou  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  em concentrações de atividade máximas de  $962 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $1.739 \text{ Bq kg}^{-1}$  e  $1406 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectivamente (BASTIAN et al., 2005; CAMACHO et al., 2012).

Devido à tendência no aumento da quantidade de lodo produzido em centros urbanos e à complexidade de sua constituição, a caracterização química e radiométrica dos biossólidos é de suma importância para a verificação das aplicações possíveis e tratamento, se for o caso, proteção da saúde humana, ambiental e radiológica (LEBLANC; RICHARD; BEECHER, 2009; MONTAÑA et al., 2013; BASTIAN et al., 2015). Por isso, o objetivo geral desse trabalho foi caracterizar amostras coletadas em oito ETE's da RMR, por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF, Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e Espectrometria Gama de Alta Resolução – HRGRS, com os objetivos específicos de verificar a aplicabilidade da técnica de EDXRF para análises rápidas em biossólidos, visando a monitoração ambiental, por meio da elaboração de curvas analíticas específicas e avaliar a variabilidade e qualidade dos biossólidos produzidos em diferentes ETE's pelos parâmetros da Resolução CONAMA 375/2006, quantificando os níveis de alguns elementos químicos e radionuclídeos nessas amostras.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

O lodo produzido em estações de tratamento de esgoto – ETE é definido, segundo a Norma Técnica NBR 12.209/2011, como “suspensão aquosa de componentes minerais e orgânicos separados no sistema de tratamento de esgotos” (ABNT, 2011). Ainda, os resíduos provenientes ou gerados de sistemas de tratamento de esgotos (fossas sépticas, ETE), são classificados como resíduos sólidos orgânicos (RSO) com significativa fração orgânica, ou seja, superior a 30% (CASSINI, 2003; SAITO, 2007).

Qualquer produto orgânico resultante do tratamento de esgotos, que pode ser benéficamente utilizado ou reciclado é denominado pela USEPA (1995) como biossólido. Este termo foi criado e divulgado em todo o mundo no intuito de incentivar o uso de lodo de esgoto estabilizado e seus derivados, sobretudo na agricultura (CASSINI, 2003; ANDREOLI; SPERLING; FERNANDES, 2007).

### 2.1 Importância do lodo produzido em ETE

A gestão adequada dos lodos tratados provenientes de ETE vem se tornando preocupação crescente na sociedade moderna. Embora tenha havido significativo avanço nas últimas décadas, com respeito à redução da geração dos RSO e à reciclagem de materiais, a solução para os problemas advindos desses rejeitos constitui ainda um dos maiores desafios da humanidade para o século XXI (CASSINI, 2003).

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), o índice de atendimento total com rede de esgoto em 2016, foi igual a 51,9%. Já o índice de atendimento urbano com rede de esgotos foi 59,7%. Com relação ao tratamento do esgoto gerado em 2016, apenas 44,9% dos esgotos produzidos tiveram tratamento (SNIS, 2018). O desenvolvimento dos sistemas de tratamento de águas residuárias resulta em aspectos relevantes para o aumento de qualidade de vida da população, sendo de fundamental importância a inclusão da gestão adequada dos resíduos oriundos de ETE's (CASTILHOS JÚNIOR et al., 2002).

Em 2003, estimou-se a produção de cerca de 270 mil toneladas de lodo por ano (expresso em matéria seca) nas estações de tratamento, das quais apenas cerca de 5% foram reutilizadas de forma adequada. Sendo assim, é esperado que essa situação se agrave, haja vista a possibilidade de ocorrer aumento significativo do nível de cobertura da coleta e tratamento

das águas residuárias, e como consequência inevitável, o aumento da produção de LE (CASSINI, 2003).

### 2.1.1 Classificação de lodos

O tratamento de esgotos, durante as diversas etapas, gera alguns subprodutos, na forma sólida (Figura 1), semi-sólida, ou líquida, com características e quantidades variáveis: material gradeado (sólidos grosseiros), areia, espuma e lodo de diferentes tipos (SPERLING; ANDREOLI; FERNANDES, 2014).

**Figura 1 - Aspecto de lodo aeróbico**



Fonte: A autora, 2017.

Os sólidos provenientes do processo de tratamento de esgotos, antes de tratamento adequado são denominados lodo. Quando o lodo é submetido ao tratamento adequado para sua possível utilização é denominado biossólido (lodo estabilizado), o qual possui aspectos benéficos, sendo a sua utilização mais produtiva em comparação com a disposição final em aterro sanitário (SPERLING; ANDREOLI; FERNANDES, 2007).

O lodo é comumente classificado em função da fase de tratamento em que se encontra. Nos tratamentos convencionais, é identificado como primário, secundário (ou biológico) e terciário, enquanto que, no tratamento com produtos químicos, o lodo é identificado como lodo químico (METCALF e EDDY, 2002).

O lodo primário (LP) é o resultado da sedimentação de sólidos em suspensão do efluente da ETE na operação de tratamento, retirados do fundo do decantador primário. O material tem aspecto cinza escuro ou negro, viscoso, com teor de sólidos na faixa de 2% a 6%. Contém matéria orgânica bruta que é altamente instável, com grande potencial de decomposição por fermentação e emissão de odores indesejáveis. Deve ser estabilizado biologicamente, sendo a digestão anaeróbica a alternativa mais utilizada (JORDÃO e PESSOA, 1995).

O lodo secundário ou biológico é produzido por tratamento biológico e sedimentado em seus decantadores secundários. Este lodo é a própria biomassa com aparência de flocos marrons e exala um leve odor de “terra”, geralmente contendo teor de sólidos entre 0,6% e 1,0 % (METCALF; EDDY, 1980). Pode ser produzido por filtro biológico, tanque de lodo ativado, valo de oxidação, carrossel, reator anaeróbico, lagoa aerada ou lagoa de estabilização (FERNANDES, 1999). É gerado na fase biológica a partir da transformação dos sólidos suspensos não-sedimentáveis e dos dissolvidos. O lodo oriundo dos sistemas de aeração é formado por massa microbiana associada ao material não degradado anteriormente (JORDÃO; PESSOA, 1995). É relativamente livre de odores, devido à oxidação biológica, mas as partículas finas e dispersas tornam a secagem difícil (IMHOFF; IMHOFF, 1986). Tal propriedade é explicada pelo fato de que o constituinte principal é a massa biológica, a qual contém muita água dentro da célula viva (JORDÃO; PESSOA, 1995).

No tratamento terciário, são removidas as substâncias que tornam o efluente impróprio para determinado fim ou lançamento em mananciais d’água (FERNANDES, 1999). São reduzidas as concentrações de nitrogênio, fósforo e organismos patogênicos. A remoção do nitrogênio e fósforo é feita por processos biológicos (nitrificação e desnitrificação). A redução da quantidade de patógenos pode ser efetuada por disposição no solo ou lagoa de estabilização. O lodo terciário, resíduo resultante desse processo, deve ser adensado, digerido, seco e disposto corretamente (ANDRADE NETO; CAMPOS, 1999).

## 2.2 Características dos biossólidos

Os biossólidos são muito utilizados em aplicações no solo, devido a sua composição, apresentando quantidades significativas de nutrientes, matéria orgânica e elementos químicos, que podem ajudar a enriquecer ou recuperar os solos para a produção de vegetais. Com seu uso, pode-se diminuir custos de produção, minimizando a adubação química e aumentando a produtividade agrícola (CASTRO; SILVA; SCALIZE, 2015). Por outro lado, deve-se tomar

cuidado para escolher a aplicação mais adequada, devido à presença de organismos patogênicos e outras substâncias como os radionuclídeos (MONTAÑA et al., 2013).

O teor de umidade em lodos provenientes das estações de tratamento de esgotos domésticos pode ultrapassar valor de 95% (CORDEIRO, 1999) e o teor de sólidos costuma apresentar faixas típicas de variação de acordo com o próprio tipo de lodo. Valores típicos para lodo gerado em estações de tratamento de esgotos domésticos estão na faixa de 75% a 85% SV/ST (JORDÃO; PESSOA, 1995).

### 2.2.1 Nutrientes

Deve-se dar maior importância ao teor de nutrientes (Ca, K e micronutrientes) e de matéria orgânica presentes no biossólido para sua aplicação no solo ou produção de fertilizantes. Cálcio, enxofre, fósforo, potássio, magnésio e nitrogênio são considerados macronutrientes, enquanto que, boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, zinco, manganês e molibdênio são considerados micronutrientes (MARKERT et al., 2000).

Os teores de nutrientes presentes nos biossólidos são superiores aos encontrados na maioria dos compostos orgânicos de uso habitual na agricultura, sendo uma fonte valiosa de nutrientes para as plantas, atuando também como um condicionador de solo (ILHENFELD; PEGONINI; ANDREOLI, 1999; ASIK et al., 2015).

Os lodos digeridos aerobiamente tendem a concentrar mais os nutrientes e patógenos, enquanto que os lodos anaeróbios são naturalmente menos concentrados quanto a essas variáveis para um mesmo processo de produção (ILHENFELD; PEGORINI; ANDREOLI, 1999).

O lodo resultante do tratamento anaeróbio após seco, é um material rico em colóides e nutrientes, sendo útil como fertilizante para a agricultura. No entanto, a aplicação agrícola não deve ser feita de modo indiscriminado, pois há possibilidade de acumulação de nitratos e elementos químicos tóxicos no solo, os quais podem ser absorvidos também pelas plantas (KINNEY et al., 2012; ASIK et al., 2015).

Quando o biossólido é aplicado em taxas suficientes para suprir as necessidades de nitrogênio das culturas, as quantidades de micronutrientes também são suficientes para suprir a demanda das plantas. Mg e S presentes no lodo, essencialmente na forma mineral, são suficientes para suprir as necessidades da maioria das culturas, mesmo se aplicado em quantidades modestas. O lodo contém quantidades menores de boro, molibdênio e cloro e quantidades expressivas de cobre, zinco e manganês (FERNANDES, 1999).

### 2.2.2 Elementos químicos

Os organismos vivos necessitam de alguns elementos químicos considerados essenciais nos seus processos fisiológicos, os quais podem ser classificados de acordo com sua funcionalidade. Segundo Markert (2000), podem ser subdivididos em três grupos: estruturais (C, H, O, N, P, S, Si, Ca), eletrolíticos (K, Na, Ca, Cl, Mg) e enzimáticos (V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Sn, Se, F, I, Mg).

Elementos químicos como o cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, selênio e zinco, benéficos em pequenas quantidades para os seres vivos, quando acima de determinadas concentrações, podem causar efeitos danosos (LUOMA; RAINBOW, 2005; FRÄNZLE; MARKERT, 2000). Já o alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, chumbo e mercúrio, mesmo em concentrações traço, podem ser tóxicos. Outros, mesmo com baixa toxicidade, têm relevância ambiental, pois seus efeitos podem não ser completamente conhecidos (FRÄNZLE; MARKERT, 2000).

O biossólido pode conter em sua composição, elementos químicos potencialmente tóxicos, de acordo com a sua origem. Assim, elementos como Zn, Cu, Mn, Ni, Fe e Mo, nutrientes essenciais para as plantas, podem ser tóxicos em altas concentrações (BETTIOL; CAMARGO, 2000; WONG; CHEUNG, 1995). Os elementos químicos tóxicos nos biossólidos se originam principalmente de fontes industriais, mas os resíduos domésticos podem conter quantidades significativas de Zn e Cu (MCGRATH; CHAUDRI; GILLER, 1995).

Os metais que podem ser tóxicos em baixas concentrações (cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel e mercúrio) têm efeito cumulativo nas cadeias alimentares. A contaminação por estes metais é um problema público em diversos países, uma vez que podem provocar distúrbios relacionados à saúde, incluindo danos aos rins, fígado, sistema vascular, aumento da pressão arterial e desordens metabólicas. O descarte de lodos no ambiente com quantidades inadequadas de metais tóxicos pode levar à toxidade aguda em organismos e microrganismos aquáticos e plantas, além de reduzir a atividade microbiológica, podendo afetar processos de autodepuração biológica que descontaminam o ambiente (SORME; LAGERKVIST, 2002).

Biossólidos provenientes de LE de origem doméstica, que podem conter alguma parcela de despejos industriais, apresentam usualmente pequena quantidade de metais, principalmente Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn. Esses elementos químicos são tóxicos para os peixes, sendo o limite máximo permitido de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  na concentração total presente no efluente (CESAR; SILVA; SANTOS, 1997). Asik et al. (2015) encontrou maiores concentrações de zinco,

chumbo e níquel totais em LE sanitário municipal do que àquelas encontradas em duas indústrias alimentícias e de um distrito industrial. Avaliações quanto ao efeito do alumínio (Al) são necessárias, uma vez que esse elemento químico pode reduzir a disponibilidade de fósforo às plantas e/ou, em excesso, causar efeito tóxico à maioria das plantas cultivadas (PEREIRA; GARCIA, 2017). Concentrações típicas de metais em biossólidos podem ser vistas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Concentrações típicas de metais encontrados em biossólidos**

Elemento	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> peso seco)
Arsênio	1 - 20
Cádmio	1 - 70
Cromo	50 - 500
Cobalto	5 - 20
Cobre	100 – 800
Chumbo	100 – 600
Níquel	10 – 200
Zinco	1000 - 3000

Fonte: Adaptado de Haynes, Murtaza e Naidu, 2009.

### 2.2.3 Radionuclídeos naturais e artificiais

As denominações NORM e TENORM, referentes a *Naturally Occurring Radioactive Materials* e *Tecnologically Enhanced Naturally Occurring Materials*, respectivamente, tratam dos materiais utilizados ou processados pelo homem, com concentrações de radionuclídeos naturais, que podem induzir doses de radiação significativas (TAUHATA et al., 2013). NORM refere-se a materiais que podem conter qualquer um dos radionuclídeos primordiais da forma que ocorrem na natureza, tais como rádio, urânio, tório, potássio e seus produtos de decaimento radioativo, que não foram enriquecidos pelo resultado de atividades humanas (USEPA, 2008). TENORM é definido como “materiais radioativos de ocorrência natural tecnologicamente alterados”, ou seja, que foram concentrados ou expostos ao ambiente em resultado de atividades humanas, como fabricação, extração mineral ou processamento de água, nos quais as

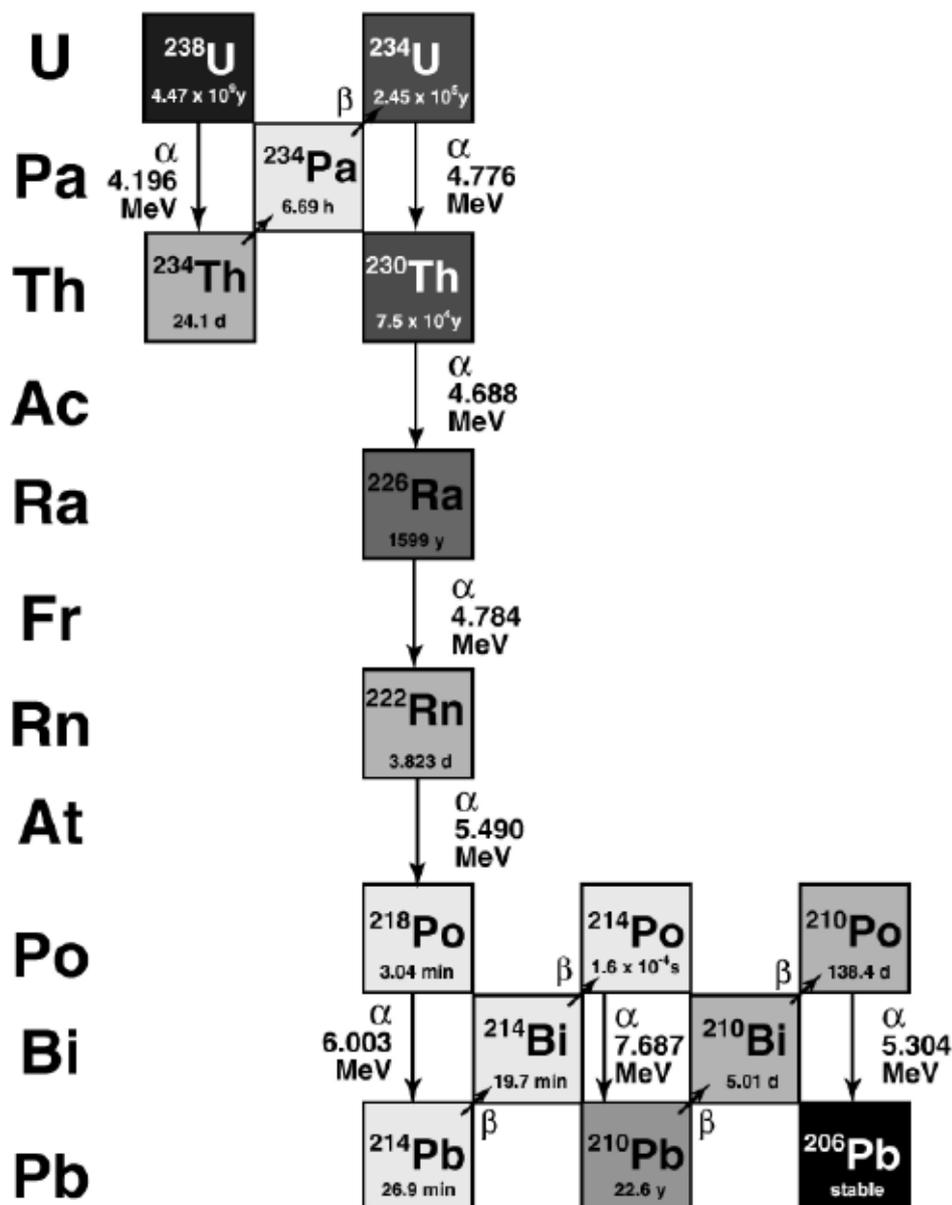
propriedades radiológicas, físicas e químicas do material radioativo foram alteradas de uma forma que aumenta o potencial para as exposições humanas e/ou ambientais (USEPA, 2008).

Os isótopos radioativos naturalmente ocorrentes (NORM) são provenientes das séries radioativas do  $^{238}\text{U}$  (Série do Urânio), do  $^{235}\text{U}$  (Série do Actínio) e do  $^{232}\text{Th}$  (Série do Tório) ou isolados como é o caso do  $^{40}\text{K}$  (KATHREN, 1998). Para as séries radioativas, o decaimento radioativo dos nuclídeos-pais acontece por emissão alfa, beta e gama. Os nuclídeos gerados a partir do decaimento dos núcleos pais são denominados de nuclídeos-filhos.

$^{40}\text{K}$  e os radionuclídeos filhos do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  dos solos são as principais fontes de exposição humana à radiação externa. Para alcançar a estabilidade, o  $^{238}\text{U}$  emite partículas alfa e se transforma no  $^{234}\text{Th}$  que, por sua vez, emite radiação beta formando um novo radionuclídeo, o  $^{234}\text{Pa}$ , que decai para o  $^{234}\text{U}$ . Este processo continua por várias etapas, dando origem à família ou série radioativa, a partir do núcleo pai  $^{238}\text{U}$ , terminando no isótopo  $^{206}\text{Pb}$  estável, como é mostrado na Figura 2. Isto ocorre também com o  $^{232}\text{Th}$ , que termina no  $^{208}\text{Pb}$  (Figura 3) (TAUHATA et al., 2013).

Os solos são considerados como fonte de exposição contínua à radiação para humanos e possibilitam a migração de radionuclídeos para outros compartimentos ambientais como água, ar, sedimentos e sistemas biológicos. Dessa forma, isótopos podem ser introduzidos no sistema de esgoto a partir das águas do solo e da superfície, bem como, das potenciais descargas industriais (UNSCEAR, 2008; MONTAÑA et al., 2013; RIBEIRO et al., 2018). Uma grande quantidade de TENORM é produzida anualmente pela atividade crescente de indústrias, contendo radionuclídeos naturais das séries de urânio e tório, particularmente  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  (BOU-RABEE et al., 2009).

Estações de tratamento de esgotos podem produzir lodo contendo quantidades mensuráveis de radioisótopos naturais (MONTAÑA et al., 2013). Todo lodo de esgoto é um indicador de radionuclídeos em geral e especialmente para materiais radioativos descartados por hospitais. Durante o processo de tratamento de águas residuais, os radionuclídeos são concentrados nas lamas de esgoto de forma semelhante aos sólidos e aos metais tóxicos (MONTAÑA et al., 2013; SUNDELL-BERGMAN et al., 2008).

Figura 2 - Série radioativa do  $^{238}\text{U}$ 

\*A escala de cinza reflete a meia-vida, com cinzas mais escuras para meias-vidas mais longas.

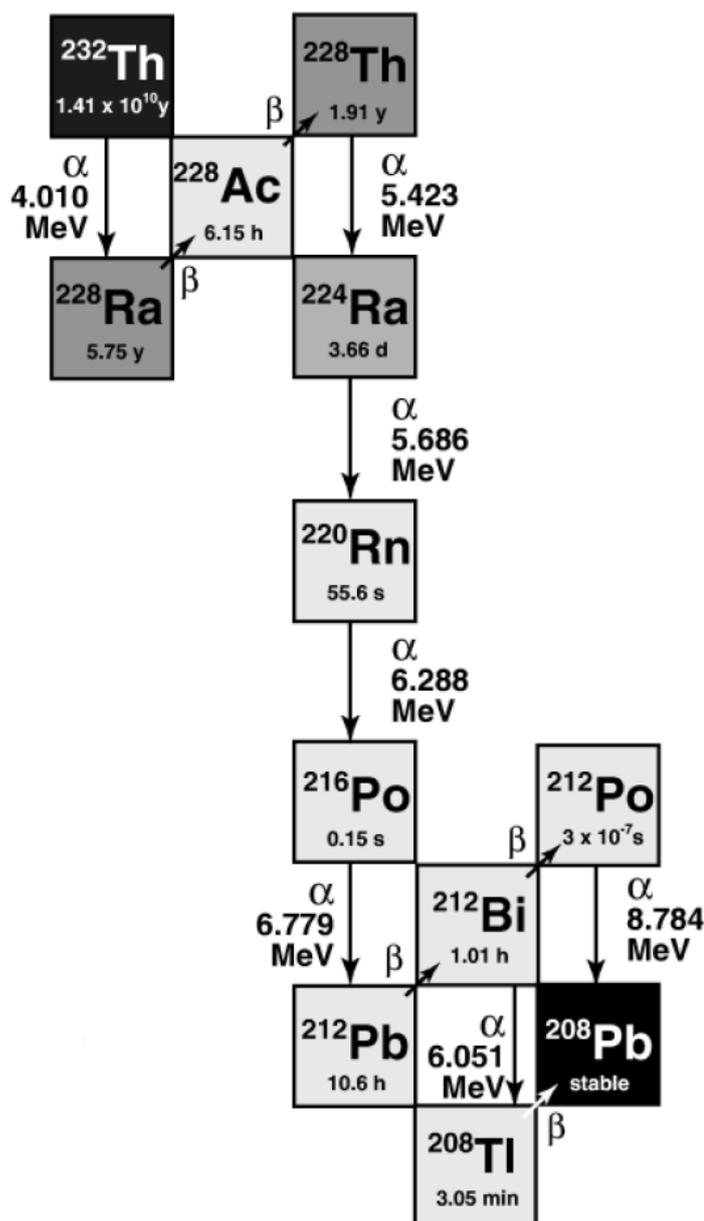
Fonte: Bourdon et al., 2004.

Como pode ser visto na Figura 2, o decaimento do  $^{238}\text{U}$  gera uma série de decaimentos com vários núclídeos de meia-vida longa, como  $^{234}\text{U}$  ( $t_{1/2} = 2,45 \times 10^5$  anos),  $^{230}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 7,7 \times 10^4$  anos),  $^{226}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 1.622$  anos) e  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 22,3$  anos). Nessa série, pode-se destacar o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{210}\text{Pb}$ .

Devido à sua similaridade química com cálcio,  $^{226}\text{Ra}$  pode ser absorvido em tecidos ósseos, liberando dose de radiação proveniente de seu decaimento alfa, e que decai para  $^{222}\text{Rn}$ , o qual é responsável pela maior parte da dose natural recebida pelo ser humano. No caso do  $^{210}\text{Pb}$ , ele se deposita em compartimentos como solo, plantas e animais após a emissão do

$^{222}\text{Rn}$  e decaimento dos respectivos filhos de meia-vida curta. Além disso, o  $^{210}\text{Pb}$ , por ser um metal pesado e emissor beta, possui uma alta radiotoxicidade. Além disso, ele é gerador dos radionuclídeos  $^{210}\text{Bi}$  e  $^{210}\text{Po}$ , sendo o último um emissor alfa de alta radiotoxicidade (SILVA, 1995).

Figura 3 - Série radioativa do  $^{232}\text{Th}$



Fonte: Bourdon et al., 2004.

Nessa série, dentre os radionuclídeos de meia-vida suficientemente longa que podem promover acumulação em várias matrizes ambientais, destacam-se o  $^{228}\text{Ra}$  ( $t_{1/2}=5,7$  anos) e o  $^{228}\text{Th}$  ( $t_{1/2}=1,9$  anos). O  $^{228}\text{Ra}$  está localizado na mesma família do Ca na tabela periódica (metais alcalino-terrosos), possuindo propriedades químicas semelhantes. Por isso, assim como

o Ca, o  $^{228}\text{Ra}$  é facilmente absorvido pelos ossos e sua ingestão acarreta, essencialmente, um aumento da dose radioativa emitida diretamente nesse tecido por radiação beta (SILVA, 2006).

Para as ETEs da RMR, é bastante relevante a presença de radionuclídeos nos biossólidos, uma vez que, Amaral (1994) encontrou concentrações de urânio total variando entre 15 a 300 Bg kg<sup>-1</sup> (peso seco) e de  $^{226}\text{Ra}$  variando de 14 a 240 Bg kg<sup>-1</sup> (peso seco) no solo da bacia sedimentar Paraíba/Pernambuco.

#### 2.2.4 Legislação

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define os resíduos sólidos segundo a NBR 10.004 de 2004 como: “resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e esgoto, principalmente aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível. Segundo essa norma, os resíduos sólidos são classificados em dois grupos:

1. Perigosos (classe I), de acordo com suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade.
2. Não Perigosos (classe II), sendo ainda este grupo subdividido em: Não Inerte (classe IIA) e Inerte (classe IIB):
  - Não Inerte (classe IIA): podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, como é o caso do lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento de esgotos.
  - Inerte (classe IIB): quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

A resolução CONAMA nº 375 do Ministério do Meio Ambiente, de 29 de agosto de 2006, define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Os critérios mundialmente

utilizados para se permitir o uso agrícola do LE são relativos principalmente a concentrações de micro-organismos patogênicos (CAPIZZI-BANAS; SCHWARTZBROD, 2001). No Brasil, além disso, as concentrações de metais também são consideradas como critérios restritivos ao seu uso agrícola. O Decreto Federal nº 4.954/2004 restringe o uso agrícola de insumos e resíduos contendo significativas concentrações de metais e patógenos (MAPA, 2004).

Para o uso de LE como componente de produtos derivados destinados para uso agrícola, o lote deverá atender aos limites para as substâncias potencialmente tóxicas, definidos na Resolução CONAMA nº 375/06. A caracterização do lodo de esgoto ou produto derivado quanto à presença de substâncias inorgânicas deve incluir a quantificação de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, como indicado na Tabela 2. A título de caracterização do potencial agronômico, deverão ser determinados, C, P, N, K, Na, S, Ca, Mg e umidade, por exemplo (CONAMA, 2006).

**Tabela 2 - Concentração máxima permitida de substâncias inorgânicas presente em lodos de esgoto para uso agrícola da Resolução CONAMA nº 375/06.**

Substâncias Inorgânicas	Concentração Máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg kg <sup>-1</sup> , peso seco)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromo	1000
Mercúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Fonte: CONAMA, 2006.

O uso agrícola de lodos provenientes de estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados é permitido quando respeitadas taxa e frequência de aplicação, desde que este resíduo não apresente, após processo de caracterização, agentes patogênicos e concentração superior àquela permitida de substâncias inorgânicas, indicados respectivamente na Tabela 2.

Sendo assim, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas que possam caracterizar esses resíduos de forma rápida e precisa, para possibilitar um destino adequado e verificação das suas possíveis aplicações.

### **2.2.5 Complexidade da matriz**

A composição dos biossólidos é muito complexa, tanto quantitativa quanto qualitativamente, pois contém todas as substâncias que foram alteradas por processos físico-químicos ou biológicos no processo de tratamento do esgoto, sendo constituída por uma mistura complexa de sólidos de origem biológica e mineral (ASIK et al., 2015).

O lodo seco é composto de grande quantidade de matéria orgânica e nutrientes, porém, apresenta também organismos patogênicos, elementos químicos potencialmente tóxicos e radionuclídeos que podem ser poluentes, causando contaminação de solos, água e ar, caso não seja controlado e monitorado adequadamente (VON SPERLING; ANDREOLI, 2007; MONTAÑA et al., 2013; ASIK et al., 2015).

O lodo de esgoto pode variar suas características, pela presença de substâncias tóxicas, compostos químicos orgânicos e metais e ocorrência de despejos industriais no esgoto (NICHOLL, 1988; CESAR; SILVA; SANTOS, 1997). Podem apresentar cargas altas de contaminantes químicos provenientes de produtos domésticos de limpeza, cosméticos, higiene pessoal e remédios (SAITO, 2007; SMITH, 2009).

Devido a essa complexidade, necessita-se muitas vezes, das mais variadas técnicas analíticas a fim de possibilitar a caracterização desses lodos, apresentando dificuldades para sua solubilização ácida, requerendo laboratórios especializados nessa matriz para suprir as demandas legais de disposição e aproveitamento desse resíduo como biossólido.

## **2.3 Técnicas analíticas**

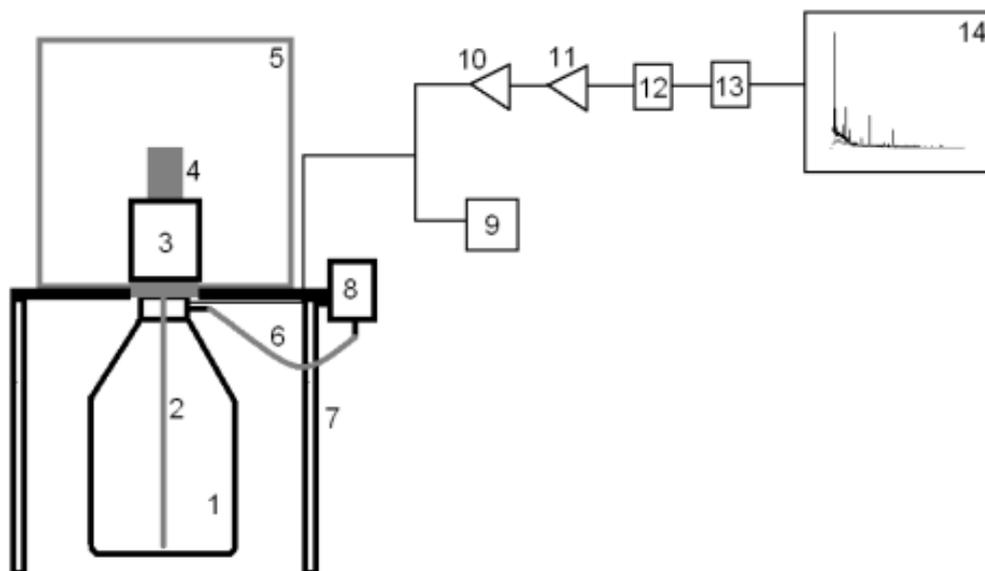
A escolha das técnicas analíticas empregadas é feita a partir do tipo de matriz e das propriedades a serem analisadas. Há uma grande diversidade de técnicas disponíveis atualmente, entre elas, técnicas como a Espectrometria Gama de Alta Resolução (HRGRS) para a quantificação de radionuclídeos, Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) e a Espectrometria por Absorção Atômica com Chama (FAAS), as quais podem detectar qualitativamente e quantitativamente vários elementos químicos em uma única análise.

### **2.3.1 Espectrometria Gama de Alta Resolução (HRGRS)**

Esta técnica pode dispensar a preparação química de amostras com ácidos e a utilização de traçadores, sendo um método não destrutivo, apesar de ser menos sensível e necessitar de calibração da eficiência para cada geometria considerada (RÓDENAS et al., 2003). Quantidade e homogeneidade da amostra também são parâmetros que influenciam na eficiência de detecção. Uma massa muito pequena de amostra pode não ser suficiente para que o detector identifique os fótons emitidos pelos radionuclídeos e uma amostra pouco homogênea pode causar distorções na resolução, afetando os resultados dos cálculos de atividade (IAEA, 2003; SILVA NETO, 2015).

A identificação dos raios gamas emitidos pelos radionuclídeos contidos nas amostras se dá pela interação da radiação com o detector de germânio hiper-puro – HPGe, gerando um pulso elétrico que, por sua vez, é traduzido em fotopicos (IAEA, 2003; SILVA NETO, 2015). Os detectores de germânio de alta pureza - HPGe - também denominados de germânio hiperpuros ou de germânio intrínseco (Figura 4) são largamente utilizados para medidas de radioatividade ambiental (RÓDENAS et al., 2003), pois são capazes de medir emissores gama com baixa atividade para a quantificação de radioisótopos presentes em materiais, em uma grande faixa de energia (alguns keV a 10 MeV). A determinação e quantificação de radionuclídeos por espectrometria de raios gama com detector HPGe depende fundamentalmente do detector, pois é por meio da interação da radiação com os cristais de germânio hiper-puro que há transferência de energia (TAUHATA et al., 2013).

**Figura 4 – Esquema do detector de germânio utilizado em Espectrometria Gama**



**1-Recipiente para nitrogênio líquido-N<sub>2</sub>(l); 2-Haste de cobre (Cu) para resfriamento do HPGe; 3- Detector HPGe; 4-Amostra em recipiente de poliestireno; 5-Blindagem de chumbo (Pb); 6-Mangueira para transferência de N<sub>2</sub>(l); 7-Suporte da blindagem de Pb; 8-Alimentador de N<sub>2</sub>(l); 9-Alta voltagem do pré-amplificador; 10-Pré-amplificador; 11-Amplificador; 12- ADC; 13-MCA; 14-Sistema computacional**

Fonte: Miranda, 2017.

Os efeitos fotoelétrico, Compton e formação de pares fazem parte da interação dos fótons com o detector. O HPGe é um semicondutor de diodo, em que a região intrínseca é sensível à radiação ionizante, em particular aos raios-X e raios gama. A polarização reversa a baixas temperaturas, possibilita a presença de um campo elétrico que se estende por toda região intrínseca, facilitando a coleta de cargas na região de depleção (TAUHATA et al., 2013).

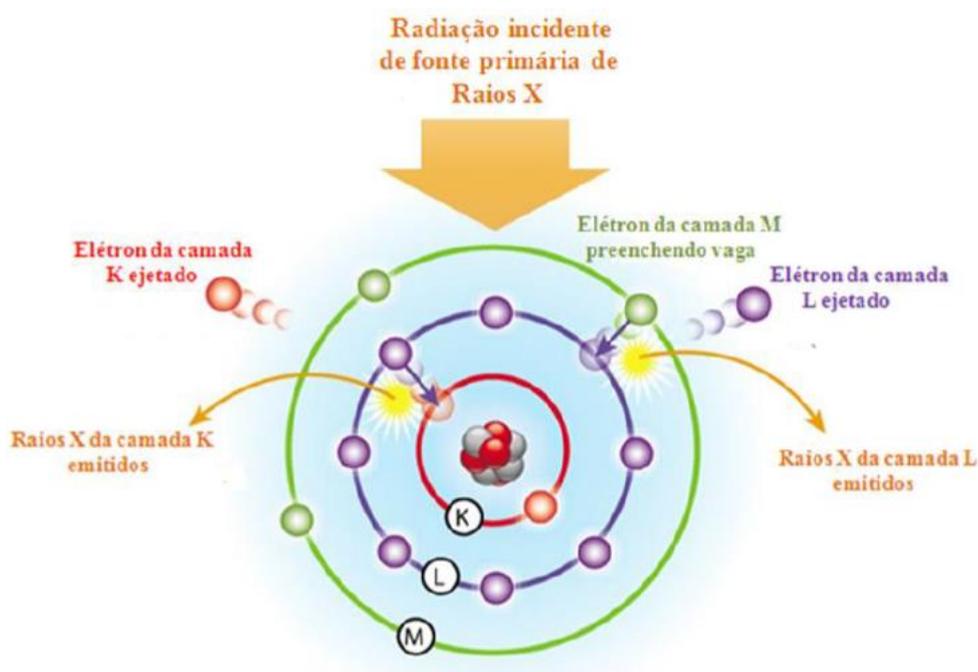
A interação de fótons com o material dentro do detector, produz partículas carregadas, que são removidas posteriormente pelo campo elétrico produzido pelos eletrodos *p* e *n*. Partículas carregadas com energia dos fótons de entrada do detector são convertidas em pulsos de tensão por um amplificador, que se encontra acoplado ao detector, uma vez que necessita de ser refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido, para conseguir processar os pulsos de pequena amplitude e evitar os ruídos eletrônicos (CANBERRA, 2009; TAUHATA et al., 2013).

### **2.3.2 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia**

A análise por Fluorescência de Raios-X (XRF) é um método multielementar amplamente utilizado para a determinação da composição de elementos químicos em matrizes ambientais. Pode ser subdividida em XRF por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) e XRF por Dispersão de Energia (EDXRF) (NAVAS; ASUERO; JIMÉNEZ, 2016).

O desenvolvimento do detector semicondutor de Si (Li), capaz de discriminar raios-X de energias próximas, possibilitou o surgimento da EDXRF, que tem instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (NASCIMENTO FILHO, 1999). O detector de Si (Li) é empregado na quantificação de raios-X (Linha  $K\alpha$ ) emitidos pelos elementos químicos de número atômico variando entre 13 (Al) e 50 (Sn) e raios-X da camada L e M dos elementos químicos de maior peso atômico, não sendo aconselhável na detecção dos raios-X emitidos por elementos químicos leves, ou seja, de número atômico menor que 13 (GARCIA; SANTOS, 1974). Cada análise tem seus resultados baseados em curvas analíticas criadas com a utilização de materiais de referência certificados, em que são relacionadas as intensidades dos raios-X característicos com as correspondentes concentrações dos elementos químicos presentes nesses materiais (FERNANDÉZ et al., 2017).

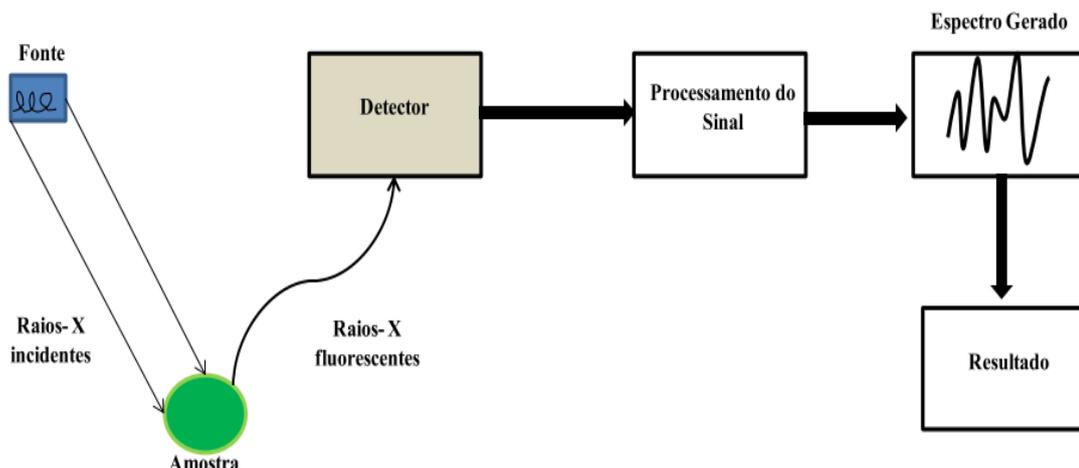
Uma fonte externa produz raios-X que incidem na amostra, absorvendo a radiação e produzindo íons eletronicamente excitados. Os elétrons excitados geram vacância, que retornam ao estado fundamental por transição dos elétrons de níveis de energia mais alta. Como mostrado na Figura 5, um íon excitado cria vacância na camada K, retornando em seguida ao seu estado fundamental por meio de uma série de transições eletrônicas. Cada transição representa a perda de energia por um elétron, que é emitida na forma de um fóton de raio-X. A energia característica dessa radiação permite a identificação do elemento químico de origem. A determinação da concentração de vários elementos é feita sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, sem tratamento químico (PARREIRA, 2000).

**Figura 5 - Excitação do átomo a partir de raios-X**

Fonte: Silva Neto, 2015.

Pode-se dividir a análise por fluorescência de raios-X em três etapas: excitação dos átomos dos elementos químicos constituinte da amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos e detecção e medição desses raios-X. Na Figura 6, pode-se observar o esquema básico de compartimentos de um espectrofotômetro de EDXRF, mostrando a fonte geradora de radiação eletromagnética (tubo de raios-X), os filtros para a radiação primária, a irradiação da amostra com consequente emissão de raios-X, que incidem no detector, seguido pelos sistemas eletrônico e de interpretação de dados (PARREIRA, 2000).

**Figura 6 - Esquema de espectrofotômetro EDXRF**

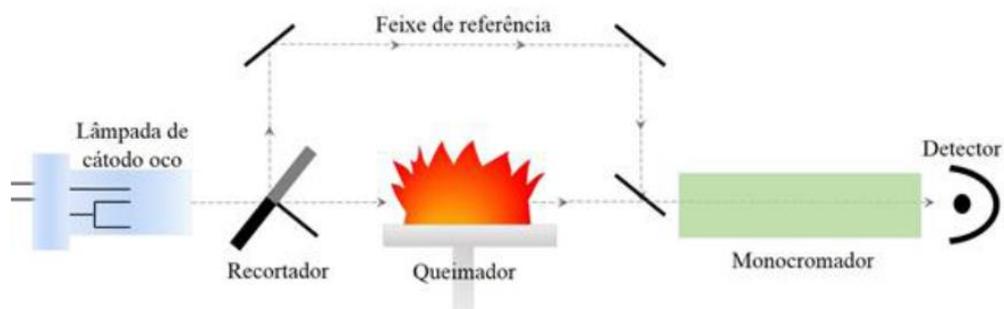


Fonte: Magalhães, 2015.

### 2.3.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS realiza quantificação monoelementar e as amostras, para serem lidas, devem estar na forma de solução, sendo previamente tratadas quimicamente por ácidos (DAVIDSON et al., 1994). A primeira fase de todos os procedimentos na espectrometria atômica é a atomização, um processo no qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma a produzir uma fase gasosa de átomos e íons, sobre os quais incide uma fonte externa de radiação. Se a fonte de radiação externa for de frequência (comprimento de onda) apropriada, parte da radiação poderá ser absorvida pelos átomos do analito (absorbância). A etapa de atomização torna-se crítica para AAS por ter grande influência na sensibilidade, precisão e exatidão do método (SKOOG et al., 2006).

Os métodos mais empregados para atomizar as amostras para estudos espectroscópicos atômicos de absorção são chamas e atomizadores eletrotérmicos. Na Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) a atomização por chama é utilizada para produzir átomos gasosos no estado fundamental que, por sua vez, absorvem a radiação de comprimento de onda característico, possibilitando a determinação da concentração do analito com comprimentos de ondas conhecidos e específicos para cada um dos elementos químicos a serem quantificados na solução (Figura 7). Essa técnica é indicada para a análise de elementos químicos presentes na amostra em níveis da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$  (KRUG et al., 2004; SKOOG et al., 2006; LAJUNEN, 1992).

**Figura 7 - Funcionamento do FAAS**

Fonte: Adaptado de SKOOG, 2002.

Para a realização das medições, é necessário a elaboração de curvas analíticas a partir de soluções padrões dos analito de interesse. As fontes de radiação responsáveis pela emissão da radiação incidente na amostra são constituídas por lâmpadas de cátodo confeccionadas ou revestidas com o próprio elemento químico de interesse (WELZ; SPERLING, 1998).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

A realização das coletas nas ETEs foi possível por meio de uma autorização prévia da empresa responsável pelas ETEs da Compesa, mediante Acordo de Responsabilidade assinado por parte do CRCN-NE e da BRK Engenharia. Foram quantificados elementos químicos e radionuclídeos presentes nos lodos de esgoto de algumas ETEs da Região Metropolitana do Recife, Pernambuco, nos meses de maio e junho de 2017.

Neste trabalho, os elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Pb, Si e Ti foram quantificados por Fluorescência de Raio-X por Dispersão de Energia (EDXRF); Cr, Cu, e Zn por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) e os radionuclídeos  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$  por Espectrometria Gama de Alta Resolução (HRGRS), técnicas analíticas disponíveis no Serviço de Monitoração Ambiental – SEAMB do CRCN-NE.

#### 3.1 Áreas de estudo

As ETEs escolhidas para a coleta das amostras foram as ETEs Bonança, Candeias (ETEC-09), Dancing Days, Gaibu, Janga (ETEJ-01), Mangueira, Minerva e Ignez Andreazza (ETES-01), que pertencem à Região Metropolitana do Recife, como ilustrado na Figura 8. Todas as ETEs estudadas são de tratamento anaeróbico, exceto as ETEJ-01 e ETES-01. Tipicamente, o macroclima das regiões é monções e do tipo As, segundo o sistema de classificação de Köppen. Caracteriza-se por um período chuvoso nos meses de março a agosto e de estiagem de setembro a fevereiro, e temperatura média anual de 25°C (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008).

#### 3.2 Amostragem e preparação das amostras

Todo o procedimento químico e analítico foi realizado no Serviço de Monitoração Ambiental do CRCN-NE – SEAMB/CRCN-NE. As amostras de lodo dos reatores anaeróbicos foram coletadas nos pontos inferiores dos tanques de sedimentação (Figura 9), utilizados para a inspeção e despejo dos lodos nos leitos de secagem, com a ajuda dos respectivos técnicos das ETEs. Nos reatores aeróbios das ETES-01 e ETEJ-01, o lodo foi coletado nos pontos de recirculação de lodo (Figuras 10 e 11). Nos dois casos, as amostras apresentaram-se na forma

semi-sólida (pastosa). Na Tabela 3, são apresentadas as ETEs e suas características quanto ao tipo de tratamento e a classificação.

**Figura 8 - Localização das ETEs estudadas na RMR em Pernambuco.**



Fonte: Modificado do Google Earth, 2017.

**Figura 9 - Pontos de coleta do reator da ETE Mangueira.**



Fonte: A autora, 2017.

**Figura 10 - Ponto de recirculação do lodo da ETEJ-01**



Fonte: A autora, 2017.

**Figura 11 - Ponto de recirculação do lodo da ETES-01**



Fonte: A autora, 2017.

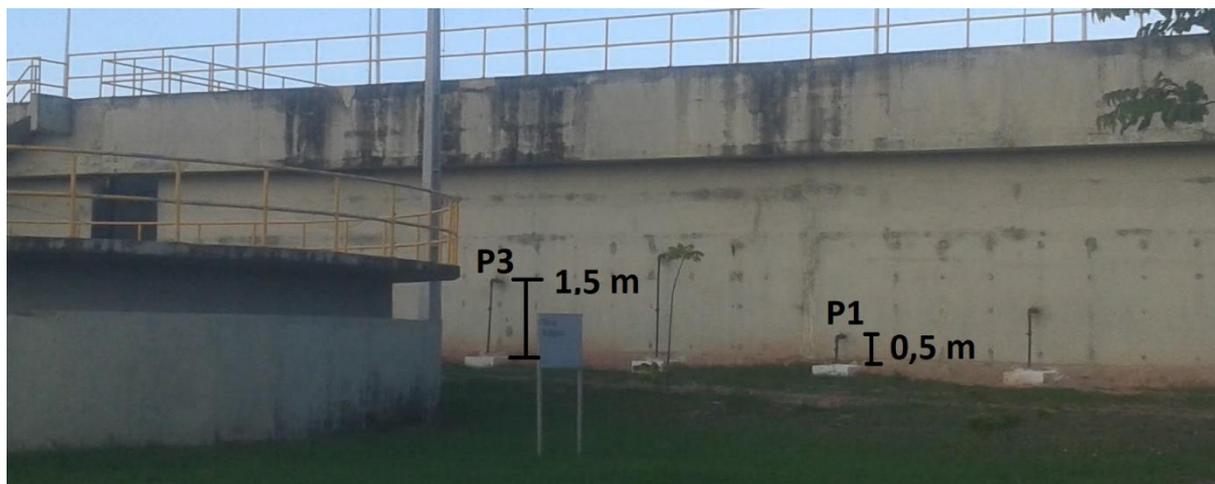
**Tabela 3 – Estações de tratamento de esgoto estudadas, suas características e amostras coletadas**

ETE	Tipo de Tratamento	Classificação
ETE Minerva	UASB + Filtro Biológico	Anaeróbio
ETE Mangueira	UASB + Lagoa de Polimento	Anaeróbio
ETE Dancing Days	UASB + Filtro Biológico	Anaeróbio
ETE Bonança	UASB + Filtro Biológico	Anaeróbio
ETE Gaibu	UASB + Lagoa de Polimento	Anaeróbio
ETEC 09 – Candeias	UASB + Lagoa de Polimento	Anaeróbio
ETES-01 - Ignez Andrezza	Lodo Ativado + Decantação Secundária	Aeróbio
ETEJ-01 – Janga	Lodo Ativado + Decantação Secundária	Aeróbio

UASB = reator anaeróbio de fluxo ascendente de alta eficiência (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*)

Fonte: A autora, 2017.

Foram coletadas 18 amostras no total: 10 no início do mês de maio (dias 3, 4 e 5) e 8 no mês de junho de 2017 (dias 5, 6 e 7). Das 10 amostras coletadas em maio, duas foram de pontos de diferentes níveis do reator da ETE Dancing Days P1 (0,5 m) e P3 (1,5 m) (Figura 12), duas foram de reatores diferentes da ETE Gaibu, enquanto as restantes foram coletadas em um único ponto (fundo do reator) de cada reator das ETES estudadas. Os pontos P1 e P3 do reator da ETE Dancing Days referem-se respectivamente a fundo e ponto intermediário. De cada amostra, P1 e P3, foi realizado o quarteamento, sendo retiradas duas porções analíticas diferentes. Da amostra P1, foram tomadas as subamostras P1.1 e P1.24 e da amostra P3 foram tomadas as subamostras P3.2 e P3.23. No mês de junho de 2018, foi coletada uma amostra de lodo de cada ETE da Tabela 3.

**Figura 12 - Pontos de coleta P1 e P3 da ETE Dancind Days**

Fonte: A autora, 2017.

As amostras foram armazenadas em tubos de plástico de um litro, previamente descontaminados (ácido de limpeza e água ultrapura) e levadas ao Laboratório de Radiação Gama (Gamalab) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE para devida esterilização a uma dose de 25 kGy, a qual é utilizada para esterilização de utensílios cirúrgicos, garantindo a segurança na manipulação das amostras. Em seguida, foram levadas ao freezer do Laboratório do CRCN-NE, secas em estufa à 60 °C e, posteriormente, cominuídas com auxílio do almofariz e pistilo a partículas de diâmetros menores que 0,5 mm. Porções analíticas independentes foram direcionadas a HRGRS, EDXRF e FAAS para a realização das análises químicas e radiométrica.

### 3.3 Análises químicas por EDXRF

Para realizar análises por EDXRF deve-se primeiramente, conhecer a matriz a ser analisada, para então selecionar a curva adequada às análises. Para tanto, antes da elaboração das curvas analíticas e da execução das análises, foram feitos alguns procedimentos para assegurar a qualidade das análises: calibração em energia com a utilização do padrão A750 e verificação da resolução do detector, utilizando o padrão interno denominado SUS, para avaliação e controle dos parâmetros físicos de medição. Ambos os padrões foram fornecidos pelo fabricante. Após esses procedimentos, as curvas analíticas específicas para cada elemento foram elaboradas e prosseguiram-se as análises das amostras das ETEs apresentadas na Tabela 3.

Os resultados foram expressos em massa seca (teor de água residual igual a 1%). A estimativa da incerteza foi baseada na variação dos resultados entre replicatas e precisão da curva analítica. A acurácia foi calculada pelo programa de computador PCEDX no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF, modelo EDX 720 da Shimadzu (Figura 14), a partir dos desvios-padrões dos desvios entre os valores obtidos e ajustados das curvas.

### 3.3.1 Curvas analíticas

Para a construção das curvas analíticas, foram utilizadas porções analíticas de 0,5 g dos materiais de referência de lodo SRM 2781 *Domestic Sludge*, SRM 2782 *Industrial Sludge* produzidos pelo *National Institute for Standards and Technology* (NIST) e 0,5 g de um terceiro material de referência SRM MIX, utilizado como ponto médio das curvas analíticas. Esta porção-teste foi elaborada com exatamente 0,5 g de cada um dos SRM 2781 e 2782 misturados por meio de um moinho de bolas Retsch, modelo PM 200 (Figura 13). A escolha da elaboração do SRM MIX foi feita pela vantagem de se dispensar a dopagem com soluções, além de proporcionar uma diversidade de efeitos de matriz, importante para o EDXRF. Todas as amostras dos materiais de referência foram analisadas em triplicata. A quantidade de valores para a construção das curvas analíticas foi pequena ( $n = 3$ ), contudo, tratam-se de materiais de referência certificados pelo NIST, cujos resultados possuem alto nível metrológico.

**Figura 13 - Moinho de bolas Retsch, modelo PM 200.**



Fonte: A autora, 2017.

Após a moagem, as porções de materiais de referência foram transferidas para tubos de polietileno selados na parte superior e inferior com filme de polipropileno específico para EDXRF, garantindo uma superfície perfeitamente lisa para o bom desempenho das análises, assim como o branco analítico. O branco analítico utilizado foi o próprio tubo selado, sem amostra. Porções analíticas independentes de SRM 2781 e SRM 2782 foram preparadas para avaliar a qualidade do procedimento analítico e executou-se os procedimentos prévios com análise do padrão A750 e padrão interno SUS, para prosseguimento das análises.

Todas as amostras foram analisadas em uma atmosfera próxima ao vácuo (menor que 30 Pa), com tempo morto inferior a 35% para cada um dos elementos químicos e com um tempo de detecção de 300 segundos. As configurações do equipamento utilizado para a análise química são mostradas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Condições analíticas do equipamento EDXRF**

Analito	Voltagem	Corrente elétrica ( $\mu\text{A}$ )	Energia do fotopico (keV)	Filtro*	Voltagem
Alumínio	15	222	1,46	Nenhum	15
Cálcio	15	222	3,69	Nenhum	15
Chumbo	50	1000	6,40	Molibdênio/níquel	50
Ferro	50	1000	6,40	Titânio	50
Potássio	15	222	3,305	Nenhum	15
Silício	15	222	1,77	Nenhum	15
Titânio	50	37	4,50	Nenhum	50

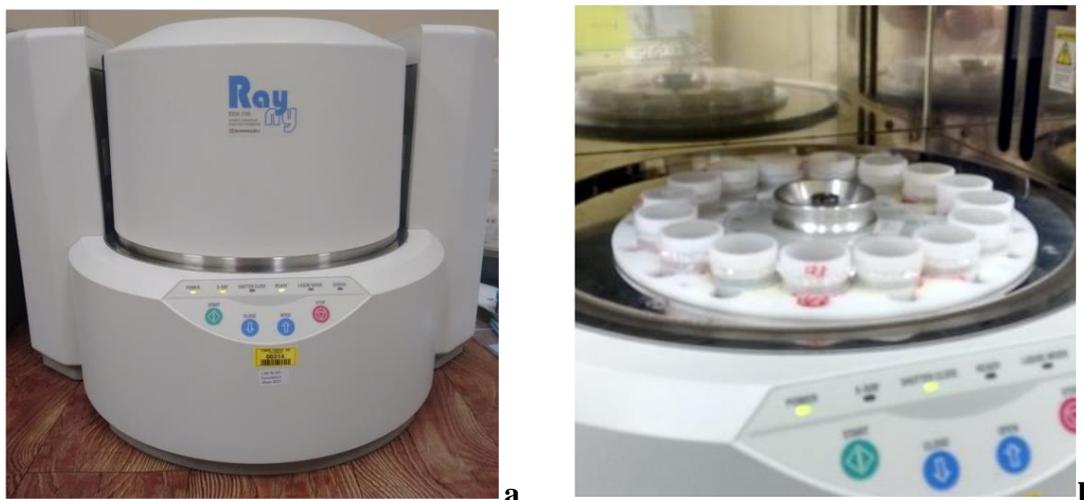
\*Auxilia na redução de ruídos durante as medições.

Fonte: A autora, 2017.

### 3.3.2 Análises das amostras de lodos

Após a obtenção das curvas analíticas, deu-se início às análises das amostras de biossólidos. Porções analíticas de 0,5 g de cada uma das amostras previamente preparadas foram acondicionadas da mesma forma que na etapa anterior (item 3.4.1). Essas análises foram executadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF, modelo EDX 720 da Shimadzu (Figura 14), nas mesmas condições analíticas apresentadas na Tabela 4.

**Figura 14 - Equipamento EDXRF (a). Detalhe da câmara interna com as amostras preparadas para a análise (b)**



Fonte: Magalhães, 2015.

### 3.4 Análises radiométricas por HRGRS

A determinação e quantificação de radionuclídeos por espectrometria de raios gama com detector HPGe se dá pela identificação das energias gama características e pela quantificação dos fótons emitidos pela amostra (CEMBER; JOHNSON, 2009). Os fatores que influenciam os resultados analíticos estão ligados a interferência da radiação de fundo, auto-absorção da radiação gama pela amostra e eficiência de detecção (MELQUIADES; APPOLONI, 2002).

As concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$  foram determinadas a partir das concentrações de atividade de seus radionuclídeos-filhos,  $^{214}\text{Pb}$  (energia: 351 keV),  $^{228}\text{Ac}$  (energias: 911 keV; 968 keV) e  $^{212}\text{Pb}$  (energia: 300 keV), respectivamente, assumindo-se equilíbrio secular dos radionuclídeos da série do  $^{238}\text{U}$  e do  $^{232}\text{Th}$ .

A quantificação da radioatividade natural foi realizada por meio de detectores de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra (Figura 15), modelos GC4019, GC1018 e GC2018, com as respectivas resoluções de 2,2 keV, 1,3 keV e 1,6 keV no fotopico de 1.332,50 keV do  $^{60}\text{Co}$ . O tempo de contagem utilizado para análise dos lodos foi 80.000 segundos e para o branco analítico 1.000.000 segundos, tempos de medição normalmente empregados para a quantificação de radionuclídeos naturais em amostras ambientais por HRGRS (PAIVA et al., 2016).

**Figura 15 - Detector de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra.**



Fonte: Silva Neto, 2015.

Nestas análises, 15 amostras de biossólidos das ETEs foram estudadas (7 amostras do mês de maio e 8 do mês de junho). A amostra da ETE Mangueira do mês de maio, não foi analisada por essa técnica, pois sua massa após a secagem, não foi suficiente para ser analisada, devido a um erro na amostragem, como dito anteriormente.

Após secagem e cominuição das amostras, pesou-se alíquotas de aproximadamente 15 g diretamente em recipientes cilíndricos de polietileno (Figura 16) com raio de 3 cm e altura de 1,4 cm, vedou-se hermeticamente com cola de silicone e esperou-se o tempo mínimo de 21 dias até o início das análises, para garantir o equilíbrio secular.

Para a avaliar a qualidade do procedimento analítico, foram analisados, juntamente com as amostras, o material de referência IAEA 314 *Stream Sediment* produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA e um padrão interno de solo do Programa Nacional

de Intercomparação (PNI) fornecido pelo IRD/CNEN. Para a correção da influência da radiação de fundo, um branco analítico também foi analisado.

**Figura 16 - Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de biossólidos.**



Fonte: A autora, 2017.

A curva de eficiência do detector foi obtida a partir da dopagem de um padrão interno de solo e material de referência IAEA 314 *Stream Sediment* produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA. O padrão interno de solo *RadChem™ CustomSoil Standard* do Programa Nacional de Intercomparação (PNI), originário do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, IRD/CNEN, tem concentrações de atividade conhecidas de  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  e  $^{241}\text{Am}$ . Após detecção da radioatividade do padrão dopado, o ajuste polinomial foi realizado no programa de computador Genie (CANBERRA, 2009). As concentrações de atividade de  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}(^{214}\text{Pb})$ ,  $^{228}\text{Ra}(^{228}\text{Ac})$  e  $^{228}\text{Th}(^{212}\text{Pb})$  foram, então, quantificadas utilizando o programa de computador Genie da Canberra (CANBERRA, 2009), por serem os radionuclídeos naturais de interesse do ponto de vista radioecológico.

Também foram estimadas as incertezas analíticas combinadas e, posteriormente, expandidas em nível de 95% de confiança a partir do Genie (CANBERRA, 2009). Detalhes da obtenção da curva de eficiência, do procedimento analítico e do cálculo de incertezas analíticas podem ser consultados em Paiva et al. (2014).

### 3.5 Análises químicas por FAAS

Para realizar as análises por FAAS, as amostras, brancos analíticos e materiais de referência precisaram ser submetidos a tratamento químico. O procedimento em banho de ultrassom e forno digestor facilitou a solubilização dos analitos.

#### 3.5.1 Tratamento químico das amostras

Aproximadamente 0,1 g das amostras de lodo foram submetidas ao tratamento químico para possibilitar a análise por FAAS. O branco analítico foi analisado juntamente com as amostras. Também foram transferidos 0,1 g dos materiais de referência certificados SRM 2781 *Domestic Sludge* e SRM 2782 *Industrial Sludge* diretamente em tubos de teflon de capacidade de 30 mL, sendo as etapas do procedimento relacionadas abaixo:

- Adição de 9,0 mL de HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) concentrado p.a. (~65%);
- Repouso da solução por 24 horas em capela de fluxo laminar;
- Agitação da solução manualmente a fim de evitar a adesão da mistura às paredes dos frascos;
- Banho de ultrassom a aproximadamente 80 °C, por cerca de 1 hora;
- Os tubos seguiram para capela de fluxo laminar e permaneceram em repouso até atingir a temperatura ambiente;
- Aquecimento da solução em micro-ondas (Figura 17), conforme programa de ciclos adaptado para esse trabalho.
- Por fim, as amostras e materiais de referência foram filtrados e acondicionados em potes de polietileno, completando o volume para 50 mL com HNO<sub>3</sub> a 10%.

**Figura 17 - Forno digestor de amostras MarsXpress 5 CEM.**



Fonte: Correia Neto, 2015.

### **3.5.2 Execução das análises**

O equipamento utilizado para análises foi o espectrômetro AA 220 FS da Agilent (Figura 18). A curva analítica foi obtida a partir da análise de soluções com alto grau metrológico (Merk) nas concentrações de 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 e 10 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 18 - Equipamento VARIAN AA 220 FS**

Fonte: Lira, 2017.

As condições analíticas do equipamento estão apresentadas na Tabela 5. O tipo de chama foi ar/acetileno com os respectivos fluxos de  $13,50 \text{ L min}^{-1}$  e  $2,00 \text{ L min}^{-1}$ . As análises foram realizadas em triplicatas.

**Tabela 5 - Condições analíticas do AAS**

Elemento	Abertura - <i>Slit</i> (nm)	Comprimento de onda (nm)
Cu	0,5	324,8
Cr	0,2	357,9
Zn	1,0	213,9

Fonte: Adaptado de Varian, 1989.

### 3.7 Qualidade do procedimento analítico

As incertezas analíticas combinadas das medições por EDXRF, HRGRS e FAAS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas individuais referentes à precisão (repetições analíticas) e à exatidão (desvio com relação aos materiais de referência analisados) conforme o EURACHEM/CITAC Guide CG com obtenção das incertezas analíticas expandidas em nível

de 95% de confiança ( $k = 2$ ) e incertezas analíticas menores do que 40% (ELISON; WILLIAMS, 2012).

Para checar a qualidade do procedimento analítico, foi calculado o Número  $E_n$ , que corresponde à diferença entre o valor obtido da amostra e o valor certificado, dividido pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas analíticas expandidas, com nível de confiança de 95%. O intervalo adequado para os resultados dos materiais de referência foi considerado para Números  $E_n$  com valor entre -1 e 1 conforme recomendado pela ISO 13528 (2005). O Número  $E_n$  foi calculado, de acordo com a Equação 2:

$$\begin{aligned} \text{Número } E_n \\ = \frac{X_{obt} - X_{ref}}{\sqrt{U_{obt}^2 + U_{ref}^2}} \end{aligned} \quad (2)$$

na qual,

- $X_{obt}$  = valor obtido do elemento químico;
- $X_{ref}$  = valor de referência indicado no certificado de análise dos CRMs;
- $U_{obt}$  = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido;
- $U_{ref}$  = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência.

### 3.8 Análise estatística

A análise estatística envolveu técnicas paramétricas de análise univariada como teste t para médias pareadas e estatística não paramétrica, a qual é aplicável no caso em que os desvios entre as médias pareadas não apresentarem distribuição próxima da normalidade em nível de 95% de confiança. O teste t compara médias de uma variável contínua de duas amostras de pesquisa, de maneira a identificar se há ou não diferença entre a média das duas observações que exceda a diferença que se esperaria por acaso em amostras aleatórias (JEKEL et al., 2006).

Além disso, foi empregada a técnica estatística multivariada Análise por Componentes Principais (PCA). Essa análise tem por objetivo descrever os dados contidos num quadro indivíduos-variáveis numéricas, na qual a redução do número de variáveis não se faz por uma simples seleção de algumas variáveis, mas pela construção de novas variáveis sintéticas, obtidas pela combinação linear das variáveis iniciais, por meio dos fatores (BOUROCHE, 1982).

### **3.8.1 Teste t para médias pareadas**

A análise estatística univariada foi baseada em teste t para médias pareadas em nível de 95% de confiança para Si, cujos desvios apresentaram distribuição aproximada à normal em nível de 95% de confiança. Para os demais elementos químicos, foi aplicado teste de Wilcoxon, que é utilizado como uma alternativa ao teste t para pares correspondentes quando não se pode assumir que a população é normalmente distribuída.

### **3.8.2 Análise por componentes principais (PCA)**

Para estabelecer possíveis fontes comuns dos elementos químicos e para agrupar amostras de lodos das ETEs, foi empregada a análise de componentes principais (PCA). Para isso, foi realizada a padronização das variáveis para que a média seja igual a 0 e a variância igual a 1. Realizou-se a PCA a partir do programa de computador STATISTICA (STATSOFT, 2004). Devido à quantidade dos dados obtidos, foi computada a matriz de covariâncias generalizada para o cálculo das componentes principais. A variação total foi, no mínimo, 60% para o número de componentes principais escolhido.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação ao estudo de caracterização química e radiométrica de biossólidos da RMR, foram apresentados e discutidos os resultados referentes às análises químicas por EDXRF e FAAS e análises radiométricas por HRGRS. No caso das análises por EDXRF, foram apresentados os resultados de variabilidade entre amostras e subamostras.

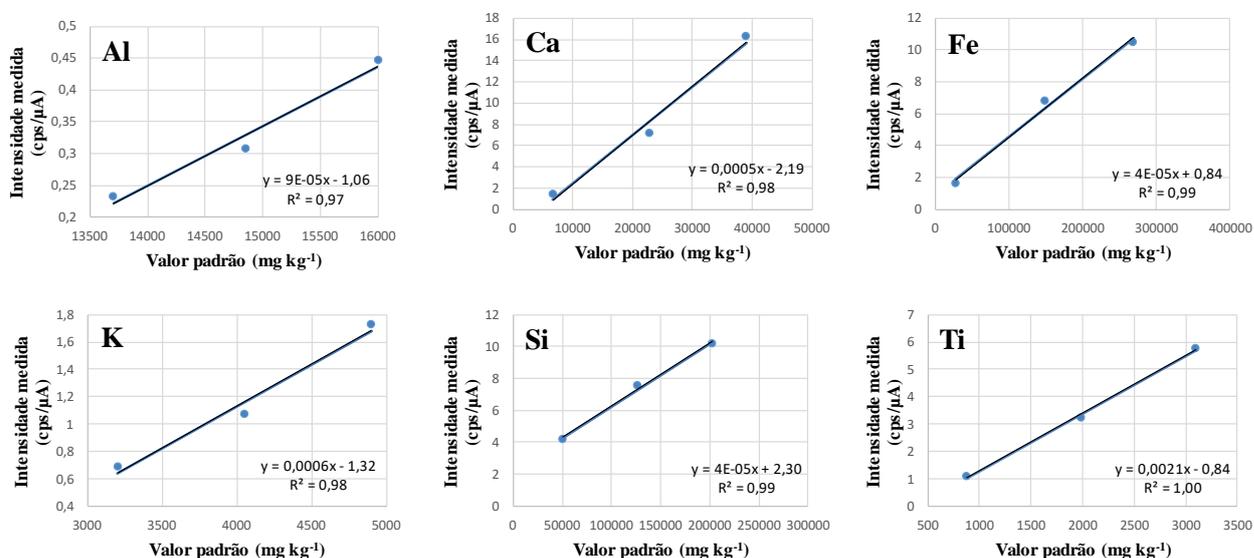
### 4.1 Caracterização dos elementos químicos dos biossólidos por EDXRF

Nesta seção, foram apresentados e discutidos os resultados referentes ao procedimento analítico das análises químicas por EDXRF, como a obtenção das curvas analíticas, a demonstração da qualidade do procedimento analítico e os resultados obtidos para as amostras de biossólidos analisadas.

#### 4.1.1 Elaboração das curvas analíticas

As curvas analíticas, apresentadas na Figura 19, foram construídas para cada elemento químico, com os resultados da intensidade de raios-X das amostras dos materiais de referência. Para cada ponto da curva, foi utilizada a média da triplicata dos resultados. Para expressar a linearidade das curvas, os valores do coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) também são mostrados.

Figura 19 - Curvas analíticas dos elementos quantificados por EDXRF



Fonte: A autora, 2017.

No caso de Mg e P, as curvas não mostraram uma boa linearidade ( $R^2 < 0,95$ ) para amostras com concentrações inferiores a  $7.000 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $13.620 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, devido ao fato das intensidades terem sido muito baixas para o Mg (menores do que  $0,001 \text{ cps } \mu\text{A}^{-1}$ ) e no caso do P, não foi observado resposta de intensidade. Esse elemento químico com energia de  $2,0 \text{ keV}$  sofre influência de Si ( $1,74 \text{ keV}$ ) e do S ( $2,3 \text{ keV}$ ). Portanto, são esperadas dificuldades na análise desses elementos químicos nessas condições.

Devido às concentrações muito próximas de Zn nos materiais de referência utilizados, a análise desse elemento por EDXRF não pôde ser realizada, visto que, seria aplicável apenas para amostras cujas concentrações estivessem entre  $1.254$  e  $1.273 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo uma faixa muito limitada para biossólidos.

Para todos os outros elementos químicos, com exceção de Mg e P, as curvas forneceram uma boa precisão e linearidade dos resultados. A Tabela 6 mostra as equações das curvas estabelecidas para a análise EDXRF e as respectivas acurácias, que representa a melhor estimativa para a incerteza de medição referente à exatidão.

**Tabela 6 - Equações das curvas analíticas e suas acurácias estimadas. a, b = parâmetros de ajuste. I = intensidade**

<b>Analito</b>	<b>Equação da reta (aI±b)</b>	<b>Acurácia</b>
Al	$9.10^{-5}I - 1,0596$	136
Ca	$5.10^{-4}I - 2,1851$	1.055
Fe	$4.10^{-5}I + 0,8355$	961
K	$6.10^{-4}I - 1,3158$	124
Si	$4.10^{-5}I + 2,2977$	4.839
Ti	$2,1.10^{-3}I - 0,8417$	34

Fonte: A autora, 2017.

Todavia, somente foram utilizadas as curvas analíticas para os elementos químicos Al, Ca, Fe, Si, K e Ti, pois, para os elementos químicos As, Cu, e Pb, os resultados das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança obtidos para os materiais de referência SRM 2781 e 2782 foram insatisfatórios (maiores que 40%).

#### 4.1.2 Qualidade do procedimento analítico para análises por EDXRF

Os valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os elementos químicos analisados nos materiais de referência SRM 2781 *Domestic Sludge* e SRM 2782 *Industrial Sludge* por EDXRF estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 - Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números  $E_n$  para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 2781 e 2782 analisados por EDXRF (n = 3).**

Elemento	Material de referência	Valor obtido (mg kg <sup>-1</sup> )		Valor de referência (mg kg <sup>-1</sup> )		Número $E_n$
		Média	Incerteza	Média	Incerteza	
Al		16100 ± 400		16000 ± 1000		0,0
Ca		41300 ± 2000		39000 ± 1000		0,9
Fe	SRM	27700 ± 1900		28000 ± 1000		-0,1
K	2781	5000 ± 300		4900 ± 300		0,2
Si		47600 ± 10000		51000 ± 2000		-0,3
Ti		3100 ± 110		3100 ± 100		-0,0
Al		13900 ± 400		13700 ± 900		0,1
Ca		6900 ± 2000		6700 ± 600		0,0
Fe	SRM	264000 ± 2400		269000 ± 7000		-0,6
K	2782	3300 ± 300		3200 ± 100		0,4
Si		195000 ± 10000		203000		-0,8
Ti		915 ± 112		880 ± 90		0,2

Fonte: A autora, 2017.

Os valores do Número  $E_n$  estiveram dentro do intervalo entre -1 e 1 para os materiais de referência analisados, indicando controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança. Ao considerar-se uma incerteza analítica expandida de 20% (valor máximo

admitido para a maior parte dos elementos químicos analisados nos certificados de análise dos materiais de referência), os resultados mostraram-se satisfatórios. De modo geral, a qualidade do procedimento analítico permitiu a quantificação de Al, Ca, Fe, K, Si e Ti nas amostras de biossólido.

#### **4.1.3 Elementos químicos quantificados por EDXRF**

Na Tabela 8 são apresentadas as médias das concentrações ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e seus respectivos desvios padrões para as replicatas analisadas para as amostras de lodo de ETEs coletadas em maio e junho de 2017, respectivamente. De acordo com os baixos valores de desvio padrão entre replicatas, foi possível confirmar a capacidade do método estabelecido no CRCN-NE para realizar análises rápidas e precisas de biossólidos da RMR.

Os resultados indicam que silício prevalece nas amostras com teores variando de 7,8% a 14,7%, excluindo-se a amostra da ETE Mangueira, cujo valor obtido foi apenas 3,4%. Este elemento químico está relacionado com a grande quantidade de quartzo presente nos esgotos sanitários, justificando a necessidade de desarenadores no processo de tratamento preliminar (VITORINO et al., 2009; TORQUATO, 2013).

Como esperado, pode-se observar que, não houve mudanças significativas nos resultados entre os meses de maio e junho de 2017, com exceção das amostras da ETE Mangueira. Essas diferenças foram explicadas por um erro de amostragem realizada em maio de 2017, na qual foi coletada grande quantidade de efluente, em vez de lodo, do tanque de sedimentação.

**Tabela 8 - Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de elementos químicos quantificados por EDXRF nas amostras coletadas em maio e junho de 2017.**

ETE	Estatística	Al	Ca	Fe	K	Si	Ti
<b>Maior de 2017</b>							
Bonança	Média	25000	17900	22000	6300	147000	1850
(n = 3)	Desvio padrão	120	30	128	53	5040	35
Candeias	Média	26500	22700	22000	4600	105000	3100
(n = 3)	Desvio padrão	453	284	247	57	2280	92
Dancing Days P1	Média	29000	13000	30000	5000	146000	3000
(n = 3)	Desvio padrão	695	130	303	44	7658	68
Dancing Days P3	Média	26000	14000	31000	5000	127000	2900
(n = 3)	Desvio padrão	351	245	511	54	5390	30
Gaibu 1	Média	34000	12500	30000	4500	142000	3000
(n = 3)	Desvio padrão	185	37	191	21	3730	36
Gaibu 2	Média	32000	14700	28000	4500	127500	2900
(n = 3)	Desvio padrão	64	72	404	24	1610	94
Ignez Andreazza	Média	22000	20700	19000	6600	78100	2500
(n = 3)	Desvio padrão	207	384	109	29	1150	34
Janga	Média	27000	18000	23000	5600	115000	2900
(n = 3)	Desvio padrão	112	217	287	27	2290	24
Mangueira*	Valor obtido	20000	34000	21000	7200	34160	1140
(n = 1)	Incerteza**	300	2010	1920	2740	9680	70
Minerva	Média	32000	13500	35000	4800	139000	3400
(n = 3)	Desvio padrão	254	101	193	15	2500	29
<b>Julho de 2017</b>							
Bonança	Média	25000	18000	21000	6200	133000	1900
(n = 3)	Desvio padrão	566	218	755	26	1300	36
Candeias	Média	27000	22400	22000	4500	104000	3100
(n = 3)	Desvio padrão	349	208	104	6	1760	46
Dancing Days P1	Média	28000	14000	30000	5100	149000	3000
(n = 3)	Desvio padrão	134	190	127	50	475	15
Dancing Days P3	Média	36000	11600	32000	4200	143500	3200
(n = 3)	Desvio padrão	428	164	451	33	2600	75
Gaibu 1	Média	22000	21000	19500	6500	80000	2600
(n = 3)	Desvio padrão	112	228	10	50	352	36
Gaibu 2	Média	31000	15000	24000	5500	139000	3000
(n = 3)	Desvio padrão	205	132	89	10	1480	33
Ignez Andreazza	Média	23500	23000	29000	5000	82000	2400
(n = 3)	Desvio padrão	54	121	211	21	729	21
Janga	Média	37000	13000	37000	4400	160000	3700
(n = 3)	Desvio padrão	392	141	350	7	1980	48
Mangueira	Média	25000	18000	20700	6200	133000	1900
(n = 3)	Desvio padrão	566	218	755	26	1300	36
Minerva	Média	27000	22400	22000	4500	104000	3100
(n = 3)	Desvio padrão	349	208	104	6	1760	46

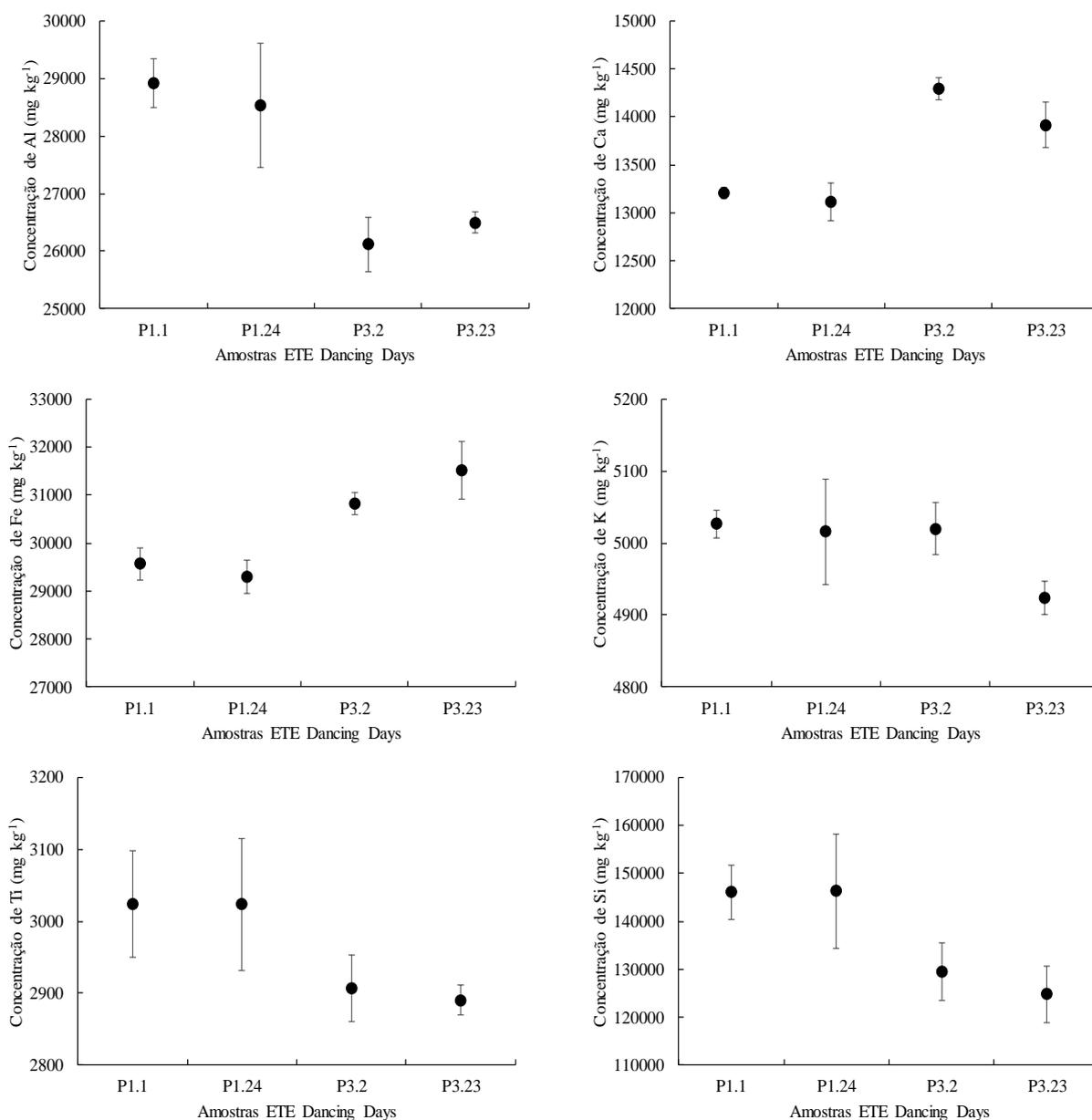
n = número de replicatas; \*amostra não teve replicata analítica devido à quantidade de ST do efluente; \*\*Incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança (em mg kg<sup>-1</sup>)

Fonte: A autora, 2017.

#### 4.1.3.1 Variabilidade entre as subamostras

Na Figura 20, é mostrada a variabilidade de resultados obtidos para os elementos químicos quantificados por EDXRF das subamostras P1.1, P1.24, P3.2 e P3.23 da amostra coletada na ETE Dancing Days.

**Figura 20 - Variabilidade intra-amostra das concentrações de Al, Ca, Fe, K, Si e Ti determinadas nos biossólidos.**

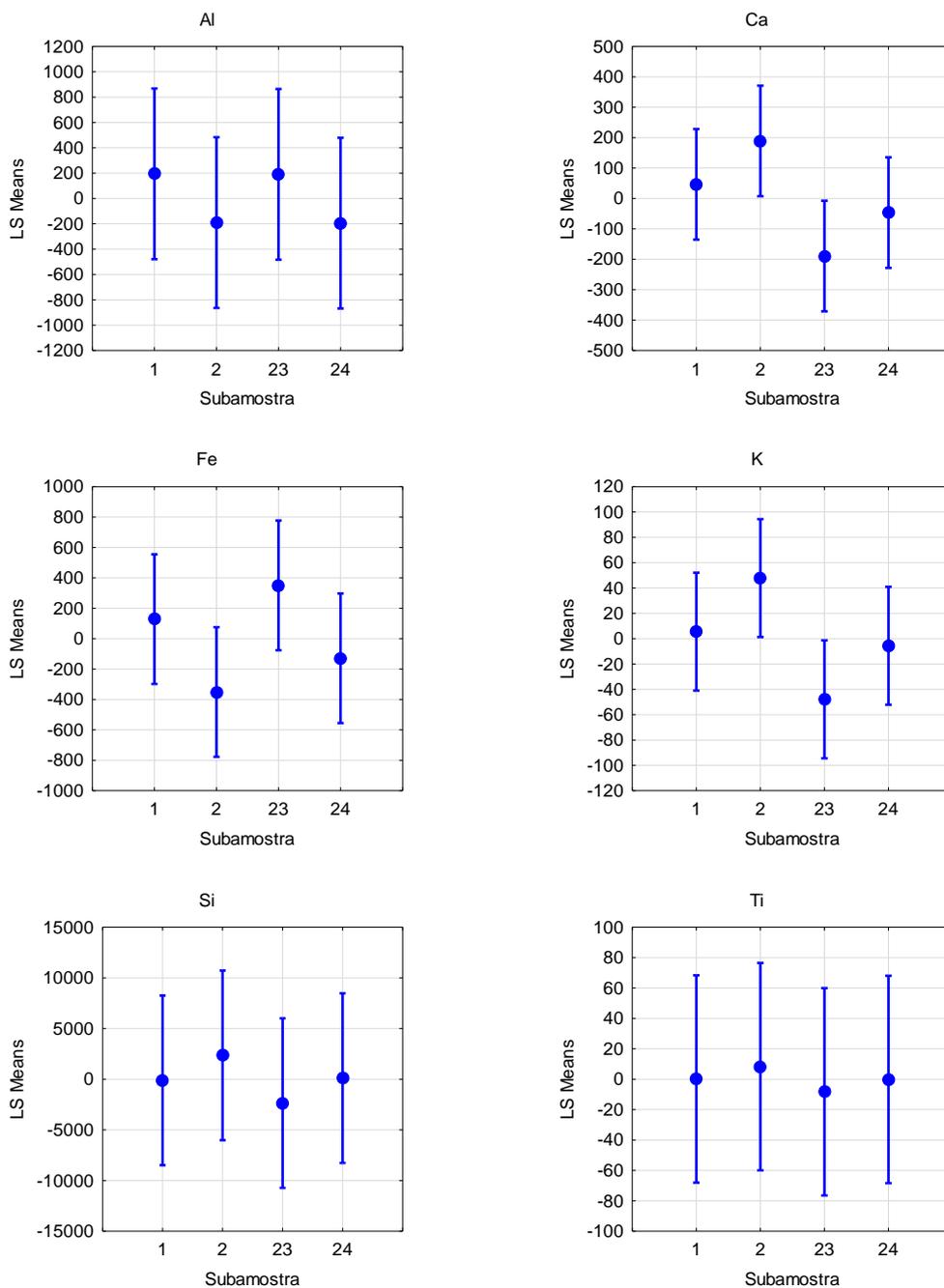


As barras de erro referem-se às respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança

Fonte: A autora, 2017.

Os resultados da análise de variância para as subamostras de bioossólido da ETE Dancing Days são mostrados na Figura 21. Pode-se observar diferença significativa em nível de 95% de confiança apenas para os valores obtidos para os elementos K e Ca entre as subamostras 2 e 23.

**Figura 21 – Gráficos de comparações múltiplas para as subamostras da ETE Dancing Days.**

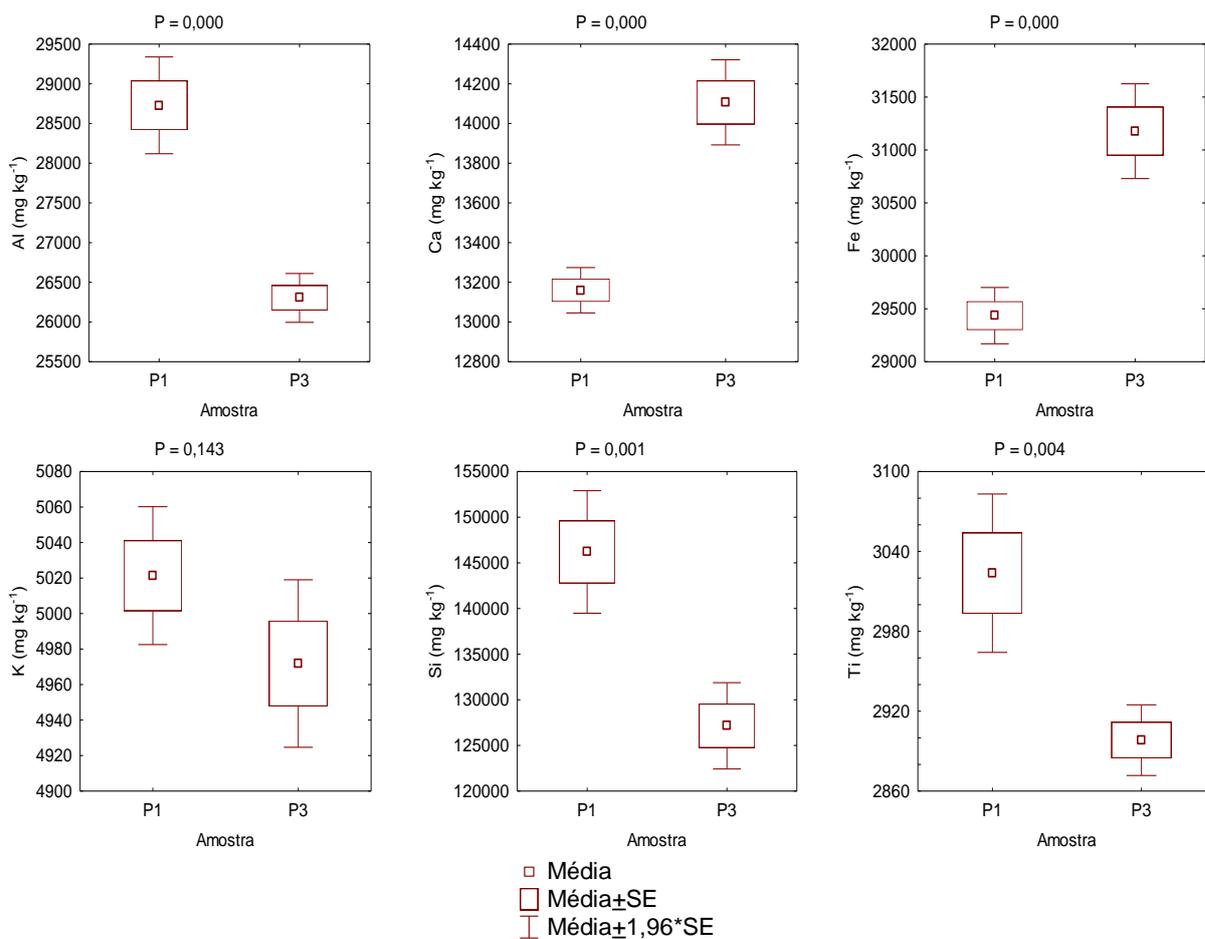


Fonte: A autora, 2017.

#### 4.1.3.2 Variabilidade entre as amostras P1 e P3

Na Figura 22 é apresentada a comparação entre as médias independentes das amostras Dancing Days P1 e P3 para os elementos químicos quantificados por EDXRF a partir do teste t para amostras independentes.

**Figura 22 - Variabilidade de resultados obtidos para os elementos químicos quantificados por EDXRF das amostras Dancing Days P1 e P3. P = probabilidade**



Fonte: A autora, 2017.

Com exceção do K, que não apresentou diferença significativa entre as amostras de diferentes pontos de coleta (P1 e P3), as médias dos demais elementos químicos diferiram entre si em nível de 95% de confiança. Al, K, Si e Ti mostraram-se mais concentrados no fundo do reator, enquanto que Ca e Fe encontraram-se em suspensão.

## 4.1.3.3 Época de coleta

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para as concentrações dos elementos químicos Al, Ca, Fe, K, Si e Ti determinados nas amostras de lodo nos meses de maio e junho de 2017 com os respectivos resultados do teste t para médias pareadas e Teste de Wilcoxon não paramétrico para resultados, cujos desvios não apresentaram distribuição normal.

**Tabela 9 – Concentrações médias (mg kg<sup>-1</sup>) dos elementos químicos e coeficiente de variação (CV%) para amostras de lodo coletadas (n = 3) nos meses de maio e junho de 2017 com os respectivos resultados do teste t para médias pareadas e Teste de Wilcoxon**

Mês	ETE	Estatística	Fe	Ti	Al	Si	K	Ca	
mai/17	Dancing days	Média	30.300	3.000	27.500	136.700	5.000	13.600	
		CV%	3,5	2,4	5,2	8,2	1,0	4,2	
	Minerva	Média	35.300	3.380	31.910	138.600	4.750	13.490	
		CV%	0,7	1,0	1,0	2,2	0,4	0,9	
	Mangueira	Média	21.340	1.140	19.790	34.200	7.210	33.670	
		CV%	-	-	-	-	-	-	
	Candeias	Média	21.860	3.070	26.450	105.300	4.580	22.680	
		CV%	1,2	3,3	1,9	2,4	1,4	1,4	
	Janga	Média	23.110	2.900	27.100	115.400	5.620	18.380	
		CV%	1,5	1,0	0,5	2,4	0,6	1,4	
	Bonanca	Média	22.160	1.850	25.030	147.100	6.330	17.920	
		CV%	0,9	2,8	0,7	5,1	1,3	0,2	
	Gaibu	Média	28.620	3.000	33.270	134.900	4.500	13.590	
		CV%	3,8	4,1	3,5	6,4	1,0	8,7	
	Ignez Andreazza	Média	18.730	2.460	22.060	78.100	6.590	20.660	
		CV%	0,8	1,6	1,2	1,7	0,5	2,3	
jun/17	Dancing Days	Média	30.250	2.990	28.170	148.500	5.060	14.130	
		CV%	0,5	0,6	0,6	0,4	1,2	1,6	
	Minerva	Média	36.710	3.740	36.590	161.200	4.380	13.160	
		CV%	1,2	1,6	1,3	1,5	0,2	1,3	
	Mangueira	Média	29.340	2.360	23.440	81.700	5.090	22.920	
		CV%	0,9	1,1	0,3	1,1	0,5	0,6	
	Candeias	Média	22.000	3.130	26.580	103.700	4.540	22.450	
		CV%	0,6	1,8	1,6	2,1	0,2	1,1	
	Janga	Média	23.840	3.050	30.750	138.600	5.510	15.240	
		CV%	0,5	1,3	0,8	1,3	0,2	1,1	
	Bonanca	Média	20.720	1.900	24.980	133.000	6.160	17.750	
		CV%	4,5	2,3	2,8	1,2	0,5	1,5	
	Gaibu	Média	31.810	3.180	36.240	143.500	4.230	11.570	
		CV%	1,7	2,9	1,4	2,2	0,9	1,7	
	Ignez Andreazza	Média	19.470	2.580	22.190	79.800	6.510	21.230	
		CV%	0,1	1,7	0,6	0,5	0,9	1,3	
			Teste t	-	-	<b>0,023</b>	0,051	-	-
			Teste de Wilcoxon	0,123	<b>0,012</b>	-	-	<b>0,025</b>	0,208

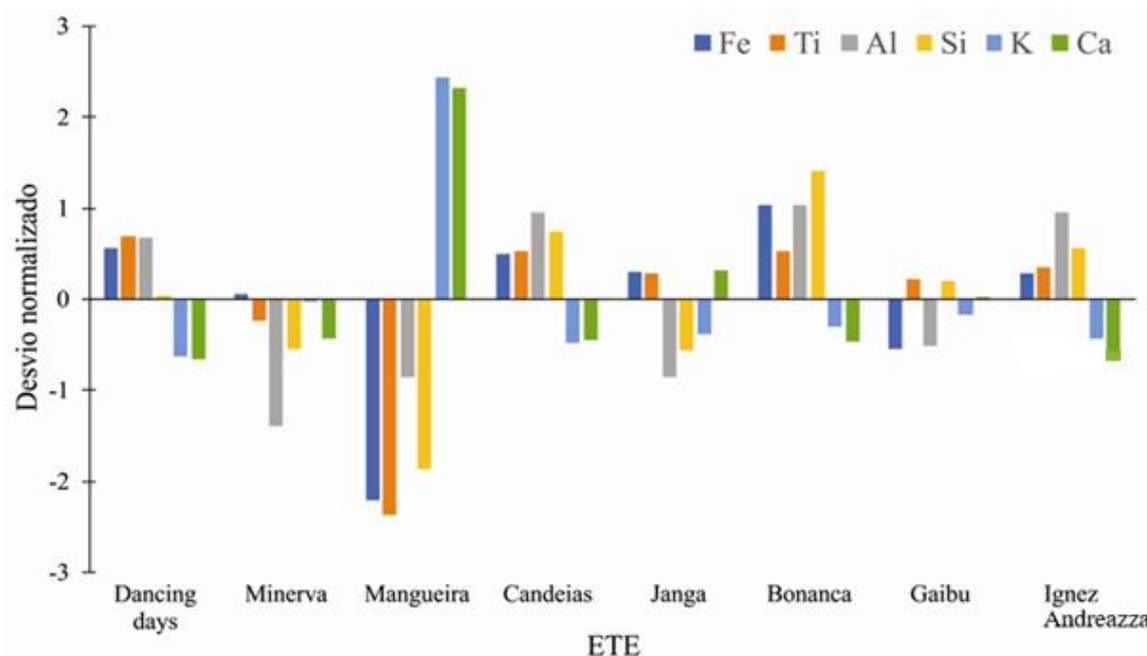
Valores em negrito indicam desvios diferentes de zero em nível de 95% de confiança

Fonte: A autora, 2017.

Os valores do Teste t e de Wilcoxon obtidos para Ca, Fe e Si demonstraram que os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas entre os meses de maio e junho,

o que não ocorreu com os demais elementos químicos Al, K e Ti (valores em negrito). Na Figura 23 é apresentado o desvio normalizado dos resultados obtidos para os meses de maio e junho de 2017.

**Figura 23 - Desvio normalizado dos resultados obtidos para os meses de maio e junho de 2017**



Fonte: A autora, 2017.

A maior variação de concentração entre as amostras, ocorreu na ETE Mangueira (Figura 23), o que pode confirmar a que amostragem foi realizada incorretamente, observando que no mês de junho todas as concentrações foram maiores que no mês de maio, exceto para os elementos K e Ca.

#### 4.2 Caracterização dos elementos químicos nos biossólidos por FAAS

Todos os elementos químicos com concentrações abaixo de  $2.000 \text{ mg kg}^{-1}$  foram analisados por FAAS para averiguar a qualidade dos biossólidos com relação à presença de elementos químicos potencialmente tóxicos como Cu, Cr e Zn. A técnica FAAS, produz resultados interessantes para a caracterização de lodos estabilizados quanto a elementos químicos presentes em concentrações menores que  $2.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Todavia, a rapidez das análises é inferior quando comparada à EDXRF.

#### 4.2.1 Qualidade do procedimento analítico para análises no FAAS

Para a técnica de FAAS, foram empregados os mesmos materiais de referência certificados utilizados para EDXRF. Os valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números  $E_n$  calculados para os materiais de referência estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10 - Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números  $E_n$  para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 2781 *Domestic Sludge* e SRM 2782 *Industrial Sludge* analisados por FAAS.**

Elemento	Materiais de Referência	Valor obtido (mg kg <sup>-1</sup> )		Valor de referência (mg kg <sup>-1</sup> )		Número $E_n$
		Média	Incerteza	Média	Incerteza	
Cu	SRM 2781	601 ± 45		601 ± 16		-0,0
Cr		134 ± 20		143 ± 14		-0,4
Zn		1070 ± 123		1120 ± 34		-0,5
Cu	SRM 2782	2420 ± 182		2435 ± 47		-0,0
Cr		61 ± 9		66 ± 9		-0,4
Zn		1070 ± 123		1167 ± 57		-0,7

Fonte: A autora, 2017.

Os valores obtidos para os Números  $E_n$  se encontram no intervalo entre -1 e 1 (Tabela 10), faixa considerada adequada em nível de 95% de confiança, garantindo-se a qualidade do procedimento analítico para a determinação dos elementos químicos nas amostras de lodos.

#### 4.2.2 Elementos químicos quantificados por FAAS

Na Tabela 11 são apresentadas as médias das concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) e seus respectivos desvios padrões (DP) para os elementos químicos determinados nas amostras dos meses de maio e junho de 2017 por FAAS, respectivamente.

**Tabela 11 - Concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) de elementos químicos para amostras coletadas em maio e junho de 2017 analisadas por FAAS. Valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 375 e típicos para bioossólidos.**

ETE	Mês	Cu		Cr		Zn	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
Bonança	Maio	388 ± 15		140 ± 7		442 ± 8	
Candeias		211 ± 11		91 ± 30		1102 ± 41	
Dancing Days P1		201 ± 20		124 ± 11		829 ± 18	
Dancing Days P3		200 ± 11		103 ± 20		871 ± 64	
Gaibu 1		139 ± 14		93 ± 18		587 ± 5	
Gaibu 2		130 ± 13		117 ± 6		490 ± 2	
Ignez Andreazza		204 ± 5		115 ± 23		866 ± 38	
Janga		158 ± 9		142 ± 4		600 ± 20	
Mangueira		378 ± 7		110 ± 11		714 ± 5	
Minerva		178 ± 6		113 ± 12		597 ± 22	
Bonança	Junho	60 ± 13		45 ± 3		383 ± 11	
Candeias		210 ± 16		61 ± 6		386 ± 35	
Dancing Days P1		190 ± 7		98 ± 11		321 ± 35	
Dancing Days P3		119 ± 4		86 ± 9		557 ± 33	
Gaibu*		214 ± 32		124 ± 41		246 ± 11	
Ignez Andreazza		175 ± 29		126 ± 21		32 ± 1	
Janga		268 ± 8		123 ± 4		64 ± 4	
Mangueira		217 ± 27		121 ± 12		31 ± 0,3	
Minerva		60 ± 13		45 ± 3		383 ± 11	
CONAMA 375			1500		1000		2800
Valores típicos		100-800		50-500		1000-3000	

Fonte: A autora, 2017.

As concentrações encontradas para o Cu, Cr e Zn, estiveram dentro do limite de concentrações máximas permitidas em bioossólidos para o uso agrícola, estabelecidas pelo CONAMA (Tabela 1), e em consonância com valores típicos de metais encontrados em bioossólidos (BRASIL, 2006; EPSTEIN, 2003; HUE, 1995; MININNI; SANTORI, 1987). Com relação a estes parâmetros, os bioossólidos provenientes das ETEs da RMR podem ser utilizados com segurança, seguindo as normas de taxas de aplicação.

### 4.3 Radionuclídeos naturais em biossólidos

Diferentemente dos elementos químicos, os radionuclídeos naturais presentes em lodos produzidos pelas ETEs brasileiras são pouco estudados. Desse modo, essa seção apresenta a demonstração da qualidade do procedimento analítico para a determinação de radionuclídeos nos biossólidos, assim como são discutidos os resultados encontrados para os lodos estabilizados das ETEs da RMR.

#### 4.3.1 Qualidade do procedimento analítico para análises no HRGRS

Na Tabela 12, são mostrados os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico para as determinações de radionuclídeos nos lodos a partir das análises dos materiais de referência IAEA 314 *Stream Sediment* e do padrão interno de solo *RadChem™ CustomSoil Standard* do Programa Nacional de Intercomparação (PNI).

**Tabela 12 - Valores obtidos e certificados e seus desvios padrões (DP) em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-314 e o padrão interno de solo do Programa Nacional de Intercomparação (PNI) produzido pelo IRD-CNEN**

Radionuclídeo	Valor obtido		Valor de referência		Número $E_n$
	(Bq kg <sup>-1</sup> )		(Bq kg <sup>-1</sup> )		
	Média	DP	Média	DP	
<sup>40</sup> K	381 ± 36		396 ± 69		-0,2
<sup>212</sup> Pb [( <sup>228</sup> Th) <sup>228</sup> Ra]	45 ± 7		48 ± 8,3		-0,2
<sup>214</sup> Pb ( <sup>226</sup> Ra)*	711 ± 19		732 ± 55		-0,4
<sup>228</sup> Ac ( <sup>228</sup> Ra)	45 ± 7		48 ± 8,3		-0,3

\*IAEA-314

Fonte: A autora, 2017.

Como os valores de Números  $E_n$  estiveram entre -1 e 1, a qualidade do procedimento analítico foi considerada satisfatória em nível de 95% de confiança para a quantificação de <sup>40</sup>K, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra e <sup>228</sup>Th nas amostras de biossólidos.

### 4.3.2 Radionuclídeos naturais quantificados por HRGRS

Os resultados das concentrações de atividades e as respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para os radionuclídeos naturais  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Th}$  determinados nos lodos das ETEs para os meses de maio e junho de 2017 estão apresentados na Tabela 13. Apenas a amostra da ETE Bonança apresentou resultado mensurável de  $^{228}\text{Th}$  na amostragem feita em junho (Tabela 13). Como a técnica de Espectrometria Gama possui influência da matriz, é normal que se tenham diferentes concentrações mínimas determináveis (MDA). Não foram reportadas concentrações de atividades, cujas incertezas analíticas expandidas foram superiores a 40%.

**Tabela 13 – Concentrações médias de atividade ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) dos radionuclídeos determinados nas amostras coletadas em maio e junho de 2017 e as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança.**

ETE	Mês	$^{40}\text{K}$		$^{226}\text{Ra}$		$^{228}\text{Ra}$		$^{228}\text{Th}$	
		Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
Bonança		460 ± 84		35 ± 9		153 ± 22		<140	
Candeias		203 ± 61		116 ± 7		192 ± 20		<160	
Dancing Days		308 ± 68		54 ± 8		143 ± 21		<100	
Gaibu	Maio	224 ± 73		102 ± 10		377 ± 29		<140	
Ignez Andreazza		312 ± 100		112 ± 11		99 ± 30		<100	
Janga		280 ± 69		62 ± 9		180 ± 22		<100	
Minerva		221 ± 92		172 ± 14		448 ± 41		<180	
Bonança		445 ± 40		34 ± 6		190 ± 14		129 ± 34	
Candeias		212 ± 34		30 ± 7		226 ± 16		<100	
Dancing Days		434 ± 85		48 ± 10		179 ± 24		<100	
Gaibu	Junho	186 ± 84		97 ± 12		424 ± 39		<140	
Ignez Andreazza		383 ± 122		<30		114 ± 39		<100	
Janga		275 ± 66		62 ± 8		176 ± 23		<140	
Mangueira		314 ± 150		<40		111 ± 41		<100	
Minerva		290 ± 81		102 ± 12		371 ± 35		<190	

Fonte: A autora, 2017.

Concentrações de atividade variando de 113 a 478 Bq kg<sup>-1</sup> para <sup>40</sup>K foram encontradas em Jiménez (2011) e Montaña (2013), concordando com os valores encontrados (Tabela 13). As concentrações de atividade encontradas nos biossólidos das ETEs Bonança e Dancing Days no mês de junho (acima de 400 Bq kg<sup>-1</sup>) foram semelhantes às aquelas encontradas em lodos de ETE que trata água residual de instituições com programas de medicina nuclear (MONTAÑA, 2013). No entanto, esses valores estão de acordo com a concentração de atividade para esse radionuclídeo na crosta terrestre, que varia de 100 Bq kg<sup>-1</sup> a 700 Bq kg<sup>-1</sup> (MCAULAY; MORAN, 1988; UNSCEAR, 2015).

Em Camacho (2013), <sup>226</sup>Ra foi estimado a partir do <sup>214</sup>Pb, encontrando valores de 11 a 14 Bq kg<sup>-1</sup>. Já o valor máximo encontrado de 132 Bq kg<sup>-1</sup> com média de 37 Bq kg<sup>-1</sup> por Montaña (2013) foi superior aos lodos das ETEs da RMR. No entanto, a ETE Minerva apresentou no mês de maio, valor acima daquele obtido em Montaña (2013), o que não aconteceu no mês de junho. <sup>226</sup>Ra está presente em rochas e solos em quantidade variável (EISENBUD; GESELL, 1997), porém, segundo UNSCEAR (2015), a concentração de atividade média de <sup>226</sup>Ra estimada na superfície do solo é 30 Bq kg<sup>-1</sup>.

As atividades encontradas para <sup>228</sup>Ra foram relativamente altas em comparação com as obtidas por Jiménez (2011), com o maior deles sendo de 448 Bq kg<sup>-1</sup> para a ETE Minerva em maio e 424 Bq kg<sup>-1</sup> para a ETE Gaibu em junho. Além disso, todas as amostras apresentaram concentrações de atividade bastante diferenciadas entre <sup>228</sup>Ra e <sup>228</sup>Th, indicando a ausência de equilíbrio secular para os radionuclídeos da Série Radioativa do <sup>232</sup>Th.

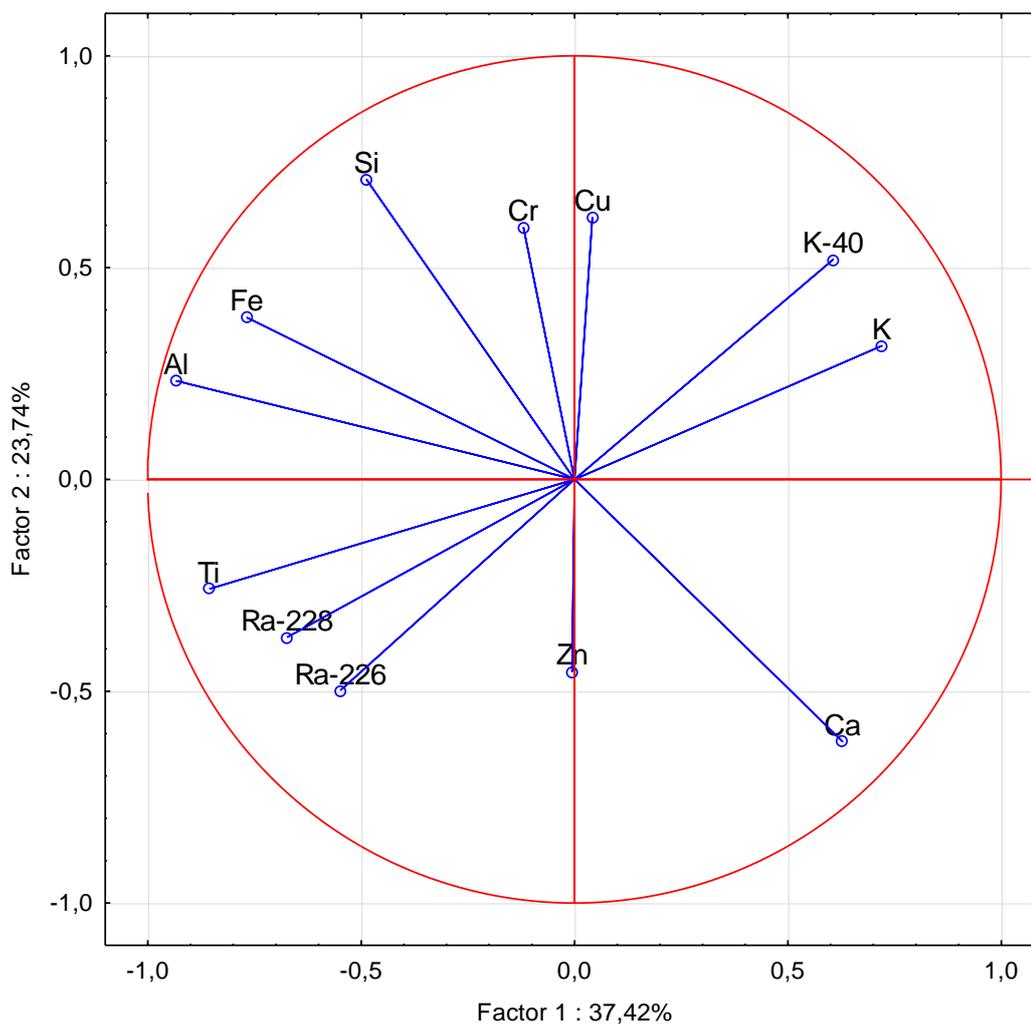
#### 4.4 Relação entre os elementos químicos e radionuclídeos nos biossólidos

A Análise por Componentes Principais (PCA) foi empregada para verificar as correlações entre os elementos químicos com as componentes principais 1 e 2. Como resultado da PCA, a Componente Principal 1 (CP1) explicou 37,42% e a Componente Principal 2 (CP2), 22,74%, totalizando aproximadamente 60% da variância total dos dados. Na Figura 24 estão representadas as correlações entre as variáveis e as componentes principais CP1 e CP2, demonstrando a associação entre os elementos químicos quantificados nos lodos das ETEs estudadas.

Dentre as variáveis, Ca foi isolado das demais a partir da correlação maior que 0,5 com a CP1 e negativa com a CP2 (< -0,5), a componente 2 teve forte relação com elementos químicos terrígenos Al e Fe, Si, K, Cr e Cu e o radionuclídeo K-40 (Figura 24). O agrupamento

Cr e Cu pode ser reflexo de contaminação ambiental, uma vez que esses elementos químicos são associados a inúmeras atividades antropogênicas, incluindo resíduos industriais de galvanização (SWIERK et al., 2007). Houve agrupamento entre Ti e os isótopos radioativos de Ra, cujo comportamento foi oposto ao Ca, mesmo sendo da mesma família química (IIA). Esse agrupamento, Ti-<sup>228</sup>Ra-<sup>226</sup>Ra, pode estar associado a produção de TENORM por indústrias produtoras de dióxido de titânio, uma vez que resíduos sólidos dessas indústrias geram quantidades apreciáveis de <sup>226</sup>Ra (até 700 Bq kg<sup>-1</sup>) e <sup>228</sup>Ra (até 900 Bq kg<sup>-1</sup>) conforme apresentado por Omar (2018). Com relação ao comportamento antagônico entre os elementos químicos da Família IIa, Ca normalmente compete com Ra em processos de sorção (SAJIH et al., 2014), o que levaria a resultados menores dos radionuclídeos em amostras contendo muito Ca como ocorreu para as amostras de biossólidos da ETE Candeia coletada em maio de 2017. Por outro lado, as amostras das ETES Gaibu tiveram concentrações de Ca na ordem de 1,3%, porém as concentrações de atividade de radionuclídeos atingiram aproximadamente 400 Bq kg<sup>-1</sup> de <sup>228</sup>Ra em ambas as amostras.

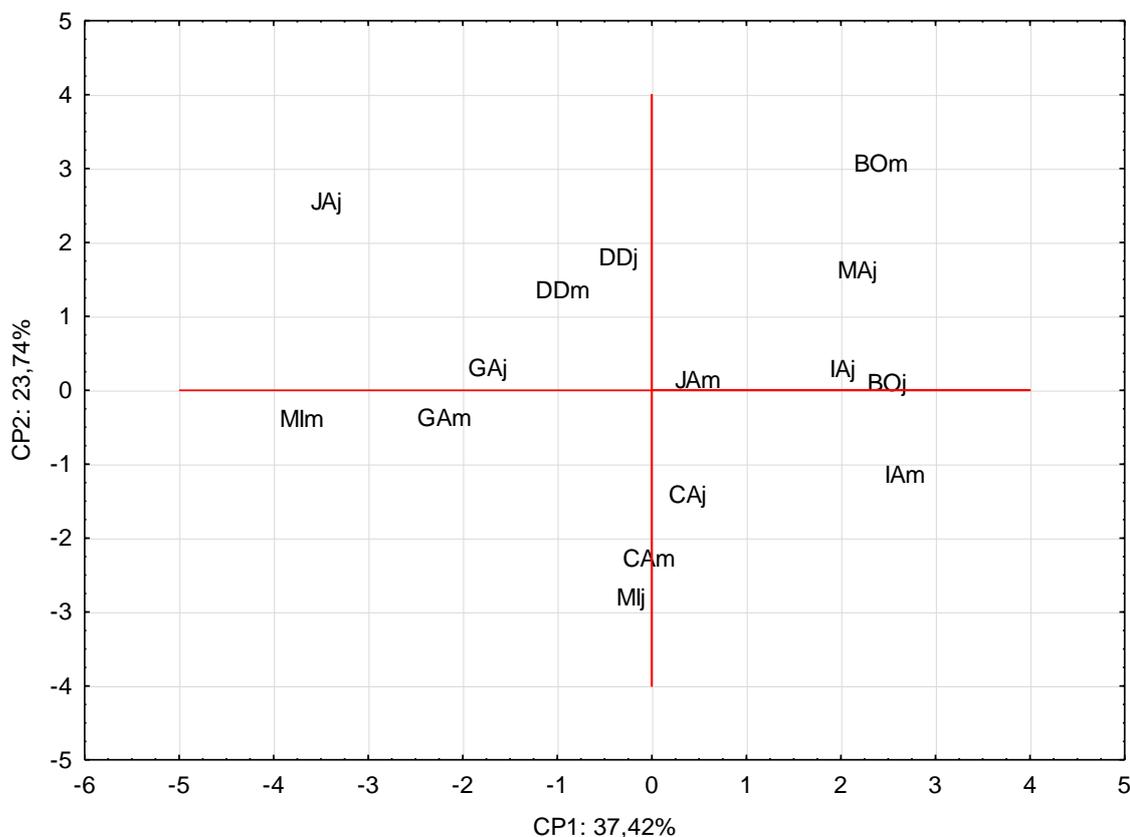
**Figura 24 – Correlação das variáveis com as Componentes Principais 1 e 2.**



Fonte: A autora, 2017.

Com os resultados obtidos da Análise de Componentes Principais, foi possível agrupar as ETEs de acordo com as relações entre os radionuclídeos e os elementos químicos (Figura 25), observando-se agrupamento das ETE Gaibu (GA) e Dancing Days (DD), independentemente da época de coleta. Os bio-sólidos das ETE Janga coletados em junho tiveram um comportamento bastante distinto das demais ETEs, o que pode ter ocorrido devido a operações de manutenção nos reatores no momento da coleta. Todavia, a amostra dessa mesma ETE coletada em maio agrupou-se com as ETEs Candeias (ambas as épocas) e Minerva (junho).

**Figura 25 - Gráfico de dispersão dos resultados PCA1 e PCA2 para agrupamento das amostras de lodo das diversas ETEs**



BO: Bonança; CA: Candeias; Dancing Days: DD; Gaibu: GA; Ignez Andrezza: IA; Mangueira: MA; Minerva: MI; JA: Janga; Subíndices: m = maio, j = junho

Fonte: A autora, 2017.

O agrupamento Bonança-Mangueira-Ignez Andrezza mostra que os biossólidos provenientes dessas ETEs podem ser utilizados para fins agrícolas, visto que, são ricos em nutrientes como Ca e K, e contém baixas quantidades de Al, elemento químico potencialmente tóxico, o que não ocorre com as outras ETEs. Os biossólidos mais complexos com relação à utilização para outros fins são aqueles contendo altas concentrações de elementos químicos de importância ambiental como Cu e Cr como é o caso da amostra da ETE Bonança coletada em maio. Todavia, os resultados indicam grande complexidade, pois a mesma ETE apresentou amostra com valores mais baixos para Cu e Cr no mês seguinte de monitoração. Não houve indícios de que os radionuclídeos sejam problemáticos nos biossólidos estudados. Mesmo assim, torna-se importante a contínua monitoração para a melhor destinação dos lodos produzidos pelas ETEs da RMR.

## 5 CONCLUSÕES

O método desenvolvido a partir da construção das curvas analíticas para a análise dos elementos químicos confirmaram a aplicabilidade da técnica de EDXRF para a determinação dos elementos Al, Ca, Fe, K, Si e Ti. Devido à escassez de materiais de referência de lodo de ETEs, não foi possível construir curvas analíticas com mais pontos nem utilizar um outro SRM para a checagem dos resultados das curvas. Portanto, no futuro, mais materiais poderão ser usados para fins de validação do método.

Conforme a Resolução CONAMA 375/2006, os lodos analisados podem ser classificados como biossólidos em relação à presença de Cu, Cr e Zn, obedecendo os limites de concentração, porém demais análises devem ser feitas a fim de verificar os demais parâmetros, principalmente elementos químicos como As e Pb.

Os resultados obtidos para os radionuclídeos  $^{40}\text{K}$  e  $^{226}\text{Ra}$  nos lodos concordaram em sua maioria com valores encontrados na literatura, salvo algumas exceções, como a ETE Minerva. Para  $^{228}\text{Ra}$ , houve enriquecimento das concentrações de atividade nos lodos das ETEs da RMR em comparação com os demais radionuclídeos. Desse modo, sugerem-se pesquisas mais pormenorizadas nesse sentido para fins de monitoração ambiental dos lodos produzidos pelas ETEs.

Conclui-se então que a caracterização dos biossólidos foi realizada com êxito, analisando-se um total de nove elementos químicos e três radionuclídeos, o qual pode ser ampliado futuramente com o emprego de mais materiais de referência, para uma análise mais completa, de acordo com a legislação vigente.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. **Classificação** - Resíduos sólidos. ABNT NBR 10.004. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.
- ABNT. **Águas** - Determinação de resíduos (sólidos) - método gravimétrico. ABNT NBR 10664. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989.
- ABNT. **Procedimento** - Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário. ABNT NBR 12.209. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011.
- AMARAL, R. S. Dose na população da região urano-fosfática pernambucana, devida à presença de urânio e  $^{226}\text{Ra}$  nos cultivares, Tese (Doutorado), São Paulo: USP, 1994.
- ANDRADE NETO, C. N.; CAMPOS, J. R. Introdução. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: Abes, 1999. cap. 1, p. 1-28.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ª edição. Washington: APHA/AWWA/WEF, 1998.
- ASIK, B. B.; AYDINALP, C.; KATKAT, A. V.; SAGBAN, F. O. Effect of the application of various wastewater sludges on the properties of sandy soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p.1-11, 2015.
- BASTIAN, R. K; BACHMAIER, J. T; SCHMIDT, DW; SALOMON, S. N; JONES, A; CHIU, W. A; SETLOW, L.W; WOLBARST, A. B; YU, C; GOODMAN, J; LENHART, T. Radioactive materials in biosolids: national survey, dose modeling, and publicly owned treatment works (POTW) guidance. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, p 64-74, 2005.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de Esgoto**. 1ª Edição ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna, SP, 2000. 312 p.
- BITTENCOURT, S; AISSÉ, M. M; SERRAT, B. M. Gestão do uso agrícola do lodo de esgoto: estudo de caso do estado do Paraná, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n. 6, p 1129-1139, nov/dez. 2017
- BOURDON, G. M.; HENDERSON, C. C.; LUDSTROM S.P.; TURNER. P. Reviews in mineralogy & geochemistry. Uranium- Series Geochemistry, v.52, p.90, 2004.
- BOU-RABEE, F.; AL-ZAMEL, A.; AL-FARES, R.; BEM, H. Technologically enhanced naturally occurring radioactive materials in the oil industry (TENORM). A review. **Nukleonika**, v. 54, p.3-9, 2009.
- BOUROCHE, J. M.; SAPORTA, G. **Análise de dados**. Rio de Janeiro: ZAHAR, 1982. 117 p.
- CAMACHO, A.; MONTAÑA, M.; VALLÉS, I.; DEVESA, R.; CÉSPEDES-SÁNCHEZ, R.;

SERRANO, I. Temporal evolution of radionuclides in sludge from wastewater treatment plants. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 297–306, 2013.

CANBERRA. **Genie 2000 2.3**. Customization tools manual. Meriden: Canberra, 2009. 587p.

CAPIZZI-BANAS, S, SCHWARTZBROD, J. Irradiation of *Ascaris ova* in sludge using an electron beam accelerator. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2256-2260, jun, 2001.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. 1ª Edição ed. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB, 2003.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B. et al. **Alternativas de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos para Pequenas Comunidades**. 1 ed. Florianópolis: ABES – RJ, 104 p.

CASTRO, A. L. F. G. DE; SILVA, O. R. DA; SCALIZE, P. S. Cenário da disposição do lodo de esgoto: uma revisão das publicações ocorridas no Brasil de 2004 a 2014. **Multi-Science Journal**,; v. 1, n. 2, p. 66-73, abr. 2015.

CEMBER, H; JOHNSON, T. E. **Introduction to Health Physics**. Ed. 4, p. 427- 477, 2009.

CESAR, A.; SILVA, S. L. R.; SANTOS, A. R. Testes de Toxicidade Aquática no Controle da Poluição. 4. ed. Santos-SP. 35 p. 1997.

CONAMA. **RESOLUÇÃO Nº 375 , de 29 de agosto de 2006**. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>>. Acesso em: 26 dez. 2017

DAVIDSON, C.M. et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. **Analytica Chimica Acta**, v.291, p.277-286, 1994

ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3<sup>ed</sup>, 2012. disponível em: <[www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)>. Acesso em 23 de Janeiro de 2017.

EPSTEIN, E. **Land application of sewage sludge and biosolids**. Lewis, Boca Raton: CRC Press, 1ª Ed. 216 p. 2003.

FERNANDES, F. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Companhia de Saneamento do Paraná. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, 1999.

FERNANDEZ, Z. H.; SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; ALVAREZ, J. R. E.; SILVA, E. B.; FRANÇA, E. J.; MENEZES, R. S. C.; FARIAS, E. E. G.; SANTOS, J. M. N. EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.189, p. 447, 2017.

GARCIA, A. E.; SANTOS, M. E. Fluorescência de raios X por excitação radioisotópica: uma promissora técnica de análise. **Publicação IAEA**. Vienna: International Atomic Energy Agency, n. 330,1974, 37 p.

HAYNES, R. J. MURTAZA, G. NAIDU, R. Inorganic and Organic Constituents and Contaminants of Biosolids. Implications for Land Application. In: **Advances in Agronomy**, Volume 104, v. 104, n. 9, p. 165-267, 2009.

HUE, N. V.. Sewage sludge. In “**Soil Amendments and Environmental Quality**”. J. E. Rechcigl, Ed., p. 199–247. Lewis, Boca Raton, 1995.

IBGE. **Estimativas populacionais para os municípios e para as Unidades da Federação brasileiros em 01.07.2017**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017.

IBGE. **Censo Demográfico 2010**. Aglomerados subnormais - Informações territoriais. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2008.

ILHENFELD, R.G.K.; PEGONINI, E.S. e ANDREOLI, C.V. Fatores Limitantes. In: **Uso e Manejo do Lodo de Esgoto na Agricultura**. Rio de Janeiro: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico - PROSAB, 1999. Cap. 5, p. 46 – 63.

IMHOFF, K. R. Desenvolvimento das estações de tratamento de esgoto. In: **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: Edgard Blücher, 1986. cap. 2, p. 127-129

JEKEL, J. F; KATZ, D. L; ELMORE, J. G. **Epidemiologia, Bioestatística e medicina preventiva**. 2 ed. Porto alegre: Artmed, 2006.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 3ª Edição. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 677 p. 47 – 67, 1995

KATHREN, R. L. NORM sources and their origins. **Applied Radiation and Isotopes**, v.49, p.149-168, 1998.

KINNEY, C. A. et al. Earthworm bioassays and seedling emergence for monitoring toxicity, aging and bioaccumulation of anthropogenic waste indicator compounds in biosolids-amended soil. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 507–515, 2012.

KRUG, F. J., NOBREGA, J. A., OLIVEIRA, P. V. Espectrômetro de absorção atômica Parte 1. **Fundamentos e atomização com chama**. Apostila, Universidade de São Paulo, 2004. 40p

LEBLANC, R. J.; RICHARD, R. P.; BEECHER, N. A Review of “Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource”. **Proceedings of the Water Environment Federation**, n. 3, p. 1202–1208, 2009.

LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.39, n.7, p.1921-1931, 2005.

MAGALHÃES, M. D. R. L. **Concentrações naturais de elementos químicos da classe Insecta do fragmento florestal de Mata Atlântica Reserva Charles Darwin**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

MARKERT, B.; KAYSER, G.; KORHAMMER, S.; OEHLMANN. Distribution and effects of trace substances in soils, plants and animals. In: MARKERT, B.; FRIESE, K. (Ed.) **Trace elements: their distribution and effects in the environment**. Oxford: Elsevier, p. 3-31, 2000.

MCAULAY, I. R.; MORAN, D. Natural radioactivity in soil in the republic of Ireland. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 24, p. 47-49, 1988.

MCGRATH, S. P.; CHAUDRI, A. M.; GILLER, K. E. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 14, n. 2, p. 94–104, fev. 1995.

MELQUIADES, F. L. APPOLONI, C. R.; Comparação de dois métodos em espectrometria de raios gama para análise de radioatividade de baixo nível. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n.1, Jan/Jun 2002.

METCALF & EDDY. INC. (2003) **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4 ed. New York: McGraw-Hill Book, 1815 p.

MININNI, G., AND SANTORI, M. (1987). Problems and perspectives of sludge utilization in agriculture. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 18, p. 291–311, 1987.

MIRANDA, MÁRCIA V.F. E. S. **Níveis de Cs-137 nos solos florestais de uma parcela permanente de mata atlântica**. Tese (doutorado), UFPE, Recife, 2017.

MONTAÑA, M. et al. The presence of radionuclides in wastewater treatment plants in Spain and their effect on human health. **Journal of Cleaner Production**, v. 60, p. 77–82, dez. 2013.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia (Ed-Xrf) e Por Reflexão Total (Txrf) Virgílio**. São Paulo: USP. Departamento de Ciências Exatas - ESALQ. Laboratório de Instrumentação Nuclear (CENA). Julho, 1999.

NAVAS, M. J.; ASUERO, A. G.; JIMÉNEZ, A. M. A Review of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) as an Analytical Tool in Numismatic Studies. **Applied Spectroscopy**, v. 70, n. 1, p. 207–221, jan. 2016.

NICHOLL, E.H. **Small water pollution control works - design and practice**. Ellis Horwood Limited, England, 1988. 502 p.

OMAR, M. **NORM waste management in Malaysia**. IAEA-CN-78/22. Disponível em: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/31/016/31016206.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/016/31016206.pdf). Acesso em: 0/09/2018.

PAIVA, J. D. S. Plantas nativas da costa pernambucana acumuladoras de radionuclídeos. Dissertação de mestrado, DEN, UFPE, Recife, 2014.

PAIVA, J. D. S.; SOUSA, E. E.; FARIAS, E. E. G. CARMO, A. M. SOUZA, E. M. FRANÇA, E. J. Natural radionuclides in mangrove soils from the State of Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.307, p. 883–889, 2016.

PARREIRA, P. S. **Implantação da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para a determinação de tório e urânio em amostras de interesse agrícola e ambiental**. Tese de doutorado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 111p. 2000.

PEREIRA, A.C.A. GARCIA, M.L. Efeitos da disposição de lodo de estações de tratamento de

efluentes (ETE) de indústria alimentícia no solo: estudo de caso. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 531-538, mai/jun, 2017.

RIBEIRO, F. C. A. et al. Natural radioactivity in soils of the state of Rio de Janeiro (Brazil): Radiological characterization and relationships to geological formation, soil types and soil properties. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 182, p. 34–43, fev. 2018.

RÓDENAS, J. et al. Analysis of the influence of germanium dead layer on detector calibration simulation for environmental radioactive samples using the Monte Carlo method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 496, n. 2–3, p. 390–399, 11 jan. 2003.

RODRIGUES, L. L.; FARRAPEIRA, C. M. R. Percepção e educação ambiental sobre o ecossistema manguezal incrementando as disciplinas de ciências e biologia em escola pública do Recife-PE. **Investigações em Ensino de Ciências**. v. 13, n. 1, p. 79 – 93, 2008.

SAITO, M. L. (2003) **O uso do lodo de esgoto na agricultura: precauções com os contaminantes orgânicos**. 1 ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 35 p.

SANEPAR; PROSAB. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Curitiba, 1999, 98p.

SANTOS, H. DE M. **Caracterização Química e Ecotoxicológica dos Resíduos Gerados na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Goiânia/Go**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, 2012.

SANTOS, S. L. et al. Influência da concentração de lodo sobre o consumo de energia para aeração em sistemas de lodo ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 437-444, mai/jun 2017.

SILVA, C. M. **Ra-226 e Ra-228 na dieta de bovinos leiteiros do agreste semi-árido de Pernambuco e a avaliação de riscos decorrentes do consumo de leite por uma população potencialmente exposta**. Tese de doutorado, DEN, UFPE, Recife, 2006.

SILVA, E. V. **Chumbo-210 e polônio-210 em águas subterrâneas da região fosfática de Pernambuco**. Dissertação de Mestrado, DEN, UFPE, Recife, 1995.

SILVA NETO, P. C. DA. **Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de Mata Atlântica**. Dissertação de Mestrado, DEN, UFPE, Recife, 2015.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Edição ed. São Paulo: PioneiraThomson, 2006.

SMITH, S. R. Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling. **Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**, v. 367, n. 1904, p. 4005–41, 13 out. 2009.

SNIS. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto. Sistema Nacional de informações sobre saneamento**, 2018.

SORME, L.; LAGERKVIST, R. Sources of Heavy Metals in Urban Wastewater in Stockholm. **Science Total Environmental**. v. 298. p. 131-145, oct. 2002.

SOUZA, E. M. **Estratigrafia da seqüência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano inferior) da Bacia da Paraíba e suas implicações paleogeográficas.** UFPE, 2006.

SPERLING, M. V. ANDREOLI, C. V. FERNANDES, F. **Sludge Treatment and Disposal.** London: IWA Publishing, 2007.

SPERLING, M. V. ANDREOLI, C. V. FERNANDES, F. **Lodo de esgotos: Tratamento e disposição final.** 2 ed. UFMG, 2014. 444 p.

STATSOFT. **Statistica 7.0.** Tulsa: StatSoft, 2004.

SUNDELL-BERGMAN, S. et al. A new approach to assessment and management of the impact from medical liquid radioactive waste. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 1572-1577, fev. 2008.

Świerk, K; Bielicka, A; Bojanowska, I; Maćkiewicz, Z. Investigation of Heavy Metals Leaching from Industrial Wastewater Sludge. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 3, p. 447-451, jan. 2007.

TAUHATA, L. et al. **RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA: FUNDAMENTOS.** 9ª revisão. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2013.

TORQUATO, L. D. M. **Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos.** Dissertação de Mestrado. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2012.

TSUTIYA, M.T. **Alternativas de disposição Final de Biosólido.** São Paulo – SABESP, 2001.

USEPA. **A guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule.** U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/832-B-93-005, 1995

U.S. EPA. **Exposure Factors Handbook 2011 Edition (Final).** U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-09/052F, 2011.

VARIAN, Inc. Flame Atomic Absorption Spectrometers. **Analytical Methods.** Varian Australia Pty Ltd. Mulgrave Victoria, Australia. Publication No 85-100009-00. Revised March 1989.

VITORINO, J. P. D; MONTEIRO, S. N; VIEIRA, C. M. F. Caracterização e incorporação de resíduos provenientes de Estação de Tratamento de Água em cerâmica argilosa. **Cerâmica**, v.55, n.336, out/dez. 2009.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry.** p. 1–13, 26 nov. 1998.

WONG, M.H., CHEUNG, Y.H., 1995. Gas production and digestion efficiency of sewage sludge containing elevated toxic metals. **Bioresource Technology**, v. 54, n. 3, p. 261–268.