UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NA ZONA
SATURADA PELOS METAIS PESADOS
PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO DE LODO
RESIDUAL NA ETE DE BARUERI-SP**

Alejandra Penaloza

Orientador: Prof. Dr. Everton de Oliveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2001

30900006501

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NA ZONA SATURADA PELOS
METAIS PESADOS PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO DE LODO
RESIDUAL NA ETE DE BARUERI-SP**

ALEJANDRA CARMEN PEÑALOZA FUENTES

Orientador: Dr. Everton de Oliveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Dr. Everton de Oliveira	
Examinadores:	Dr ^a . Dorothy Carmen Pinatti Casarini	
	Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo	

SÃO PAULO
2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO CAUSADO NA ZONA
SATURADA PELOS METAIS PESADOS
PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO DE LODO
RESIDUAL NA ETE DE BARUERI-SP**

Alejandra Penaloza

Orientador: Prof. Dr. Everton de Oliveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2001

*A mis padres
in memoriam*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização deste trabalho, de forma especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Everton de Oliveira, pela confiança depositada, pelas sugestões, pelas críticas, pela orientação.

Ao Prof. Dr. Uriel Duarte, pelos conselhos, pelo incentivo e amizade, e por viabilizar a execução do projeto.

Ao Prof. Dr. Joel Sígolo, pela ajuda prestada no início da pesquisa e pelos conhecimentos transmitidos sobre o tema estudado.

Ao Prof. Dr. Rafael Hypolito, pelas sugestões e pelo interesse demonstrado.

A Lúcia Helena, do Laboratório do CEPAS, pela execução das análises, pelos esclarecimentos e ajuda prestados.

Ao Serguinho, do CEPAS, pela ajuda nos trabalhos de campo e por tornar mais divertidos os dias embaixo do sol.

Aos funcionários da ETE de Barueri, pela cordialidade com a que fui recebida e pela ajuda na pesquisa.

A Ana Paula e Magalí, da Seção de Pós-Graduação, pela simpatia e cordialidade, e pela eficiência com que desenvolvem seu trabalho.

Aos colegas, pela sua companhia, por terem tornado agradável o dia a dia, particularmente a Silvia, pela amizade e pela ajuda prestada em inúmeras ocasiões, à Vali (Claudia), sempre disposta a ajudar, pela amizade, e pelas dicas que enriqueceram meu trabalho, e à minha amiga Orelha (Gláucia) pelo auxílio no final do trabalho.

Às instituições que financiaram a pesquisa, CAPES e FAPESP.

Ao Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (GSA) que me acolheu e ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, aos meus professores.

Gostaria também de agradecer à minha família cuja contribuição foi fundamental. Às minhas duas princesinhas, Rayén e Tamara, por alegrarem meu dia. A

Roberto pela paciência e apoio durante todo este tempo. A minha irmã, Verónica, pelos conselhos, pela confiança, pelo incentivo, por estar sempre presente me apoiando. E a Ronaldo, pelas tantas vezes em que sua ajuda na parte “tecnológica” foi fundamental para me acalmar, pelas discussões que me ajudaram a esclarecer ideias, e principalmente pela paciência e compreensão.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2. CARATERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO	7
3.1. Localização e Vias de Acesso	7
3.2. Aspectos Fisiográficos	7
3.2.1. Hidrografia	7
3.2.2. Clima	7
3.2.3. Solos	9
3.3. Geologia Regional	10
3.4. Hidrogeologia Regional	12
4. METODOLOGIA	14
4.1. Pesquisa Bibliográfica	14
4.2. Trabalho de Campo	14
4.2.1. Locação e Instalação dos Poços de Monitoramento	14
4.2.2. Levantamento Topográfico	15
4.2.3. Coleta de Amostras de Água	15
4.2.4. Teste de Condutividade Hidráulica	17
4.3. Trabalho de Laboratório	19
5. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	20
5.1. Descrição do Funcionamento da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri	20
5.2. Caraterização do Lodo Residual	22
5.3. Caraterização do Lodo Subjacente ao Lodo Residual	27
5.4. Comportamento dos Íons Metálicos no Meio Não Saturado	31
5.4.1. Propriedades do Solo	32
5.4.1.1. pH	32

5.4.1.2. Minerais de Argila	32
5.4.1.3. Óxidos de Ferro, Manganês e Alumínio	33
5.4.1.4. Óxidação e Redução em Solos	34
5.4.2. Processos de Retenção de Íons Metálicos no Solo	34
5.4.2.1. Troca Catiônica	35
5.4.2.2. Adsorção Específica	35
5.4.2.3. Co-precipitação	36
5.4.2.4. Complexação Orgânica	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1. Hidrogeologia	37
6.1.1. Potenciometria	37
6.1.2. Condutividade Hidráulica	38
6.1.3. Velocidade de Fluxo da Água Subterrânea	39
6.1.4. Modelo Hidrogeológico	41
6.2. Caracterização e Análise do Comportamento dos Metais Contaminantes	42
6.2.1. Comportamento do Metal Prata (Ag)	42
6.2.2. Comportamento do Metal Cádmio (Cd)	45
6.2.3. Comportamento do Metal Cromo (Cr)	46
6.2.4. Comportamento do Metal Níquel (Ni)	50
6.2.5. Comportamento do Metal Cobre (Cu)	53
6.2.6. Comportamento do Metal Chumbo (Pb)	58
6.2.7. Comportamento do Metal Zinco (Zn)	62
6.2.8. Comportamento do Metal Ferro (Fe)	66
6.2.9. Comportamento do Metal Manganês (Mn)	70
6.2.10. Comportamento do Metal Alumínio (Al)	72
6.2.11. Comportamento do Metal Bário (Ba)	76
6.2.12. Comportamento do Metal Estrôncio (Sr)	78
6.2.13. Caracterização Global do Comportamento dos Metais	81
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
ANEXOS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1.	Mapa de Localização da Área Estudada e Principais Vias de Acesso (Assunção, 1996)	8
Figura 3.2.	Mapa Geológico da Área Estudada (Modificado de Takiya, 1997)	11
Figura 5.1.	Fluxograma de Funcionamento da ETE de Barueri	21
Figura 5.2.	Mapa de Localização dos Poços de Monitoramento e Localização Aproximada dos Corpos de Lodo Residual	23
Figura 6.1.	Gráficos de <i>Slug Test</i>	40
Figura 6.2.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Ag-Cl-S-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	44
Figura 6.3.	Comportamento do Cromo ao Longo do Período Monitorado	47
Figura 6.4.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Cr-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	49
Figura 6.5.	Comportamento do Niquel ao Longo do Período Monitorado	52
Figura 6.6.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Ni-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	54
Figura 6.7.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Cu-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	57
Figura 6.8.	Comportamento do Chumbo ao Longo do Período Monitorado	59
Figura 6.9.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Pb-S-C-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	61
Figura 6.10.	Comportamento do Zinco ao Longo do Período Monitorado	63
Figura 6.11.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Zn-O-H-S-C (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	65
Figura 6.12.	Comportamento do Ferro ao Longo do Período Monitorado	67
Figura 6.13.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Fe-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	69
Figura 6.14.	Comportamento do Manganês ao Longo do Período Monitorado	71
Figura 6.15.	Diagrama Eh-pH para o Sistema Mn-O-H (Brookins, 1988). Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	73

Figura 6.16. Comportamento do Alumínio ao Longo do Período Monitorado	74
Figura 6.17. Diagrama Eh-pH para o Sistema Al-O-H (Brookins, 1988).	
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	75
Figura 6.18. Comportamento do Bário ao Longo do Período Monitorado	77
Figura 6.19. Diagrama Eh-pH para o Sistema Ba-S-O-H-C(Brookins, 1988).	
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	79
Figura 6.20. Comportamento do Estrôncio ao Longo do Período Monitorado	80
Figura 6.21. Diagrama Eh-pH para o Sistema Sr-C-S-O-H (Brookins, 1988).	
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês	82
Figura 6.22. Comportamento de Alguns Metais por Poço de Monitoramento Durante o Período Monitorado	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1.	Inconvenientes nos Corpos d'água Causados pelo Esgoto não Tratado	2
Tabela 3.1.	Precipitação Média Mensal na Região Estudada	9
Tabela 4.1.	Calendário de Coleta de Amostras de Água Subterrânea	15
Tabela 5.1.	Histórico da Disposição do Lodo Residual no Terreno da ETE	24
Tabela 5.2.	Caraterísticas do Corpo de Lodo Residual	24
Tabela 5.3.	Teores Médios Anuais de Metais no Lodo Fresco na ETE de Barueri	25
Tabela 5.4.	Teor Médio dos Metais no Lodo – Abertura por Ácidos Fortes a Quente	26
Tabela 5.5.	Teor Médio dos Metais no Lodo – Abertura por Água Deionizada a Quente	27
Tabela 5.6.	Teores dos Metais no Solo Subjacente ao Lodo – Abertura por Ácidos Fortes a Quente	28
Tabela 5.7.	Teores dos Metais no Solo Subjacente ao Lodo – Abertura por Água Deionizada a Quente	29
Tabela 5.8.	Teor Médio de Metais Pesados para Alguns Tipos de Rocha	30
Tabela 6.1.	Valores do Gradiente Hidráulico para os Meses Monitorados	38
Tabela 6.2.	Valores de Condutividade Hidráulica Obtidos a partir do <i>Slug Test</i>	39
Tabela 6.3.	Velocidade da Água Subterrânea (m/ano)	41

RESUMO

O lodo gerado como resíduo do tratamento de esgoto constitui uma fonte potencial de poluição, devido às altas concentrações de elementos nocivos à saúde. O presente estudo se desenvolveu nas dependências da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, São Paulo, no terreno onde corpos de lodo permanecem depositados em contato direto com o solo. A disposição do lodo ao ar livre favorece a lixiviação e potencializa a contaminação das águas subterrâneas, objeto desta pesquisa.

A avaliação da qualidade e das características da água subterrânea no local afetado foi realizada através da caracterização hidrogeológica local, do monitoramento mensal de parâmetros físico-químicos (Eh, pH, condutividade elétrica, temperatura), análise química de amostras coletadas incluindo os íons metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{total} , Cr^{total} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} e do monitoramento do nível d'água.

A velocidade de fluxo da água subterrânea varia entre os valores de 0,4 e 6,3 m/ano. Na maioria dos resultados, as análises químicas apresentaram teores para os metais estudados abaixo dos limites de potabilidade implicando na ausência de contaminação. Concentrações mais elevadas são encontradas somente para os metais Fe, Mn e Al. No entanto, tratando-se de elementos formadores de rochas, sua origem provavelmente não está relacionada à presença do lodo.

Assunção (1996) mostrou que os metais são removidos do corpo do lodo por lixiviação através do aumento de sua concentração na porção inferior dos depósitos. Os baixos teores destes metais presentes nas águas subterrâneas são consequência da sua retenção no solo. Além disso, na zona saturada, as condições de Eh e pH mostram-se favoráveis à imobilização dos elementos Ag, Cr, Cu, Pb, Zn (parcialmente), Al, Ba e Sr. Dados disponíveis na literatura sobre a zona não saturada também mostram-se compatíveis com esta proposição.

ABSTRACT

Uncontrolled disposal of sludge from wastewater treatment plants might be an important source of contamination to soil and groundwater due to its high concentrations of contaminants of environmental concern. The aim of the present study is to determine potential impacts to a shallow water table caused by sludge disposal at the Wastewater Treatment Plant of Barueri (ETE – Barueri), in São Paulo State, Brazil. In a previous study on this site, Assunção (1996) showed that heavy metals leach from the sludge and concentrate on lower portions of the deposits.

The hydrogeology and hydrogeochemistry of the aquifer was studied through nine monitoring wells. These wells were used to determine hydrogeologic parameters and to collect groundwater samples monthly during a 10 month period. The hydrogeochemical parameters analyzed were Eh, pH, conductivity, temperature and the metals Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{total} , Cr^{total} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} .

The ETE – Barueri is a recharge area where groundwater flows radially from the area towards Rio Tietê to the North, Rio to the West and small drainages to the East and South. The average linear velocity of groundwater varies from 0,4 to 6,3 m/year. Groundwater samples indicated concentrations below drinking standards (Portaria 36, Ministério da Saúde) for most analyzed metals, except Fe, Mn e Al. These three metals are typical rock forming elements and are not related to the sludge. Eh and pH conditions in the saturated zone favor immobilization of the metals Ag, Cr, Cu, Pb, Zn (partially) Al, Ba and Sr. Literature information about saturated zone supports these findings.

Although the heavy metal contents high within the sludge, concentration in groundwater did not characterize groundwater contamination.

1. INTRODUÇÃO

A água constitui um fator de fixação do homem, sendo responsável pela presença de comunidades nas suas proximidades. No entanto, o homem não usufrui deste recurso com total eficiência, resultando desta utilização resíduos, dentre eles o esgoto. Ocorre então um contato bastante próximo entre este recurso e os resíduos humanos, podendo alcançar condições inadequadas ao consumo.

Porém, guiado pelo seu instinto de sobrevivência, o homem estabeleceu mecanismos de defesa contra este tipo de problemas desenvolvendo sistemas de abastecimento de água, de esgoto sanitário e de controle de emissão.

O lançamento indiscriminado de esgoto nos cursos d'água gera diversos inconvenientes, relatados na Tabela 1.1.

É indiscutível a relação existente entre problemas de saúde pública e os sistemas de abastecimento de água e coleta e tratamento do esgoto sanitário. Diversas são as doenças de veiculação hídrica plausíveis de serem contraídas no consumo de água ou alimentos. Entre estas podem-se citar: febre tifóide, febre paratifóide, cólera, desinteria bacilar, desinteria amebiana e hepatite infecciosa. Ainda por contato direto, a esquistossomose, doença do tipo cutâneo-mucosa, é a mais difundida. Outras doenças como a malária, febre amarela, dengue e encefalite, podem ser transmitidas de forma indireta pela água. Os organismos patogênicos se encontram presentes na água, em geral, encaminhados pelas águas servidas. Verifica-se então, a importância do condicionamento do esgoto, prévio ao seu despejo nos corpos d'água. O grau de condicionamento dependerá das características do corpo receptor, da utilização da água e da legislação vigente. Os condicionamentos aplicados ao efluente são geralmente denominados de processos de tratamento (Jordão & Pessoa, 1995).

Os fenômenos atuantes na formação do esgoto deverão, no tratamento deste, atuar de forma inversa. Processos físicos, químicos e biológicos agirão removendo substâncias indesejadas ou transformando-as em outras aceitáveis (Jordão & Pessoa, 1995).

Tabela 1.1: Inconvenientes nos Corpos d'água Causados pelo Lançamento de Esgotos não Tratados

Matérias orgânicas solúveis: causam a depleção do oxigênio contido nos rios e estuários. O despejo deve estar na proporção da capacidade de assimilação do curso d'água em relação a um efluente normal.
Matérias orgânicas solúveis produzindo gostos e odores às fontes de abastecimento de água. Ex. fenóis.
Matérias tóxicas e íons de metais pesados: ex. cianetos, Cu, Zn, Hg, etc., geralmente o despejo destes materiais é sujeito a uma regulamentação estadual e federal; apresentam problemas de toxidez e de transferência através da cadeia alimentar.
Cor e turbidez: indesejáveis do ponto de vista estético. Exigem trabalhos maiores às estações de tratamento de água.
Elementos nutritivos: (nitrogênio e fósforo) aumentam a eutrofização dos lagos e pântanos. Inaceitáveis nas áreas de lazer e recreação.
Materiais refratários: formam espumas nos rios; não são removidos nos tratamentos convencionais.
Óleo e matérias flutuantes: os regulamentos exigem geralmente sua completa eliminação; indesejáveis esteticamente; interferem com a decomposição biológica.
Ácidos e álcalis: neutralização exigida pela maioria dos regulamentos; interferem com a decomposição biológica e com a vida aquática.
Substâncias que produzem odor na atmosfera: principalmente com a produção de sulfetos e gás sulfídrico.
Matérias em suspensão: formam bancos de lama nos rios e nas canalizações de esgotos
Temperatura: poluição térmica conduzindo o esgotamento do oxigênio dissolvido (abaixamento do valor de saturação).

Fonte: Jordão & Pessoa (1995)

No entanto, o processo de tratamento de esgoto origina alguns subprodutos. Na forma sólida, o lodo é quem despende maior atenção, pelo grande volume gerado e dificuldade de encontrar locais adequados para seu destino. É constituído por diversas substâncias nocivas removidas do esgoto durante o processo de tratamento, entre elas metais e mataloides, e contêm ainda uma grande parcela de água. Diversas são as propostas para sua disposição final. Esta dependerá não só de fatores econômicos (distância de transporte, disponibilidade de locais, etc.) como também das características do lodo. Entre estas podemos citar: utilização para fins agrícolas, incineração, aterros controlados e produção de agregado leve e produtos da construção civil, como tijolos para construção e pisos cerâmicos. Interesse especial observa-se na utilização do lodo para fins agrícolas. Diversos estudos tem sido

desenvolvidos no âmbito mundial e nacional nesta área, produzindo resultados alentadores. Em Brasília, o solo pobre em matéria orgânica e levemente ácido da região, recebeu cerca de 95 % da produção de lodo dos anos de 1992 e 1993 (Pinto *et al. apud* Sígolo, 1998). A experiência britânica é descrita por Vanzo *apud* Sígolo (1998), onde 55,5 % do lodo gerado é utilizado no solo agrícola e deste, 82 % é aplicado por empresas especializadas. Nos Estados Unidos, o uso do lodo de esgoto como fertilizante comercial ocorre a mais de 60 anos. Anúncios sobre equipamentos, produtos, processos e serviços relacionados à área são anunciados em revista especializada (Sígolo, 1998).

A presença de substâncias tóxicas, como compostos químicos orgânicos e metais pesados, no lodo proveniente de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), encontra-se, de modo geral, vinculado a alíquotas de despejos industriais usualmente encontradas no esgoto doméstico. Em concentrações elevadas, estes elementos inibem o tratamento biológico, são tóxicos a plantas, animais e ao homem. Por lixiviação, podem contaminar solos (Jordão & Pessoa, 1995), potencializando a contaminação da água subterrânea no local afetado.

O presente trabalho desenvolve-se tendo como local de estudo a área onde se encontra implantada a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri. A estação, pertencente à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), atende uma população de 2,5 milhões de habitantes, recebendo atualmente uma vazão de 4,5 m³/s. De acordo com o Plano Diretor de Esgotos da Região Metropolitana de São Paulo, este valor deverá aumentar, alcançando até o ano 2005 uma vazão de 28,5 m³/s.

O tratamento aplicado na ETE de Barueri aos esgotos coletados gera 127 m³ diários de lodos residuais, que devem ser periodicamente retirados dos equipamentos. Para a disposição deste lodo, a SABESP, no Plano Diretor de Esgotos – RMSP, propões duas alternativas: a primeira delas consiste na utilização das áreas do Exército (Quitaúna), alternativa esta adotada de forma provisória até dezembro de 1996; a segunda considera a disposição do lodo em conjunto com o lixo urbano no Aterro Bandeirantes, da Prefeitura Municipal de São Paulo. Nesta, em contrapartida, a ETE de Barueri serviria também ao tratamento de 14 l/s de chorume gerado no aterro. Esta alternativa, que propõe uma solução viável ao problema, foi implantada a partir de 1997 e se mantém em exercício até hoje (Sígolo, 1998).

O lodo gerado desde o início do funcionamento da ETE de Barueri e até fins do ano de 1996, foi disposto no próprio terreno da estação, ocupando espaços que permaneciam sem uso. Desta prática resultaram quatro corpos independentes de resíduo, ocupando uma área de 76.000 m², onde se encontram dispostos atualmente, sob a forma de pilhas e camadas, aproximadamente 215.000 m³ de lodo produzidos na ETE neste período.

Devido ao seu grande potencial poluidor, a disposição inadequada destes lodos pode constituir um problema de caráter ambiental. Ainda que o lodo gerado atualmente esteja sendo conduzido ao Aterro Bandeirantes, a permanência no local dos corpos de resíduo anteriormente gerados estende o problema até os dias de hoje.

Assunção (1996) comprova, através da caracterização geoquímica do resíduo, as altas taxas de concentração de metais como Cd, Ag, Pb, Ni, Cr, Cu, e Zn. Sua possível presença nas águas subterrâneas, evolução natural do fenômeno, é motivo deste estudo.

Alguns metais, devido às suas propriedades, são considerados essenciais para a saúde humana. Por exemplo, é sabido que a carência de ferro provoca anemia. No entanto, estes mesmos metais quando consumidos em doses maiores podem se tornar tóxicos. Existem também metais dos quais não se conhecem funções no corpo humano e sua ingestão pode ter consequências nocivas.

Harte *et al.* (1991) descreve a forma de atuação dos metais no corpo. Isto pode acontecer de variadas formas sendo usual sua atuação dentro das células. Alguns interferem em reações químicas, outros bloqueiam a absorção de nutrientes, enquanto outros modificam a forma de compostos químicos essenciais, tornando-os inúteis. Ainda, alguns metais retêm nutrientes no estômago, impedindo sua absorção pelo corpo.

A exposição contínua a alguns metais, ainda que em pequenas doses, pelo seu efeito cumulativo no organismo, pode acarretar problemas de saúde no decorrer dos anos. O cádmio, por exemplo, acumula-se nos rins causando enfermidades associadas a este órgão. Mercúrio metálico e chumbo entre outros, são causadores de degenerações no cérebro. Cromo, cádmio, selênio, níquel e arsênio podem ocasionar, como consequência de uma exposição contínua, danos à pele, fígado e rins (Harte *et al.*, 1991).

Alguns metais podem ser responsáveis pelo surgimento de câncer no organismo. É o caso de metais como berílio, cádmio, cromo e níquel, considerados capazes de causar câncer no pulmão. Para outros metais esta associação ainda permanece apenas uma hipótese (Harte *et al.*, 1991).

Em crianças recém nascidas ou em gestação, a exposição a determinados metais torna-se particularmente grave, por se encontrarem num período de rápido desenvolvimento. Chumbo e mercúrio podem ser causadores de deformidades na estrutura do cérebro, paralisia cerebral e alterações no desenvolvimento da linguagem (Harte *et al.*, 1991).

Um dos veículos capazes de expor o homem ao contato com estes metais tóxicos é a água, através da sua ingestão ou mesmo indiretamente pela irrigação dos cultivos ou o seu contato com outros alimentos. Daqui se conclui a preocupação com a qualidade das águas subterrâneas inseridas no contexto de locais afetados pela contaminação por metais. Sua incorporação no ecossistema pode levar, direta ou indiretamente, ao contato do homem com metais que, como já foi detalhado, são passíveis de causar danos à saúde humana.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo a caracterização da água subterrânea na área de estudo, através da definição da sua velocidade, direção e sentido do fluxo, bem como seus parâmetros químicos e físicos, visando determinar o impacto causado pela presença em superfície de depósitos de lodo gerados na ETE de Barueri, SP.

3. CARATERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

3.1. Localização e Vias de Acesso

A área de estudo situa-se na Região Metropolitana da Grande São Paulo, no Município de Barueri. Pertencente à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, SABESP, a Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri localiza-se às margens da Rodovia Castelo Branco, principal via de acesso (Figura 3.1), e abrange uma área de aproximadamente 750.000 m², entre as coordenadas 310400 e 312600 E e 7398800 e 7398000 N na Universal Transversa Mercator (UTM).

3.2. Aspectos Fisiográficos

3.2.1. Hidrografia

A curta distância da área em questão encontram-se localizados os rios Tietê e Cotia (Figura 3.1), pertencentes à Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. Na região, o rio Tietê apresenta qualidade das águas classificada como péssima, com um IQA (Índice de Qualidade das Águas) entre 0 e 19 (Governo do Estado de São Paulo, 1996). A ETE de Barueri encontra-se assentada sobre o que constituía os antigos terrenos de várzea destes rios, que tiveram seus cursos originais retificados na região.

3.2.2. Clima

A região caracteriza-se por um período seco no inverno, abrangendo os meses de abril até setembro, e por um período chuvoso no verão, de outubro até março, responsável por aproximadamente 75% da chuva anual.

Conforme consta no Mapa da Distribuição Geográfica das Precipitações Médias Anuais da Bacia do Alto Tietê – Isoietas (DAEE, 1975b), o local estudado encontra-se localizado no domínio da curva 1300, indicando uma precipitação anual média inferior a 1300 mm.

O posto pluviométrico da Barragem Edgard de Souza, em Santana do Parnaíba, município vizinho a Barueri, oferece dados referentes à precipitação média mensal (DAEE, 1975a), apontando uma variação na distribuição das precipitações ao longo do ano, como pode ser apreciado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Precipitação Média Mensal na Região Estudada

Mês	Precipitação (mm)
Janeiro	236,3
Fevereiro	189,6
Março	144,1
Abril	65,1
Maio	53,2
Junho	49,2
Julho	34,2
Agosto	39,7
Setembro	78,9
Outubro	119,4
Novembro	129,3
Dezembro	201,0

Fonte: DAEE (1975).

3.2.3. Solos

A presença de dois tipos de materiais no local de estudo e suas imediações é relatada por Assunção (1996).

O primeiro tipo constitui solos associados à alteração de rochas cristalinas. Trata-se de solos bem estruturados contendo horizontes caraterísticos iniciando no topo com um horizonte orgânico superficial, seguido de um horizonte endurecido velho muito compacto, um horizonte aloterítico vermelho amarelado muito friável, um horizonte isalterítico amarelo esbranquiçado friável e na base rocha fresca. A passagem entre um horizonte e outro ocorre de forma gradual e a seqüência pode alcançar os 15 m de espessura. Este tipo de solo poderá ser encontrado na área da ETE sob a forma de solos movimentados, tendo sido utilizados para a construção do aterros no terreno em que a ETE se encontra.

O segundo tipo de material, que constitui a maior parte do terreno da ETE, obedece à descrição de aluviões recentes formados por sedimentos areno-argilosos depositados pelo Rio Tietê (DAEE *apud* Assunção, 1996).

3.3. Geologia Regional

Com base no Mapa Geológico da Bacia de São Paulo de Takiya (1997), pode-se afirmar a presença de pelo menos quatro unidades lito-estratigráficas compondo a área e seus arredores, como pode ser observado na Figura 3.2.

A unidade superior e sobre a qual se encontra o terreno da ETE corresponde à cobertura aluvial quaternária desenvolvida na planície aluvial do Rio Tietê. Estes sedimentos constituem-se na base por depósitos de conglomerados apresentando tons amarelados a esbranquiçados constituídos por seixos e calhaus de quartzo. Sobre estes encontram-se areias grossas a finas de grãos arredondados a subarredondados de quartzo em matriz argilosa. No topo da seqüência pode ocorrer a presença de um pacote argiloso que apresenta colorações claras, com tons acinzentados constituído por uma argila plástica freqüentemente recoberta por argila orgânica de coloração cinza escura a preta. O reordenamento das drenagens, concluindo em mais de um ciclo de sedimentação, tem como produto a interrupção desta seqüência característica comumente apresentada (Takiya, 1997).

Sob os sedimentos aluviais do Rio Tietê podem ser encontrados depósitos sedimentares da Formação Itaquaquetuba, pertencente à Bacia Sedimentar de São Paulo. Trata-se de um sistema fluvial entrelaçado associado a leques aluviais. Cinco litofácies são descritas nesta unidade. A primeira constituída por arenitos médios a grossos com estratificações cruzadas de grande porte; conglomerados com seixos polimíticos bem arredondados e com pouca matriz; arenito médio a fino, maciço e mal selecionado; lamitos maciços siltico-argilosos; e ainda blocos subangulosos, até métricos, de rochas do embasamento cristalino (Bertolo, 1996). Takiya (1997) afirma a presença de níveis de seixos de quartzo e quartzito bem arredondados e ainda níveis argilo-siltosos, eventualmente arenosos, de coloração castanho-escura ricos em matéria orgânica na primeira unidade descrita.

Também pertencente à Bacia Sedimentar de São Paulo, observa-se a ocorrência de sedimentos da Formação Resende subdivididos em duas litofácies gradando entre si. A primeira trata-se de depósitos de leques aluviais proximais, constituída por diamictitos e conglomerados polimíticos em matriz lamítica a arenosa. A segunda litofácies, associada a depósitos de planície aluvial de rios entrelaçados é composta por corpos métricos tabulares de lamitos arenosos e arenitos com estratificação cruzada (Bertolo, 1996).

LEGENDA

- Cobertura aluvial quaternária (areias, argilas e conglomerados).
- Sistema fluvial entrelaçado. Conglomerados, areias e, secundariamente, argilas e lamitos, encobertos por aluviões quaternários. Formação Itaquaquetuba.
- Sistema de leques aluviais à planície fluvial entrelaçada. Predominância de lamitos arenosos a argilosos com seixos e fragmentos de quartzo, quartzito e rochas do embasamento ocorrendo, subordinadamente, intercalações com até 1m de espessura de areia, cascalhos. Formação Resende.
- Sistema de leques aluviais. Predominância de lamitos seixosos com lamitos arenosos subordinados, contendo ainda seixos e matacões. Formação Resende.
- Embasamento Pré-Cambriano. Unidades magmáticas e metamórficas
- Falha normal.
- Falha observada.

Figura 3.2: Mapa Geológico da Área Estudada (Modificado de Takiya, 1997)

Rochas cristalinas pré-cambrianas constituindo o embasamento da Bacia Sedimentar de São Paulo aflorante nas proximidades da área em apreço, são descritas por Juliani *apud* Bertolo (1996) como granitos sin e pós tectônicos e rochas metamórficas como migmatitos, gnaisses, xistos e metassedimentos em geral.

3.4. Hidrogeologia Regional

A área em apreciação encontra-se inserida no contexto hidrogeológico da RMSP, no domínio hidrográfico do Alto Tietê. Esta unidade é limitada por áreas montanhosas, que constituem os divisores topográficos de águas superficiais e subterrâneas. Pode-se afirmar a existência de três aquíferos vinculados à área de estudo. Descritos em DAEE (1975a), o primeiro destes, denominado Bacia de São Paulo, engloba sedimentos terciários e aluvionares quaternários, constituídos predominantemente por argilas, e alcançando no perfil um teor de areia de em média 35%, ocorrendo esta em lentes e horizontes relativamente curtos. Estes sedimentos ocupam blocos afundados do embasamento, sobrepondo-se ao aquífero formado pelas rochas cristalinas. Devido ao caráter irregular da base da Bacia de São Paulo ocorre a falta de ligação entre unidades aquíferas de diversos locais da Bacia. A espessura do pacote sedimentar é estimada em aproximadamente 100m e possui características hidráulicas muito variadas, com coeficiente de condutividade hidráulica variando entre 10^{-2} a 10^{-6} cm/s (Rebouças *et al*, 1994)

O segundo aquífero, denominado aquífero aluvionar, é constituído por ocorrências independentes, relacionadas à cursos d'água na bacia de drenagem do rio Tietê (DAEE, 1975b)

Finalmente, o aquífero cristalino, que é limitado à parte alterada do embasamento pré-cambriano, e possui uma espessura estimada de 50 m. Valores de condutividade hidráulica variando entre 10^{-1} e 10^{-5} cm/s são atribuídos a esta unidade, sendo que o terço inferior do perfil, que se encontra em contato com as rochas do embasamento, é responsável pelos valores mais elevados (Rebouças *et al*, 1994).

Cerca de 23 a 43% das precipitações que caem no sistema se infiltra no manto de alteração das rochas do embasamento cristalino e nos depósitos sedimentares da Bacia Sedimentar de São Paulo. Estas alimentam os fluxos subterrâneos, principais entradas de água do sistema, que convergem para o sistema de drenagem ou se

deslocam em direção a pacotes de sedimentos localizados, de modo geral, em setores topograficamente mais rebaixados. As principais saídas do sistema hidrogeológico correspondem a rios que drenam acima da cota 670 m, e ao bombeamento dos numerosos poços estabelecidos no domínio da RMSP (Rebouças *et al*, 1994).

O Estado de São Paulo constitui o maior usuário de águas subterrâneas no Brasil, em relação ao volume captado. Cerca de 70% dos núcleos urbanos e 90% das indústrias são abastecidas total ou parcialmente por poços (CPRM, 1997a).

Em relação à RMSP, grande potencial de abastecimento pode-se desprender das disponibilidades da ordem de 18 m³/s, armazenados irregularmente no manto de intemperismo associado a fraturas de rochas cristalinas, e dos 7 m³/s, armazenados nos terrenos sedimentares. Estima-se que a produtividade por poço locado nos terrenos cristalinos, sob boas condições de instalação e manutenção, é da ordem de 10 a 20 m³/h. Este valor pode aumentar se tratando dos terrenos sedimentares, podendo alcançar os 30 m³/h, considerando que se tratam também de poços bem construídos, desenvolvidos e com manutenção periódica. Deste recurso, atualmente se faz uso através da exploração de 7.000 poços, que extraem cerca de 25% das potencialidades (Rebouças *et al*, 1994).

4. METODOLOGIA

4.1. Pesquisa Bibliográfica

Na procura de informações relacionadas com o tema da pesquisa foram consultadas as bibliotecas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, a da Companhia de Saneamento Básico de São Paulo - SABESP, a da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB e acervo particular. Os títulos utilizados podem ser encontrados no item Referências Bibliográficas.

4.2. Trabalho de Campo

4.2.1. Locação e Instalação dos Poços de Monitoramento

Os poços de monitoramento foram locados dentro da área de estudo contemplando a localização das pilhas de lodo residual, fontes potenciais de contaminação, objetivando a confecção de uma malha de poços adequada ao objetivo da pesquisa.

Incluiu-se na coleção de poços, três instalados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB anteriormente ao início da pesquisa, que se encontravam em bom estado de manutenção. Sete novos poços foram instalados seguindo procedimento descrito a seguir, sendo que um deles foi locado fora do alcance da contaminação originada nas pilhas de resíduo, pretendendo com isto a obtenção de dados acerca do *background* da área.

A perfuração dos poços foi realizada em diâmetro 4" (quatro polegadas) com auxílio de um trado manual. A profundidade máxima alcançada varia entorno de 6,70 m e é função da profundidade do nível d'água.

O furo escavado foi revestido com tubo filtrante de PVC inerte, obtendo um diâmetro útil para o poço de monitoramento de 2" (duas polegadas). Juntas e caps foram rosqueados evitando possível contaminação oriunda do material para a solda. A boca do poço, elevada aproximadamente 70 cm acima da superfície do terreno, foi preservada com cap de PVC rosqueável e caixa de proteção.

O espaço anelar resultante entre o tubo de PVC e a parede do furo foi preenchido com areia de granulometria selecionada constituindo o pré-filtro. Sobre este

foi colocado um selo de bentonita, com o intuito de impedir a percolação de água vinda diretamente da superfície. Sobreposto a este, ainda foi depositado parte do material retirado do próprio solo durante a perfuração.

4.2.2. Levantamento Topográfico

O levantamento topográfico da área, necessário para a confecção do mapa potenciométrico, foi realizado utilizando-se equipamento do tipo Estação Total da marca Nikon modelo DTM-30.

4.2.3. Coleta de Amostras de Água

A coleta e monitoramento do nível d'água foi efetuado mensalmente seguindo as recomendações indicadas por CETESB (1988). Dez campanhas de amostragem foram realizadas ocorrendo nas datas relacionadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Calendário de Coleta de Amostras de Água Subterrânea.

Data da Coleta
3 – setembro – 1998
6 – outubro – 1998
10 – novembro – 1998
11 – dezembro – 1998
8 – janeiro – 1999
4 – fevereiro – 1999
4 – março - 1999
5 – abril – 1999
4 – maio – 1999
8 – junho - 1999

Antes de proceder à coleta das amostras de água foi efetuado o esgotamento do poço, que tem como principal objetivo a eliminação da coluna de água que se encontra no poço sem movimentação, pois esta pode não ser representativa da água do aquífero devido à possibilidade de encontrar-se estagnada no local, facilitando a evolução de fenômenos como perda de voláteis ou oxidação. Para tanto, foi retirada do

poço quantidade suficiente de água atendendo ao critério empírico de duas a três vezes o volume correspondente à coluna de água do poço.

A medição da profundidade do nível d'água foi efetuada com medidor elétrico e em todos os casos antecedeu ao esgotamento do poço.

A obtenção de uma amostra representativa e estabilizada do aquífero amostrado, nas condições locais, é possível na medida em que são minimizados os riscos de contaminação ou perda de constituintes, através de precauções tomadas no momento da coleta e na preservação da amostra.

A coleta das amostras de água foi realizada com amostrador manual, consistindo em um cilindro de alumínio contendo uma válvula de retenção na sua extremidade inferior e munido de uma corda descartável de comprimento adequado à profundidade do poço. O equipamento foi devidamente limpo antes da amostragem em cada poço, utilizando para tal água deionizada.

Para cada poço foram coletadas três amostras de 100 ml cada uma, acondicionadas em frascos descartáveis de polietileno. O método de preservação adotado foi determinado segundo o objetivo da análise. Desta forma, em amostra destinada à análise de cátions foi adicionado HNO_3 , alterando o pH da amostra até o valor 2; a amostra destinada à análise dos cátions Na^+ e K^+ foi preservada adicionando H_2SO_4 obtendo também pH em torno de 2; a preservação da amostra destinada à análise de ânions foi efetuada através do seu resfriamento e manutenção a baixa temperatura em recipiente térmico. Os métodos de preservação agem no sentido de manter-se a estabilidade da amostra, evitando-se a perda de alguns dos constituintes por volatilização, precipitação ou qualquer outro mecanismo capaz de romper este equilíbrio.

As amostras foram encaminhadas às análises de laboratório num prazo não superior a 24 horas.

Ainda durante a campanha de coleta foram feitas determinações de alguns parâmetros físicos da água amostrada, estes são pH, condutividade elétrica e temperatura. A medição do pH foi efetuada com o auxílio de medidor de pH, modelo 106 Quikchek da Orion. A condutividade elétrica foi medida com condutímetro da mesma marca modelo 116 Quikchek. Para a determinação da temperatura foi utilizado termômetro de mercúrio. Todas as medidas foram efetuadas na hora da coleta em amostra separada daquelas destinadas a análise química.

A limpeza precedeu à utilização de todos os aparelhos e equipamentos em geral, pretendendo evitar a contaminação cruzada das amostras.

4.2.4. Teste de Condutividade Hidráulica.

Para a determinação da condutividade hidráulica foi realizado o denominado “slug-test”. Nele, este parâmetro é obtido através da variação pontual instantânea da carga hidráulica e a observação da resposta do aquífero no mesmo ponto.

No campo, a variação instantânea se traduz pela imersão de uma sonda de teste no interior do poço. A sonda utilizada para este fim foi confeccionada utilizando tubo de PVC com diâmetro de 1,5” e caps no mesmo material. O acompanhamento do rebaixamento do nível d’água foi efetuado a intervalos periódicos, anotando o valor observado, iniciando no nível mais elevado correspondente ao tempo igual a zero. A restauração do nível d’água original marcou o momento da retirada da sonda teste, iniciando um novo acompanhamento agora da recuperação do nível d’água após o súbito rebaixamento.

Assumindo o aquífero como homogêneo, isotrópico e infinito Hvorslev *apud* Oliveira (1992) afirma que a taxa de fluxo no interior de um poço (q) pode ser calculada através do rebaixamento ou elevação do nível d’água e a equação de um cilindro:

$$qdt = Adh$$

$$qdt = \pi r^2 dh$$

$$q = \frac{\pi r^2 dh}{dt} = FK(H - h)$$

onde:

q = taxa de fluxo

A = área da seção transversal do poço

r = raio do revestimento

H = carga hidráulica estática ou N.E.

h = carga hidráulica dentro do poço no tempo t

F = fato que depende da forma e dimensões do poço

K = condutividade hidráulica.

Podemos rescrever a última equação na forma:

$$H - h = \frac{\pi r^2 dh}{FK dt}$$

T_0 foi denominado por Hvorslev como tempo de resposta básica e é definido como:

$$T_0 = \frac{\pi r^2}{Fk}$$

Então:

$$H - h = T_0 \frac{dh}{dt}$$

que tem como resolução na condição inicial $h = H_0$ para $t = 0$

$$\frac{H - h}{H - H_0} = e^{-t/T_0}$$

ou ainda

$$\ln \frac{H - h}{H - H_0} = -\frac{t}{T_0}$$

Para o valor $\frac{H - h}{H - H_0} = 0,37$, t iguala o valor de T_0 . É possível obter o valor de

T_0 confeccionando um gráfico monolog $\frac{H - h}{H - H_0}$ versus t , utilizando para isto os

valores obtidos durante a execução do ensaio. Através de regressão linear obtém-se a reta media que liga os pontos e com esta encontra-se encontrar o valor de t correspondente à ordenada 0,37, que é igual ao requerido T_0 .

Sendo $T_0 = \frac{\pi r^2}{FK} \Rightarrow$

$$K = \frac{\pi r^2}{FT_0}$$

Hvorslev define F como:

$$F = \frac{2\pi L}{\ln(L/R)}$$

para um piezômetro de comprimento L e raio do furo R , onde $L/R > 8$.

Desta forma tem-se que:

$$K = \frac{r^2 \ln(L / R)}{2LT_0} \quad (4.1)$$

Como indicação prática de campo, Oliveira (1992) recomenda o acompanhamento da variação da nível d'água, tanto na retirada quanto na inserção da sonda de teste até atingir 10% do H máximo alcançado para a elevação ou rebaixamento, que é igual a $H - H_0$ no tempo $t=0$.

4.3. Trabalho de Laboratório

As amostras de água subterrânea, coletadas sob procedimento acima descrito, foram analisadas quimicamente no Laboratório de Hidroquímica II do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas – CEPAS.

As análises dos ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} foram efetuadas pelo processo de cromatografia líquida no aparelho DIONEX 2010i, segundo procedimento padrão. Os cátions Na^+ e K^+ foram analisados pelo processo de fotometria de chama, desenvolvido no fotômetro B 262 da empresa Micronal. E ainda os cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{total} , Cr^{total} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} foram submetidos a análise pelo processo de espectrofotometria efetuado no Aparelho de Absorção Atômica CG AA7000 BCe. Detalhes a respeito do procedimento podem ser encontrados em Eaton *et al.* (1995).

5. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

5.1. Descrição do Funcionamento da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri

Na atualidade a ETE de Barueri possui uma capacidade de tratamento de esgoto de $7,0 \text{ m}^3/\text{s}$, sendo que a vazão média de afluyente é de $4,5 \text{ m}^3/\text{s}$.

O fluxograma apresentado na Figura 5.1 mostra de forma resumida as etapas envolvidas no tratamento de esgotos na ETE de Barueri. Este processo influencia de forma direta nas características do lodo resultante.

O processo começa com a coleta do esgoto que é encaminhado à ETE de Barueri através do interceptor Tietê Oeste Margem Sul, localizado a aproximadamente 30 m de profundidade. Este conduz o esgoto ao denominado Poço Distribuidor (1). Desde este a água é elevada cerca de 30 m, até o canal afluyente, por onde é conduzido às Grades Mecânicas (2). O material aqui retido é removido por um sistema de rastelos e transportado por uma correia até caçambas.

Duas Caixas de Areia (3) tem por tarefa a remoção de sólidos suspensos de elevado peso específico. O material retido é removido periodicamente com guindastes munidos de caçambas tipo "Clam Shell".

As unidades de Decantação Primária (4) são responsáveis pela remoção de sólidos em suspensão, daqui resulta o denominado lodo primário.

O esgoto decantado segue caminho até os Tanques de Aeração (5). A aeração do fluido, pelo aumento da pressão de O_2 , constitui um ambiente oxidante, que propicia a digestão de matéria orgânica por bactérias aeróbicas.

Os Decantadores Secundários (6) realizam a tarefa de separação da massa biológica dos tanques de aeração. O lodo é retirado do fundo do equipamento e encaminhado às elevatórias de lodo ativado.

Com o objetivo de diminuir o volume de material a ser tratado em etapas posteriores foi projetado um sistema de Adensamento por Gravidade (7) do lodo primário (provindo dos decantadores primários) e de Adensamento por Flotação (8) do lodo ativado (proveniente dos decantadores secundários), que promove o aumento do teor de sólidos nos lodos.

Figura 5.1: Fluxograma de Funcionamento da ETE de Barueri (SABESP)

O lodo adensado, passa pelo processo de estabilização da matéria orgânica ainda restante, que se realiza com o auxílio de bactérias anaeróbicas em oito Digestores (9). O gas liberado neste processo, composto essencialmente de $\text{CH}_4 = 67\%$, $\text{CO}_2 = 27\%$ e $\text{N}_2 = 6\%$, é conduzido ao gasômetro e deste para os queimadores.

O lodo resultante do processo de digestão anaeróbica, lodo digerido, é encaminhado para as Câmaras de Floculação (10), onde é efetuado o processo de condicionamento químico do lodo. Neste, o lodo digerido recebe uma dosagem equivalente a 20% o peso de lodo (base seca) de CaO e 7,5% em peso de lodo (base seca) de FeCl_3 . Este processo tem por finalidade promover a floculação e coagulação de metais, resultando no lodo condicionado.

Daqui, o lodo condicionado segue para um tanque, de onde é bombeado para os Filtros Prensa (11). O lodo desidratado é conduzido até o pátio em correias.

5.2. Caracterização do Lodo Residual

Durante o período compreendido entre os anos de 1988 e 1994 foi gerada na ETE de Barueri, uma quantidade média diária de aproximadamente 190 toneladas de resíduo. Segundo SABESP *apud* Assunção (1996) o volume de lodo disposto no terreno da ETE alcança cerca de 213.000 m^3 , que correspondem a 335.000 toneladas, considerando a densidade do lodo como sendo $1,5 \text{ g/cm}^3$.

O lodo foi disposto nas dependências da ETE ao ar livre e diretamente sobre o solo na forma de pilhas e camadas. Quatro corpos de lodo residual podem ser individualizados ocupando uma área total de aproximadamente 76.000 m^2 .

A deposição do lodo no terreno da ETE ocorreu de forma contínua durante os nove anos em que esta prática foi adotada, ocorrendo apenas uma única interrupção correspondente ao lodo residual gerado no segundo semestre de 1992, que foi destinado a outro local (Assunção, 1996).

Através do depoimento de técnicos que trabalhavam no local no período em que o lodo residual foi depositado, Assunção (1996) constrói um resumo cronológico da disposição destes no terreno da ETE (Tabela 5.1). Para uma identificação clara de cada corpo de lodo residual estes são denominados com os pontos cardinais como pode ser visualizado na Figura 5.2.

Figura 5.2: Mapa de Localização dos Poços de Monitoramento e Localização Aproximada dos Corpos de Lodo Residual dentro da ETE

Tabela 5.1: Histórico da Disposição do Lodo Residual no Terreno da ETE

Época de Disposição	Local de Disposição	Observações
Jul 88 a jun 90	Corpo Leste	Resíduo removido em 01/93 para corpo Oeste
Jul 90 a dez 90	Corpo Norte	
Jan 91 a jun 91	Corpo Oeste	
Jul 91 a fev 92	Corpo Sul	
Mar 92 a out 92		Depositada em outro local
Nov 92 a dez 92	Corpo Norte	Corpo Oeste recebe a torta do Corpo Leste
Jan 93 a jul 93	Corpo Norte	
Ago 93 a dez 93	Corpo Leste	
Jan 94 a mar 94	Corpo Leste	
Abr 94 a jun 94	Corpo Sul	

Fonte: Assunção (1996)

Informações sobre as dimensões dos corpos de resíduos podem ser obtidas na Tabela 5.2, onde são compilados dados referentes a área ocupada, volume, peso e espessura média para cada corpo de lodo residual.

Tabela 5.2: Características do Corpo de Lodo Residual.

Corpo	Área Ocupada (m ²)	Volume (m ³)	Peso Estimado (ton)	Espessura Média (m)
Norte	16.500	36.300	54.500	2,20
Sul	11.200	31.700	42.400	2,83
Leste	16.800	42.400	63.600	2,53
Oeste	31.500	112.300	168.500	3,57

Fonte: Modificado de Assunção (1996)

O lodo residual extraído das máquinas caracteriza-se por conter uma parcela de resíduos sólidos totais estimada em um valor médio de 38%, segundo dados compilados por Assunção (1996) nos arquivos da SABESP. Estes dados compreendem os valores, em porcentagem de resíduos sólidos totais, no período de janeiro de 1991 até dezembro de 1992, estimando um valor mínimo de 29% e máximo de 59%.

Com relação às características químicas atribuídas ao lodo residual produzido pela ETE de Barueri, Assunção (1996) avalia o Corpo Norte, efetuando análises químicas em amostras coletadas em diferentes níveis de profundidade no corpo de

lodo residual. Este afirma a ocorrência de um processo de adaptação geoquímica do lodo às condições ambientais tropicais. Verifica-se que após uma exposição de 18 meses às condições intempéricas, o lodo diminui seu pH de 12, no lodo recém gerado, para 7,5. Esta diminuição deve ocorrer como consequência da exposição ao ar livre, sendo o lodo influenciado pelas condições climáticas como sugere a ligeira diferença entre as regiões mais externas da pilha de lodo, com valores de pH cerca de 7,3, e as regiões internas, onde ocorre um aumento neste parâmetro, alcançando valores próximos a 7,8. A redução no valor do pH favorece a solubilização de compostos inorgânicos, como carbonatos, hidróxidos e fosfatos, todos presentes no lodo e associados a metais pesados. A redução do teor de metais no lodo após o tempo de exposição às condições intempéricas, quando comparado com o lodo fresco (Tabela 5.3), reforça esta afirmação.

Tabela 5.3: Teores Médios Anuais de Metais no Lodo Fresco na ETE de Barueri.

Ano	Teor do metal (mg/Kg) Limite de confiança de 90%						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1991	63,20 ± 32,98	20,67 ± 7,29	1898,17 ± 403,10	1488,50 ± 601,46	749,83 ± 347,39	506,67 ± 199,38	4042,50 ± 872,80
1992	83,00 ± 386,44	97,00 ± 0	1789,40 ± 270,19	2515,80 ± 946,03	2148,20 ± 634,78	576,00 ± 204,04	4384,00 ± 615,49
1993	50,00 ± 16,11	25,67 ± 13,19	805,45 ± 195,44	738,82 ± 216,77	478,00 ± 111,04	302,44 ± 103,08	1474,90 ± 282,29
1994	108,47 ± 24,85	21,67 ± 7,01	916,80 ± 166,64	869,93 ± 148,91	492,71 ± 83,27	327,41 ± 92,36	2744,66 ± 535,27

Fonte: Assunção (1996)

A quantificação do teor de metais contidos no lodo residual depositado na ETE foi efetuada por Assunção (1996) a partir da utilização de dois métodos distintos.

O primeiro, denominado Abertura por Ácidos Fortes a Quente, tem como objetivo a quantificação do conteúdo total de metais. Os resultados desta encontram-se compilados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Teor Médio dos Metais no Lodo – Abertura por Ácidos Fortes a Quente

	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Teor médio (mg/kg)	24,58	9,02	647,17	606,67	312,83	166,67	1645,00	41983,33	483,33
Valor mais provável (limite de confiança de 90 %)	24,58± 7,54	9,02± 2,56	647,17± 131,48	606,67± 131,48	312,83± 61,54	166,67± 38,85	1645,00± 493,31	41983,33± 2521,34	483,33± 84,17

Fonte: Modificado de Assunção (1996)

Foi constatada uma remoção de 64,86% de Cd, 48,98% de Ag, 44,89% de Pb, 34,55% de Ni, 19,65% de Cr e 17,89% de Cu, não tendo sido constatada remoção de Zn, como pode ser apreciado ao comparar os valores do teor de metais no lodo recém gerado (Tabela 5.3) e após o tempo de exposição às condições intempéricas (Tabela 5.4) Assunção (1996) alerta em relação ao Zn que a ausência de remoção pode estar associada a erros analíticos ou de amostragem, pois o Zn é considerado, em geral, um metal solúvel. O mesmo pode estar acontecendo com Cu e Cr, ainda que em menor escala. Cabe ressaltar que as porcentagens obtidas para a remoção de cada metal refere-se apenas à unidade de lodo denominada Corpo Norte, onde Assunção (1996) efetua o trabalho de avaliação de teores em detalhe.

Assunção (1996) também constata a existência de uma reorganização dos metais dentro do próprio pacote, havendo uma concentração na base de 1,9 e 3,5 vezes o teor descrito para o topo do pacote (Tabela 5.4). Em termos relativos a concentração na base ocorre na seguinte ordem Cr>Zn>Ag>Pb>Cd>Ni=Cu. Este fenômeno pode ser atribuído a uma remoção diferenciada para o meio externo dos metais no pacote, sendo mais intensa no topo e tendo menos intensidade na base, ou ainda pode ser causada por uma remobilização interna dos metais, provocando sua concentração na base do pacote e a diminuição dos teores no topo (Assunção, 1996).

O segundo método adotado para a quantificação dos teores de metais no lodo, denominado Abertura por Água Deionizada a Quente, delimita sua atuação à dosagem do conteúdo de metais solúveis em água, podendo terem sido solubilizados durante a análise ou já estarem contidos na água intersticial do lodo. Os dados obtidos com este procedimento podem ser encontrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Teor Médio dos Metais no Lodo – Abertura por Água Deionizada a Quente

	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Teor médio (mg/kg)	0,13	0,23	2,17	46,67	56,00	0,67	15,50	78,33	10,00
Valor mais provável (limite de confiança de 90 %)	0,13± 3,14	0,23± 0,26	2,17± 2,79	46,67± 43,52	56,00± 57,19	0,67± 1,35	15,50± 11,08	78,33± 37,39	10,00± 9,01

Fonte: Modificado de Assunção (1996)

Em ordem relativa pode-se afirmar a respeito da parcela solúvel dos metais analisados que: Ni>Cu>>Cd>Mn>Zn>Ag>Pb>Cr>Fe.

Ainda, a tabela 4.5 nos mostra que metais como Cu, Ni, Zn e Fe são detectados em todos os níveis do perfil, enquanto os metais Ag, Cd, Cr, Pb e Mn foram achados apenas em algumas amostras , essencialmente da base do perfil.

5.3. Caraterização do Solo Subjacente ao Lodo Residual

A caraterização do solo sotoposto ao lodo residual disposto no terreno da ETE tem como base as informações apresentadas em Assunção (1996), onde podem ser encontrados dados acerca da área denominada como Corpo Norte através de análises efetuadas em quinze amostras coletadas num perfil vertical no solo, sendo destas, sete amostras de calha e oito amostras de trado.

De forma geral, os resultados das análises granulométricas efetuadas nas amostras coletadas no solo subjacente ao lodo no referido Corpo Norte, refletem uma relativa abundância de areia, em relação às frações argila e silte, segundo proposta de classificação de Sheppard apud Assunção (1996).

Em relação à caraterização mineralógica, Assunção (1996) afirma que a fração fina do solo é composta preferencialmente por Caolinita e Mica e acessoriamente por Esmeclita e Goethita. Ainda, informa a presença de perturbações em alguns difratogramas, na análise da mesma fração, que podem estar relacionadas a amorfização ou cristalização de minerais, isto ocorrendo numa espessura não superior a 2 m abaixo do contato com o lodo.

A respeito da fração silte e areia as análises mineralógicas mostram a presença de minerais de origem detrítica sedimentar comuns, sendo constituída essencialmente

por quartzo e acessoriamente por micas indistintas, apontando como elementos traço turmalina, zircão, ilmenita e estauroilita. Não foi constatada a presença de neoformações.

Os valores obtidos para o pH das amostras de solo coletadas acusam condições ligeiramente ácidas, apontando um valor médio de $5,83 \pm 0,26$, num limite de confiança de 90%, valor este inferior ao obtido para o lodo.

Através da análise das amostras por Abertura por Ácidos Fortes a Quente, Assunção (1996) obtêm os valores atribuídos ao teor de metais no solo subjacente ao lodo, conforme consta na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Teores dos Metais no Solo Subjacente ao Lodo – Abertura por Ácidos Fortes a Quente

Intervalo (m)	Teor do metal no solo (mg/kg)								
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
2,80 a 3,00	0,50	Nd	33,00	36,00	27,00	27,00	35,00	18400,00	30,00
3,10 a 3,20	0,40	Nd	32,00	47,00	13,00	25,00	38,00	17500,00	20,00
3,40 a 3,50	0,30	Nd	32,00	48,00	13,00	30,00	30,00	19500,00	20,00
3,60 a 3,80	0,30	Nd	37,00	73,00	16,00	35,00	44,00	22400,00	40,00
3,90 a 4,00	0,20	Nd	30,00	62,00	13,00	37,00	38,00	19400,00	40,00
4,00 a 4,10	Nd	Nd	24,00	52,00	11,00	21,00	36,00	11100,00	10,00
4,40 a 4,50	0,10	Nd	14,00	43,00	7,00	20,00	30,00	5500,00	10,00
4,50 a 4,70	0,10	Nd	11,00	32,00	6,00	19,00	32,00	4900,00	10,00
4,70 a 4,90	0,10	Nd	18,00	38,00	9,00	21,00	40,00	9600,00	20,00
4,90 a 5,10	0,10	Nd	10,00	32,00	6,00	16,00	40,00	5000,00	20,00
5,10 a 5,30	0,10	Nd	18,00	60,00	4,00	18,00	30,00	5300,00	10,00
5,30 a 5,50	0,20	Nd	6,00	30,00	4,00	16,00	27,00	2500,00	10,00
5,50 a 5,70	0,10	Nd	10,00	35,00	7,00	14,00	33,00	3000,00	10,00
5,70 a 5,90	0,10	Nd	6,00	31,00	5,00	11,00	36,00	3200,00	20,00
5,90 a 6,10	0,30	Nd	4,00	41,00	8,00	13,00	43,00	5600,00	50,00
média	0,60	nd	19,00	66,20	9,93	21,53	35,47	10193,33	21,33
Valor mais provável (limite de confiança de 90 %)	0,60± 0,35	nd	19,00± 5,17	66,20± 21,52	9,93± 2,73	21,53± 3,55	35,47± 2,32	10193,33± 3268,35	21,33± 5,91

Fonte: Modificado de Assunção (1996)

Cinza claro: Valores anômalos até 2 vezes o valor normal

Cinza escuro: Valores anômalos superiores a 2 vezes o teor normal

A Tabela 5.7 apresenta os valores obtidos para o teor de metais solúveis em água contidos no solo subjacente ao lodo, resultado da análise por Abertura por Água Deionizada a Quente.

Tabela 5.7: Teores de Metais no Solo Subjacente ao Lodo – Abertura por Água Deionizada a Quente

Intervalo (m)	Teor do metal no solo (mg/kg)								
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
2,80 a 3,00	0,10	nd	nd	2,00	2,00	nd	2,00	6,00	nd
3,10 a 3,20	0,10	nd	nd	1,00	nd	nd	nd	6,00	nd
3,40 a 3,50	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,00	nd
3,60 a 3,80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12,00	nd
3,90 a 4,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,00	nd
4,00 a 4,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,40 a 4,50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4,50 a 4,70	0,10	nd	nd	1,00	nd	nd	nd	nd	nd
4,70 a 4,90	0,10	nd	nd	2,00	nd	nd	nd	6,00	nd
4,90 a 5,10	0,10	nd	nd	8,00	nd	nd	nd	4,00	nd
5,10 a 5,30	0,10	nd	nd	5,00	nd	nd	nd	6,00	nd
5,30 a 5,50	0,10	nd	nd	5,00	nd	nd	nd	4,00	nd
5,50 a 5,70	0,20	nd	nd	4,00	nd	nd	nd	8,00	nd
5,70 a 5,90	0,20	nd	nd	8,00	nd	nd	nd	6,00	nd
5,90 a 6,10	0,20	nd	nd	31,00	nd	nd	nd	6,00	nd
Média	0,09	nd	nd	4,47	0,13	nd	0,13	5,20	nd
Valor mais provável (limite de confiança de 90 %)	0,09± 0,04	nd	nd	4,47± 3,58	0,13± 0,23	nd	0,13± 0,23	5,20± 1,50	nd

Fonte: Modificado de Assunção (1996)

Conforme realizado por Assunção, relativamente aos teores de metais contidos em rochas da mesma natureza daquelas encontradas no local de estudo, é possível avaliar a presença de anomalias para os metais estudados no solo essencialmente siltico-arenoso, com pequeno teor de argila, encontrado no local. Para tal foram assumidos os teores médios de metais pesados, apresentados por Alloway (1990) (Tabela 5.8). Segundo pode ser observado o solo subjacente ao lodo não apresenta anomalias significantes em relação aos metais Cd, Cr, Ni, Mn e Zn, implicando na não retenção, por parte do solo, da parcela liberada pelo lodo residual destes metais.

Tabela 5.8: Teor Médio de Metais Pesados para Alguns Tipos de Rochas

	Teor médio do metal (mg/kg)							
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn
Crosta terrestre	0,07	0,1	100	50	80	14	75	950
Granito	0,04	0,09	4	13	0,5	24	52	400
Arenito	0,25	0,05	35	30	9	10	30	460
Argillito	0,07	0,22	90	39	68	23	120	850

Fonte: Modificado de Alloway (1995)

A respeito dos teores de Ag, estes são anômalos em praticamente todo o perfil, mostrando valores entre 1 e 2 vezes o teor assumido como normal. Ainda o teor de Ag verifica-se especialmente anômalo em dois níveis. O primeiro abrangendo 0,20 m, encontra-se imediatamente abaixo do contato com o resíduo, e o segundo, alcançando 0,60 m, situa-se entre os 4,70 e 5,30 m de profundidade, alcançando valores de até 12 vezes o teor normal na faixa entre 4,70 e 4,90 m (Tabela 5.6).

Em relação ao teor de Cu pode-se afirmar que este se apresenta em teores acima do considerado normal em quase a totalidade do perfil. Em grande parte deste o valor obtido alcança 2 vezes o valor normal, apenas na faixa entre os 5,90 e 6,10 m este atinge valores mais elevados de até 6 vezes o normal. O Cu se apresenta com teores normais em dois pontos, o primeiro ocorrendo nos 0,20 m abaixo do contato com o resíduo e o segundo entre 4,50 e 4,90 m de profundidade (Tabela 5.6).

O Pb apresenta valores de até duas vezes o considerado normal no intervalo abaixo do contato com o lodo, ocorrendo no restante do perfil em valores não anômalos (Tabela 5.6).

Também observa-se uma elevação no teor de Fe na faixa compreendida entre o contato com o solo e a profundidade de 4,10 m.

Estas informações são indicativas da ocorrência de retenção dos metais Ag, Cu e Pb no solo sendo que as parcelas de Cd, Cr, Ni, Mn, e Zn, liberadas pelo lodo não estariam sendo retidas em quantidades expressivas no local.

No entanto, observa-se a existência de concentrações ao longo do perfil de alguns dos metais (Tabela 5.6), não implicando necessariamente em teores anômalos, em relação aos teores considerados normais para cada metal obtidos na literatura. Cr, Ni, Pb e Fe encontram-se enriquecidos na porção superior do perfil, próximo ao contato com o lodo.

Os metais Zn e Mn não evidenciam tendência preferencial ao longo do perfil.

Segundo Assunção (1996) a retenção dos metais no solo ocorre preferencialmente na porção imediatamente abaixo do lodo, perfazendo uma espessura de 1,30 m. A presença dos metais Ag e Cu em pontos mais profundos do perfil confirma a ocorrência de percolação de fluidos contendo metais através do solo.

Em relação à parcela de metais solúveis em água, Assunção (1996) constatou a presença de Zn e Ni na porção superior do perfil, e Cu, Ag e Fe na maior parte do perfil. Os metais Pb, Cr, Cd e Mn não se apresentaram solúveis em água. Coincidentemente os metais Ag e Cu, que apresentam quantidades solúveis mais expressivas, são aqueles que ocorrem em teores “mais” anômalos em algumas faixas do perfil.

5.4. Comportamento dos Íons Metálicos no Meio Não Saturado

O solo constitui uma importante barreira de proteção das águas subterrâneas contra a contaminação proveniente de metais pesados. Este exerce um controle sobre a mobilidade dos metais em solução através da atuação de mecanismos como troca catiônica, adsorção específica, precipitação e co-precipitação, complexação orgânica, entre outros. A participação de um ou mais destes mecanismos no processo de retenção, bem como o comportamento geral dos íons em solução no solo, é considerado como o resultado das condições físico-químicas do solo, e das concentrações de cada íon disponível em solução no solo. Neste processo jogam um importante papel a quantidade de argilo minerais e matéria orgânica, e a presença de óxidos hidratados de Fe, Mn e Al, cuja atuação se vê fortemente influenciada pelo pH prevalecente e as condições redox do meio.

A previsão ou estudo do comportamento dos íons metálicos no solo constitui tarefa complexa, devido à heterogeneidade do solo e variabilidade das propriedades químicas, físicas e mineralógicas deste.

Assim sendo, cabe caracterizar a influência que as propriedades do solo exercem sobre o comportamento dos íons metálicos no solo.

5.4.1. Propriedades do Solo

5.4.1.1. pH

O conceito de pH para solo não é tão preciso como para solução “in vitro” devido à heterogeneidade deste e à parcela relativamente pequena de solução contida nos poros e à adsorção de H^+ em solução presentes nos poros em equilíbrio dinâmico com a superfície das partículas do solo carregada negativamente (Alloway, 1995).

Os solos apresentam freqüentemente valores de pH no intervalo entre 4-8,5, sendo que os valores máximos reportados encontram-se no intervalo entre 2-10,5 (Alloway, 1995). Brady *apud* Alloway (1995) afirma que em regiões úmidas os solos apresentam normalmente pH entre 5 e 7.

De modo geral, a mobilidade de cátions metálicos é maior sob condições ácidas, alcançando o máximo de retenção sob condições neutras a fracamente alcalinas (Adriano, 1986).

Fuller *apud* Adriano (1986) resume a mobilidade relativa dos metais pesados quando influenciados pelo pH do solo. Em solos ácidos (pH 2,2-6,6) Cd, Hg, Ni e Zn são relativamente “móveis”; As, Be e Cr são “moderadamente móveis”; e Cu, Pb e Se são “fracamente móveis”. Em solos neutros a alcalinos (pH 6,7-7,8) As e Cr são relativamente “móveis”; Be, Cd, Hg e Zn são “moderadamente móveis”; e Cu, Pb e Ni são “fracamente móveis”.

5.4.1.2. Minerais de Argila

Os minerais de argila exercem uma marcada influência sobre as propriedades físicas e químicas do solo. Quimicamente sua influência é resultado da sua ampla área superficial e permanente carga negativa superficial.

Minerais de argila surgem como produtos de intemperismo de rochas e se enquadram na fração mineral de partículas com diâmetro menor que $2\mu m$. Na maioria dos casos aplica-se especificamente ao grupo mineralógico dos argilominerais, embora possa também incluir partículas finas de outros minerais (Alloway, 1995).

A quantidade de argila em relação à quantidade de silte e areia determina a classe textural do solo, que influencia na sua Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Em geral, quanto maior o conteúdo de argila maior a CTC (Adriano, 1986).

Minerais de argila raramente existem no solo em forma pura, encontrando-se normalmente ligados a colóides húmicos e a precipitados de óxidos hidratados. Complexos coloidais organo-minerais atuam de forma significativa no controle da concentração de íons em solução no solo (Alloway, 1995).

5.4.1.3. Óxidos de Ferro, Manganês e Alumínio

Óxidos de Fe, Mn e Al, também denominados como óxidos hidratados, assumem um importante papel na adsorção de vários metais no solo. Janne *apud* Adriano (1996) propôs que óxidos hidratados de Fe e Mn constituiriam os principais controladores da fixação de elementos traço no solo. Ocorrem usualmente misturados à argila e limitados também dentro desta fração granulométrica (2 µm) e tendo uma estrutura distorcida (Alloway, 1995). Já em climas tropicais, onde as condições intempéricas são mais rigorosas, estes óxidos são freqüentemente mais abundantes que os minerais de argila (Wild *apud* Alloway, 1995).

Óxidos de Fe, Al e Mn precipitam da solução em solos drenados livremente podendo ocorrer cobrindo partículas do solo onde se misturam com argilas, preenchendo vazios e como nódulos concêntricos. De modo geral, minerais de óxidos hidratados de Fe encontram-se em maior abundância que todos os outros óxidos no solo (Alloway, 1995).

Estes óxidos desempenham um importante papel na dinâmica dos metais pesados no solo. Segundo Alloway (1995) óxidos de Fe e Mn precipitam e adsorvem cátions como Co, Cr, Cu, Mo, Ni, V e Zn e ânions como HPO_4^{2-} e AsO_4^{3-} . Isto ocorre na dependência do pH, de modo geral, em condições alcalinas a carga é negativa e positiva em condições ácidas. No entanto, o pH nestes casos, denominado PZC (Ponto de Carga Zero), varia de acordo com cada mineral. Na forma pura, valores de PZC para óxidos de Fe variam entre pH 7 – 10, para óxidos de Al entre pH 8 – 9,4 e é normalmente muito baixo para Mn, entre 1,5 – 4,6. Na presença de argilas os valores de PZC são, geralmente, muito baixos (Alloway, 1995).

As condições redox afetam as quantidades de óxidos hidratados presentes no solo, alterando a capacidade de adsorção de muitos íons por parte do solo.

5.4.1.4. Oxidação e Redução em Solos

A água contida no solo interfere na sua capacidade de adsorção através de reações de óxido-redução (redox), que são controladas pela atividade de elétrons livres no meio aquoso. Variações no potencial redox afetam principalmente os elementos C, N, O, S, Fe e Mn, sendo que Ag, As, Cr, Cu, Hg e Pb podem também serem afetados (Sposito *apud* Alloway, 1995). O potencial redox é determinado pelo Eh, expresso em mV. De modo geral, valores positivos de Eh favorecem a existência de espécies oxidadas e valores baixos ou negativos as espécies reduzidas (Sposito & Page *apud* Alloway, 1995).

Usualmente, solos oxidados possuem um potencial redox que varia entre +400 e +700mV (Adriano, 1986), já solos anaeróbicos apresentam valores entre +118 e – 414mV (Bailey, Rowell *apud* Alloway). Desta forma, as medidas de Eh do solo podem ser utilizadas na determinação das condições redox do meio.

Adriano (1986) afirma que sob condições redutoras, sulfatos de elementos como Cd, Zn, Ni, Co, Pb e Sn podem formar-se. Sendo estes insolúveis, a mobilidade destes elementos é consideravelmente menor que aquela esperada para solos bem oxidados. Em relação a Mn e Fe o mesmo autor assegura um comportamento contrario, sendo eles mais móveis sob condições redutoras e menos móveis sob condições oxidantes. Num estudo de caso (Binghan *et al.* *apud* Adriano, 1986) constatou-se, sob condições redutoras, a diminuição da solubilidade de Cd, Cu e Zn e o aumento da solubilidade de Mn e Fe.

Efeitos indiretos das condições redutoras podem provocar alterações no comportamento de alguns metais pesados. Sposito & Page *apud* Alloway, afirmam que sulfatos são reduzidos a sulfetos abaixo do pE-2,0 (~ Eh-118,9) produzindo a precipitação de sulfetos como FeS₂, HgS, CdS, CuS, MnS e ZnS. A dissolução de óxidos hidratados de Fe, Mn e Al, pela redução das condições do meio, origina a liberação, na solução, de metais que se encontravam co-precipitados (Sposito *apud* Alloway, 1995).

5.4.2. Processos de Retenção de Íons Metálicos no Solo.

A concentração de íons metálicos na fase líquida no solo encontra-se vinculada ao processo de adsorção destes metais, por parte da fase sólida do solo. Deste modo,

a disponibilidade de íons em solução nas águas subterrâneas de um determinado local não só das condições físico-químicas do meio saturado (granulometria, pH, Eh) senão também das características do meio não saturado pelo qual os íons são transportados até atingir a água subterrânea.

Assim, destina-se especial atenção aos processos que controlam a adsorção dos íons metálicos no solo, que poderão elucidar na análise dos resultados obtidos na pesquisa de campo.

Diversos processos poderão estar envolvidos na adsorção de íons metálicos, entre eles a troca catiônica, adsorção específica, co-precipitação e complexação orgânica, cada um deles assumindo diferente importância dependendo das características próprias do solo.

5.4.2.1. Troca Catiônica

Neste processo a adsorção de íons metálicos depende da densidade de carga negativa na superfície dos colóides no solo. Íons metálicos, de modo geral, apresentam-se no solo como cátions. Na tentativa de manter a eletro neutralidade, a superfície de carga dos coloides é balanceada por igual quantidade de cátions (Broum *apud* Alloway, 1995). As cargas negativas presentes na superfície dos coloides podem ser do tipo permanentes, que independem do pH e ocorrem como consequência de substituições isomórficas, ou do tipo dependentes do pH, encontradas nas extremidades de argilominerais, polímeros húmicos e óxidos (Marshall *apud* Alloway, 1995).

A troca catônica tem como características ser reversível, controlada pela difusão, estequiométrica, e na maioria dos casos existe seletividade ou preferência de um íon por sobre outro, por parte do adsorvente (Alloway, 1995) e esta depende da valência e grau de hidratação do íon. A preferência ocorre pelas valências maiores.

5.4.2.2. Adsorção Específica

Denomina-se adsorção específica ao processo que envolve a troca de cátions e principalmente ânions, com íons da superfície mineral formando, em parte, ligações iônicas. Neste, os íons metálicos são adsorvidos de forma mais extensa ao esperado pela sua capacidade de troca catiônica CTC (Alloway, 1995). A adsorção específica

relaciona-se à hidrólise de íons de metais pesados e é fortemente dependente do pH. Óxidos hidratados de Al, Fe e Mn acredita-se serem os maiores constituintes do solo envolvidos na adsorção específica.

Em continuidade ao processo de adsorção pode ocorrer a difusão dentro de minerais como goethita, óxidos de Mn, illitas, esmectitas entre outros (Brummer *apud* Alloway, 1995).

5.4.2.3. Co-precipitação

Define-se como a precipitação simultânea de um agente químico em conjunto com outros elementos (Sposito *apud* Alloway, 1995). De modo geral, os tipos de misturas sólidas formadas incluem argilominerais e óxidos de Fe e Mn hidratados, podendo também ocorrer calcita em substituições isomórficas (Alloway, 1995).

Muitos metais, sob condições físico-químicas adequadas e concentrações suficientemente elevadas de certos íons, são capazes de formar precipitados insolúveis (fase sólida), podendo deste modo controlar a solubilidade na solução no solo (Lindsay *apud* Alloway, 1995).

5.4.2.4. Complexação Orgânica

Em reações de troca catiônica, substâncias húmicas na fase sólida, como ácidos húmicos, envolvidos na reação também podem adsorver metais formando complexos quelatos. Em ordem decrescente, as concentrações de estabilidade de quelatos com metais apresentam-se da seguinte forma: Cu>Fe=Al>Mn=Co>Zn (Chen *apud* Alloway, 1995)

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Hidrogeologia

6.1.1 Potenciometria

O monitoramento do nível d'água nos poços começou a ser efetuado em setembro de 1998 e estendeu-se ao longo de dez meses (Tabela 4.1). As medidas de profundidade obtidas para o nível d'água foram relacionadas às cotas dos respectivos poços de monitoramento, obtidas no levantamento topográfico da área, servindo como base para a confecção dos mapas potenciométricos da área atribuídos ao período estudado, segundo consta no Anexo 1.

Ao observar os mapas potenciométricos dos meses monitorados pode-se constatar a persistência de um padrão onde as linhas de fluxo distribuem-se quase radialmente, direcionando o fluxo da água para as margens da área, onde se encontram os corpos d'água superficiais. Observa-se a diminuição do espaçamento entre as linhas equipotenciais conforme a proximidade da estação chuvosa, este fato torna-se especialmente claro nos meses de fevereiro e março, onde a recarga aumenta de forma notória.

O valor do gradiente hidráulico foi calculado considerando-se os valores de carga hidráulica e distância paralela ao fluxo d'água, extraídos da porção da área com maior número de informações, porção leste, procurando desta forma a obtenção de resultados mais precisos. Para a estimativa do gradiente admitiu-se o aquífero como sendo isotrópico e homogêneo. Os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 6.1.

Os cálculos mostram que o valor do gradiente hidráulico modifica-se no decorrer dos meses alcançando um valor máximo de 2,1% nos meses de fevereiro e março e um valor mínimo de 1,4% no mês de outubro. Ainda é possível notar uma tendência no comportamento deste valor, conforme esperado, de aumento a partir do mês de dezembro até o mês de fevereiro, permanecendo constante no mês de março e diminuindo nos meses subseqüentes. No entanto, os resultados obtidos para os três primeiros meses de estudo que se inicia em setembro, aparentemente não apresentam um padrão regular de comportamento. Seria recomendável o monitoramento do N.A. por pelo menos mais dois anos hidrológicos para o esclarecimento e confirmação

destes padrões.

Tabela 6.1: Valores do Gradiente Hidráulico para os Meses Monitorados

Mês	Gradiente hidráulico (i)
setembro 1998	1,70%
outubro 1998	1,42%
novembro 1998	1,96%
dezembro 1998	1,48%
janeiro 1999	1,94%
fevereiro 1999	2,06%
março 1999	2,06%
abril 1999	1,96%
maio 1999	1,74%
junho 1999	1,66%

6.1.2. Condutividade Hidráulica

Para a determinação da condutividade hidráulica (K) no campo foi efetuado o chamado *Slug Test*, segundo procedimento descrito no item 4.2.4. O teste foi executado nos poços PM-2 e PM-3. Os resultados do teste encontram-se no Anexo 2, que apresenta os valores da profundidade do nível d'água (h) para o rebaixamento e recuperação do nível d'água, quando na inserção e retirada da sonda teste.

Através destes dados foi possível a confecção dos gráficos da Figura 6.1 e a obtenção dos valores de tempo de resposta básico, T_0 (Hvorslev, 1951), que corresponde ao valor de t para a ordenada 0,37.

Utilizando a equação 4.1:

$$K = \frac{r^2 \ln(L / R)}{2LT_0}$$

onde:

K = condutividade hidráulica.

r = raio do revestimento

L = comprimento do filtro

R = raio do furo

T_0 = tempo de resposta básico.

foram obtidos os valores de K relacionados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores de Condutividade Hidráulica Obtidos a partir do *Slug Test*

Poço de Monitoramento	Condutividade Hidráulica (cm/s)
PM-2 (inserção)	$3,78 \times 10^{-5}$
PM-2 (retirada)	$3,17 \times 10^{-5}$
PM-3 (inserção)	$3,29 \times 10^{-4}$
PM-3 (retirada)	$3,90 \times 10^{-4}$

O intervalo de variação dos valores obtidos para a condutividade hidráulica encontra-se na faixa definida por Fetter (1988) , entre 10^{-4} e 10^{-6} , atribuída a litologias descritas como silte e silte-arenoso, em concordância com a descrição dos sedimentos locais.

6.1.3. Velocidade de Fluxo da Água Subterrânea

Com base na relação estabelecida por Darcy, a velocidade de fluxo da água subterrânea foi calculada utilizando-se o gradiente hidráulico obtido a partir do mapa potenciométrico (Tabela 6.1) e os valores de condutividade hidráulica obtidos nos testes de campo (Tabela 6.2).

A porosidade efetiva foi adotada de acordo com Freeze & Cherry (1979) como sendo aproximadamente 40%, considerando-se o valor médio atribuído ao intervalo granulométrico descrito para o local

Figura 6.1: Gráficos de *Slug Test* .

A Tabela 6.3 apresenta os valores estimados para a velocidade de fluxo da água subterrânea nos meses durante os quais foi efetuado o monitoramento.

Tabela 6.3: Velocidade da Água Subterrânea (m/ano)

Mês	Velocidade da água subterrânea (m/ano)			
	$K=3,78 \times 10^{-5}$	$K=3,17 \times 10^{-5}$	$K=3,29 \times 10^{-4}$	$K=3,90 \times 10^{-4}$
setembro 1998	0.507	0.423	4.409	5.227
outubro 1998	0.423	0.354	3.683	4.365
novembro 1998	0.584	0.489	5.084	6.026
dezembro 1998	0.442	0.369	3.840	4.552
janeiro 1999	0.577	0.482	5.033	5.964
fevereiro 1999	0.613	0.515	5.344	6.333
março 1999	0.613	0.515	5.344	6.333
abril 1999	0.584	0.489	5.084	6.026
maio 1999	0.518	0.434	4.515	5.351
junho 1999	0.496	0.416	4.307	5.103

Em concordância com o comportamento do gradiente hidráulico ocorre um incremento na velocidade do fluxo d'água nos meses de fevereiro e março, obtendo o valor máximo de 6,33 m/ano. Condições de fluxo mínimo são encontradas no mês de outubro obtendo um valor de 0,35 cm/ano. Estes valores não representam obrigatoriamente condições críticas de fluxo, por serem resultado de cálculos envolvendo a escolha de um valor de gradiente hidráulico que não é necessariamente o maior valor encontrado no mês em questão. Não havendo uma grande variação na condutividade hidráulica, a flutuação do valor da velocidade da água subterrânea calculada para o local, pode ser atribuída preferencialmente às oscilações características do tipo de clima, com estação chuvosa e estação seca.

6.1.4. Modelo Hidrogeológico

A área em questão encontra-se limitada hidrologicamente a Norte pelo Rio Tietê, cujas águas se movimentam no sentido oeste. A Sul, dois córregos iniciam o seu percurso no setor topograficamente mais elevado, um deles bordeja a área também na porção Leste desembocando no Rio Tietê; o outro permanece na direção E-W conduzindo suas águas até o Rio Cotia que limita a área na região Oeste.

Tendo como base os mapas potenciométricos confeccionados a partir de dados coletados em campo, pode-se afirmar que o fluxo das águas subterrâneas no local orienta-se a partir do centro da área para a periferia desta, atingindo o Rio Tietê, assim como os córregos que também limitam a área. A presença de uma lagoa artificial na área proporciona um setor de descarga local, para onde o fluxo é direcionado. A porção central do local estudado, por possuir instalações em subsuperfície, constitui um impedimento à definição mais detalhada do comportamento da água subterrânea neste setor. A impossibilidade de construção de poços de monitoramento no referido local dificultou ainda mais esta tarefa, deste modo e atendendo às possibilidades proporcionadas pelos dados obtidos no monitoramento do nível d'água, optou-se por considerar a porção central da área em estudo como área de recarga local, conservando as precauções devido à falta de informações.

6.2. Caracterização e Análise do Comportamento dos Metais Contaminantes

Muitas das informações utilizadas neste item procedem de dados obtidos em Assunção (1996). A este respeito, cabe esclarecer alguns pontos que podem ser de relevância quanto à validade e entendimento da presente pesquisa.

Os dados referentes a teores dos metais tanto no lodo residual como no solo subjacente, utilizados nesta pesquisa, restringem-se a valores obtidos por Assunção (1996) no estudo de apenas um dos corpos de lodo residual situados na área estudada, o por ele denominado "corpo norte" (Figura 5.2).

Na ausência de dados mais abrangentes, estes teores foram utilizados como referência para o comportamento dos metais no solo e no lodo residual da área toda.

6.2.1. Análise do Comportamento do Metal Prata (Ag)

Ag se apresenta no lodo residual com um teor inicial de $(50,00 \pm 16,11)$ mg/Kg, um dos mais baixos entre os metais pesquisados. No decorrer dos 18 meses em que este pacote de lodo encontrou-se sob as condições intempéricas, foi removido numa porcentagem de 50,83% do conteúdo inicial de Ag, que corresponde em média a um teor de $(25,49 \pm 16,11)$ mg/Kg. Observa-se que a remoção ocorreu de forma mais intensa na porção superior do pacote, até a profundidade de 1 m, tendo-se um acúmulo

do metal na base do pacote. Em média o conteúdo de Ag no lodo residual alcança o valor de $(24,58 \pm 7,54)$ mg/Kg. Sobre a parcela mais solúvel, Ag foi detectado em porcentagem pouco significativa numa média de $(0,13 \pm 3,14)$ mg/Kg de Ag, representando menos de 1 % do seu conteúdo total. A constatação do baixo teor de Ag sob formas mais solúveis apesar da sua alta remoção no resíduo, pode indicar que a remoção deste metal foi efetuada sob formas menos solúveis, provavelmente associadas à fase sólida do resíduo (Assunção, 1996).

As análises efetuadas por Assunção (1996) no solo subjacente mostram a presença de teores anômalos para Ag, em quantidades variáveis, em quase todo o perfil pesquisado, inclusive em níveis mais profundos. A retenção do metal encontra seu ponto mais alto com o teor de 3,00 mg/Kg e em média atinge o valor de $(0,60 \pm 0,35)$ mg/Kg. Ag pode ser encontrado também sob as formas mais solúveis, está presente ao longo de quase todo o perfil de solo estudado e na média atinge o valor $(0,09 \pm 0,04)$ mg/Kg.

No monitoramento das águas subterrâneas o metal Ag não foi detectado em nenhuma das amostras, implicando que, caso presente no local suas concentrações são baixas o suficientes para serem desprezadas sob o ponto de vista de padrões de contaminação.

A sua ausência de Ag nas amostras de água coletadas poderia ter sua origem na retenção, por parte do solo, de uma parcela significativa dos íons de Ag em solução, possibilidade corroborada pela presença de Ag nas amostras de solo. A ocorrência de Ag, tanto nas formas mais solúveis como nas menos solúveis, na porção mais profunda do perfil de solo, é indicativo da ocorrência de percolação de fluidos contendo íons deste metal. No entanto, o teor de Ag removido do lodo residual é relativamente baixo em comparação com a maioria dos outros metais e deve estar sendo retido na sua maior parte pelo solo.

No solo a retenção de Ag é fortemente influenciada pelas condições de Eh e pH do meio. Complexos estáveis podem ser formados com I^- , Cl^- , Br^- (Lindsay & Sadiq *apud* Adriano, 1986).

Na possibilidade de que o metal tenha de fato, ainda que em baixo teor, atingido o aquífero, de acordo com as condições de pH e Eh do meio aquoso, pode também ocorrer a uma retenção do metal na zona saturada. Brookins (1988) apresenta o diagrama Eh-pH para o sistema Ag-Cl-S-O-H, que se encontra na Figura 6.2. Este é

Figura 6.2: Diagrama Eh-pH para o Sistema Ag-Cl-S-O-H (Brookins, 1988).

Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

composto por um amplo campo de Ag nativo e sob condições redutoras Ag_2S se faz presente. Para alto Eh, Ag^0 se oxida para Ag^+ , ou $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$. Quando Cl é adicionado ao sistema, o campo AgCl_2^- substitui a maior parte do campo de domínio de Ag^+ . Na mesma figura, encontram-se os valores do pH e Eh medidos no decorrer do período monitorado, apresentados por poço de monitoramento e mês. Como pode ser verificado, nas condições presentes no local Ag permaneceria na fase sólida sob a forma de Ag^0 , explicando a ausência de Ag dissolvido na água, como mostram os resultados das análises químicas.

6.2.2. Comportamento do Metal Cádmio (Cd)

Cd apresenta na fonte contaminante, o lodo residual fresco, antes de ser exposto ao ar livre, um teor baixo, quando comparado com a maioria dos outros metais pesquisados, alcançando o teor de $(25,67 \pm 13,19)$ mg/Kg, o menor entre todos os metais examinados. A remoção deste, do corpo de lodo residual para o solo ocorreu, numa porcentagem de 64,87% equivalente a $(16,25 \pm 13,19)$ mg/Kg. De acordo com este valor, Cd seria, dentre os metais estudados aquele que sofreu a maior taxa de remoção e foi removido de forma quase homogênea do perfil de resíduos por ele pesquisado. Sua presença no lodo residual após período de exposição às condições intempéricas, foi constatada num teor médio de $(9,02 \pm 2,56)$ mg/Kg, sendo que em média apenas $(0,23 \pm 0,26)$ mg/Kg se encontrariam sob formas mais solúveis, equivalendo a um 2,60% do teor médio total (Assunção, 1996).

Análises sobre o conteúdo de Cd presente no solo fornecidos por Assunção (1996), mostram que o metal não se encontra presente neste sob quantidades detectáveis.

Na água subterrânea, Cd se faz presente em apenas uma das amostras examinadas, correspondente ao poço de monitoramento PM-2, no mês de janeiro e alcança o teor de 0,01 mg/L.

Apesar da elevada porcentagem de remoção, em termos quantitativos Cd foi removido do lodo residual num teor baixo, devido à baixa concentração inicial. Deste modo, é possível atribuir a quase ausência de Cd nas análises químicas das amostras de água subterrânea do local, ao baixo teor de Cd que foi removido do lodo residual.

6.2.3. Comportamento do Metal Como (Cr)

O Cr apresenta-se no lodo residual fresco, antes de ser disposto ao ar livre, num teor relativamente elevado em comparação com metais como Ag, Cd, Ni, Pb, alcançando o valor médio de $(805,45 \pm 195,44)$ mg/Kg. Deste total, a parcela removida durante o tempo de que precede a amostragem alcança 23,94 %, que equivale a um teor aproximado de $(187,47 \pm 195,44)$ mg/Kg, constituído um dos metais que menos remoção sofreu ao longo dos 18 meses de exposição ao ar livre da pilha de lodo residual. Cr foi dosado no perfil num teor médio de $(647,17 \pm 204,60)$ mg/Kg, sendo que apenas aproximadamente 2,17 % deste se encontraria sob formas mais solúveis e portanto disponíveis ao meio (Assunção, 1996).

No solo, Cr foi encontrado num valor aproximado de $(19,00 \pm 5,17)$ mg/Kg, valor este considerado normal para o tipo de litologia presentes no local de estudo. Deste modo, não é possível afirmar a existência de retenção de quantidades anômalas do metal em questão no perfil de solo analisado por Assunção (1996), segundo ele mesmo afirma. No entanto, existe um enriquecimento relativo de Cr no perfil de solo amostrado, indicando retenção deste na porção superior. Não houve a constatação da presença de Cr nas formas mais solúveis nas amostras de solo examinadas por este autor.

De acordo com o resultado das análises de laboratório, efetuadas nas amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento, entre os meses de setembro de 1998 e junho de 1999, o metal Cr (Cr total) foi detectado em concentração acima do limite de detecção em apenas uma oportunidade, no PM-9 no mês de novembro, no teor de 0,03 mg/L. No restante das amostras, quando encontrado, raramente atinge 0,02 mg/L de concentração, sendo mais freqüente o valor de 0,01 mg/L (Figura 6.3). Estas concentrações encontram-se, em todos os casos, abaixo do limite para potabilidade estabelecido na Portaria 36, do Ministério da Saúde (1990) que estipula um limite máximo de 0,05 mg/L de Cr total. Deste modo, os teores obtidos para Cr total não são indicativos de contaminação, por este metal, nas águas subterrâneas do local estudado.

Figura 6.3: Comportamento do Cromo ao Longo do Período Monitorado.

Considerando as quantidades iniciais de Cr no lodo residual disposto na área e a constatação da remoção de uma parcela do conteúdo inicial, é possível atribuir a quase total ausência de Cr nas águas subterrâneas à imobilização do Cr no solo.

A retenção de Cr no solo encontra-se aparentemente vinculada a fatores como o estado de oxidação, pH, presença de argilominerais, competição entre íons, agentes de complexação, entre outros (Adriano, 1986).

O Cr existe sob vários estados de oxidação, sendo encontrado com maior frequência sob as formas de Cr(III) e Cr(VI), esta última considerada a forma mais tóxica. Cr(VI) existe como ânion e pode ser extraído do solo e sedimentos com maior facilidade. Contrariamente Cr(III) possui menor mobilidade e a adsorção ocorre mais fortemente (Alloway, 1995).

A adição de Cr ao solo pode acarretar reações de óxido-redução, podendo ser adsorvido por minerais e complexos orgânicos ou óxidos hidratados de Fe e Mn, que permanecem envolvendo as partículas de solo, formando ligas orgânicas ou precipitados fracamente solúveis ou compostos fortemente insolúveis. Cr solúvel pode tornar-se insolúvel quando adicionado ao solo através da transformação de Cr(VI) em Cr(III). Neste processo ocorre também a redução da toxicidade. A reação ocorre de acordo com a seguinte equação:

Segundo Cary *et al.* *apud* Adriano (1986), a redução de Cr(VI) para Cr(III) ocorre mais lentamente em solos alcalinos que em solos ácidos. Conforme dados encontrados em Assunção (1996), os valores de pH obtidos para amostras de solo do local de estudo, flutuam entre um mínimo de 4,79 e máximo de 6,48, alcançando um valor médio que varia em torno de 5,8. Estes valores acusam condições ligeiramente ácidas para o meio, que podem ter favorecido a retenção de Cr por parte do solo.

Diversos autores apontam para a importância da matéria orgânica na imobilização de Cr. Em solos com valores de pH próximos ao neutro e sob condições anaeróbicas, na presença de matéria orgânica a redução de Cr hexavalente ocorre mais amplamente, segundo relata Bloomfield & Pruden *apud* Adriano (1986).

Por outra parte, na zona saturada, as condições de Eh e pH do meio podem também afetar o comportamento do Cr, como pode ser constatado no diagrama Eh-pH (Figura 6.4), para o sistema Cr-O-H de Brookins (1988). Neste, a espécie Cr_2O_3 (sólida) é

Figura 6.4: Diagrama Eh-pH para o Sistema Cr-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

dissolvida na forma CrOH^{2+} pouco abaixo do pH 5 e na forma CrO_2^- acima do pH 13,5. Os valores de Eh e pH para os poços monitorados, por mês, são apresentados na mesma figura. Como pode ser observado, os valores encontram-se confinados ao campo ocupado pela espécie Cr_2O_3 , indicativo de que segundo as condições de Eh e pH do meio o Cr encontraria-se estável sob esta forma.

Os baixos teores de Cr obtidos nas análises químicas de amostras de água subterrânea indicam a possibilidade da ocorrência de retenção do Cr por parte do solo, não sendo possível precisar qual ou quais dos processos acima mencionados encontra-se atuando. De qualquer modo, fica claro que as condições do meio, tanto na zona saturada como na não saturada, seriam suficientes para realizar esta tarefa.

6.2.4. Comportamento do Metal Níquel (Ni)

Na fonte contaminante, o lodo fresco antes da exposição ao ar livre, o Ni apresenta-se num teor de $(478,00 \pm 111,04)$ mg/Kg. Transcorridos os aproximados 18 meses de contato direto com o solo e intempérie, foi constatada uma remoção de em média $(165,17 \pm 111,04)$ mg/Kg, correspondente a uma porcentagem de 34,23 % da quantidade inicial de Ni no lodo residual. Esta remoção ocorreu de forma mais intensa na porção superior do perfil de lodo residual analisado, sendo menos significativa nas proximidades do contato com o solo. O Ni foi encontrado na pilha de lodo residual num valor médio aproximado de $(312,83 \pm 61,54)$ mg/Kg. Foi constatada também sua presença sob formas mais solúveis, teor que alcança 14,96 % do total de Ni encontrado, $(56,00 \pm 57,19)$ mg/Kg. Segundo este dado, o Ni constitui o metal de maior parcela solúvel dentre os estudados (Assunção, 1996).

No solo, a presença de Ni foi verificada ao longo de todo o perfil pesquisado atingindo um valor médio de $(9,93 \pm 2,73)$ mg/Kg. Ao longo do perfil é possível observar um acúmulo relativo de Ni nas proximidades da pilha de lodo (porção superior do perfil de solo) alcançando um teor de 27,00 mg/Kg. No entanto, não pode afirmar-se a existência de retenção em quantidades anômalas do metal, dado que os teores observados se mantêm dentro dos valores considerados normais para Ni no solo da natureza do investigado. A respeito da parcela mais solúvel de Ni no solo, pode-se afirmar que esta permanece restrita a porção superior do perfil, onde foi encontrado Ni sob estas condições somente numa amostra alcançando o teor de 2,00 mg/Kg, (Assunção, 1996).

Na água subterrânea do local pesquisado, o Ni encontra-se presente em algumas das amostras examinadas, estando totalmente ausente nos meses de novembro e maio e presente em todos os poços no mês de junho (Figura 6.5). Entretanto a maioria das amostras possuem valores muito próximos ao limite de detecção do aparelho, acrescentando incerteza no valor destes resultados, apenas duas amostras analisadas alcançam valores confiáveis, ambas amostras pertencentes ao mês de setembro e referentes aos poços PM-4 e PM-9 onde foi detectado um teor de 0,07 mg/L. Cabe ressaltar que neste mês não foi efetuado o esgotamento do poço, e tratando-se da primeira amostragem realizada, pode ter ocorrido um aumento nas concentrações das amostras coletadas não refletindo as condições verdadeiras da água subterrânea no local, senão as condições da água imóvel no poço de monitoramento.

Havendo sido constatada a remoção de Ni da pilha de lodo residual e a sua presença, no lodo, em quantidades elevadas sob as formas mais solúveis, poderia-se esperar que este tivesse sido encaminhado, através do solo, até as águas subterrâneas do local.

Contrariamente, foi constatada uma presença limitada nas águas subterrâneas da área estudada que poderia ter sua origem na retenção do metal por parte do solo. Como verificado, O Ni encontra-se presente ao longo de todo o perfil de solo estudado por Assunção (1996), no entanto, os teores encontrados não representam uma efetiva contaminação.

Vários são os fatores que podem governar a adsorção do Ni e outros metais no solo. Nestes podemos incluir a capacidade de troca catiónica (CTC), pH, textura do solo, CaCO_3 presente no solo, matéria orgânica, entre outros (Adriano, 1986). Diversos autores apontam para a maior ou menor importância destes fatores de acordo com as características próprias do solo.

Segundo afirma Alloway (1995), o fator mais importante na distribuição do Ni entre a fase sólida e líquida do solo, deve ser o pH, em desmedro do conteúdo de argila e da quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. A mobilidade do Ni aumentaria com a diminuição do pH, especialmente abaixo do pH 6, e da CTC. De acordo com os dados apresentados por Assunção sobre o pH do solo no local de estudo, este possui valores que flutuam entre um máximo de 6,48 e um mínimo de 4,79. Deste modo, pode-se afirmar que as condições químicas do solo provavelmente

Figura 6.5: Comportamento do Níquel ao Longo do Período Monitorado.

não sejam suficientes para a ocorrência de uma retenção significativa do metal em questão.

Na zona saturada a situação não se mostra diferente. A Figura 6.6 apresenta os valores de Eh e pH para os poços monitorados na área estudada, plotados por mês no diagrama Eh-pH, para o sistema Ni-O-H de Brookins (1988). Observa-se que abaixo do pH 8 o Ni apresenta-se no estado aquoso como Ni^{2+} e que os valores permanecem dentro deste domínio, indicando que sob as condições de Eh e pH presentes nas águas subterrâneas do local o Ni manteria-se na forma aquosa.

Transcorridos mais de 5 anos desde a deposição do lodo residual diretamente sobre o solo, até a coleta de dados efetuada para esta pesquisa e dadas as condições de alta mobilidade do Ni, de acordo com as características químicas do meio, tanto na zona não saturada como na saturada, pode-se afirmar que a presença restrita do Ni nas águas subterrâneas da área estudada, seria produto de um esgotamento na fonte contaminante deste metal. Isto ocorreria como consequência da constante exposição aos fenômenos intempéricos, havendo ocorrido o deslocamento da massa de água subterrânea receptora do metal mobilizado.

6.2.5. Comportamento do Metal Cobre (Cu).

O Cu apresenta-se como um dos metais com menor parcela removida da pilha de lodo residual que originalmente possuía um teor de aproximadamente $(738,82 \pm 216,77)$ mg/Kg deste metal. O conteúdo total de Cu no lodo residual no momento da amostragem, transcorridos ao redor de 18 meses desde a disposição do lodo na superfície do solo, foi verificado como sendo em média $(606,67 \pm 131,48)$ mg/Kg. Deste modo, a parcela removida durante o período mencionado alcança em média $(150,88 \pm 217,77)$ mg/Kg, que equivale a aproximadamente 20,42 % do total inicial de Cu no lodo residual. Esta remoção se restringe à porção superior do perfil pesquisado, atingindo uma profundidade máxima de 1,00 m (Assunção, 1996). Abaixo desta profundidade o teor de Cu encontrado supera o valor estipulado para o lodo residual original, mas ao se tratar apenas de uma estimativa média, e permanecendo dentro do erro calculado não constitui conflito entre os dados. Sua presença sob formas mais solúveis foi constatada ao longo de todo o perfil com um visível aumento na porção inferior deste. O valor médio calculado para esta forma atinge $(46,67 \pm 43,52)$ mg/Kg de Cu, que corresponde a aproximadamente

Figura 6.6: Diagrama Eh-pH para o Sistema Ni-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

6,63 % total de Cu encontrado nas amostras de lodo residual analisadas. O Cu constitui um dos metais, dentre os estudados, que se mostram sob formas solúveis em quantidade mais expressiva (Assunção, 1996).

A presença de Cu no solo é constatada em todas as amostras coletadas no perfil estudado, apresentando um valor médio de $(66,20 \pm 21,52)$ mg/Kg. Os teores dosados indicam a retenção de Cu em quantidades anômalas, ou seja, superiores a aquelas estipuladas para este tipo de solo. Isto ocorre em quase todo o perfil analisado e de forma especialmente acentuada na base deste (Assunção, 1996). Sua presença sob formas mais solúveis também foi verificada no solo e obteve um valor médio de $(4,47 \pm 3,58)$ mg/Kg, que equivale a aproximadamente 4,95 % do total de Cu encontrado no solo. Sob esta forma o Cu foi registrado na maior parte do perfil e mostrou quantidades mais expressivas também na base do perfil (Assunção, 1996).

Na água subterrânea do local, o Cu não foi detectado na maioria das amostras e, quando encontrado, obteve-se valores muito próximos ao limite de detecção, depreciando a certeza do valor. Apenas duas amostras fogem deste comportamento, ambas obtidas no mês de novembro e são as referentes aos poços PM-1 e PM-4 que alcançaram as concentrações de 0,04 e 0,03 mg/L respectivamente. Ambos valores permanecem abaixo do limite de potabilidade de 1,00 mg/L, estabelecido pela Ministério da Saúde (1990) na Portaria 36.

A pesar do Cu constituir um dos metais que sofreu menor remoção da pilha de lodo residual, sua presença em quantidade comparativamente elevada sob formas mais solúveis favoreceu sua mobilização. Esperaria-se então a presença do metal nas águas subterrâneas do local, fato este que foi verificado em escassas amostras coletadas sem apresentar valores significativos. A presença restrita de Cu nas águas subterrâneas do local poderia ser produto da retenção deste metal no solo. A constatação de teores de Cu considerados anômalos no solo corrobora esta hipótese.

A imobilização de Cu no solo encontra-se vinculada a diversas características físico-químicas do solo, como também ocorre com outros metais. Adriano (1986) afirma que óxidos hidratados de Mn e Fe e a matéria orgânica seriam os principais componentes do solo que controlam a fixação de metais pesados. Um fator importante na solubilidade e mobilidade do Cu no solo é o pH. A disponibilidade de Cu é fortemente reduzida para solos com pH acima de 7 e aumenta rapidamente abaixo do pH 6 (Locascio *apud* Adriano, 1986), especialmente para pHs abaixo de 5 (Lucas &

Knezevic *apud* Adriano, 1986). Por outra parte, Fuller *apud* Adriano (1986) afirma que para solos ácidos, ou seja, com valores de pH entre 2,2 e 6,6 o Cu seria considerado um metal "fracamente móvel". Ainda, segundo Alloway (1995), em solos para a agricultura com pH acima de 5,5 o Cu encontra-se presente como complexos e íons adsorvidos especificamente. Óxidos hidratados de Al, Fe e Mn seriam os principais constituintes do solos envolvidos na reação de adsorção específica, segundo o mesmo autor. Deste modo, as condições de pH do solo do local, que segundo Assunção (1996) varia entre 4,79 e 6,48, podem ser consideradas favoráveis à imobilização de Cu, apesar da ausência de dados mais precisos a respeito da composição do solo.

A existência de Cu sob formas mais solúveis no solo e sobretudo na porção inferior do perfil de solo estudado por Assunção (1996), mostra que o metal chegou em solução, provavelmente através de fluidos de percolação, até a base do perfil pesquisado e não foi necessariamente retido na sua totalidade. O comportamento do Cu na água subterrânea encontra-se determinado pelas condições de Eh-pH presentes. O diagrama Eh-pH para o sistema Cu-O-H de Brookins (1988), que se encontra na Figura 6.7, mostra um amplo campo de Cu nativo sob condições redutoras. O Cu nativo oxida para Cu^{2+} em pH ácido, e para Cu_2O sob condições básicas. Cu_2O por sua vez oxida para CuO em condições de maior Eh. Para pH muito alto CuO dissolve para a forma CuO_2^{2-} .

A mesma figura contém também os valores de Eh-pH medidos por mês, para todos os poços monitorados. Pode-se observar que os valores de Eh e pH plotados no diagrama encontram-se na sua maioria no domínio da espécie Cu nativo, em poucos casos Cu_2O (cuprita) e restritamente como Cu^{2+} . Isto mostra que de acordo com as condições de Eh e pH monitoradas nas águas subterrâneas do local, o Cu se manteria estável na zona saturada preferencialmente sob a forma sólida.

Após longo período de exposição da pilha de lodo residual às condições intempéricas e encontrando-se em contato direto com o solo, a limitada presença de Cu nas águas subterrâneas seria produto da imobilização do metal no solo, devido as condições favoráveis do meio. De acordo com as evidências pode-se esperar que esta retenção não tenha sido totalmente efetiva na zona não saturada, neste caso, o Cu transportado até a zona saturada permaneceria na forma sólida devido as condições de Eh e pH do local, sendo portanto retido nesta região minimizando sua presença na forma de íon, como comprovado através das análises da água subterrânea da área.

Figura 6.7: Diagrama Eh-pH para o Sistema Cu-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

6.2.6. Comportamento do Metal Chumbo (Pb)

Nas análises efetuadas no lodo residual fresco, antes de ser exposto ao ar livre, o Pb foi encontrado um teor médio de $(302,44 \pm 103,08)$ mg/Kg, valor considerado intermediário entre os teores dos metais analisados. Já nas análises efetuadas no lodo residual após o tempo de contato com o solo e condições intempéricas, o conteúdo de Pb foi em média $(166,67 \pm 38,85)$ mg/Kg. A remoção de Pb da pilha de lodo residual ocorreu de forma mais intensa na porção superior do perfil estudado. Em média, este metal foi removido no valor de $(135,77 \pm 103,06)$ mg/Kg, que equivale a 44,83 % do conteúdo inicial de Pb no lodo. Sob formas mais solúveis o Pb foi detectado apenas numa amostra das analisadas, localizada na base do perfil. O valor para esta forma atinge na média $(0,67 \pm 1,35)$ mg/Kg, não alcançando o 1 % do total de Pb detectado no pacote de lodo residual pesquisado (Assunção, 1996).

No solo subjacente, a ocorrência de Pb foi constatada ao longo de todo o pacote pesquisado, e em média obteve o valor de $(21,53 \pm 3,55)$ mg/Kg. As concentrações mais elevadas se localizam no topo do perfil de solo, imediatamente abaixo do contato com o lodo residual, numa espessura de 1,20 m. Neste intervalo, os teores atingidos sobrepasam os considerados normais para este tipo de solo, constituindo uma anomalia de Pb no solo. Conforme o aumento da profundidade os valores decrescem atingindo concentrações normais. Não foi verificada a ocorrência de Pb sob as formas mais solúveis no solo (Assunção, 1996).

A presença do Pb nas águas subterrâneas da área pesquisada foi observada em varias das amostras analisadas (Figura 6.8). Os valores mais elevados são encontrados no PM-9, nos meses de setembro e novembro obtendo concentrações da ordem de 0,24mg/L. Contrariamente, no PM-4 não foi detectada a presença de Pb em nenhum dos meses monitorados. Destaca-se o aumento das concentrações no PM-6 nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro. Em relação às normas de potabilidade estabelecidas pelo Ministério da Saúde, de acordo com a Portaria 36, que estipula um limite máximo de 0,05 mg/L de Pb, a maioria dos teores dosados nas amostras de água subterrânea do local encontram-se dentro deste limite. No entanto, no período chuvoso, entre os meses de novembro e fevereiro, observa-se uma tendência ao aumento dos teores, que em alguns casos ultrapassam o limite estabelecido.

A presença de Pb no solo, assim como a de outros metais pesados, pode ocorrer por meio de mecanismos de adsorção específica numa dada matriz mineral,

Figura 6.8: Comportamento do Chumbo ao Longo do Período Monitorado.

por precipitação de compostos solúveis que contêm este metal e se encontram em abundância ou pela formação de íons complexos relativamente estáveis ou quelatos como resultado da interação com a matéria orgânica. Alguns estudos indicam que a matéria orgânica e argilas seriam os constituintes do solo que dominam no processo de adsorção, negligenciando a participação de outros como os óxidos de Mn (Adriano, 1986). Segundo McKenzie *apud* Adriano (1986), o papel de óxidos de Mn, Fe e possivelmente Al não pode ser ignorado. Em estudos de laboratório, na adsorção deste e outros elementos traço, foi encontrado que a adsorção por óxidos de Mn foi 40 vezes maior que a por óxidos de Fe, e que Pb foi mais fortemente adsorvido que alguns outros metais estudados (Adriano, 1986). Um importante parâmetro que determina a capacidade de fixação de Pb no solo é o pH. Fuller *apud* Adriano (1986) estabelece que para condições ácidas no solo, ou seja, pH entre 4,2 e 6,6 o Pb adquiriria características de baixa mobilidade, ou mobilidade lenta. Segundo dados fornecidos por Assunção (1996), o pH do solo no local encontra-se entre 4,79 e 6,48, caracterizando condições ligeiramente ácidas que permitiriam a diminuição na mobilidade do metal, que como constatado nas análises do solo encontra-se em quantidades consideradas anômalas em parte do perfil de solo. O Pb deve estar sendo retido no solo do local, por algum dos mecanismos já mencionados, favorecido pelas condições do pH.

A influência das condições pluviométricas sobre as concentrações de Pb na água subterrânea indica a possibilidade da ocorrência de uma remoção mais intensa do metal na pilha de lodo ou a modificação das condições do pH do solo favorecendo a mobilização do metal. Nas condições de Eh e pH das águas subterrâneas do local, o Pb deveria permanecer estável sob as formas $PbCO_3$ e PbS , na presença de C e S. Isto pode ser observado na Figura 6.9. onde se encontram os valores de pH e Eh medidos nos poços de monitoramento no decorrer do período estudado, plotados no diagrama Eh-pH de Brookins (1988), para o sistema Pb-S-C-O-H. No entanto, sob condições de pouco S e C dissolvido, o campo do íon Pb^{2+} é muito maior, fazendo possível a presença de Pb dissolvido nas águas subterrâneas, como ocorre na área, de acordo com o constatado nas análises de laboratório. Deste modo, podemos supor que as quantidades de S e C dissolvidas nas águas subterrâneas do local não estejam sendo suficientes para a permanência de Pb na forma sólida, favorecendo sua presença dissolvido nas águas principalmente nas épocas em que, através do aumento da lixiviação, o conteúdo de Pb que atinge a água subterrânea aumenta.

Figura 6.9: Diagrama Eh-pH para o Sistema Pb-S-C-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

A análise química de estes elementos (C e S) na água subterrânea contribuiria para o esclarecimento deste ponto.

6.2.7. Comportamento do Metal Zinco (Zn)

O conteúdo de Zn no lodo residual fresco, ou seja, o lodo antes da exposição à intempérie, é bastante elevado quando comparado com a maioria dos outros metais analisados, sendo de $(1474,90 \pm 282,29)$ mg/Kg. No lodo residual, após o período de aproximadamente 18 meses de permanência ao ar livre, o teor de Zn manteve-se elevado e na média superou o teor dosado para o resíduo fresco obtendo-se um valor de $(1645,00 \pm 493,31)$ mg/Kg (Assunção, 1996), valor este que, de acordo com o erro calculado, se mantém dentro dos limites esperados. A remoção de Zn do perfil de lodo residual estudado é verificada quase que exclusivamente na porção superior deste, onde alcança uma taxa de 36,81 %, no restante do perfil, com exceção de uma pequena faixa na profundidade de 0,9 m, foi constatado o enriquecimento em Zn, especialmente na base do perfil, provavelmente produto da remobilização interna do metal na pilha. Na média a remoção alcançou um teor de $(90,48 \pm 282,29)$ mg/Kg, que equivale a 6,13 % do total de Zn encontrado inicialmente no lodo (Assunção, 1996).

A ocorrência de Zn sob formas mais solúveis foi constatada ao longo de todo o perfil de lodo residual amostrado, obtendo-se teores mais elevados a maiores profundidades. Na média, o teor atinge o valor de $(15,50 \pm 11,08)$ mg/Kg, que corresponde a uma porcentagem de 0,83 % do total de Zn encontrado (Assunção, 1996).

A presença de Zn no solo foi verificada em todas as amostras coletadas obtendo-se uma média de $(35,47 \pm 2,32)$ mg/Kg. Em todos os casos os valores encontram-se dentro do teor considerado normal para este tipo de solo, não constituindo uma anomalia. Observa-se também a irregularidade da distribuição do metal no perfil analisado, não evidenciando uma tendência preferencial de acúmulo. A respeito da parcela mais solúvel, esta foi encontrada apenas no topo do pacote estudado alcançando um teor de 2,00 mg/Kg de Zn, encontrando-se totalmente ausente no restante do perfil.

Na água subterrânea o Zn se encontra presente na maioria das amostras coletadas no decorrer do período monitorado. As concentrações de Zn nas amostras flutuam sem um padrão definido de comportamento (Figura 6.10), alcançando no poço

Figura 6.10: Comportamento do Zinco ao Longo do Período Monitorado.

PM-5, no mês de setembro, um teor muito acima da média (0,19 mg/L). Um sensível aumento no valor do Zn para o PM-6 observa-se nos meses de janeiro e fevereiro, atingindo neste último o valor máximo para todos os poços que foi de 0,11 mg/L. Teores próximos ao nível de detecção do aparelho são encontrados em quase todas as amostragens no PM-1. De acordo com o limite de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde, na Portaria 36, que admite um limite máximo de 0,5 mg/L de Zn, todos os valores detectados para as concentrações de Zn no local encontram-se abaixo deste limite. Assim sendo, a ocorrência de contaminação das águas subterrâneas da área de estudo por este metal encontra-se descartada.

Dada a elevada incerteza vinculada ao teor médio de Zn removido da pilha de lodo residual, este dado deve ser considerado com cautela. No entanto, considerando o tempo transcorrido desde a coleta dos dados que originaram este valor pode-se supor que no decorrer deste tempo tenha efetivamente ocorrido remoção de uma parcela do metal, favorecida pela presença de Zn sob formas mais solúveis no lodo residual. A retenção de Zn no solo encontra-se limitada pelas condições químicas, especificamente o pH. Segundo Alloway (1995), para valores de pH abaixo de 7,7 a espécie de Zn predominante é o íon Zn^{2+} , que favorece a remoção do metal em solução. Considerando o pH reportado para o solo no local, que flutua entre 4,79 e 6,48, espera-se que o Zn não esteja sendo retido no solo em quantidades consideráveis, como pode ser comprovado através dos dados, referente à análise química do solo, apresentados por Assunção (1996), onde os teores de Zn permanecem dentro de valores considerados normais para este tipo de solo, ou seja, não indicam uma efetiva retenção de Zn no solo. Então, em decorrência da baixa retenção do Zn no solo, este estaria sendo removido do lodo residual em direção às águas subterrâneas do local.

O Zn mobilizado até as águas subterrâneas encontra um meio favorável para tanto para a precipitação como para a sua permanência como íon. O diagrama Eh-pH para o sistema Zn-O-H-S-C, de Brookins (1988) ilustra esta situação (Figura 6.11). Sob condições redutoras ZnS ocupa a maior parte do espaço, abaixo do pH 2,1 Zn dissolve para o íon Zn^{2+} . Este campo se estende para Ehs mais elevados ocupando um extenso campo de pH e Eh até o pH 7,5 onde surge um estreito campo de $ZnCO_3$, e posteriormente uma área um pouco maior de ZnO, que por sua vez se dissolve na forma ZnO_2^{2-} para o pH 11 ($a=10^{-8}$) ou pH 13 ($a=10^{-4}$).

Figura 6.11: Diagrama Eh-pH para o Sistema Zn-O-H-S-C (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

Na mesma figura se encontram representados os valores de Eh e pH, por mês, para os poços monitorados na área. Pode-se observar que os pontos encontram-se distribuídos preferencialmente sobre os campos referentes ao íon Zn^{2+} e a forma sólida ZnS. Deste modo, espera-se que a presença de Zn dissolvido na água subterrânea do local não seja muito expressiva, pois dependerá das flutuações de Eh e pH próprias do local. Os teores de Zn medidos nas amostras coletadas nos poços de monitoramento na área se mostram compatíveis com esta expectativa.

6.2.8. Comportamento do Metal Ferro (Fe)

Não se tem informações a respeito do conteúdo inicial de Fe no lodo residual, antes da sua disposição ao ar livre. Transcorridos aproximadamente 18 meses de permanência na intempérie, em contato direto com o solo, o Fe foi medido nas amostras de lodo residual analisadas num teor médio de $(41983,33 \pm 2521,34)$ mg/Kg e corresponde à mais alta concentração detectada dentro dos metais analisados. A distribuição do metal dentro do pacote de lodo residual é homogênea e a diferença da maioria dos outros metais, não há concentração deste na base do pacote. Nas formas mais solúveis Fe também se apresenta em quantidades expressivas, alcançando uma média de $(78,33 \pm 37,39)$ mg/Kg. No entanto, este valor corresponde a apenas 0,19 % do total de Fe medido no lodo, e desta forma o Fe é o metal que possui a menor parcela sob formas mais solúveis. Observa-se uma tendência ao enriquecimento na região basal do pacote e o menor teor foi encontrado na superfície, indicando a existência de remobilização Fe na forma solúvel dentro da pilha de lodo residual (Assunção, 1996).

No solo, o Fe se apresenta num teor médio de $(10193,33 \pm 3268,35)$ mg/Kg, valor também elevado em relação aos outros metais. Verifica-se a existência de uma zona mais rica em Fe na porção superior do perfil de solo estudado, que se estende desde o contato com o lodo até 1,30 m de profundidade. Nas formas mais solúveis o Fe pode ser encontrado na maior parte do perfil assumindo um comportamento irregular. Em média o Fe alcançou sob esta forma um teor de $(5,20 \pm 1,50)$ mg/Kg que equivale a 0,38 % do total de Fe encontrado no perfil de solo (Assunção, 1996).

Em relação às águas subterrâneas da área, a presença de Fe foi observada em todas as análises efetuadas (Figura 6.12). Concentrações elevadas foram constatadas

Figura 6.12: Comportamento do Ferro ao Longo do Período Monitorado.

no PM-3 e PM-7, onde os valores flutuam entre um mínimo de 43,39mg/L no PM-3, no mês de janeiro, e um máximo de 190,6mg/L em abril, no mesmo poço. Valores intermediários observam-se no PM-5 e PM-6. No primeiro destes as concentrações mantêm-se entre os valores de 40,56 e 56,89mg/L, ocorrendo um aumento brusco no mês de fevereiro onde o teor atinge o valor de 176,25mg/L. Já no poço PM-6 os valores limitam-se a um máximo de 33,07mg/L no mês de dezembro e um mínimo de 21,07 em fevereiro. O restante dos poços apresenta concentrações em geral menores a 12,0mg/L, sendo que nos poços PM-2 e PM-8 nunca superam o valor de 5,0mg/L.

No tocante às normas de potabilidade, segundo a Portaria 36, do Ministério da Saúde, o limite estabelecido para o teor de Fe total na água é de 0,3 mg/L. Neste caso, quase a totalidade das amostras exhibe teores bastante superiores ao limite.

Tratando-se de um elemento formador de rocha, sua presença em quantidades elevadas nas águas subterrâneas não deve ser relacionado unicamente à presença da fonte contaminante, devido à possibilidade da própria rocha estar contribuindo para o enriquecimento das águas neste elemento, dado o alto teor encontrado no solo.

O acúmulo parcial de Fe no perfil de solo (faixa superior) é indicativo de uma retenção do metal, impedindo que a porção removida da pilha de lodo residual atinja, na sua totalidade, as águas subterrâneas. É provável então, que o alto conteúdo de Fe total medido nas águas subterrâneas tenha sua origem de forma majoritária no próprio solo e não no lodo residual suprajacente.

Na zona saturada, a influência exercida pelo Eh e pH do meio é retratada no diagrama Eh-pH para o sistema Fe-O-H, de Brookins (1988), Figura 6.13. A presença de outros elementos como C, Si ou S podem modificar esta situação, no entanto, optou-se por utilizar o sistema mais simples. Verifica-se a existência de um extenso campo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, outro de Fe^{2+} e sob condições redutoras e básicas um campo de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Dado o pequeno tamanho do campo para Fe(III) aquoso, este é representado apenas pela espécie Fe^{3+} . Os valores de pH e Eh medidos nos poços de monitoramento, encontram-se plotados por mês, neste diagrama. Observa-se que a quase totalidade dos pontos plotados encontram-se no campo de domínio do íon Fe^{2+} , indicando que o Fe presente na zona saturada não se encontraria precipitado, senão dissolvido na água na espécie Fe^{2+} . O diagrama justifica a presença de elevados teores de Fe nas análises químicas.

Figura 6.13: Diagrama Eh-pH para o Sistema Fe-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

6.2.9. Comportamento do Metal Manganês (Mn)

Após um período de aproximadamente 18 meses de permanência ao ar livre e de contato direto com o solo, o teor de Mn na pilha de lodo residual analisada alcançou a média de $(483,33 \pm 84,17)$ mg/Kg (Assunção, 1996). A ausência de dados a respeito das concentrações de Mn no lodo residual antes da sua disposição ao ar livre, torna impossível a determinação do conteúdo deste metal removido da pilha. Sobre a parcela de Mn sob formas mais solúveis no lodo residual, Assunção (1996) apresenta um valor médio de $(10,00 \pm 9,01)$ mg/Kg, correspondente a 2,14 % do conteúdo de Mn no lodo residual. Não foi observada a tendência ao acúmulo na parte inferior do pacote, característica da maioria dos outros metais.

A respeito do conteúdo de Mn no solo, este atinge um teor médio de $(21,33 \pm 5,91)$ mg/Kg, valor que se encontra dentro dos limites considerados normais, de acordo com a literatura, para este tipo de solo. Ainda, seu comportamento irregular não denota uma tendência preferencial de acúmulo. A presença de Mn sob formas mais solúveis não foi constatada (Assunção, 1996).

Na água subterrânea na área, a presença de Mn (sob a forma $2+$) foi constatada em todas as amostras analisadas (Figura 6.14). As menores concentrações, não superiores a 2,06 mg/L, são encontrados nos poços PM-1, PM-4, PM-8 e PM-9, e as maiores nos poços PM-2, PM-3 e PM-7. Neste último obteve-se nos meses de abril e maio os valores de 10,7 e 10,75 mg/L, que constituem os teores mais elevados do período monitorado. O Ministério da Saúde, através da Portaria 36, estabelece como limite de concentração de Mn na água o teor de 0,1 mg/L. As concentrações obtidas nas análises da água subterrânea do local encontram-se, na maioria das vezes, acima deste limite.

Segundo Adriano (1986), O pH do solo é um dos fatores controladores da disponibilidade de Mn no solo, quanto mais ácido o solo, maior o teor de Mn solúvel na água. A solubilidade de Mn, segundo alguns autores, parece aumentar para valores de pH no solo abaixo de 5,5. O pH medido para o solo no local, de acordo com Assunção (1996), encontra-se num valor médio de 5,83, entre um mínimo de 4,79 e um máximo de 6,48. Apesar destes valores não refletirem estritamente as condições de pH descritas pela literatura, encontram-se dentro de uma faixa adequada para a permanência do Mn na forma solúvel. A ausência de locais preferenciais de acúmulo de Mn no solo pode também ser indicativo de que a retenção de Mn no solo não esteja

Figura 6.14: Comportamento do Manganês ao Longo do Período Monitorado.

ocorrendo e que as concentrações encontradas no solo sejam inerentes à sua composição original. É difícil precisar se o conteúdo de Mn presente nas águas subterrâneas tem sua origem exclusivamente naquele contido originalmente pelo lodo residual, podendo também ser produto da interação no aquífero, admitindo a presença de Mn na composição original da rocha.

Na zona saturada, o Mn é afetado pelas condições de Eh e pH do meio. Brookins (1988) apresenta esta situação no diagrama Eh-pH, para o sistema Mn-O-H, mostrado na Figura 6.15. O maior dos campos é ocupado por Mn^{2+} e óxidos e oxihidróxidos surgem apenas sob condições de pH básico, exceto para Eh alto. Na figura, os valores de pH e Eh medidos nos diferentes poços monitorados encontram-se representados, por mês. Pode-se verificar que a totalidade dos pontos encontram-se contidos no campo referente a Mn^{2+} o que indica que o Mn estaria presente na zona saturada na forma solúvel, como pode ser constatado através das análises químicas efetuadas nas amostras de água subterrânea do local.

6.2.10. Comportamento do Metal Alumínio (Al)

Não foram encontrados dados a respeito das concentrações iniciais de Al no lodo residual, bem como sobre seu conteúdo após a permanência ao ar livre, tanto no lodo residual como no solo.

Na água subterrânea da área, concentrações variáveis de Al foram encontradas na quase totalidade das amostras analisadas (Figura 6.16). Destacam-se os valores obtidos nos poços PM-3, PM-4 e PM-9, nos meses de outubro e dezembro que atingem concentrações superiores a 11 mg/L, sendo que o valor mais elevado é observado no mês de dezembro no PM-9 sendo este de 23,29 mg/L. Ao longo do período monitorado o teor de Al no PM-1 permanece sempre próximo do limite de detecção do aparelho (0,55 mg/L) e em geral inferior aos valores encontrados nos outros poços, não tendo sido detectado na amostra coletada no mês de junho. A maioria dos teores medidos superam o limite de potabilidade estabelecido pela Portaria 36 do Ministério da Saúde, que estabelece um limite de 0,2 mg/L de Al.

De acordo com o diagrama Eh-pH de Brookins (1988) para o sistema Al-O-H (Figura 6.17), o Al encontra-se estável na forma $Al(OH)_3$ para condições de pH natural, sob condições ácidas Al é solúvel como Al^{3+} ou $AlOH^{2+}$ (representado apenas por Al^{3+}).

Figura 6.15: Diagrama Eh-pH para o Sistema Mn-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

Figura 6.16: Comportamento do Alumínio ao Longo do Período Monitorado.

Figura 6.17: Diagrama Eh-pH para o Sistema Al-O-H (Brookins, 1988).

Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

O campo de estabilidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$, assumindo uma atividade de dissolução de 10^{-4} , estende-se entre o pH 3,7 e 11,3 e acima deste AlO_2^- aquoso ocorre. Para uma atividade de 10^{-6} , $\text{Al}(\text{OH})_3$ é estável entre o pH 4,4 e 7,25.

Os valores de Eh e pH encontrados nas amostras de água subterrânea coletadas na área, para os poços monitorados, por mês, encontram-se plotados na mesma figura. Observa-se que os pontos encontram-se confinados ao campo de domínio de $\text{Al}(\text{OH})_3$, entretanto, o elevado teor de Al^{3+} nas amostras de água subterrânea não parecem refletir o indicado pelo diagrama. Fatores como a temperatura, pressão ou a presença de outros elementos químicos podem alterar o diagrama descrito por Brookins (1988), e assim modificar a posição dos campos de estabilidade proporcionando uma leitura mais compatível com as análises químicas. Ainda, é possível que o teor de Al nas análises químicas da água subterrânea tenha sido aumentado devido à presença de Al na sua forma sólida nas amostras, como consequência de uma filtragem inadequada. O Al teria sido solubilizado na adição do conservante, ácido HNO_3 .

Na ausência de dados a respeito das concentrações do metal, tanto no lodo residual como no solo, e não podendo estimar a parcela removida deste metal desde o lodo, torna-se difícil fazer considerações sobre a procedência do Al encontrado nas águas subterrâneas do local, entretanto, como ocorre com os metais Fe e Mn, é provável que o conteúdo de Al presente nas amostras de água coletadas não tenha sua origem exclusivamente no lodo residual, senão que esteja ocorrendo um aporte deste metal por parte da rocha presente na área, conforme a sua característica de metal formador de rocha.

6.2.11. Comportamento do Metal Bário (Ba)

Dados a respeito do conteúdo de Ba no lodo residual antes e depois de sua disposição ao ar livre, não foram encontrados. O mesmo ocorre com o solo.

O Ba se faz presente nas águas subterrâneas da área em todas as análises efetuadas, flutuando entre um valor máximo de 1,3 mg/L, alcançado no PM-5 no mês de setembro, e um mínimo de 0,03 mg/L obtido no PM-1 e PM-8 no mês de janeiro (Figura 6.18). De forma geral os teores mais elevados foram obtidos no poço PM-2 e as menores concentrações distribuem-se nos poços PM-1, PM-4 e PM-8 que não superam o valor de 0,21 mg/L.

Figura 6.18: Comportamento do Bário ao Longo do Período Monitorado.

No tocante às normas de potabilidade, as concentrações de Ba na água subterrânea da área superam o limite estabelecido pela Portaria 36, do Ministério da Saúde, em apenas uma amostra. A Portaria 36 estipula um valor máximo de 1,00 mg/L de Ba, sendo que o valor alcançado no mês de setembro para o poço de monitoramento PM-5 foi de 1,3 mg/L. É importante observar que no mês de setembro não foi efetuado o esgotamento do poço, e se tratando da primeira coleta realizada é provável que as concentrações fossem maiores que as reais, devido ao tempo de permanência da água no poço de monitoramento.

O comportamento do Ba na zona saturada pode ser analisado através do diagrama Eh-pH de Brookins (1988) para o sistema Ba-S-O-H-C, que se encontra na Figura 6.19. Neste, abaixo do pH 1,2 BaSO_4 é dissolvido para a forma Ba^{2+} e acima do pH 11,6 é substituído pela espécie BaCO_3 . Encontram-se também representados no diagrama os dados de Eh e pH medidos nos poços de monitoramento, durante o período estudado, por mês. Verifica-se que todos os pontos se situam no domínio da forma BaSO_4 , indicando que o Ba presente na zona saturada estaria na forma sólida.

A presença de Ba dissolvida nas águas, segundo o diagrama, só seria possível sob condições de alta acidez, por isto é bastante improvável que as águas subterrâneas da área contenham de fato os teores apresentados nas análises. Este fato pode ser justificado por uma filtragem inadequada das amostras, admitindo o conteúdo de Ba na forma sólida nas amostras, que teria sido solubilizado pela modificação do pH através da adição do conservante, neste caso ácido HNO_3 .

Assim sendo, o conteúdo real de Ba nas águas subterrâneas do local seria muito menor ao apresentado pelas análises químicas efetuadas.

6.2.12. Comportamento do Metal Estrôncio (Sr)

Não foram encontradas informações sobre o conteúdo de Sr no lodo residual e solo, tanto antes como depois da permanência do lodo ao ar livre.

Na água subterrânea, o Sr está presente em quase a totalidade dos poços durante todo o período estudado. Os valores das concentrações flutuam entre 0,03 e 0,63 mg/L (Figura 6.20). As concentrações nos poços de monitoramento PM-1 e PM-6 encontram-se em geral acima das obtidas para o restante dos poços. As menores concentrações estiveram presentes nos poços PM-4 e PM-9 que alcançam valor máximo no mês de junho (0,13 e 0,14 mg/L respectivamente). As amostras coletadas

Figura 6.19: Diagrama Eh-pH para o Sistema Ba-S-O-H-C (Brookins, 1988).

Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

Figura 6.20: Comportamento do Estrôncio ao Longo do Período Monitorado.

no PM-8 possuem um comportamento diferenciado, tendo sido detectada a presença de Sr em apenas duas oportunidades, que correspondem aos meses de março e maio obtendo-se o valor de 0,03 mg/L em ambas oportunidades.

O diagrama Eh-pH de Brookins (1988), para o sistema Sr-C-S-O-H (Figura 6.21), mostra o comportamento do Sr de acordo com as condições de Eh e pH da água. Sr^{2+} é a espécie aquosa dominante e é presente sob condições ácidas a medianamente ácidas. Com o aumento do pH Sr surge nas suas formas sólidas. Para condições intermediárias a medianamente ácidas SrSO_4 se estabelece abrangendo um grande campo e sob condições muito básicas ou medianamente básicas domina SrCO_3 . Na mesma figura encontram-se representados os valores de Eh e pH medidos nas amostras de água subterrânea do local por mês, para cada poço monitorado. Pode-se constatar que todos os pontos estão limitados ao campo de domínio da espécie SrSO_4 . De acordo com isto, não se esperaria a presença de Sr dissolvido na água, a diferença do constatado nas análises químicas.

Como já foi comentado, diferenças nas condições de temperatura e pressão, assim como a presença (ou ausência) de elementos, podem alterar a configuração do diagrama tornando e abrindo a possibilidade da ocorrência de Sr^{2+} solúvel na água. No entanto, a possibilidade de que Sr na sua forma sólida se encontrar nas amostras de água e que tenha sido solubilizado com a adição do conservante (ácido HNO_3) não pode ser descartada.

6.2.13. Caraterização Global do Comportamento dos Metais

Numa caraterização global do comportamento dos metais em relação ao aumento ou diminuição dos teores na água subterrânea, constata-se a existência de um padrão semelhante para alguns metais (Fe total, Mn, Sr e Ba) em relação aos poços de monitoramento (Figura 6.22) o que pode relacionar-se diretamente com a localização as fontes de contaminação, as pilhas de lodo residual (Figura 5.2).

Observa-se que nestes metais as menores concentrações são detectadas nos poços PM-1, PM-4 e PM-8 e com menos regularidade no PM-9. De acordo com a localização destes poços de monitoramento e o fluxo da água subterrânea previsto pelos mapas potenciométricos, os três primeiros poços mencionados se encontrariam fora do alcance imediato de uma possível contaminação das águas subterrâneas. Em relação ao poço PM-9 nota-se um comportamento distinto ao resto dos poços,

Figura 6.21: Diagrama Eh-pH para o Sistema Sr-C-S-O-H (Brookins, 1988).
Os dados encontram-se representados no diagrama por mês.

Figura 6.22: Comportamento de Alguns dos Metais por Poço de Monitoramento Durante o Período Monitorado.

provavelmente por estar locado numa área onde predominam sedimentos provenientes da desestruturação de rochas do embasamento, distintas em composição e granulometria àquelas encontradas no restante dos poços.

Contrariamente, o poço de monitoramento PM-7 apresenta altas concentrações dos metais mencionados. Concentrações intermediárias a altas são observadas no poço PM-5. O mesmo acontece com o poço PM-3 que obtêm valores elevados nas análises de Fe total e de Mn. Em relação ao PM-2, observa-se que permanece com baixas concentrações de Fe total, e valores intermediários para Sr, no entanto no caso de Ba e Mn mantêm altas concentrações. Estes poços encontram-se locados diretamente sobre o lodo ou muito próximo dele.

No poço PM-6, podem ser encontrados teores fluando entre intermediários a elevados. Em se tratando do “poço branco”, locado fora do alcance da contaminação proveniente das pilhas de lodo residual, as concentrações dos metais obtidas para este poço não estão de acordo com o esperado. Desta forma, aventa-se a possibilidade de uma contaminação oriunda de outra fonte. Pela proximidade ao córrego que limita hidrologicamente a área estudada e pelo aumento observado nas concentrações, para alguns metais, no período considerado chuvoso, é possível atribuir a origem da contaminação ao córrego já mencionado, que poderia estar contribuindo com suas águas, caracterizando um regime influente local. Cabe salientar que este córrego conduz águas servidas.

Em relação à retenção dos contaminantes pelo solo, Fuller *apud* Adriano (1986) resume a mobilidade relativa de alguns dos metais aqui analisados, quando influenciados pelo pH. Como já citado (Item 5.4.1), para solos ácidos, ou seja, entre pH 2,2-6,6, Cd, Ni e Zn são considerados “móveis”; Cr é considerado “moderadamente móvel”; Cu e Pb são “fracamente móveis” ou de mobilidade mais lenta.

Observa-se, que os metais Cu e Pb, que em termos relativos possuem uma menor mobilidade encontram-se presentes no solo em quantidades que podem ser consideradas anômalas, ou seja, estão sendo retidos no solo. Cr, considerado de mobilidade intermediária, encontra-se presente no solo em teores normais, no entanto, verifica-se um acúmulo dentro do perfil de solo que pode caracterizar retenção, ainda que em quantidades moderadas. Já os metais Cd, Ni e Zn, de maior mobilidade se manifestam no solo sempre em quantidades abaixo do limite máximo considerado normal para o solo, e não exibem tendência ao acúmulo (exceto Ni) indicando que não

estão sendo retidos. Sua maior mobilidade seria responsável por terem atingido as águas subterrâneas em teores mais elevados antes que os outros metais e na época em que foram efetuadas as coletas de amostras de água subterrânea sua presença nelas fosse limitada. No caso do Cd por possuir, já inicialmente um baixo teor, o tempo transcorrido entre a disposição do lodo residual e a coleta de amostras foi suficiente para esgotar seu conteúdo na fonte contaminante, o lodo residual. Para o Zn, ocorre o inverso, dado que a quantidade inicial é comparativamente elevada, apesar de sua alta mobilidade este ainda pode ser encontrado, em teores sempre abaixo do limite de potabilidade, nas águas subterrâneas. Caso intermediário ocorre com o Ni, que se encontra presente nas águas em baixos teores.

Em outra pesquisa, de laboratório, realizada por Harter *apud* Adriano (1986) efetuada para pH entre 3,8 e 7,1, a mobilidade dos metais no solo tende a ser $Cd \geq Ni \geq Zn \gg Cu$, que é perfeitamente compatível com a análise anteriormente efetuada.

É conveniente lembrar que ha uma diferença de aproximadamente 5 anos entre a amostragem de lodo e solo (pesquisa efetuada por Assunção (1996)) e o monitoramento das águas subterrâneas realizado neste trabalho, e desta forma os dados a respeito do solo e lodo podem não representar exatamente as condições atuais de remoção do contaminante.

Não é o intuito desta pesquisa determinar qual ou quais dos mecanismos descritos na literatura estariam atuando no solo, para atenuar ou remover os metais contaminantes presentes, no entanto, pode-se afirmar que os mecanismos que participam deste processo são susceptíveis à influência do pH, dadas as condições de mobilidade relativa acima descritas.

A remoção do contaminante também pode ocorrer na zona saturada, e é fortemente dependente das condições redox e do pH da água. Metais como Ag, Cr, Cu, Pb, Zn (parcialmente), Al, Ba e Sr, caso tenham atingido o aquífero, estariam sendo retidos na zona saturada, devido as condições favoráveis de Eh e pH. Para os três últimos elementos, a sua presença solubilizados nas amostras de água subterrânea teria sido consequência de uma filtragem inadequada das amostras.

Apesar da constatação de valores elevados de certos metais em algumas das amostras analisadas, a maioria dos elementos examinados não superam as concentrações limites para potabilidade, segundo a Portaria 36 do Ministério da

Saude (1996). De modo geral, apenas Fe total, Mn e Al ocorrem com freqüência em concentrações acima deste limite, que é de 0,3 mg/L, no caso de Fe; 0,1 mg/L no caso de Mn e de 0,1 mg/L para Al. No entanto, estes metais constituem elementos formadores de rochas, plausíveis de serem encontrados de forma natural nas águas subterrâneas e no caso do Al erros na amostragem podem ter influenciado aumentando o teor deste metal nas análises químicas. Elementos altamente tóxicos, como Ba, Pb, Ag e Cd encontram-se de modo geral abaixo do limite de potabilidade.

Considerando as altas concentrações destes metais no lodo residual e a taxa de remoção existente nas pilhas de lodo, que de acordo com Assunção (1996) ocorre para todos os metais, porém em porcentagens distintas, pode-se atribuir a ausência de contaminação nas águas subterrâneas à retenção por parte do solo dos metais solubilizados conduzidos através deste por lixiviação, e/ou à sua estabilidade sob formas cristalinas na zona saturada. Deve-se acrescentar a possibilidade de que metais mais móveis como Cd, Ni e Zn já tenham sido removidos numa parcela significativa. Como consequência disto, concentrações mais elevadas de metais agora ausentes, ou quase ausentes nas águas subterrâneas do local, como Cd e Ni, poderiam estar presentes em épocas anteriores à campanha de amostragem realizada para esta pesquisa.

Deste modo, apesar da ocorrência, em alguns casos, de concentrações anômalas em poços de monitoramento locados muito próximos aos depósitos de lodo residual, os teores encontrados para os metais analisados não constituem contaminação. A participação de um ou vários dos mecanismos descritos neste trabalho na retenção dos metais provenientes das pilhas de lodo residual, trouxe como consequência a atenuação dos teores dos metais nas águas subterrâneas do local.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Após o monitoramento efetuado ao longo de 10 meses nas águas subterrâneas na ETE de Barueri e o desenvolvimento do presente trabalho é possível concluir:

- De acordo com os valores da condutividade hidráulica a velocidade de fluxo da água subterrânea flutua entre os valores de 0,4 e 6.3 m/ano, numa direção radial no sentido dos corpos d'água superficiais que limitam a área.
- Apesar das elevadas concentrações de metais existentes no lodo residual depositado no terreno os teores de metais obtidos nas análises de água subterrânea não são suficientes para caracterizar contaminação.
- Os teores mais elevados são detectados para metais que podem ser encontrados de forma natural nas águas subterrâneas, por serem metais formadores de rochas.
- Sendo efetiva a remoção de metais nas pilhas de lodo e tendo sido constatada a presença destes em teores muito baixos na água subterrânea, os metais removidos devem ter sido retidos nos sedimentos através de mecanismos de adsorção e/ou precipitação.
- Na zona saturada, as condições de Eh e pH são favoráveis à imobilização de metais como Ag, Cr, Cu, Pb, Zn (de forma parcial), Al, Ba e Sr que, caso tenham atingido a água subterrânea, permaneceriam na forma sólida.
- Existe a possibilidade de que metais de maior mobilidade para as condições de pH presentes no solo, como Cd, Ni e Zn, tenham atingido o aquífero anteriormente, embora a presente pesquisa não tenha confirmado este fato.
- Recomenda-se o monitoramento da variação do nível d'água por pelo menos mais dois anos hidrológicos
- Recomenda-se também, o monitoramento das concentrações dos metais estudados na água subterrânea do local por um período mais extenso, no intuito de avaliar variações nas concentrações.
- No intuito de definir um padrão de *background* para a área de estudo e esclarecer dúvidas acerca das condições naturais das águas subterrâneas no local, recomenda-se a instalação de poços de monitoramento em locais preservados das influências dos corpos de lodo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C. (1986) **Trace Elements in the Terrestrial Enviroment**. Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg Tokyo, 532p.
- ALLOWAY, B.J. (1990) **Heavy metals in soil**. ALLOWAY, B.J. Ed. Blackie, Glasgow-London.
- ASSUNÇÃO, J.C.B. (1996) **Análise mineralógica, geoquímica e textural da lodos gerados e dispostos pela ETE de Barueri – SP: Associações com metais pesados e seus efeitos no solo**. (Dissertação-Mestrado) - Universidade de São Paulo.
- BERTOLO, R.A. (1996) **Relações entre rios e o aquífero sedimentar da Bacia de São Paulo em área de exploração intensiva de água subterrânea**. (Dissertação-Mestrado) - Universidade de São Paulo.
- BROOKINS, G.D. (1988) **Eh-pH Diagrams for Geochemistry**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London ParisTokyo, 176p.
- CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1988) **Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água**. São Paulo. 150 p.
- CPRM – Serviço Geológico do Brasil (1997) **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 389p.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras Públicas e do Meio Ambiente do estado de São Paulo (1975a) **Estudo de águas subterrâneas, Região Administrativa 1**, Grande São Paulo, Vol. 1.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras Públicas e do Meio Ambiente do estado de São Paulo (1975b) **Estudo de águas subterrâneas, Região Administrativa 1**, Grande São Paulo, Vol. 2.

EATON, D.A.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG A.E. (1995) **Standard methods for the examination of water and waste water**. 19 ed. Washington, American Public Health Association.

FETTER, C.W. (1988) **Applied hidrogeology**. Merrill Publishing company, Columbus, Ohio. 592p.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979) **Groundwater**. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 604p.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO, CETESB (1996) Níveis atuais e tendências da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.

HAERTE, J.;HOLDREN,C. ;SCHNEIDER,R.;SHIRLEY,C. (1991) **Toxics A to Z**. University of California Press.

HVORSLEV, M.J. (1951) Time lag and soil permeability in groundwater observations. U. S. Army Corps Engrs. watersways Exp. Sta. Bull.36, Vicksburg, Miss.

JORDÃO, E.P. & PESSOA, C.A. (1996) **Tratamento de esgoto**. 3ª ed. ABES.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (1990) Portaria 36, de 19/01/90. Normas e padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humana.

OLIVEIRA, E. (1992) **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo**. (Dissertação-Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

REBOUÇAS, A.C.; RICCOMINI, C.; ELLERT, N.; DUARTE, U.; MELLITO, K.M.; SENF, L.A.; SOUZA, J.C.S. (1994) Diagnóstico hidrogeológico da RMSP. Uso e proteção. **Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. ANAIS, Recife, ABAS, p. 93-102.

SABESP (sem data) Descrição da estação de tratamento de esgotos – Barueri . SABESP.

SIGOLO, J.B. (1998) **Aplicação da geoquímica de superfície na análise da mobilidade e concentração de metais pesados em ambiente tropical**. (Tese Livre-Docência). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

TAKIYA, H. (1997) **Estudo da sedimentação neogênico-quaternária no Município de São Paulo: caracterização dos depósitos e suas implicações na geologia urbana**. (Tese-Doutoramento) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ANEXO 1

MAPAS POTECIOMÉTRICOS

Anexo 1.a: Mapa Potenciométrico. Mês de Setembro.

Anexo 1b: Mapa Potenciométrico. Mês de Outubro.

Anexo 1c: Mapa Potenciométrico. Mês de Novembro.

Anexo 1d: Mapa Potenciométrico. Mês de Dezembro.

Anexo 1e: Mapa Potenciométrico. Mês de Janeiro.

Anexo 1.g: Mapa Potenciométrico. Mês de Março.

Anexo 1.h: Mapa Potenciométrico. Mês de Abril.

Anexo 1.i: Mapa Potenciométrico. Mês de Maio.

Anexo 1.j: Mapa Potenciométrico. Mês de Junho.

ANEXO 2
RESULTADOS DO ENSAIO *SLUG TEST*

Anexo 2a: Valores da Profundidade do Nível d'água (h) obtidos no Ensaio *Slug Test* para o Poço de Monitoramento PM-2

data= 01/Jul/99
 poço= PM-2
 r (raio do poço)= 2,54
 L (comprimento do filtro)= 346,0
 R (raio do furo)= 5,08
 profundidade do poço= 456,0

inserção		retirada	
H (NA antes da inserção da sonda) =173,0cm		H (NA antes da retirada da sonda) =168,0cm	
Ho (NA depois da inserção da sonda) =84,0cm		Ho (NA depois da retirada da sonda)= 261,0cm	
tempo (min)	h (cm)	tempo (min)	h (cm)
0,00	84,0	0,00	261,0
0,75	86,0	0,13	258,0
1,08	100,0	0,92	256,0
1,42	103,0	1,25	255,0
2,78	104,0	1,58	253,5
3,08	107,0	2,00	251,5
3,42	107,0	2,33	250,5
3,75	108,0	3,00	248,0
4,05	110,0	3,42	247,5
4,40	111,0	3,75	246,5
4,75	113,0	4,00	246,0
5,12	115,0	4,33	245,0
6,25	119,0	4,58	244,5
8,00	124,0	5,00	243,0
9,00	126,0	5,25	243,0
10,00	128,5	5,83	241,5
12,00	131,5	6,42	240,0
16,00	136,0	7,42	238,5
18,00	139,0	8,42	236,0
20,00	141,0	8,83	234,5
25,12	143,0	9,42	234,0
30,15	148,0	9,92	233,0
35,03	151,5	9,50	231,0
40,13	154,0	10,00	230,0
45,00	159,0	10,50	229,5
50,00	157,0	11,00	228,5
55,00	159,0	11,50	228,0
65,00	160,5	12,50	226,0
75,00	162,0	13,50	223,0
90,25	163,0	14,50	222,0
105,00	166,0	15,50	220,5
120,00	167,0	16,50	218,0
135,00	167,5	17,50	217,0

inserção		cont. retirada		cont.
tempo (min)	h (cm)	tempo (min)	h (cm)	
240,00	168,0	18,50	215,0	
		19,50	214,0	
		20,50	213,0	
		21,50	212,0	
		22,50	211,0	
		23,50	209,5	
		24,50	208,5	
		25,50	207,0	
		26,50	206,0	
		27,50	205,0	
		28,50	204,0	
		29,50	203,5	
		30,50	202,0	
		31,50	201,0	
		32,50	200,5	
		33,50	199,5	
		34,50	199,0	
		35,50	198,0	
		36,50	197,0	
		37,50	196,0	
		38,50	195,5	
		40,50	194,0	
		42,50	193,0	
		44,50	191,5	
		47,00	190,0	
		49,00	189,0	
		51,00	188,5	
		54,00	187,0	
		57,00	185,5	
		60,00	185,0	
		60,05	183,0	
		60,10	182,0	

Anexo 2b: Valores da Profundidade do Nível d'água (h) obtidos no Ensaio *Slug*
 Test para o Poço de Monitoramento PM-3

data= 01/Jul/99
 poço= PM-3
 r (raio do poço)= 2,54 cm
 L (comprimento do filtro)= 200,0 cm
 R (raio do furo)= 5,08 cm
 profundidade do poço= 457,0 cm

inserção		retirada	
H (NA antes da inserção da sonda) =293,0cm		H (NA antes da retirada da sonda) =292,5cm	
Ho (NA depois da inserção da sonda) =259,0cm		Ho (NA depois da retirada da sonda)=334,0cm	
tempo (min)	h (cm)	tempo (min)	h (cm)
0,00	259,0	0,00	334,0
1,00	270,0	0,10	327,0
1,33	275,0	0,33	322,0
1,50	276,0	0,50	319,0
1,72	277,5	0,67	317,0
2,08	278,0	0,78	316,0
2,33	280,0	0,92	315,0
2,58	281,0	1,03	314,0
2,83	282,0	1,13	313,0
3,50	282,5	1,33	312,5
4,00	284,0	1,50	312,0
4,50	284,5	1,23	310,0
5,00	285,0	1,83	309,0
6,00	286,5	2,00	308,5
7,00	287,5	2,12	308,0
8,00	288,0	2,35	307,0
9,00	289,0	2,53	306,5
10,00	290,0	2,42	306,0
11,00	290,0	3,25	305,0
13,00	290,5	4,00	304,0
16,00	291,0	4,50	303,0
20,00	292,0	5,00	302,5
24,00	292,5	6,00	302,0
		7,00	301,0
		8,00	300,0
		9,00	300,0
		11,00	298,5
		13,00	298,0
		15,00	297,5
		18,00	297,0
		21,00	296,5
		24,00	296,0
		27,00	296,0

ANEXO 3
RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS

Anexo 3a: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Setembro de 1998 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	26,05	5,35	16,60	8,80	35,45	-	26,95	0,90	2,00
Mg ²⁺	4,45	23,60	12,50	14,00	14,35	-	7,05	0,75	3,00
Fe ^{total}	2,31	0,29	92,30	12,00	47,00	-	97,80	0,59	4,55
Mn ²⁺	0,17	7,68	7,28	1,70	2,48	-	7,54	1,29	0,38
Al ³⁺	0,40	1,74	0,56	0,49	4,04	-	3,63	0,70	3,50
Ba ²⁺	0,19	0,68	0,31	0,16	1,30	-	0,60	0,14	0,25
Sr ²⁺	0,31	0,09	0,23	0,10	0,33	-	0,36	n.d.	0,03
Ni ²⁺	n.d.	0,03	0,01	n.d.	0,07	-	0,07	n.d.	n.d.
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	0,16	-	0,07	0,02	0,24
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	n.d.	0,03	0,03	n.d.	0,19	-	0,10	n.d.	0,04
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,02	-	n.d.	n.d.	0,01
Na ⁺	12,0	17,0	22,0	6,6	25,0	-	19,0	4,7	10,4
K ⁺	4,2	8,0	2,7	4,3	39,0	-	8,0	1,4	3,4
F ⁻	0,020	0,180	0,005	0,120	0,490	-	0,370	0,110	0,210
Cl ⁻	7,75	60,91	37,06	7,22	52,69	-	27,37	6,33	10,23
NO ₂ ⁻	0,020	0,130	0,180	0,006	0,080	-	0,070	0,005	0,040
Br ⁻	0,11	0,52	3,32	0,47	2,27	-	2,14	0,23	0,52
NO ₃ ⁻	0,340	0,530	0,280	0,440	0,110	-	0,170	0,750	0,320
PO ₄ ³⁻	0,060	0,030	0,030	0,050	0,060	-	0,080	0,030	0,040
SO ₄ ²⁻	45,25	2,44	1,04	25,76	9,67	-	68,37	1,38	4,00
pH	5,8	5,9	6,6	5,8	6,7	-	6,6	5,4	5,7
cond.	-	330	800	210	970	-	830	50	90
T	25,0	24,3		26,0	26,9	-	27,0	24,6	26,3

n.d.- não detectado

Anexo 3b: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Outubro de 1998 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	27,55	3,85	17,80	8,65	-	-	23,10	1,00	3,05
Mg ²⁺	4,60	29,90	11,80	12,60	-	-	6,65	0,95	7,30
Fe ^{total}	1,91	4,68	150,25	2,98	-	-	145,75	3,22	7,03
Mn ²⁺	0,03	7,75	7,26	1,68	-	-	4,91	1,17	0,28
Al ³⁺	0,16	4,75	11,41	4,05	-	-	15,60	5,35	15,76
Ba ²⁺	0,08	0,76	0,30	0,16	-	-	0,61	0,10	0,26
Sr ²⁺	0,30	0,05	0,16	0,10	-	-	0,21	n.d.	0,05
Ni ²⁺	n.d.	0,01	n.d.	0,02	-	-	0,01	n.d.	0,02
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	0,01
Zn ²⁺	n.d.	0,05	0,02	0,02	-	-	0,03	0,02	0,07
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	-	-	0,01	n.d.	0,01
Na ⁺	11,0	19,5	23,0	7,4	-	-	19,5	3,8	15,0
K ⁺	3,8	10,4	3,1	4,7	-	-	7,4	1,6	4,5
F ⁻	0,013	0,220	0,250	0,130	-	-	0,080	0,020	0,120
Cl ⁻	6,59	67,55	38,46	9,31	-	-	23,57	5,60	9,55
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.
Br ⁻	0,03	0,57	3,69	0,69	-	-	1,98	0,23	0,63
NO ₃ ⁻	0,012	0,140	0,120	0,110	-	-	0,400	0,050	0,120
PO ₄ ³⁻	0,020	0,040	0,100	0,030	-	-	0,014	0,020	0,020
SO ₄ ²⁻	72,04	1,34	0,43	44,18	-	-	11,40	0,71	3,56
pH	5,9	5,7	6,4	5,5	-	-	6,6	5,1	5,9
cond.	250	340	670	220	-	-	750	40	120
T	21,5	20,5	20,5	21,5	-	-	20,0	20,0	21,0

n.d.- não detectado

Anexo 3c: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Novembro de 1998 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	27,95	3,55	17,70	7,60	23,85	-	26,50	0,85	2,65
Mg ²⁺	4,70	37,30	11,90	9,75	12,55	-	7,45	0,90	5,65
Fe ^{total}	11,37	3,71	127,45	1,87	56,89	-	136,75	1,49	5,43
Mn ²⁺	0,16	7,33	7,47	1,26	0,84	-	5,54	1,11	0,18
Al ³⁺	0,41	2,24	7,03	3,25	4,24	-	7,53	2,25	1,79
Ba ²⁺	0,06	0,89	0,35	0,15	0,78	-	0,66	0,08	0,30
Sr ²⁺	0,25	0,06	0,11	0,08	0,09	-	0,13	n.d.	0,03
Ni ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	0,16	-	0,07	0,02	0,24
Cu ²⁺	0,04	n.d.	n.d.	0,03	0,01	-	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	0,03	0,05	0,03	0,04	0,06	-	0,07	0,02	0,05
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,02	n.d.	0,03
Na ⁺	11,6	18,0	23,0	7,2	25,5	-	20,0	5,0	24,5
K ⁺	4,0	9,2	3,3	4,1	28,5	-	7,3	1,3	4,3
F ⁻	0,002	0,200	0,300	0,120	0,370	-	0,240	n.d.	0,220
Cl ⁻	9,33	67,44	40,73	7,82	60,02	-	26,01	5,80	11,87
NO ₂ ⁻	0,003	0,08	0,06	0,002	0,02	-	0,08	n.d.	0,06
Br ⁻	0,15	0,70	3,35	0,49	1,94	-	2,18	0,22	0,52
NO ₃ ⁻	0,015	0,090	0,250	0,370	0,340	-	0,120	0,160	0,110
PO ₄ ³⁻	0,017	0,030	0,040	0,030	0,040	-	0,070	0,030	0,012
SO ₄ ²⁻	56,14	1,16	0,70	25,40	1,23	-	58,99	0,89	6,20
pH	5,7	5,6	6,3	5,5	6,6	-	6,4	5,7	6,4
cond.	240	330	580	180	750	-	760	40	140
T	21,0	19,5	19,5	21,5	20,5	-	19,0	20,0	21,0

n.d.- não detectado

Anexo 3d: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Dezembro de 1998 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	22,70	5,30	17,05	7,90	23,05	48,00	25,25	1,00	4,60
Mg ²⁺	4,30	20,50	10,40	10,95	11,05	12,20	6,60	0,70	9,55
Fe ^{total}	2,22	1,93	103,52	0,95	40,56	33,07	157,50	1,14	7,31
Mn ²⁺	0,03	7,48	6,72	1,49	0,53	4,52	6,77	1,23	0,73
Al ³⁺	0,26	5,40	15,26	2,39	0,49	0,88	16,11	3,14	23,29
Ba ²⁺	0,04	0,98	0,35	0,21	0,54	0,50	0,48	0,11	0,38
Sr ²⁺	0,29	0,11	0,21	0,09	0,23	0,36	0,31	n.d.	0,10
Ni ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,02
Pb ²⁺	0,02	0,03	0,03	n.d.	0,06	0,08	0,11	0,06	0,18
Cu ²⁺	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
Zn ²⁺	n.d.	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,06
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na ⁺	10,6	15,0	20,5	6,3	23,0	11,8	19,0	3,4	22,5
K ⁺	3,5	19,5	2,7	4,2	29,5	4,8	7,4	1,6	6,6
F ⁻	0,050	0,210	0,160	0,012	0,870	0,430	0,200	0,080	0,270
Cl ⁻	6,46	73,86	39,63	9,11	33,14	9,43	28,11	2,26	27,19
NO ₂ ⁻	0,06	0,17	0,07	0,04	0,03	n.d.	0,04	0,014	0,08
Br ⁻	0,02	0,56	3,46	0,52	1,31	0,21	2,07	0,18	0,50
NO ₃ ⁻	0,011	0,130	1,290	0,630	0,360	0,030	0,070	0,130	1,170
PO ₄ ³⁻	0,020	0,016	0,040	0,010	0,020	0,020	0,050	0,020	0,014
SO ₄ ²⁻	68,92	2,08	0,95	33,29	1,42	0,98	62,59	0,67	22,21
pH	6,3	6,1	6,7	6	6,9	-	7,3	5,7	6,1
cond.	240	340	600	180	770	-	450	40	190
T	23,0	21,0	21,0	22,0	22,5	-	22,0	21,0	23,0

n.d.- não detectado

Anexo 3e: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Janeiro de 1999 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	26,40	161,50	91,00	7,00	17,05	59,80	18,55	0,60	4,30
Mg ²⁺	4,80	28,50	14,25	7,90	13,05	14,85	4,85	0,70	4,95
Fe ^{total}	2,18	0,77	43,39	0,24	42,12	21,07	135,60	0,43	0,90
Mn ²⁺	0,36	0,02	2,42	1,49	3,06	3,67	5,55	1,28	1,26
Al ³⁺	0,15	0,75	0,88	0,08	1,48	8,31	1,98	0,44	0,85
Ba ²⁺	0,03	0,20	0,20	0,06	0,66	0,65	0,55	0,03	0,40
Sr ²⁺	0,30	0,51	0,53	0,09	0,24	0,41	0,30	n.d.	0,06
Ni ²⁺	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01	0,02	n.d.	0,01	0,02
Pb ²⁺	n.d.	0,05	0,01	n.d.	n.d.	0,09	0,06	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	0,01	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,10	0,03	0,03	0,05
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	0,01	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
Na ⁺	9,2	5,4	142,0	5,8	32,0	22,0	17,5	3,5	17,5
K ⁺	3,6	7,2	4,0	3,7	24,0	10,4	6,5	1,2	5,5
F ⁻	0,030	0,960	0,870	0,040	0,540	0,360	0,390	0,011	0,250
Cl ⁻	5,19	103,28	96,38	7,62	61,83	14,86	26,85	5,57	19,35
NO ₂ ⁻	0,02	0,24	0,29	0,006	0,15	0,04	0,08	0,006	0,21
Br ⁻	0,04	0,02	1,11	0,48	2,95	0,22	1,97	0,26	0,57
NO ₃ ⁻	0,012	0,020	0,220	0,480	n.d.	0,050	0,250	0,030	0,012
PO ₄ ³⁻	0,020	0,040	0,017	0,018	0,060	0,050	0,130	0,020	0,040
SO ₄ ²⁻	62,07	40,36	163,95	26,38	2,06	1,74	62,00	1,15	24,13
pH	5,8	7,1	6,9	5,4	6,1	7	6,4	5	5,7
cond.	260	760	1080	160	820	440	780	40	190
T	24,0	22,5	22,0	23,0	24,5	24,0	23,5	24,0	24,5

n.d.- não detectado

Anexo 3f: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Fevereiro de 1999 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	33,70	35,80	21,25	7,05	27,60	38,60	21,30	0,65	6,15
Mg ²⁺	5,60	30,60	11,45	8,40	7,50	11,40	12,10	0,85	8,30
Fe ^{total}	2,00	2,86	135,90	1,75	176,25	28,45	48,90	1,08	3,88
Mn ²⁺	1,24	6,75	5,85	1,23	9,60	5,50	2,07	1,09	0,86
Al ³⁺	0,06	4,30	3,55	1,73	2,10	2,96	0,63	0,98	2,19
Ba ²⁺	0,11	0,48	0,10	0,15	0,24	0,50	0,41	0,11	0,14
Sr ²⁺	0,40	0,21	0,28	0,08	0,31	0,39	0,28	n.d.	0,08
Ni ²⁺	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,01	n.d.	n.d.	0,01
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01	0,11	0,02	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	n.d.	0,05	0,02	0,01	0,01	0,11	0,01	0,05	0,04
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Na ⁺	9,2	13,2	25,0	6,2	28,0	17,5	19,5	4,7	41,0
K ⁺	3,7	10,6	2,5	4,3	24,0	6,8	7,3	1,5	5,0
F ⁻	0,030	0,350	0,011	0,009	0,240	0,300	0,150	0,050	0,340
Cl ⁻	5,33	83,22	41,36	8,42	57,91	11,99	25,77	6,06	27,80
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br ⁻	0,12	0,37	3,05	0,33	2,28	0,22	1,47	0,27	0,39
NO ₃ ⁻	0,060	0,110	n.d.	0,160	n.d.	0,080	0,015	0,040	0,020
PO ₄ ³⁻	0,020	0,030	0,020	0,040	0,020	0,050	0,050	0,006	0,020
SO ₄ ²⁻	65,22	13,41	4,32	21,51	2,36	4,92	115,72	1,00	26,16
pH	5,9	6,0	6,4	5,5	6,5	6,9	6,3	5,1	5,9
cond.	280	490	750	160	810	410	850	40	270
T	26,5	26,5	25,5	25,5	22,0	28,0	28,5	28,0	26,0

n.d.- não detectado

Anexo 3g: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de
Março de 1999 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	33,40	22,35	22,30	7,45	18,90	43,00	28,70	1,35	6,70
Mg ²⁺	5,40	20,05	10,40	7,20	11,50	12,40	7,80	0,85	8,70
Fe ^{total}	1,43	1,95	178,15	0,95	54,75	23,06	149,25	0,44	3,85
Mn ²⁺	0,82	6,95	8,55	1,07	1,74	4,75	9,40	1,10	1,38
Al ³⁺	0,05	1,10	0,68	0,39	1,35	2,48	0,70	0,21	0,44
Ba ²⁺	0,09	0,83	0,25	0,14	0,50	0,38	0,29	0,13	0,33
Sr ²⁺	0,43	0,20	0,30	0,09	0,29	0,63	0,40	0,03	0,10
Ni ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	n.d.	0,07	0,01	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,01	0,03
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,01	0,01	0,01	n.d.	n.d.
Na ⁺	9,6	13,8	25,0	6,6	24,0	16,0	19,5	4,0	32,0
K ⁺	3,1	8,8	2,2	4,4	21,0	4,7	7,3	1,3	5,1
F ⁻	0,003	0,260	0,030	0,090	0,230	0,310	0,080	0,007	0,240
Cl ⁻	4,74	68,00	42,85	9,62	59,52	11,09	25,73	5,62	24,05
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br ⁻	0,15	0,44	2,92	0,29	1,63	0,17	1,59	0,25	0,47
NO ₃ ⁻	0,030	0,120	0,090	0,110	n.d.	0,020	0,080	0,080	0,070
PO ₄ ³⁻	0,012	0,020	0,030	0,010	0,040	0,050	0,050	0,014	0,020
SO ₄ ²⁻	63,35	6,36	5,99	24,38	0,95	4,08	160,21	0,75	31,33
pH	5,8	5,8	6,3	5,4	6,3	6,9	6,2	5	5,9
cond.	260	410	700	150	690	420	740	40	280
T	27,0	25,0	25,0	25,5	25,0	25,0	25,5	25,5	24,5

n.d.- não detectado

Anexo 3h: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Abril de 1999 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	31,30	9,60	19,40	4,50	19,00	35,80	27,30	0,90	8,10
Mg ²⁺	5,40	18,70	9,70	5,40	10,40	10,80	7,50	0,90	9,20
Fe ^{total}	3,62	3,01	190,60	1,23	52,80	22,51	181,10	0,44	4,32
Mn ²⁺	0,34	8,50	7,70	0,73	1,60	7,10	10,70	1,06	1,79
Al ³⁺	0,06	0,31	0,46	0,24	0,81	1,50	0,41	0,26	0,30
Ba ²⁺	0,13	0,65	0,28	0,04	0,21	0,63	0,39	0,11	0,26
Sr ²⁺	0,39	0,11	0,23	0,06	0,21	0,33	0,29	n.d.	0,11
Ni ²⁺	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,01
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,01	0,03	0,03	0,07	0,02
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	n.d.	0,05	0,07	0,01	0,03	0,01	0,03	0,03	0,04
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
Na ⁺	10,0	16,5	21,5	6,4	22,5	13,2	19,0	3,8	33,0
K ⁺	3,9	7,8	2,4	4,6	20,0	5,0	7,2	1,3	5,0
F ⁻	0,010	0,200	0,120	0,030	0,230	0,230	0,070	0,020	0,190
Cl ⁻	9,12	76,03	42,18	9,15	58,32	11,25	26,73	5,62	24,34
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br ⁻	0,22	0,51	3,26	0,22	1,72	0,44	1,59	0,26	0,45
NO ₃ ⁻	0,040	0,100	0,080	0,480	n.d.	0,050	0,090	0,630	0,110
PO ₄ ³⁻	0,015	0,013	0,040	0,013	0,030	0,013	0,050	0,009	0,020
SO ₄ ²⁻	40,72	3,15	1,02	23,24	1,60	5,43	141,77	1,14	37,01
pH	5,9	5,6	6,4	5,3	6,5	6,8	6,3	5	5,9
cond.	270	380	670	140	680	400	830	40	290
T	26,0	24,5	24,0	25,5	25,0	26,0	25,0	24,5	25,0

n.d.- não detectado

Anexo 3i: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Maio de 1999 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	37,40	9,90	18,50	5,20	21,40	39,00	31,10	0,60	10,50
Mg ²⁺	6,60	25,70	10,40	6,00	11,00	11,90	7,70	0,55	11,30
Fe ^{total}	20,21	3,82	177,60	1,10	44,84	25,90	163,90	0,89	3,46
Mn ²⁺	0,82	9,30	6,80	0,80	2,04	6,60	10,75	1,19	1,58
Al ³⁺	0,06	0,71	3,53	0,10	1,10	1,79	12,34	1,56	2,39
Ba ²⁺	0,06	0,93	0,31	0,05	0,56	0,45	0,38	0,16	0,28
Sr ²⁺	0,35	0,13	0,23	0,05	0,23	0,35	0,30	0,03	0,13
Ni ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,02	0,03	0,02	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,03
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.
Na ⁺	12,8	16,0	21,0	5,1	21,0	12,2	19,5	3,5	27,0
K ⁺	3,9	8,2	2,3	4,0	23,5	5,8	7,4	1,3	6,1
F ⁻	0,006	0,110	0,050	0,030	0,230	0,220	0,040	0,130	0,270
Cl ⁻	13,30	77,45	40,42	7,58	52,73	11,17	26,51	5,76	28,02
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br ⁻	0,44	0,54	3,25	0,48	2,46	0,29	1,80	0,32	0,69
NO ₃ ⁻	0,070	0,070	0,100	0,300	0,110	0,060	0,120	0,520	0,930
PO ₄ ³⁻	0,090	0,020	0,060	0,030	0,060	0,110	0,050	0,040	0,060
SO ₄ ²⁻	75,65	2,49	0,83	18,79	2,70	6,58	117,26	1,27	51,04
pH	5,9	5,6	6,4	5,5	6,4	7,1	6,7	5,7	6,4
cond.	350	360	670	130	710	400	780	40	310
T	24,5	23,5	23,0	24,0	24,0	24,0	23,0	24,0	24,0

n.d.- não detectado

Anexo 3j: Resultado das Análises Químicas para amostras Coletadas no Mês de Junho de 1999 (mg/L).

	poço de monitoramento								
	PM 1	PM 2	PM 3	PM 4	PM 5	PM 6	PM 7	PM 8	PM 9
Ca ²⁺	38,50	12,20	19,60	10,90	22,30	43,60	30,20	0,61	16,40
Mg ²⁺	6,60	21,70	10,70	11,00	10,90	15,00	7,20	0,43	7,70
Fe ^{total}	17,26	2,00	188,70	2,00	41,43	28,17	150,60	1,23	2,00
Mn ²⁺	0,67	8,88	7,87	2,06	0,63	6,69	9,92	1,15	0,84
Al ³⁺	n.d.	0,71	1,68	0,56	0,88	3,04	3,11	1,39	7,56
Ba ²⁺	0,15	0,85	0,39	0,13	0,65	0,55	0,41	0,06	0,23
Sr ²⁺	0,38	0,14	0,24	0,13	0,23	0,38	0,29	n.d.	0,14
Ni ²⁺	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02
Pb ²⁺	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,02	0,01	n.d.	n.d.
Cu ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn ²⁺	n.d.	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	n.d.	0,04
Ag ⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd ²⁺	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr ^{total}	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	n.d.
Na ⁺	14,0	15,6	20,5	5,8	17,0	12,2	19,0	2,9	18,5
K ⁺	3,9	7,8	2,2	3,7	21,5	7,4	7,0	1,0	9,0
F ⁻	0,006	0,140	0,060	0,040	0,320	0,180	0,060	0,010	0,250
Cl ⁻	14,51	78,18	42,62	7,99	49,79	10,40	27,16	5,24	14,29
NO ₂ ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Br ⁻	0,49	0,53	3,19	0,53	2,71	0,27	1,99	0,30	0,26
NO ₃ ⁻	0,070	0,090	0,090	0,400	0,090	0,050	0,130	0,040	0,670
PO ₄ ³⁻	0,050	0,040	0,050	0,012	0,060	0,014	0,030	0,008	0,040
SO ₄ ²⁻	66,28	3,30	1,18	33,65	1,40	4,96	59,21	1,61	51,09
pH	5,8	5,6	6,2	5,6	6,2	6,6	6,1	4,8	6,1
cond.	340	350	620	200	700	380	690	40	240
T	22,0	21,5	23,0	23,5	23,0	21,0	26,5	22,0	22,5

n.d.- não detectado