CYNTIA HELENA RAVENA PINHEIRO

Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento

Tese apresentada ao Instituto de Geociências da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Geoquímica e Geotectônica

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

São Paulo

2007

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Pinheiro, Cyntia Helena Ravena

Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto:
comportamento químico, adsorção e proposta de
tratamento / Cyntia Helena Ravena Pinheiro. - São
Paulo, 2007.

220f. : il.

Tese (Doutorado): IGc/USP

Orient.: Sígolo, Joel Barbujianni

1. Lodo de esgoto 2. Metais 3. Enxofre 4.
Adsorção 5. Fracionamento químico I. Título

Aos meus queridos e amados filhos Natália, Júlia e Diogo,
que me estimulam e inspiram na busca do melhor de mim para oferecer,

À minha querida mãe, Cida,
que me ensinou a nunca desistir da luta para realizar sonhos e projetos, sempre
com amor,

Ao meu companheiro de viagem, Wagner,
com quem compartilho todos os momentos e meus sonhos,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido pai, Henrique, que me ensinou a sonhar;

Ao Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo, pela orientação, pelo apoio, pela compreensão e pela oportunidade de trilhar o caminho das Ciências da Terra;

Aos Professores do Instituto de Geociências, em especial à Prof^a Dra. Wania Duleba, pela sensibilidade, solidariedade, seriedade e por tornar o ambiente a sua volta tão agradável e acolhedor;

Ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica e aos colegas da pós-graduação;

À química MSc. Sandra Andrade, por compartilhar experiências, por seu profissionalismo, pelo apoio imprescindível à realização das análises e extrações químicas;

À amiga do coração Valéria Guimarães, sempre adivinhando as horas difíceis e trazendo seu sorriso e seu apoio;

Ao Dr. José Guilherme Franchi pela contribuição nas discussões a respeito dos ensaios com a turfa, dispondo do seu tempo tão escasso;

Ao pessoal do Laboratório de Micropaleontologia, em especial à Andréia, pela paciência e hospitalidade;

À técnica Sueli dos Santos, do Laboratório de Geoquímica, pelo apoio, pela realização das análises granulométricas e preparação de amostras para a difração de raios X;

Ao engenheiro MSc. Isaac Sayeg e equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos técnicos do Laboratório de ICP-OES/MS Marinês, Margareth, Ricardo, e ao Paulo Mori do Laboratório de Fluorescência de raios X, pela colaboração e realização de análises químicas;

Ao Dr. Flávio Carvalho e Prof^a Dra. Lilia M. Sant'Agostino pela realização das análises por difração de raios X;

Aos funcionários dos Departamentos GSA: Antonio (LIG), Elaine (Sedimentologia), Gisele (CEPAS), Luiz (CPGeo), Samuel, Verônica; e GMG: José Paulo (LTA), Marcos (ME).

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação Ana Paula Cabanal, Magali Rizzo e Tadeu;

Aos funcionários da Biblioteca, das Secretarias de Departamentos, da Administração Técnica e Acadêmica, Seção Gráfica, Seção de Veículos, Seção de Manutenção, Seção de Segurança e Seção de Limpeza;

À Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo, pelo apoio na esterilização das amostras de lodo de esgoto, realização dos trabalhos de campo e disponibilização de dados, em especial ao Dr. Wagner Bettiol;

À SABESP, pela permissão para a coleta das amostras de lodo de esgoto e pelo acompanhamento da visita técnica;

À CAPES e ao CNPQ, pela concessão de bolsa;

Ao Francisco José Couto pela revisão do texto;

À Helena Cristina R. P. Kondo pela colaboração nos textos em inglês;

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, com quem trabalhei na disciplina de Química Tecnológica Geral, pelo apoio e compreensão;

Às minhas irmãs Mariangela, Márcia e Marcella pela amizade, pelo carinho e por compreenderem a minha ausência;

E a todos cujos nomes não foram mencionados, mas que participaram com seu apoio, seu sorriso, que aliviaram muitas vezes as dificuldades desse caminhar;

E a ELE, que nos ilumina todos os dias para que possamos ter o discernimento e a saúde necessários nessa nossa jornada na Terra.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Vazão média afluyente (m ³ /s) (ANDRIGUETI, 2005)	34
Figura 1-2 – Sistemas de tratamento de esgotos na Grande São Paulo (SABESP, 2005)	36
Figura 1-3 – Fluxograma do processo de tratamento de esgotos – ETE Barueri (SABESP, 2005)...	38
Figura 1-4 – Mapa geral de classificação das condições qualitativas do sistema de interceptação de carga de metais ETE de Barueri - SABESP (ANDRIGUETI, 2005).....	42
Figura 1-5 – Mapa geral de classificação das condições qualitativas do sistema de interceptação de carga de metais ETE de Barueri – SABESP sobreposto ao das ETEs da RMSP.....	43
Figura 3-1 – Variação das concentrações do cromo nos períodos seco e chuvoso nas coletas semanais comparadas ao limite CONAMA (2006).....	53
Figura 3-2 – Variação das concentrações do zinco nos períodos seco e chuvoso nas coletas semanais comparadas ao limite CONAMA (2006).....	54
Figura 3-3 – Variação das concentrações do níquel nos períodos seco e chuvoso nas coletas semanais comparadas ao limite CONAMA (2006).....	54
Figura 3-4 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas diferentes frações da amostra ETE17Q.....	64
Figura 3-5 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas frações da amostra ETE12iQ.....	64
Figura 3-6 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas frações da amostra ETE 08iQ.....	65
Figura 3-7 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas diferentes frações da amostra de lodo JAGUA.....	65
Figura 3-8 – Espectro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de lodo de esgoto da ETE Barueri	66
Figura 3-9 – Extratos contendo ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de lodo de esgoto, concentrado (cor castanho-escura) e diluído 1/20 (amarelo-brilhante).....	67
Figura 3-10 – Boxplots de enxofre para ambos os períodos.....	76
Figura 3-11 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, observados ao MEV: a) SE – detector de elétrons secundários; b) QBSD – detector de elétrons retro-espalhados.....	81
Figura 3-12 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto observados ao MEV....	82
Figura 3-13 – Detalhe dos cristais da Figura 3-12, apresentando fissuras de dissolução e formação de minerais secundários nas bordas, observados ao MEV	82

Figura 3-14 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, apresentando crescimento de minerais secundários nas bordas, observados ao MEV.....	83
Figura 3-15 – Cristais contendo enxofre isolados da matriz lodo de esgoto observados ao MEV.....	83
Figura 3-16 – Espectro EDS obtidos no ponto 1 dos cristais da Figura 3-15.....	83
Figura 3-17 – Estrutura cristalina observada ao MEV, isolada da matriz lodo de esgoto.....	84
Figura 3-18 – Espectro EDS obtido da análise pontual na superfície da estrutura cristalina da Figura 3-17 (Ponto 1).....	84
Figura 3-19 – Espectro EDS obtido da análise pontual na parte interna da estrutura cristalina da Figura 3-17 (Ponto 2).....	84
Figura 3-20 – Estruturas com provável origem orgânica, contendo enxofre, isoladas da matriz lodo de esgoto, observadas ao MEV.....	85
Figura 3-21 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 1 na estrutura da Figura 3-20.....	85
Figura 3-22 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, observados ao MEV...	86
Figura 3-23 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 1 na estrutura da Figura 3-22	87
Figura 3-24 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 2 na estrutura da Figura 3-22	87
Figura 3-25 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 3 na estrutura da Figura 3-22	87
Figura 4-1 – Modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman-Stern-Grahame: (a) distribuição de cargas; (b) distribuição do potencial elétrico (JOLIVET, 1994 apud REINHARDT, 2004).....	90
Figura 4-2 – Imagem do resíduo de lama de aciaria seca, obtida ao MEV.....	95
Figura 4-3 – Imagem do resíduo de lama de aciaria lavada, exibindo esferas de ferro, obtida ao MEV	95
Figura 4-4 – Análise granulométrica estatística gráfica.....	96
Figura 4-5 – Histograma obtido a partir da Figura 4-4 para análise granulométrica da amostra característica do resíduo da lama de aciaria. Os valores assinalados em negrito correspondem aos diâmetros de partículas com maior frequência na amostra.....	96
Figura 4 6 – Imagem obtida pela observação de amostra de lama de aciaria (entre # 30 e # 45) com 3 pontos analisados pelo EDS.....	100
Figura 4 7 – Espectro EDS - ponto 1 - amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45.....	101
Figura 4 8 – Espectro EDS - ponto 2 - amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45.....	101
Figura 4 9 – Espectro EDS - ponto 3 - amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45.....	101

Figura 4-10 – Análise mineralógica de amostra de lama de aciaria – entre # 30 e # 45.....	102
Figura 4-11 – Análise mineralógica de amostra de lama de aciaria – menor que # 45.....	102
Figura 4-12 – Espectro FTIR da amostra de turfa in natura obtido na presente tese.....	107
Figura 4-13 – Estrutura quelante da turfa (extraído de Couillard, 1994).....	108
Figura 4-14 – Ensaio de adsorção de metais pesados presentes em lodo de esgoto em coluna de polietileno: (a) coluna 8 mm e (b) 18 mm: 1ª camada de 0,5000 g de turfa; 2ª camada 1,0000 g de lodo. Extrato recolhido em frascos de polietileno de 40 mL.....	116
Figura 4-15 – Conjunto de colunas dispostas para ensaio de adsorção. A solução extratora foi adicionada gota a gota a partir de colunas graduadas de vidro dispostas pouco acima desse conjunto.....	117
Figura 4-16 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto JAGUA.....	122
Figura 4-17 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto ETE17Q.....	122
Figura 4-18 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto ETE12iQ.....	123
Figura 4-19 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto ETE08iQ.....	123
Figura 4-20 – Comparação da adsorção de metais pela turfa em pH 6,5 e 8,5 – ETE17Q.....	126
Figura 4-21 – Comparação da adsorção de metais pela turfa em pH 6,5 e 8,5 – ETE08iQ.....	126
Figura 4-22 – Distribuição do cobre e do níquel nas frações íons trocáveis, matéria orgânica e carbonatos para as amostras de lodo de esgoto ETE 08iQ, 12iQ, 17Q e JAGUA.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1 – Disposição final de lodo de esgoto nos Estados Unidos e Europa (TSUTIYA, 2000).....	18
Tabela 1-2 - Proposta da União Européia de redução dos teores de metais pesados em lodo de esgoto para uso em solos agrícolas (UNIÃO EUROPÉIA, 2001).....	27
Tabela 1-3 – Teores máximos de metais pesados admitidos no lodo a ser utilizado na agricultura, segundo a legislação de diversos países (mg/kg de matéria seca) Brasil (CONAMA, 2006); França (FR), Holanda (HOL), Suécia (SUE), Alemanha (ALE), Dinamarca (DIN) e Espanha (ESP) (UNIÃO EUROPÉIA, 2001); EUA e EUA/EQ (EPA, 1993).....	29
Tabela 1-4 - Teores de metais pesados para lodo de esgoto para fins agrícolas, segundo CETESB (1999), Resolução CONAMA nº 359 (2006) e IAP (2003) (nd = não definido).....	30
Tabela 1-5 - Taxas de aplicação anual máxima e carga máxima acumulada, segundo Norma CETESB (1999) e a Resolução CONAMA nº 359 (2006).....	31
Tabela 1-6 – Concentração de metais pesados (mg/kg, base seca) em lodos de esgoto da ETE Barueri (ND = concentração abaixo do limite de detecção; NA = resultado não disponível) (TSUTIYA, 2000).....	44
Tabela 1-7 – Concentração de metais pesados em lodo de esgoto da ETE Barueri (ND concentração abaixo do limite de detecção) (TSUTIYA, 2002).....	45
Tabela 1-8 – Concentração de organismos patogênicos em lodo de esgoto permitidos pela Resolução CONAMA nº 359 (2006) e da ETE Barueri (TSUTIYA, 2000; TSUTIYA, 2002) (ST = sólidos totais, NMP = nº mais provável, UFF = unidade formadora de floco, UFP = unidade formadora de placa)....	46
Tabela 3-1 – Resultados do teste não-paramétrico de Wilcoxon Mann-Whitney, aplicado aos dados obtidos para as concentrações dos elementos de interesse, para verificar sua igualdade nos dois períodos climáticos.....	52
Tabela 3-2 – Extratores possíveis para cada fração química e considerações a respeito da sua utilização extraído de Gleyzes et al. (2002) e Chang et al. (1984).....	57
Tabela 3-3 – Esquema para extração sequencial em amostras de lodo de esgoto [modificado de Silveira (2002) e Bertoncini (2002)].....	58
Tabela 3-4 – Médias percentuais para Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem das 17Qa e 17Qb, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD.....	61
Tabela 3-5 – Percentual extraído de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem da amostra ETE12iQ, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD.....	62
Tabela 3-6 – Percentual extraído de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem da amostra ETE08iQ, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD.....	62
Tabela 3-7 – Percentual extraído de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem da amostra de lodo JAGUA, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD.....	63

Tabela 3-8 – Percentuais de extração de metais (Zn, Ni, Fe, Cr e Cu) extraídos com os ácidos húmicos e fulvicos presentes em lodo de esgoto da ETE Barueri (média e desvio padrão). Em negrito itálico se encontram os percentuais desses metais obtidos da extração sequencial, com NaClO 5%.....	67
Tabela 3-9 – Percentual de metais fitodisponíveis, extraídos com ácidos orgânicos.....	68
Tabela 3-10 – Análise descritiva das concentrações de enxofre obtidas para os períodos climáticos chuvoso e seco.....	75
Tabela 3-11 – Resultados das análises realizadas para amostras do lodo de esgoto no laboratório de fertilizantes corretivos e resíduos orgânicos – ESALQ/USP.....	77
Tabela 3-12 – Razão isotópica $\delta^{34}\text{S}$ obtida para amostras de lodo de esgoto.....	78
Tabela 4-1 – Distribuição da frequência granulométrica dos tamanhos das partículas do resíduo da lama de aciaria e respectiva análise estatística.....	97
Tabela 4-2 - Análises químicas quantitativas por ICP-OES dos elementos maiores e menores em lama de aciaria.....	98
Tabela 4-3 – Análises químicas por FRX dos elementos traço em lama de aciaria.....	99
Tabela 4-4 – Análises quantitativas obtidas por DRX e Rietveld para os resíduos de aciaria das frações granulométricas < # 45 e entre # 30 e # 45, estudadas nesta tese.....	103
Tabela 4-5 – Análise química das cinzas da amostra de turfa, obtida por FRX extraída de Franchi (2004).....	106
Tabela 4-6 – Concentrações das espécies químicas analisadas em amostras de águas de chuva na região central de São Paulo: média ponderada por volume (MPV) de 94 amostras para pH e condutividade e 69 amostras para cátions e ânions no período de 07/2002 a 02/2003.....	113
Tabela 4-7 – Cálculos utilizados para a elaboração da solução da “água da chuva” a partir dos dados de Leal et al., 2004.....	114
Tabela 4-8 – Concentração (mg/L) de metais presentes nos extratos de AHFs – ensaios sem e com turfa em pH 6,5.....	118
Tabela 4-9 – Concentração (mg/L) de metais presentes nos extratos de AHFs – ensaios sem e com turfa em pH 8,5.....	118
Tabela 4-10 – Adsorção de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu pela turfa in natura em pH 6,5 e 8,5 (AHFs da amostra de lodo de esgoto ETE 17Q).....	119
Tabela 4-11 – Adsorção de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu pela turfa in natura em pH 6,5 e 8,5 (AHFs da amostra de lodo de esgoto ETE 08iQ).....	119
Tabela 4-12 – Adsorção de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu pela turfa in natura – batelada amostras 08iQ, 12iQ, 17Q e JAGUA.....	120
Tabela 4-13 – Concentração de metais (mg/L) presentes nas lixívias das amostras de lodo de esgoto sem e com camada de turfa em coluna.....	121

Tabela 4-14 – Resultados ensaio pH ideal de adsorção – turfa in natura obtidos por FRANCHI (2004).....	124
--	-----

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Definição de lodo de esgoto.....	17
1.2	Revisão bibliográfica.....	19
1.2.1	<i>Utilização de esgoto e lodo de esgoto na agricultura através dos tempos e diferentes países.....</i>	<i>19</i>
1.2.2	<i>Lodo de esgoto na agricultura no Brasil.....</i>	<i>28</i>
1.2.3	<i>Plano Diretor de uso e disposição dos lodos das ETEs da RMSP.....</i>	<i>33</i>
1.2.4	<i>Características do lodo de esgoto.....</i>	<i>36</i>
1.2.4.1	<i>Características físicas.....</i>	<i>36</i>
1.2.4.2	<i>Características químicas.....</i>	<i>40</i>
1.2.4.3	<i>Características microbiológicas (principais agentes patogênicos e processos de redução de organismos patogênicos).....</i>	<i>45</i>
2.	OBJETIVOS.....	47
3.	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO DA ETE BARUERI.....	48
3.1	“Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ETE Barueri – RMSP diante do fator sazonalidade”.....	51
3.1.1	<i>Resultados e discussão.....</i>	<i>51</i>
3.1.2	<i>Conclusões.....</i>	<i>54</i>
3.2	“Metais pesados em lodo de esgoto da ETE Barueri: fracionamento químico como instrumento de avaliação da possibilidade de sua utilização agrícola”.....	56
3.2.1	<i>Resultados e discussão.....</i>	<i>60</i>
3.2.2	<i>Conclusões.....</i>	<i>73</i>
3.3	“O enxofre em lodo de esgoto da ETE Barueri, SP”	75
3.3.1	<i>Resultados e discussão.....</i>	<i>75</i>
3.3.2	<i>Conclusões.....</i>	<i>88</i>
4.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM LODO DE ESGOTO COM TURFA.....	89

4.1	Definição.....	89
4.2	Adsorventes para metais pesados.....	91
4.3	Caracterização dos adsorventes.....	94
4.3.1	<i>Agregado siderúrgico.....</i>	<i>94</i>
a)	Caracterização física.....	94
b)	Caracterização química.....	97
4.3.1.1	Resultados e discussão.....	98
4.3.2	<i>Turfa.....</i>	<i>105</i>
4.3.2.1	Características da turfa.....	105
4.3.2.2	Propriedades adsorptivas da turfa.....	108
4.3.2.3	Ensaio de adsorção.....	109
4.3.2.3.1	<u>Materiais e método.....</u>	<u>110</u>
a.	<i>Adsorção dos metais pesados extraídos com os ácidos húmico e fúlvico do lodo (AHFs).....</i>	<i>111</i>
b.	<i>Ensaio de adsorção com “água de chuva”.....</i>	<i>112</i>
b.1	<u>Ensaio em batelada.....</u>	<u>115</u>
b.2	<u>Ensaio em coluna.....</u>	<u>115</u>
4.3.2.3.2	<u>Resultados.....</u>	<u>117</u>
a.	<i>Adsorção dos metais pesados extraídos com os ácidos húmico e fúlvico do lodo (AHFs).....</i>	<i>117</i>
b.	<i>Ensaio de adsorção com “água de chuva”.....</i>	<i>120</i>
b.1	<u>Ensaio em batelada.....</u>	<u>120</u>
b.2	<u>Ensaio em coluna.....</u>	<u>121</u>
4.3.2.3.3	<u>Análise e conclusões.....</u>	<u>124</u>
5.	DISCUSSÕES GERAIS.....	130
6.	CONCLUSÕES FINAIS.....	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	139
	APÊNDICES.....	150
	APÊNDICE A.....	151
	APÊNDICE B.....	168
	APÊNDICE C.....	198

RESUMO

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cr, Cu, Fe e S em lodo de esgoto: comportamento químico, adsorção e proposta de tratamento.** 2007. 220p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

A preocupação com a disposição de lodo de esgoto no Brasil resultou do aumento do volume de esgoto tratado e tem exigido alternativas para a sua disposição final. A princípio, a utilização agrícola se apresenta como uma das propostas viáveis uma vez que o lodo é rico em matéria orgânica, macro e micronutrientes necessários à fertilidade dos solos. Entretanto, há que ser considerado o impacto ambiental de alguns desses elementos, como Hg, As, Cd, Pb, Ag, Cu, Zn entre outros, sobre o solo, biota e águas, superficiais e subterrâneas. A ETE Barueri é a maior estação de tratamento de esgoto do estado de São Paulo e recebe efluentes domésticos e industriais, motivo pelo qual os metais pesados são encontrados nos lodos em teores muitas vezes acima dos permitidos pela legislação federal (CONAMA, 2006). Com base nesses aspectos esta tese investigou principalmente a variação dos teores dos elementos Zn, Ni, Cr, Cu e Fe em 30 amostras de lodo, coletadas nos períodos chuvoso e seco, por um ano, para verificar: a influência da sazonalidade na sua qualidade para fins agrícolas, as suas possíveis associações com outros elementos e frações químicas na matriz do lodo (íons trocáveis, matéria orgânica, ácidos húmicos e fúlvicos, carbonatos, oxi-hidróxidos de ferro e manganês), bem como a capacidade de adsorção desses metais pela turfa, como proposta de tratamento. Os métodos utilizados para essa pesquisa incluíram as análises químicas por ICP-OES e fluorescência de raios X (FRX) e seu tratamento estatístico, o fracionamento químico, a espectroscopia de infravermelho (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), a difração de raios X (DRX), a análise térmica e a determinação da razão isotópica $\delta^{34}\text{S}$. Estas quatro últimas técnicas foram empregadas, em especial, para averiguar a procedência do enxofre contido no lodo. Os ensaios de adsorção com a turfa foram efetuados por batelada. Os resultados obtidos revelaram que os teores de muitos dos elementos químicos existentes no lodo de esgoto variaram em função das precipitações pluviométricas, dentre eles o níquel, o zinco e o enxofre, muitas vezes encontrando-se acima dos valores permitidos pela legislação. Verificou-se também que os maiores percentuais dos metais analisados no lodo de esgoto encontravam-se associados à fração dos “oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados” e não à matéria orgânica, constituinte bastante relevante da sua matriz. Na fração matéria orgânica, o teor de cobre foi o mais elevado dentre os demais elementos. Os espectros FTIR indicaram o baixo grau de humificação dessa matéria orgânica. As fezes humanas, os surfactantes e os combustíveis fósseis apareceram como provável origem do enxofre no lodo. A solução “água de chuva” extraiu níquel e cobre do lodo de esgoto nos ensaios em batelada e a turfa adsorveu preferencialmente o níquel ao cobre. Os percentuais de Zn e Ni associados aos ácidos húmicos e fúlvicos retidos pela turfa foram maiores em pH 6,5 que em pH 8,5. O cobre apresentou comportamento contrário. Os resultados obtidos permitem afirmar que qualquer emprego a ser dado a esse tipo de lodo exige tratamento prévio.

Palavras-chave: lodo de esgoto, metais pesados, enxofre, comportamento químico, adsorção.

ABSTRACT

PINHEIRO, C. H. R. **Zn, Ni, Cu, Fe and S in sewage sludge: chemical behaviour, adsorption and treatment proposal.** 2007. 220p. Thesis (Doctor's Degree) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

The increase of the wastewater treated volume in Brazil has demanded alternatives to the sewage sludge final disposal. At first, agricultural use is one of the viable recommendations since sludge is rich in organic matter, macro and micronutrients necessary to the fertility of the soil. However, it is necessary to consider the environmental impact of some of these elements such as Hg, As, Cd, Pb, Ag, Cu, Zn among others, on the soil, biota and surface and subterranean water. ETE Barueri is the biggest treatment plant in the state of São Paulo and receives domestic and industrial effluents and for this reason heavy metals are found in the sludge in contents highly above those allowed by federal Brazilian legislation (CONAMA, 2006). Based on these aspects this study mainly investigated the fluctuation in the concentration of the elements Zn, Ni, Cr, Cu and Fe in 30 samples of sludge, collected in the rainy and dry periods, over a year, in order to check: the influence of seasonality on its quality for agricultural purposes; their possible associations with other elements and its distribution in the solid phase in the sludge matrix (exchangeable ions fraction, organic matter fraction, humic and fulvic acids fraction, carbonates fraction, iron and manganese oxihydroxides fraction) as well as the adsorption capability of these metals by the peat, as a recommendation for treatment. The methods used for this research included the chemical analysis by ICP-OES and X-ray fluorescence (FRX), their statistical analysis, the chemical fractionation, the infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive scan (EDS), the X-ray diffraction (XRD), the thermal analysis and the isotopic ratios analysis $\delta^{34}\text{S}$. The last four techniques were used, specially, to investigate the origin of the sulphur present in the sludge. The adsorption experiments with the peat were conducted in bulk. The obtained results showed that the concentrations of several of the chemical elements present in the sewage sludge, among them nickel, zinc and sulphur, varied in relation to the pluvial precipitations, often being above values allowed by legislation. It was also found that the greater percentages of the metals in the sewage sludge were associated with the fraction of the poorly crystallised iron oxihydroxides and not with the organic matter, a rather relevant component of its matrix. In the organic matter fraction, the amount of copper was the highest amongst the other elements. The FTIR spectrums indicated the low decomposition degree of that organic matter. Human feces, surfactants and fossil fuels appeared as probable origin of the sulphur in the sludge. The “rainwater solution” extracted nickel and copper from the sewage sludge in the experiments in bulk, and the peat adsorbed the nickel preferably to the copper. The percentages of Zn and Ni, associated with the humic and fulvic acids, retained by the peat, were higher in pH 6,5 than in pH 8,5. The copper had the opposite behaviour. The results obtained allow us to state that any utilization of this type of sludge requires previous treatment.

Key-words: sewage sludge, heavy metals, sulphur, fractionation, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Definição de lodo de esgoto

O termo “esgoto” é utilizado como sinônimo de despejos de origens diversas como doméstica, industrial, comercial, pluvial, de áreas agrícolas e outros efluentes. Também é chamado de “águas residuárias”, numa tradução literal da palavra “*wastewater*”, muitas vezes substituindo o termo “*sewage*”. Os esgotos em geral são classificados como sanitários e industriais.

Constituídos principalmente de despejos domésticos, águas pluviais e de infiltração, os esgotos sanitários ou domésticos provêm de residências, edifícios comerciais ou quaisquer edificações e constituem-se principalmente da água do banho, urina, fezes, papel, restos de comida, sabão, detergentes, águas de lavagens. Segundo a NBR 7.229 da ABNT, uma pessoa produz de 150 a 200 L de esgoto por dia, considerando sua produção residencial em área urbana, enquanto em área rural esse volume cai para 120 L (JORDÃO et al., 1995).

Os esgotos industriais possuem características diversas em função do processo gerador, ou seja, os efluentes de cada indústria diferem entre si, necessitando ser analisados separadamente. Em geral, uma pessoa produz cerca de 70 L de esgoto em uma fábrica, segundo a mesma norma da ABNT.

Lodo de esgoto é a denominação dada ao resíduo sólido gerado em todos os sistemas de tratamento de esgotos, quer seja pela remoção de sólidos sedimentáveis do esgoto, quer pela utilização de tratamento químico ou biológico. A estabilização e a desidratação suficiente para obter entre 15% e 40% de sólidos nesse lodo são as condições mínimas necessárias para que ele seja removido da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), independentemente da

disposição. O tratamento e a disposição final desse lodo representam de 20% a 40% do custo operacional da ETE. As alternativas para essa disposição são (TSUTIYA, 2000):

- aterro sanitário ou aterro de lodo próximo à ETE
- lagoas de lodo
- reuso industrial
- incineração exclusiva ou co-incineração com resíduos sólidos urbanos
- conversão do lodo em óleo combustível
- recuperação de solos em áreas degradadas ou de mineração. *Landfarming* é uma alternativa que utiliza técnicas de cultivo e melhoramento do solo que viabilizam o crescimento de organismos visando a remediação em áreas contaminadas
- uso agrícola e aplicação em plantações florestais
- disposição oceânica

A Tabela 1-1 compara os percentuais das formas de disposição do lodo de esgoto nos EUA e Europa.

Tabela 1-1 – Disposição final de lodo de esgoto nos Estados Unidos e Europa (TSUTIYA, 2000)

Forma de disposição	EUA	Europa
Aterro	41%	40%
Uso agrícola	25%	37%
Incineração	16%	11%
Reflorestamento/ recomposição de área degradada	1%	2%
Disposição oceânica	6%	6%
Outras formas	10%	4%

Os lodos de esgoto podem apresentar propriedades semelhantes às dos demais produtos orgânicos utilizados na agricultura, como esterco bovino, avícola e suíno, podendo

ser aplicados à maioria das culturas, sendo que umas se adaptam mais que outras ao seu uso. É vetado o seu uso na horticultura e demais produtos consumidos crus que tenham contato direto com o lodo. Os cereais são as culturas mais recomendadas, e as que dão melhores respostas ao seu uso, além da fruticultura, reflorestamento e recuperação de áreas degradadas, dentro de critérios específicos de utilização (ANDREOLI et al., 2001). Em áreas degradadas, que se caracterizam por não fornecerem condições para o desenvolvimento e fixação da vegetação em função da falta de matéria orgânica, de nutrientes no solo e de atividade biológica, a adição de lodo de esgoto apresenta uma série de características que fornecem a recuperação e o reaparecimento da vegetação (TSUTIYA, 2000).

1.2 Revisão bibliográfica

1.2.1 Utilização de esgoto e lodo de esgoto na agricultura através dos tempos e diferentes países

A disposição dos resíduos humanos tem sido matéria de interesse desde que o homem vive em vilas e cidades. O registro mais antigo da utilização de lodo de esgoto em solo foi em Bunzlau, Alemanha, em 1559 (BASTIAN et al., 1992). Em 1869 essa prática foi implantada em Berlim, em uma área extensa que foi irrigada com esgoto *in natura*. A aplicação de esgoto ainda era utilizada na Alemanha há 15 anos, em Brunswick, com a proibição do plantio de vegetais e frutas nessas áreas. Além disso, a irrigação deveria ocorrer a 50 m de vias públicas e 100 m de residências. No caso da utilização de aspersores, esse distanciamento deveria ser aumentado para 115 m, observando-se sempre a direção do vento, que deveria estar soprando da via pública ou residências para o campo. Essas medidas foram suficientes para controlar a transmissão de doenças (MARA et al., 1989).

Na França, uma fazenda foi irrigada com esgoto no final do século XIX. Na Austrália, essa prática teve início em 1897, na Werribe Farm, localizada em Melbourne. Nessa época a cidade contava com 1 milhão de habitantes. Em 1986, a Werribe recebia cerca de 470.000 m³/dia de esgoto doméstico e industrial, que eram tratados em lagoas de estabilização e aplicados ao solo ou pastagem, numa área de aproximadamente 4.000 ha com capacidade para receber 195.000 m³/dia durante o verão (de outubro a abril), num total de 10 ou 11 aplicações de esgoto por estação. Praticamente metade do esgoto era perdida por evaporação e infiltração, e o remanescente, coletado por um sistema de drenagem e posteriormente descarregado na baía de Port Philip (MARA et al., 1989). Segundo os autores, esse sistema parecia ser uma boa opção para o tratamento e disposição de esgoto em solos sem maiores impactos ambientais, pois podia proporcionar a remoção de 93% a 98% da DBO (demanda bioquímica de oxigênio), tendo sido implantado sem a imposição de regulamentações. No inverno essa disposição direta do esgoto sobre o solo não seria possível devido às baixas taxas de evaporação. O fluxo de 250.000 m³/dia de esgoto era tratado numa área de 1.500 ha. Essa fazenda possuía na época grande rebanho bovino, 13.000 cabeças, que produziam cerca de 6.500 bezerros a cada inverno; a maioria deles era vendida após 18 a 22 meses. Somente 0,02% das carcaças eram condenadas por contaminação com *Cysticercus bovis*, taxa de ocorrência similar àquelas existentes em outras fazendas próximas. Isso demonstrou a efetividade do regime de irrigação na prevenção da transmissão dessa doença. Recentemente, a Austrália tem desenvolvido técnicas para tratamento de esgotos, dentre elas a remoção de metais pesados pelo uso de magnetita (PRIESTLEY, 1990). Esse país possui também uma norma de aplicação de lodo de esgoto, publicada em 1997, que o classifica em 4 categorias, segundo teores maiores ou menores de metais pesados, sendo sua aplicação, respectivamente, mais ou menos restringida.

Outros países vêm utilizando essa aplicação direta de esgoto em áreas agrícolas. Segundo a FAO (Food and Agriculture Organization), das Nações Unidas, a Índia possui uma área de aproximadamente 73.000 ha irrigada com esgotos. Porém, nesse caso, tem operado de maneira rudimentar e irracional, oferecendo risco à saúde. Mesmo assim, alguns resultados favoráveis têm sido obtidos, como o aumento da produção de grãos e vegetais, e efeitos positivos na produtividade do solo, mesmo após 30 anos de irrigação com esgoto.

No México, a irrigação com águas residuárias é aplicada em todo o país, nas cidades onde há sistema de esgoto, sendo que algumas delas as mesclam com água doce. Na Cidade do México e sua região metropolitana, a irrigação agrícola é feita com água servida. Nos 85.000 ha de áreas irrigáveis, são plantados alfafa, milho, trigo, feijão, aveia, tomates, beterraba. A combinação da água da chuva e de esgoto faz desse sistema de irrigação o maior do mundo. Seu sucesso relativo à alta produtividade agrícola é obtido graças a uma série de fatores: à aceitabilidade do solo para a irrigação com água de esgoto; ao aumento da produtividade do solo que resulta na colheita de duas safras por ano; à disponibilidade de grandes áreas de terra semi-árida; ao sistema de distribuição altamente desenvolvido e bem mantido de água de esgoto; ao abastecimento crescente de água de esgoto para os agricultores locais, que não têm que contar somente com a chuva; e à administração do sistema de abastecimento da água servida, que tem mais de 80 anos de experiência nessa prática. Porém, nem todos os estudos apontam somente vantagens quanto à produção de lodo de esgoto. Na Universidade de Guadalajara, o Centro Universitário de Ciências Biológicas e Agropecuárias realizou estudos que demonstraram que as estações de tratamento de esgotos constituem fontes importantes de emissões de aerossóis que contêm microorganismos como coliformes, *Escherichia coli* e estafilococos (RAMIREZ; VELASCO, 2003). Cabe ressaltar que os autores não mencionam nenhum monitoramento da qualidade dos solos e águas subterrâneas.

Na Tunísia, essa prática tem sido utilizada com sucesso desde 1964. A China possui 4.000 anos de experiência na combinação de vários tipos de fertilizantes orgânicos. Nesse país, somente 5% dos esgotos são tratados, sendo amplamente utilizados tanto na agricultura como na aquicultura. Os resíduos urbanos que não são utilizados diretamente na agricultura são geralmente dispostos em aterros sanitários. Normalmente, a excreta humana é estocada por quatro semanas antes de ser utilizada a fim de destruir ovos de helmintos. A compostagem de excretas humanas e animais e resíduos vegetais é amplamente utilizada. O principal critério para determinar a quantidade a ser aplicada ao solo é o teor de nutrientes, especialmente o nitrogênio, e a inibição da germinação e crescimento vegetal. Essas experiências mostraram o valor do lodo de esgoto como fertilizante (MARA et al., 1989).

Nos Estados Unidos, experiências realizadas também confirmaram o valor da utilização do lodo de esgoto como fertilizante. As cidades de Milwaukee e Toledo obtiveram sucesso na comercialização de fertilizantes gerados pela digestão ativada e anaeróbia de lodo de esgoto. Bastian et al. (1992), relata os resultados dos testes com a utilização de lodo de esgoto digerido em solo e sugeriu recomendações para o seu uso efetivo de forma segura.

Em 1960, o Departamento Metropolitano de Águas do Distrito da Grande Chicago foi confrontado com o problema sério do destino dos sólidos originados do tratamento de esgoto. Em 1967, eles iniciaram uma série de pesquisas e testes. O mais significativo deles foi o projeto realizado em parceria com a Universidade de Illinois, com o patrocínio da United States Environment Protection Agency (USEPA). O propósito desse projeto foi demonstrar os benefícios agrícolas possíveis e as mudanças ambientais que decorriam da aplicação do lodo de esgoto digerido em áreas agricultáveis. Essas atividades e projetos de pesquisa foram desenvolvidos para demonstrar que a utilização do lodo de esgoto poderia ser segura em áreas agrícolas e para a recuperação de solos contaminados.

Em 1972, a aplicação de lodos e esgotos foi reconhecida como um método alternativo para os estágios de tratamento efetivo de águas residuárias. Mas, somente em 1973, na Conferência de Illinois, na cidade de Champaign, os resultados das inúmeras pesquisas puderam ser reunidos e discutidos por especialistas com conhecimento a respeito dos vários aspectos relacionados à aplicação de efluentes e lodos em solos. O resultado dessa conferência foi dar direcionamento aos pesquisadores das agências governamentais e universidades, e evidenciar a necessidade do desenvolvimento de programas de pesquisa relacionados à efetiva utilização de lodo de esgoto em solos. Ainda não havia nenhuma regulamentação para essa prática. Após a conferência, uma das preocupações a respeito da aplicação de lodo de esgoto em solo era o impacto dos metais e outros elementos presentes nesse lodo sobre as culturas e a cadeia alimentar. O boro, cádmio, cobalto, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo e zinco são potencialmente perigosos para as plantas e para a cadeia alimentar, e seriam necessários o controle e a limitação das quantidades desses elementos aplicados ao solo através do lodo de esgoto.

Corroborando essa preocupação, membros do Serviço Consultivo Agrícola Nacional Britânico verificaram baixo crescimento das culturas após a aplicação de lodo de esgoto, decorrente da presença de metais. Nessa ocasião, foi proposto o conceito de “zinco equivalente”, ou seja, a máxima acumulação de 560 kg/ha de zinco equivalente (igual à concentração de $Zn + 2 \times \text{concentração de } Cu + 8 \times \text{concentração de } Ni$). Esses coeficientes da equação refletiam as fitotoxicidades relativas dos três metais. Esse conceito foi ainda aperfeiçoado combinando-se o zinco equivalente com a capacidade de troca catiônica do solo (CTC). Propôs-se uma acumulação máxima de zinco equivalente de 5% da CTC. Esse valor foi alterado em 1974 pela USEPA para 10% da CTC, e o coeficiente do Ni na fórmula do “zinco equivalente” baixou de 8 para 4. Além disso, sugeriu-se que a razão concentração de cádmio: concentração de zinco não excedesse 1:100, como uma maneira de prevenir o

acúmulo excessivo de cádmio. Dessa forma, o zinco se tornaria fitotóxico antes que o cádmio tivesse se acumulado em níveis excessivos.

Ainda em 1974 propôs-se uma revisão desses parâmetros da USEPA. Uma das alterações mais significativas foi a recomendação para que a aplicação anual de cádmio não excedesse 2,24 kg/ha e que a aplicação cumulativa desse metal não fosse maior que 11,2 kg/ha. Esse parâmetro baseava-se no pressuposto de que, depois de cinco anos respeitando a aplicação máxima anual, os níveis de cádmio no solo ainda seriam como os encontrados naturalmente em solos. Além do cádmio, a acumulação máxima de Pb, Ni, Zn e Cu também precisariam estar de acordo com os conhecimentos existentes a respeito de suas relativas fitotoxicidades, levando-se em consideração os tipos de solo e seus respectivos valores de pH.

Em 1976, a USEPA solicitou que o Conselho para Ciência e Tecnologia da Agricultura reunisse uma força-tarefa para rever as mais recentes pesquisas, especialmente as pesquisas de campo, voltadas à aplicação de lodo de esgoto em diferentes solos agrícolas. O relatório dessa investigação foi desenvolvido por uma equipe multidisciplinar de cientistas engajados na pesquisa nessa área e concluiu que cada método utilizado tinha sua limitação e que nenhum deles sozinho poderia ser aplicado de forma universal. Quanto aos metais e seu risco potencial às plantas, aos animais e ao homem, concluíram que o Mn, Fe, Al, Cr, As, Se, Sn, Pb e Hg, com a utilização de práticas ou técnicas adequadas, constituíam pouco risco à produção agrícola e acúmulo em plantas quando o lodo de esgoto era aplicado ao solo. Os demais metais: Cd, Cu, Mo, Ni e Zn, devido à sua acumulação em plantas, poderiam trazer risco a elas, aos animais e aos seres humanos sob certas circunstâncias. Eles recomendaram que a aplicação máxima segura de cada um dos metais poderia diferir para cada solo como resultado das suas diferentes CTC (capacidades de troca catiônica) e da relativa toxicidade dos vários metais. Indicaram também que a presença de metais em vegetais estava mais estreitamente relacionada à quantidade total de metais aplicada ou ao acúmulo de metais no

solo que à concentração de metais no lodo de esgoto. Conseqüentemente, um limite para a concentração de metais não necessariamente poderia proteger as plantas e animais dos problemas que poderiam resultar da aplicação excessiva de metais ao solo. Esse relatório também recomendou muitas opções de manejo para solos tratados com lodo que poderiam ser usadas para manter a concentração de metais em alimentos e plantações agrícolas a um nível baixo. Uma dessas opções era manter o pH do solo maior ou igual a 6,5.

Em 1978, a USEPA publicou proposta de regulamentação contendo os critérios mínimos para a disposição de resíduos sólidos em solos, classificados segundo sua probabilidade significativa de causar efeitos adversos à saúde ou ao meio ambiente. A essa proposta foram acrescentadas contribuições de outros comitês de pesquisa, o que deu origem à regulamentação federal 40 CFR Part 257 “Critérios para a classificação das utilidades e prática da disposição de resíduos sólidos”. Esta fixava a aplicação máxima cumulativa de Cd baseada na CTC do solo. Adotaram-se medidas para o controle de Cd, como a utilização da safra somente para alimentação animal e o controle dessa distribuição. Além disso, o pH do solo precisaria ser igual ou maior que 6,5, pelo tempo necessário ao crescimento da safra, e não poderiam ser utilizadas para plantio áreas comprometidas com elevados níveis de Cd, devendo os proprietários ser orientados a esse respeito.

Em 1979, relatórios divulgados pela USEPA traziam os resultados das pesquisas sobre os efeitos da presença de Cd e Zn em lodo de esgoto sobre as espécies vegetais, compilando as últimas informações publicadas sobre esse assunto. O objetivo era que estas pudessem ser usadas juntamente com as regulamentações propostas para o controle da aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas. Um dos dados surpreendentes obtidos mostrava que, ao contrário do que se esperava, a CTC do solo não afetava a adsorção de metais pelas plantas em solos tratados com lodo de esgoto. Também essa adsorção, depois do primeiro ou segundo ano de aplicação anual, permanecia quase constante de ano para ano para algumas espécies. Para

comprovar esses resultados, em 1980 foi formada outra força-tarefa composta por cientistas nessa área. Esse grupo concluiu que realmente a CTC do solo não refletia adequadamente as propriedades que controlam a biodisponibilidade de Cd e Zn em solos tratados com lodo de esgoto. Revelaram que as concentrações de Cd e Zn em plantas que cresceram em solos calcários foram substancialmente menores que aquelas observadas em solos não calcários, bem como que, a um dado valor de pH, as concentrações de Cd e Zn na safra eram essencialmente as mesmas ou menores que a soma de repetidas adições anuais de lodo de esgoto. Por outro lado, esses estudos também indicaram que fatores tais como propriedades do solo e do lodo de esgoto, assim como as espécies de vegetais presentes, influem nas concentrações de Cd e Zn adsorvidas, tanto para uma única quanto para repetidas aplicações de lodo de esgoto em solos.

Finalmente, em 1984, a USEPA trazia as primeiras orientações para a aplicação em solo, distribuição e venda, disposição em aterro, incineração e disposição oceânica, desenvolvendo um programa de manejo de lodo de esgoto. Porém, somente em 1989 foram propostos os “Critérios para o manejo e disposição de lodo de esgoto”, norma 40 CFR Part 503, com o objetivo de regulamentar todas as práticas utilizadas pelos municípios nos Estados Unidos. Isso incluía a aplicação do lodo de esgoto em áreas agrícolas e não agrícolas, a distribuição e a venda, a disposição em aterros e a incineração.

A aplicação do lodo de esgoto na agricultura tem sido defendida por muitos cientistas e políticos como uma alternativa benéfica baseada na premissa de que a disponibilidade de quaisquer substâncias ou elementos tóxicos acumulados no solo pela adoção dessa prática já é muito bem conhecida. Entretanto, McBride (2003) enfatiza que não se deve generalizar a sua utilização, uma vez que depende do metal, do tipo de esgoto e das propriedades do solo e da cultura agrícola de interesse. O autor tece críticas à USEPA por subestimar os riscos e não publicar resultados de pesquisas suficientes para fundamentar as recomendações da norma 40

CFR Part 503. O autor considera essencial conhecer-se detalhadamente o solo em questão, especialmente pH, CTC, capacidade de tamponamento, conteúdo de matéria orgânica e argilominerais. Solos com pequena capacidade de tamponamento e adsorção de metais não são fortes candidatos à aplicação de lodo de esgoto ou de biossólido. Além disso, devem-se considerar também os riscos à população e aos animais.

No que diz respeito à Europa ocidental, a União Européia (2001) parte do ponto de vista de que a poluição não respeita limites e circula livremente por todo o continente. Porém, os países têm diferentes políticas ambientais e disparidades econômicas. A coleta e tratamento de esgoto têm uma longa história na Europa ocidental, entretanto, a extensão desses serviços públicos varia de país para país. Atualmente, a União Européia possui proposta de redução dos teores de metais pesados e outros contaminantes do lodo de esgoto conforme tabela abaixo. A tendência européia é restringir ao máximo a utilização do lodo de esgoto nos próximos 10 anos ou melhorar muito sua qualidade para fins agrícolas (Tabela 1-2).

Tabela 1-2 – Proposta da União Européia de redução dos teores de metais pesados em lodo de esgoto para uso em solos agrícolas (UNIÃO EUROPEIA, 2001)

Elemento	<i>Directive 86/278/EEC</i>	Proposta 2005	Proposta 2015	Proposta 2025
	mg/kg			
Cádmio	20 – 40	10	5	2
Cobre	1000 – 1750	1000	800	600
Cromo	-	-	800	600
Chumbo	750 – 1200	750	500	200
Mercúrio	16 – 25	10	5	2
Níquel	300 – 400	300	200	100
Zinco	2500 – 4000	3000	2000	1500

1.2.2 Lodo de esgoto na agricultura no Brasil

O aumento da produção de lodo de esgoto decorrente do crescimento do número de estações de tratamento de esgotos no Brasil tem exigido a busca de alternativas para a sua disposição final. A que tem se apresentado mais viável é a sua utilização agrícola. Porém, para que a aplicação dos lodos de esgoto na agricultura ocorra de forma segura para a população e para o ambiente, é necessário que essa atividade seja regulamentada, fixando-se suas condições e restrições. Outras alternativas para a disposição final do lodo também são possíveis, tais como a produção de agregado leve, a fabricação de tijolos e cerâmica, e a produção de cimento. A SABESP assinou com a empresa Cimento Rio Branco, do Grupo Votorantim, em maio de 2003, um acordo para estudos de aproveitamento do lodo proveniente do tratamento de esgoto como combustível alternativo e matéria-prima para a fabricação de cimento. O termo de cooperação tem validade de um ano, período em que serão realizados testes na unidade da empresa em Salto de Pirapora, região de Sorocaba, com o lodo desidratado da ETE de Barueri.

São Paulo e Paraná são estados brasileiros que possuem legislação própria para a disposição de lodo de esgoto. A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo) reconheceu a necessidade de rever a norma paulista de 1999 (Norma P 4.230), baseada na da agência ambiental norte-americana, USEPA – 40 CFR Part 503, porque tem observado a sua inadequação quanto aos parâmetros inerentes aos solos, biota e clima de São Paulo. Esses limites são menos restritivos que os adotados por países como França, Holanda, Suécia, Alemanha, Dinamarca e Espanha.

No Brasil, muitos estudos vêm sendo realizados, mas são ainda insuficientes para a caracterização dos lodos de esgoto e o completo entendimento das vantagens e desvantagens da sua aplicação agrícola em ambientes tropicais. Tal fato se dá porque essa utilização ainda é recente, segundo parecer dos especialistas presentes à quarta reunião do Grupo de Trabalho

(GT) Lodo de Esgoto da Câmara Técnica (CT) Saúde, Saneamento Ambiental e Gestão de Resíduos do CONAMA, realizada na Embrapa Meio Ambiente, na cidade de Jaguariúna, São Paulo, nos dias 15 e 16 de junho de 2004. Esse GT tinha por objetivo encaminhar à CT propostas e parâmetros para a elaboração de Resolução CONAMA que visava definir normas para a utilização de lodo de esgoto para solos agrícolas em todo o território brasileiro. Esse esforço resultou na Resolução CONAMA nº 359 (2006), segundo a qual o lodo de esgoto é um resíduo que pode conter elementos químicos e patogênicos danosos à saúde e ao meio ambiente. Ela representa um grande avanço na determinação de critérios e procedimentos para o uso agrícola do lodo de esgoto, mas ainda há muito nesse campo de pesquisa a ser realizado para a realidade brasileira.

Comparando os teores estabelecidos pela legislação brasileira com os dos Estados Unidos verifica-se que os nossos limites são mais restritivos somente para o cromo, igualando-se, para os demais elementos, aos adotados pela EPA para lodo de esgoto de qualidade excepcional EPA/EQ. Para o cádmio, o cromo, o cobre, o níquel e o mercúrio esses teores são mais elevados que os dos demais países, enquanto para o chumbo o limite estabelecido pela norma brasileira é um dos mais restritivos (Tabela 1-3).

Tabela 1-3 – Teores máximos de metais pesados admitidos no lodo a ser utilizado na agricultura, segundo a legislação de diversos países (mg/kg de matéria seca) Brasil (CONAMA, 2006); França (FR), Holanda (HOL), Suécia (SUE), Alemanha (ALE), Dinamarca (DIN) e Espanha (ESP) (UNIÃO EUROPÉIA, 2001); EUA e EUA/EQ (EPA, 1993)

Elemento	Brasil	EUA	EUA /EQ	FR	HOL	SUE	ALE	DIN	ESP
As	41	75	41	-	-	-	-	25	-
Ba	1300								
Cd	39	85	39	20	1,25	2	10	0,8	20
Cr	1000	3000	1200	1000	75	100	900	100	1000
Cu	1500	4300	1500	1000	75	600	800	1000	1000
Pb	300	840	300	800	100	100	900	120	750
Mo	50								
Hg	17	57	17	10	0,75	2,5	8,0	0,8	16
Ni	420	420	420	200	30	50	200	30	300
Se	100	100	36						
Zn	2800	7500	2800	3000	300	800	2500	4000	2500

O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) tomou como base parâmetros europeus, especificamente o espanhol, para estabelecer os aspectos legais que orientem a utilização de lodos de esgoto de estações de tratamento, adequadamente processados e que apresentem composição de interesse agrônômico. Esses aspectos envolvem critérios para elaboração, implementação e operacionalização das plantas de estações de tratamento de esgotos, bem como os procedimentos, níveis de competência e premissas para a concessão do licenciamento ambiental. Na Tabela 1-4 podem ser comparados os teores de metais pesados permitidos para o lodo de esgoto visando sua aplicação agrícola com base na Norma P 4.230 da CETESB (1999), na do IAP (2003) e na Resolução CONAMA nº 359 (2006). Verifica-se que as restrições impostas por estes últimos são bem maiores que as da agência ambiental paulista.

Tabela 1-4 – Teores de metais pesados para lodo de esgoto para fins agrícolas, segundo CETESB (1999), Resolução CONAMA nº 359 (2006) e IAP (2003) (nd = não definido)

Elemento	mg/kg (matéria seca)			
	CETESB	CONAMA	IAP	
			Limite	Nível de
Arsênio (As)	75	41	nd	nd
Cádmio (Cd)	85	39	20	16
Cobre (Cu)	4300	1500	1000	800
Cromo (Cr)	nd	1000	1000	800
Níquel (Ni)	420	420	300	240
Chumbo (Pb)	840	300	750	600
Zinco (Zn)	7500	2800	2500	2000
Mercúrio (Hg)	57	17	16	13
Molibdênio (Mo)	75	50	nd	800
Selênio (Se)	100	100	nd	

A Norma CETESB (1999) e a Resolução CONAMA nº 359 (2006) também definem taxas de aplicação anual máxima e carga máxima acumulada conforme a Tabela 1-5.

Tabela 1-5 – Taxas de aplicação anual máxima e carga máxima acumulada, segundo Norma CETESB (1999) e a Resolução CONAMA nº 359 (2006)

Elemento	Taxa anual máxima		Carga máxima acumulada	
	mg/kg ano matéria seca		kg/ha	
	CETESB	CONAMA	CETESB	CONAMA
Arsênio (As)	2,0	(*)	41	30
Cádmio (Cd)	1,9	(*)	39	4
Cobre (Cu)	75	(*)	1500	137
Cromo (Cr)		(*)		154
Níquel (Ni)	21	(*)	420	74
Chumbo (Pb)	15	(*)	300	41
Zinco (Zn)	140	(*)	2800	445
Mercúrio (Hg)	0,85	(*)	17	1,2
Molibdênio (Mo)		(*)		13
Selênio (Se)	5,0	(*)	100	13

(*) Segundo o Art. 17 da Resolução CONAMA nº 359 (2006), para a taxa de aplicação máxima em base seca deverá ser adotado o menor valor calculado de acordo com os seguintes critérios:

- I. a aplicação máxima anual de lodo de esgoto e produtos derivados em toneladas por hectare não deverá exceder o quociente entre a quantidade de nitrogênio recomendada para a cultura (em kg/ha), segundo a recomendação agronômica oficial do estado, e o teor de nitrogênio disponível no lodo de esgoto ou produto derivado (N_{disp} em kg/ t.), calculado como se segue:

Fórmula para cálculo do N_{disp} (mg/kg) para aplicação superficial: $N_{disp} = (FM/100) \times (K_{Kj} - N_{NH3}) + 0,5 \times (N_{NH3}) + (N_{NO3} + N_{NO2})$

Fórmula para cálculo do N_{disp} (mg/kg) para aplicação subsuperficial: $N_{disp} = (FM/100) \times (N_{Ki} - N_{NH3}) + (N_{NO3} + N_{NO2})$

- II. o cálculo da taxa de aplicação máxima anual deverá levar em conta os resultados dos ensaios da elevação de pH provocada pelo lodo de esgoto ou produto derivado constantes do Anexo II desta Resolução, no solo predominante na região, de modo a

garantir que o pH final da mistura solo-lodo de esgoto ou produto derivado não ultrapasse o limite de 7,0; e

- III. observância dos limites de carga total acumulada teórica no solo quanto à aplicação de substâncias inorgânicas.

A taxa máxima é importante para se assegurar que as quantidades aplicadas não acarretarão fitotoxicidade e outros efeitos danosos à saúde humana e à animal, além do comprometimento da qualidade ambiental.

Vale observar que ambas as legislações estaduais não puderam ainda estabelecer seus teores baseados em resultados de estudos realizados em solos tropicais, especificamente brasileiros, já mencionados anteriormente, devido ao pouco tempo de estudos, insuficientes para orientá-los. Muitos desses estudos ainda apresentam discrepâncias de resultados e muitos deles têm considerado a variabilidade de solos existentes no estado ou no âmbito nacional. Dynia e Boeira (2000) reconheceram um aspecto importante, ainda pouco investigado em solos tropicais, relativo à possibilidade de contaminação das águas subterrâneas e cursos d'água, decorrente da utilização de lodo de esgoto em solos agrícolas. A preocupação desses autores está mais relacionada ao nitrogênio, mas também pode ser estendida aos diferentes contaminantes inorgânicos e orgânicos.

Considerando-se as diferenças climáticas, de tipos de solos e dos fenômenos fisiológicos básicos do sistema lodo de esgoto–solo–espécie vegetal, é fundamental que se desenvolvam estudos específicos para cada conjunto de variáveis, visando à utilização segura do lodo de esgoto na agricultura. É necessário também levar em consideração os teores de metais naturalmente presentes nos solos em função da sua pedogênese. Diferentes solos que nunca receberam quaisquer agroquímicos apresentam concentrações bastante variáveis desses metais, conforme descreve Marchiori Junior (2002).

1.2.3 Plano Diretor de uso e disposição dos lodos das ETEs da RMSP

No início dos anos 1990, o governo do estado, com recursos do Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), iniciou o Projeto Tietê, com o objetivo de diminuir drasticamente a carga poluidora gerada na região metropolitana. Na sua 1ª etapa, o projeto visava diminuir a carga orgânica e cerca de 90% da carga inorgânica dos despejos das 1.250 empresas identificadas, enquadrando seus efluentes nos parâmetros de emissão estabelecidos. Esse programa de despoluição industrial exigiu maior capacitação técnica e aperfeiçoamento do corpo operacional da CETESB, com o conseqüente aumento na eficiência das ações de controle. A informatização dos procedimentos técnicos e administrativos e a infra-estrutura de instalação, comunicação e transporte tornaram-se compatíveis com as necessidades da agência ambiental.

A SABESP e a CETESB assinaram, em 1997, contrato que visava identificar a qualidade dos efluentes não-domésticos provenientes dos sistemas públicos de esgotos por meio da descarga em redes coletoras e do recebimento de efluentes por caminhão. Relatórios de Acompanhamento semestrais exibiam as atividades relativas ao controle das emissões de efluentes industriais.

A execução da 1ª etapa do Projeto Tietê da SABESP na Região Metropolitana de São Paulo ampliou de 24 para 65 o percentual de esgoto tratado, entre 1992 e 1998, bem como a capacidade de tratamento de esgotos na rede de 9,5 m³/s para 18 m³/s, ainda inferior à vazão máxima inicialmente planejada de 24,2 m³/s. Em 2002 teve início a 2ª etapa desse programa de saneamento ambiental, dando prosseguimento à ampliação da coleta e tratamento de esgotos para reduzir o lançamento de poluentes nos rios e córregos e melhorar a qualidade da água do rio Tietê. Nessa etapa, que compreende o período entre 2002 e 2008, o tratamento de esgotos na Região Metropolitana de São Paulo deve passar de 65% para 68%. Em 2002, a

ETE Barueri gerava diariamente cerca de 230 toneladas de lodo. Nessa fase do projeto, um convênio com a participação da SABESP e da CETESB, assinado em 2002 e com recursos do BID, tinha por objetivo o desenvolvimento de programas de prevenção à poluição e manutenção dos resultados obtidos na 1ª fase do programa de despoluição industrial e a implantação de um sistema de automonitoramento para as indústrias até então envolvidas.

A SABESP prevê para o final da 3ª etapa do Projeto Tietê, em 2015, o aumento da produção de lodo de esgoto para cerca de 1.500 toneladas diárias, sendo 1.060 dessas referentes à ETE Barueri, base úmida. As projeções das vazões tratadas de afluentes para a referida estação encontram-se no gráfico da Figura 1-1. Observa-se que ao final da 2ª etapa do Projeto Tietê, no primeiro semestre de 2008, a previsão para o volume de esgoto tratado é de 11 m³/s. Os valores para 2010 e 2015 são projeções que dependem do crescimento vegetativo a partir de 2007 e dos recursos para a 3ª etapa do projeto.

Figura 1-1 – Vazão média afluente (m³/s) (ANDRIGUETI, 2005)

- (1) Superintendência de Gestão de Projetos Especiais - TG, referente ao término da Segunda Etapa do Projeto Tietê.
- (2) Projeção calculada com base no crescimento vegetativo esperado a partir de 2007.
- (3) Projeção adaptada do Plano Diretor de Esgotos (Engenix-Latin Consult - 2000) – depende de equacionamento de recursos para a Terceira Etapa do Projeto Tietê.

O Plano Diretor de uso e disposição dos lodos das ETEs da RMSP, da SABESP, recomendou para a disposição final de lodos de esgoto o aterro exclusivo, o uso agrícola e a incineração. Atualmente, esses resíduos são encaminhados aos aterros sanitários municipais Bandeirantes e São João, ambos com sua capacidade quase no limite. Por meio de um convênio com a Prefeitura de São Paulo, os aterros recebem o lodo da SABESP, que se responsabiliza pelo tratamento do chorume nos depósitos. Entretanto, o Plano Diretor prevê o uso na agricultura dos lodos das ETEs Barueri, São Miguel e Parque Novo Mundo, secos termicamente na forma de *pellets*, e para os das ETEs Suzano e ABC a disposição em aterros. Para garantir a utilização agrícola dos lodos citados, o plano estabelece a necessidade da instalação de secadores térmicos nas ETEs Barueri e São Miguel, e a implantação de medidas de controle de recebimento de efluentes não-domésticos (ENDs) (ANDRIGUETI, 2005).

A figura 1-2 exibe a divisão da Região Metropolitana de São Paulo segundo seus sistemas de tratamento de esgotos.

Outras cidades do Estado de São Paulo também vêm aumentando e incrementando o tratamento de seus esgotos. Na busca de alternativas para a utilização do lodo das ETE, a SABESP desenvolveu o Saberfertil, biossólido produzido a partir do lodo da ETE de Franca. Em Franca, os esgotos doméstico e industrial são coletados separadamente, possibilitando que o primeiro seja aproveitado para fins agrícolas.

Figura 1-2 – Sistemas de tratamento de esgotos na Grande São Paulo (SABESP, 2005)

1.2.4 Características do lodo de esgoto

As características do lodo de esgoto estão relacionadas às do esgoto do qual ele provém, do tipo de lodo, primário, secundário, terciário, e do processo de tratamento utilizado: adensamento, estabilização, condicionamento e desidratação.

1.2.4.1 Características físicas

As características físicas do esgoto que serão aqui levadas em consideração são: matéria sólida, odor, cor e densidade.

O teor de matéria sólida é muito importante para dimensionar as unidades de tratamento de esgoto. Embora represente aproximadamente 0,08% dos esgotos, sua remoção é motivo de uma série de operações de tratamento.

A matéria sólida em suspensão, também denominada “sólidos suspensos totais (SST)” é constituída por partículas com diâmetro maior ou igual a $1,2 \mu\text{m}$. Dados da Síntese de Informações Operacionais dos Sistemas de Tratamento de Esgotos da RMSP, elaborada pela AEEE, Divisão de Engenharia de Desenvolvimento Operacional da Unidade de Negócio de Tratamento de Esgotos da SABESP, referente ao período de janeiro a dezembro de 2002, revelam que o teor médio de SST para o esgoto bruto da ETE Barueri é 192 mg/L, e no efluente final, após o tratamento, é de 20 mg/L. O mês de junho apresentou a concentração máxima de sólidos suspensos totais, 290 mg/L, enquanto nos meses de janeiro e março ocorreram as menores concentrações, aproximadamente 150 mg/L.

Os odores característicos dos esgotos indicam a presença dos gases que se originam durante o processo de decomposição. Dentre estes está o odor de ovo podre, característico da presença de gás sulfídrico (H_2S), típico de esgoto velho. Produtos sulfurosos, nitrogenados, ácidos orgânicos, entre outros, também estão presentes e contribuem para que odores variados também sejam encontrados nos esgotos. Despejos industriais podem conferir odores diferentes, específicos. Nas Estações de Tratamento de Esgotos, os odores desagradáveis ocorrem nos depósitos de material gradeado e nas operações de transferência de lodo.

A cor do esgoto está relacionada ao seu estado de decomposição. Quando mais frescos, os esgotos apresentam a coloração acinzentada, tornando-se mais escuros à medida que envelhecem. Assim, a cor preta é indicação de sua decomposição parcial. Outras cores podem ocorrer em esgotos industriais, principalmente pela presença de corantes ou tintas.

O esgoto com as características mencionadas anteriormente adentra a estação de tratamento e é submetido a diferentes etapas. A Figura 1-3 apresenta um esquema das etapas de tratamento do lodo de esgoto na ETE Barueri.

No tratamento preliminar são removidos: sólidos grosseiros, gorduras e areia. Os sólidos grosseiros são retidos com a utilização de crivos, grades e peneiras, visando evitar danos nos equipamentos mecânicos de bombeamento e remoção do lodo e obstruções em tubulações. Em geral, o material gradeado é disposto em aterros sanitários. As gorduras e outros materiais flutuantes, como papel, plástico, resíduos de alimentos, são retirados no processo preliminar em tanques ou caixas de retenção. A gordura presente no esgoto doméstico provém do uso de manteiga, óleos vegetais, da carne, cuja origem é doméstica, mas também dos óleos minerais derivados de petróleo eliminados por indústrias, postos de gasolina, garagens. Estes últimos aderem às paredes, entopem filtros, interferem e inibem a atividade biológica (JORDÃO et al., 1995). Esse processo de remoção de matéria graxa é complementado durante o tratamento primário.

Figura 1-3 – Fluxograma do processo de tratamento de esgotos – ETE Barueri (SABESP, 2005)

A areia ocasiona tanto desgastes por abrasão em equipamentos quanto a acumulação nos tanques durante o tratamento. Por isso é removida em caixas de sedimentação.

O processo de remoção de sólidos prossegue com o tratamento primário, no qual sólidos sedimentáveis, orgânicos e outros precipitados químicos são removidos em decantadores primários por gravidade, enquanto a matéria graxa é recolhida em escumas que se formam no processo de flotação de ar dissolvido. Nessa etapa do tratamento também ocorre a digestão do lodo, aeróbia e anaeróbia, bem como o condicionamento químico e térmico. No caso da ETE Barueri, atualmente só ocorre o químico orgânico, com a utilização de polímero sintético catiônico. Esses polieletrólitos são moléculas grandes, solúveis em água.

No tratamento secundário, ocorre a remoção mais efetiva da matéria orgânica biodegradável, que envolve a filtração biológica em reator de leito fixo, a utilização de lagoas de estabilização e os processos de lodos ativados em tanques de aeração. A forma mais utilizada para medir a quantidade de matéria orgânica presente no esgoto é a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que indica a quantidade de oxigênio necessário à oxidação da matéria orgânica presente no lodo. A DBO característica do esgoto doméstico bruto varia entre 100 e 300 mg/L e a do efluente após o tratamento secundário varia entre 20 e 30 mg/L. A DBO média do esgoto bruto da ETE Barueri referente ao período de janeiro a dezembro de 2002 foi de 273 mg/L, enquanto a do efluente final do tratamento foi de 33 mg/L (SABESP, 2002).

A remoção da umidade pode ocorrer em leitos de secagem, lagoas de lodo, filtros a vácuo, centrífugas, secagem térmica e filtro-prensa, que é o utilizado na ETE Barueri. As centrífugas e a secagem térmica estão em fase de testes.

O lodo final gerado pela ETE Barueri era disposto em pilhas sobre o solo da própria estação de tratamento, gerando um passivo ambiental avaliado por Assunção e Sígolo (1997) quanto aos teores de metais pesados. Esse procedimento foi interrompido por determinação da

CETESB, e o destino atualmente é o Aterro Sanitário Bandeirantes, como já mencionado anteriormente.

1.2.4.2 Características químicas

O lodo de esgoto possui composição muito variável de matéria orgânica, macronutrientes (N, P, K, S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo, Co, Se, B, Na e Cl) muito úteis à fertilidade dos solos.

Grande parte dos sólidos presentes no esgoto, cerca de 70%, é de origem orgânica, portanto eles são uma combinação de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, principalmente, que compõem compostos de proteínas, carboidratos, gorduras e óleos, uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas, etc. (JORDÃO et al., 1995). Outros elementos, como o fósforo, o enxofre e o ferro, também aparecem na composição de alguns desses compostos.

A matéria inorgânica presente nos esgotos é atribuída à areia e substâncias minerais dissolvidas. Muitas das substâncias orgânicas e inorgânicas do esgoto são constituintes do produto final do seu processo de tratamento. O lodo de esgoto contém elementos tóxicos, muitos deles metais pesados (Ag, Cd, Cr, Hg e Pb), e arsênio (As), originários de atividade industrial.

Sob o ponto de vista do tratamento de esgotos, a presença de metais pesados compromete a biodigestão dos lodos gerados pelas ETEs, e sob o agrônômico, a presença de compostos de metais pesados pode inibir processos bioquímicos que ocorrem no solo, tais como: a mineralização do nitrogênio e a nitrificação durante a decomposição da matéria orgânica.

Muitas vezes, os metais pesados presentes em solos têm origem na rocha matriz, cujos minerais primários são alterados por meio dos processos de intemperismo. O cobre, por

exemplo, está presente nos minerais olivina, hornblenda, biotita, anortita, andesita, albita, oligoclásio, ortoclásio (MELO et al., 2002). Assim, embora a origem dos metais pesados em lodo de esgoto possa ter essa contribuição natural, sua origem é, em grande parte, antrópica.

Os metais pesados originários da atividade industrial continuam a ser descartados em efluentes e podem estar presentes nos lodos de esgoto. As ETEs recebem os esgotos sanitários, que são constituídos de esgotos domésticos, água de infiltração e esgoto industrial. Para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a presença de metais pesados é um dos principais aspectos poluidores dos lodos de esgoto. A sua presença depende da proporção de lançamentos industriais versus vazão coletada de origem doméstica, ou seja, quanto maior a vazão de origem doméstica menores serão as concentrações de metais pesados nos lodos de esgoto.

A SABESP tem monitorado a procedência dos metais pesados presentes no esgoto tratado por Barueri. O mapa da Figura 1-4 exibe a qualidade dos esgotos que adentram a ETE Barueri sob o ponto de vista da carga de metais pesados.

gráfica. As áreas que aparecem monitoradas sob influência do rio Tamanduateí (TA15 e TA17), também com carga de metais pesados com concentração crítica, parecem sofrer influência da área a montante TA-21, onde se encontram indústrias como Cromação “FUJ” Ltda., na Vila Heliópolis, Aços Vic Ltda., no bairro do Cambuci, e Tekla Industrial Ltda. (indústria têxtil), situada na Vila Liviero.

Figura 1-5 – Mapa geral de classificação das condições qualitativas do sistema de interceptação de carga de metais ETE de Barueri – SABESP sobreposto ao das ETEs da RMSP

A Tabela 1-6 exhibe as concentrações de metais pesados encontradas nos lodos de esgoto da ETE Barueri em coletas realizadas em 1993, 1995, 1996 e 1997, mencionadas por Tsutiya (2000).

Tabela 1-6 – Concentração de metais pesados (mg/kg, base seca) em lodos de esgoto da ETE Barueri (ND = concentração abaixo do limite de detecção; NA = resultado não disponível) (TSUTIYA, 2000)

	As	Cd	Pb	Cu	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
11/03/93	<8,0	9,0	180	547	1.8	2.7	294	3,0	595
06/04/93	19	24	350	1167	6.8	37	600	2,0	2469
17/01/95	2,0	17	259	1706	4.8	23	244	ND	2338
10/02/95	2.3	31	195	1265	2.2	39	432	ND	1710
22/11/95		38	322	944	1.0		500		2403
05/03/96	68	8,0	147	545	0.7	12	411	ND	1889
29/01/97		20	101	485	0.0		239		2127
07/03/97	5.3	7.7	152	619	1.6	5,0	211	1.4	1850
09/12/97		7.6	152	664	0.67	NA	268		1800

As diferenças entre as concentrações dos metais podem refletir fatores como a sazonalidade e a ocorrência de descargas industriais momentâneas. Essas diferenças também foram observadas por El-Naim et al. (2004).

A ETE Barueri alterou no ano de 2000 os produtos químicos para o condicionamento do lodo de esgoto, passando a utilizar polímero orgânico catiônico, à base de acrilamida, em pó, em vez de cal, e cloreto férrico, sendo que em ambos os casos o desaguamento é feito por filtro-prensa de placas. Essa alteração resultou num menor percentual de sólidos do lodo final, que passou de 38% para 33%, porém não parece ter alterado muito as concentrações de todos os metais pesados existentes no lodo de esgoto. Miki et al. (2002) avaliaram os benefícios técnico-econômicos da utilização de polímeros no condicionamento do lodo de esgoto da ETE Barueri. Dentre as vantagens da sua utilização estão a redução dos custos operacional, da mão-de-obra e de investimentos com construção de silos de armazenamento de cal devido à ampliação do volume de esgoto tratado. No entanto, essa alteração compromete a utilização agrícola do lodo, tornando-se necessário o monitoramento da sua qualidade parasitológica e microbiológica.

A Tabela 1-7 mostra as concentrações de metais pesados (micronutrientes ou não) em lodo de esgoto da ETE Barueri com ambos os tipos de condicionamento.

Tabela 1-7 – Concentração de metais pesados em lodo de esgoto da ETE Barueri (ND concentração abaixo do limite de detecção) (TSUTIYA, 2002)

Metais pesados e outros elementos traço	Concentração em mg/kg base seca	
	Condicionamento com FeCl ₃ + cal	Condicionamento com polímero
Cd	18	8
Pb	189	180
Cu	850	660
Hg	2	ND
Mo	13	<50
Ni	349	360
Zn	1870	2328
As	12	ND
Se	1	ND

Outros poluentes orgânicos estão presentes no lodo de esgoto da ETE Barueri, tais como: agrotóxicos clorados (uso proibido em muitos países), dioxinas e furanos (utilizado na agricultura como herbicida), PCB (bifenilpoliclorados) (utilizados na fabricação de produtos elétricos e químicos de uso proibido), fenol (utilizado como desinfetante), pentaclorofenol (usado no tratamento químico da madeira), benzeno, clorometileno, metiletilcetona, tetracloretileno, triclorometileno, hexaclorobutadieno (entram na composição de tintas) e cloreto de vinila, bis(2-etil-hexil)ftalato (participam da composição de plásticos). As restrições à presença desses compostos em lodos de esgoto para fins agrícolas estão presentes na Resolução CONAMA nº 359 (2006), mas esses compostos não são objeto do presente estudo.

1.2.4.3 Características microbiológicas (principais agentes patogênicos e processos de redução de organismos patogênicos)

Nos esgotos sanitários estão presentes organismos patogênicos, fungos, vírus, bactérias e parasitas, que ficam absorvidos nas partículas sólidas e tendem a se concentrar no

lodo de esgoto. A esterilização do lodo de esgoto, fundamental para a sua utilização agrícola, pode ser feita utilizando processos físicos, químicos e biológicos tais como:

- redução biológica do teor de sólidos voláteis;
- oxidação química da matéria orgânica;
- alteração química do lodo tornando o meio inadequado à atividade biológica;
- desinfecção do lodo através da elevação da temperatura.

Esses processos de redução de patógenos podem ser agrupados em PSRP – Processos de Redução Adicional de Patógenos e PFRP – Processos de Redução Significativa de Patógenos, que possibilitam a produção de lodo de esgoto Classe A e B, adequados à utilização agrícola. As densidades de patógenos nas Classes A e B que constam na Resolução CONAMA nº 359 (2006) encontram-se na Tabela 1-8, bem como as encontradas na ETE Barueri em 1997, 1998 e 1999 (TSUTIYA, 2000; TSUTIYA, 2002). Os resultados expostos na tabela para os anos 1997 e 1998 referem-se aos obtidos para o condicionamento do lodo com cal e FeCl_3 e para 1999 com polímero, configurando o segundo condicionamento como inadequado sob o ponto de vista da possibilidade da exposição e contaminação microbiológica pelo uso agrícola do lodo de esgoto.

Tabela 1-8 – Concentração de organismos patogênicos em lodo de esgoto permitidos pela Resolução CONAMA nº 359 (2006) e da ETE Barueri (TSUTIYA, 2000; TSUTIYA, 2002) (ST = sólidos totais, NMP = nº mais provável, UFF = unidade formadora de floco, UFP = unidade formadora de placa)

	Concentração de organismos patogênicos			
	Coliformes	<i>Salmonella sp.</i>	Helmintos	Vírus
Lodo Classe A	< 103	ausência	< 0,25	< 0,25
Lodo Classe B	< 106	ausência	< 10	< 0,25
ETE Barueri 97	5,4	ausentes	1,4	
ETE Barueri 98	ausentes	ausentes	ausentes	
ETE Barueri 99	475.000	36,5	ausentes	

2. OBJETIVOS

Este trabalho investigou os seguintes aspectos relacionados ao lodo de esgoto da ETE Barueri:

- Verificar se os conteúdos de metais pesados e dos elementos associados, existentes no lodo de esgoto, sofrem alguma variação em função da precipitação pluviométrica, durante um ano de produção.
- Avaliar se o efeito da sazonalidade é fator preponderante para caracterizar esse lodo como resíduo e não como produto pronto para utilização agrícola. Essa análise foi feita com base em amostragem detalhada, análises químicas e estatísticas variadas, associadas à interpretação geoquímica.
- Caracterizar o lodo de esgoto segundo a distribuição dos metais pesados Cu, Cr, Ni, Fe e Zn nas suas diferentes formas químicas, ou seja, ligados às frações trocáveis, à matéria orgânica, carbonatos, óxidos de ferro e de manganês e substâncias húmicas,
- Pesquisar as possíveis origens do enxofre presente nas amostras de lodo de esgoto da ETE de Barueri, por meio da análise das correlações entre suas concentrações e as de outros elementos químicos, bem como da determinação da razão isotópica $\delta^{34}\text{S}$.
- Testar a capacidade da turfa como adsorvente dos metais pesados Cu, Cr, Ni e Zn presentes em lodo de esgoto utilizando ensaios em batelada e em coluna, como proposta de tratamento e com o propósito de minimizar o impacto poluidor de metais contidos no lodo.

3. CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO DA ETE BARUERI

A caracterização que virá a seguir teve por objetivo o entendimento do comportamento dos metais pesados cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni) e zinco (Zn) e elementos associados, presentes nas amostras de lodo de esgoto coletadas na ETE Barueri, tendo em vista a sua adequada utilização agrícola.

Os resultados obtidos possibilitaram a produção de três artigos. O primeiro deles abordou o fator sazonalidade como interferente na qualidade do lodo de esgoto produzido por essa estação de tratamento. Foram apresentados e discutidos os resultados das análises químicas totais para a obtenção dos teores totais dos elementos maiores e menores por ICP-OES e dos traços por fluorescência de raios X (FRX). Verificaram-se as correlações entre os elementos analisados, suas possíveis origens e características sazonais. Resultou em publicação sob o título “Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ETE Barueri – RMSP diante do fator sazonalidade” na revista *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, nº 2, p. 148-164, 2007.

O segundo apresentou a distribuição dos metais Cu, Cr, Fe, Ni e Zn nas diferentes frações químicas dos íons trocáveis, ligadas aos carbonatos, associadas aos óxidos de ferro e manganês, à residual e à matéria orgânica, incluindo-se também os ácidos húmicos e fúlvicos. A técnica conhecida como fracionamento, também denominada “especiação”, amplamente utilizada para o entendimento da distribuição dos elementos químicos nas fases sólidas, segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (TEMPLETON et al., 2000), baseia-se na aplicação de uma sequência de extrações químicas seletivas. Os métodos de fracionamento químico utilizam uma série de reagentes que são escolhidos para solubilizar sucessivamente as diferentes frações minerais

às quais se encontram associados os metais em estudo (GLEYZES et al., 2002). Diversos extratores podem ser utilizados para cada uma das frações, cujas vantagens e desvantagens foram organizadas na Tabela 3-1.

Pretendeu-se que esse procedimento contribuisse para o entendimento da disponibilidade desses metais, em suas diversas formas ou espécies químicas, no caso de o lodo ser disposto no meio ambiente. Esse artigo foi submetido à revista *Química Nova* sob o título “Metais pesados em lodo de esgoto da ETE Barueri: fracionamento químico como instrumento de avaliação da possibilidade de sua utilização agrícola”.

Dentre os elementos analisados, além dos metais, o lodo da ETE Barueri apresentou elevados teores de enxofre e cristais contendo esse elemento, que se formaram sobre as amostras micronizadas e secas, durante a preparação das pastilhas prensadas para determinação da concentração de elementos traços por fluorescência de raios X. A presença de enxofre em lodo de esgoto pode tornar possível o controle da toxicidade causada por metais pesados às bactérias metanogênicas, responsáveis pelo processo de tratamento anaeróbio de lodo primário. Lawrence e McCarty (1965) e Masselli et al. (1967) verificaram ser possível o controle dessa toxicidade em um biodigestor por meio da precipitação desses metais pesados como sulfeto. As concentrações de enxofre, suas correlações com outros elementos e espécies químicas, e suas prováveis origens, se encontram detalhadas no documento submetido para publicação, na revista *Geologia USP – Série Científica*, em dezembro de 2006, sob o título “O enxofre em lodo de esgoto da ETE Barueri, SP”. Em maio de 2007 foi encaminhada versão alterada conforme solicitação dos relatores.

Optou-se neste capítulo por apresentar e discutir de forma resumida todos os resultados obtidos na caracterização do lodo, porém eles se encontram mais bem detalhados nos referidos artigos, juntamente com os métodos de coleta, pré-tratamento e

análises químicas das amostras, bem como o tratamento estatístico desses dados. Estes se encontram na íntegra nos apêndices A, B e C, na ordem mencionada. Foram incluídos também neste capítulo dados que não foram colocados nos artigos, mas que contribuem para um melhor entendimento das investigações realizadas neste trabalho.

3.1 “Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ETE Barueri – RMSP diante do fator sazonalidade”

3.1.1 Resultados e discussão

Partindo-se das informações de que a distribuição e o comportamento das precipitações pluviais para a cidade de São Paulo apresentam, de maneira geral, distinção entre os dois macroperíodos de chuva, procurou-se verificar se o efeito sazonalidade atua sobre as concentrações dos metais pesados no lodo de esgoto da ETE Barueri. Segundo os relatórios de 2000 a 2005 do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo (IAG), ocorrem os períodos de menor e maior precipitação, que compreendem, respectivamente, os meses de abril a setembro e outro de outubro a março. Observa-se, ainda, que durante esses macroperíodos aconteceram variações eventuais, como picos de precipitação, nos meses de maio e julho de 2001 e 2002, e baixa pluviosidade nos meses de janeiro de 2000 e 2001, fevereiro, outubro e novembro de 2003. Por essa razão, consideraram-se as amostras 13iQ e 14iQ, coletadas no mês de outubro de 2003, pertencentes ao período seco.

As concentrações dos elementos maiores, obtidas por espectroscopia de emissão atômica por injeção de plasma induzido (ICP-OES), dos elementos traços por fluorescência de raios X (FRX) e da análise térmica para o enxofre (LECO) podem ser visualizadas em detalhe no trabalho de Pinheiro e Sígolo (2007), constante do Apêndice A desta tese.

O teste não-paramétrico de Wilcoxon foi utilizado para confirmar ou rejeitar a igualdade entre as médias de cada espécie química de interesse (Tabela 3-1). Seus resultados indicaram que as variáveis Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO , Cr , Cu , Pb e Zr possuíam concentrações semelhantes em ambos os períodos. Por outro lado, todos os demais apresentaram variação significativa das concentrações, associada ao fator sazonalidade. A amostra ETE 12iQ

apresenta comportamento anômalo, com seus teores de alumínio, cálcio, fósforo, titânio, cromo, cobre enxofre e zinco inferiores aos das demais amostras do mesmo período climático, e com percentuais de silício (SiO_2) superiores. No entanto, essa anomalia vem corroborar a idéia de que na produção do lodo de esgoto não se podem controlar eventuais alterações acentuadas da sua composição.

Tabela 3-1 – Resultados do teste não-paramétrico de Wilcoxon Mann-Whitney, aplicado aos dados obtidos para as concentrações dos elementos de interesse, para verificar sua igualdade nos dois períodos climáticos

Variáveis	Teste de	Conclusão
	$\text{Pr} > t $	
S	0,0013	$\neq$
Cr	0,1937	=
Cu	0,4982	=
Ni	0,0002	$\neq$
Pb	0,1281	=
Zn	0,0008	$\neq$
Zr	0,6654	=
Al_2O_3	$<0,0001$	$\neq$
SiO_2	0,0008	$\neq$
Fe_2O_3	0,1202	=
MnO	0,3245	=
P_2O_5	0,2453	=
CaO	0,0033	$\neq$
MgO	0,0427	$\neq$
Na_2O	0,0002	$\neq$
K_2O	0,0008	$\neq$
TiO_2	0,0001	$\neq$
P.F.	0,0004	$\neq$

Elementos associados aos minerais clásticos secundários e detríticos aparecem em concentrações maiores no período chuvoso. Assim, as concentrações maiores para o silício, alumínio, sódio e potássio podem estar associadas à presença mais significativa de quartzo e argilominerais oriundos de solos erodidos no período de maior precipitação pluviométrica. O titânio pode ser associado à presença de ilmenita, o lantânio à monazita e o bário à barita, biotita e muscovita. Os elementos S, Ca, Ni, Cr e principalmente o Zn têm suas concentrações

reduzidas pelo efeito de diluição, diferentemente do cobre. Este último deve, portanto, estar presente na forma menos solúvel.

As correlações entre as concentrações dos metais pesados e a precipitação pluviométrica indicam que, no período seco, os metais zinco e cromo são inversamente correlacionados com a pluviosidade, ou seja, quanto menor a precipitação pluviométrica, maior a concentração. Observa-se ainda que o cobre é o único dos metais a apresentar correlação entre o aumento da sua concentração em função do aumento da precipitação pluviométrica.

As variações entre as concentrações máximas e mínimas do cromo (Figura 3-1) e do zinco (Figura 3-2) num mesmo período climático são significativas.

Figura 3-1 – Variação das concentrações do cromo nos períodos seco e chuvoso nas coletas semanais comparadas ao limite CONAMA (2006)

Analisados sob a óptica da Resolução CONAMA nº 359 (2006), os teores máximos de cromo (1.079 mg/kg) e zinco (3.550 mg/kg) no período seco e somente do zinco no período chuvoso (3.076 mg/kg) excederam aos limites impostos por essa resolução. As concentrações de níquel no período seco estiveram muito próximas à máxima permitida pela legislação (Gráfico 3-3).

Figura 3-2 – Variação das concentrações do zinco nos períodos seco e chuvoso nas coletas semanais comparadas ao limite CONAMA (2006)

Figura 3-3 – Variação das concentrações do níquel nos períodos seco e chuvoso nas coletas semanais comparadas ao limite CONAMA (2006)

3.1.2 Conclusões

Concluiu-se que, no que diz respeito aos metais pesados, o lodo de esgoto da ETE Barueri necessitaria receber um pré-tratamento, caso se pretenda utilizá-lo como elemento de fertilidade em solos (biossólido). Essa conclusão baseia-se no fato de que o efeito da sazonalidade faz com que a qualidade do lodo produzido fique comprometida com relação aos

metais zinco e cromo, principalmente no período seco, quando suas concentrações se encontram muitas vezes acima ou muito próximas dos limites permitidos pela Resolução CONAMA nº 359 (2006). Para o zinco, esse quadro permanece também no início do período chuvoso. Quanto ao níquel, suas concentrações em algumas coletas dos meses de agosto e setembro estiveram próximas aos limites impostos por essa legislação brasileira. Além dos metais citados, outros elementos químicos também apresentaram variações significativas entre os períodos seco e chuvoso e podem alterar as características químicas desses lodos, no que diz respeito às suas interações com os metais pesados.

3.2 “Metais pesados em lodo de esgoto da ETE Barueri: fracionamento químico como instrumento de avaliação da possibilidade de sua utilização agrícola”

Além dos teores totais dos metais pesados cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn), procurou-se investigar a sua distribuição nas frações dos íons trocáveis, da matéria orgânica, dos carbonatos, dos oxi-hidróxidos de ferro e de manganês e residual, obtidas por meio de extração seqüencial. O principal objetivo dessa extração foi medir seletivamente a distribuição desses metais nas amostras de lodo de esgoto. Esse procedimento permitiu determinar as possíveis formas químicas em que eles se encontrariam se adicionados ao solo via lodo de esgoto e que poderiam torná-los disponíveis. A liberação de metais pesados a partir do lodo de esgoto para latossolos ferralíticos de ambiente tropical e para o lençol freático também foi verificada por Cornu et al. (2001) e Assunção e Sígolo (1997).

A toxicidade e a mobilidade desses elementos estão bastante relacionadas a essas formas químicas e sua identificação pode auxiliar a compreensão dos processos geoquímicos. Assunção e Sígolo (1997) investigaram o lodo de esgoto disposto em pilhas que se acumularam por mais de cinco anos na área da ETE Barueri e solo sotoposto, e ressaltaram que o comportamento geoquímico dos metais contidos em lodo de esgoto foi muito diferente do que eles apresentam em solos.

O esquema de extração seqüencial de metais que foi utilizado (Tabela 3-3) é baseado nas propostas de Silveira (2002) e Bertoncini (2002) para lodo de esgoto, com algumas modificações baseadas em procedimentos já realizados no Laboratório de Química – ICP-OES/MS do IGc/USP e em considerações de outros autores (GLEYZES et al., 2002; CHANG et al., 1984; LÃ et al., 2003) (Tabela 3-2).

Tabela 3-2 – Extratores possíveis para cada fração química e considerações a respeito da sua utilização extraído de Gleyzes et al. (2002) e Chang et al. (1984)

Fração	Reagentes possíveis	Observações
Trocável	MgCl ₂ , CaCl ₂ , NH ₄ NO ₃ , NH ₄ Ac, Mg(NO ₃) ₂ , Sr(NO ₃) ₂	Metais divalentes são geralmente mais efetivos que os monovalentes na remoção de íons trocáveis. O Ca ²⁺ é mais efetivo que o Mg ²⁺ . O Sr ²⁺ aparece em concentrações muito baixas em solos e lodo e possui a vantagem de ser efetivo no processo de troca (Chang et al. 1984). Complexos metálicos formados pelo íon acetato são ligeiramente mais estáveis que os formados com cloretos, favorecendo a troca e reduzindo a readsorção ou precipitação dos metais extraídos devido ao efeito tampão. Entretanto, os carbonatos podem ser atacados. Os nitratos possuem propriedades similares às do acetato, sem suas desvantagens.
Matéria orgânica	NaClO, Na ₄ P ₂ O ₇ , H ₂ O ₂	O Na ₄ P ₂ O ₇ apresenta o inconveniente de solubilizar também pequenas quantidades de óxidos de ferro mal cristalizados a pH 10. A extração com H ₂ O ₂ não destrói totalmente a matéria orgânica, além de dissolver parcialmente os sulfetos concomitantemente. O NaClO é o agente oxidante mais eficiente na destruição da matéria orgânica, além de minimizar o ataque sobre constituintes amorfos e argilominerais. Pode eventualmente oxidar óxidos de manganês. Esse procedimento é indicado como segunda etapa do processo de fracionamento.
Carbonatos	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH pH 5 e EDTA (ácido etilenodiaminotetracético)	O EDTA é agente complexante e menos específico que a solução tampão CH ₃ COONa/CH ₃ COOH, sendo mais hábil na extração de íons metálicos ligados à matéria orgânica.
Oxi-hidróxidos ferro mal cristalizados	Oxalato de amônio/ ácido oxálico pH 3 (escuro), Oxalato de amônio/ ácido oxálico/ac. Ascórbico, NH ₂ OH.HCl, ditionito	Oxalato de amônio/ ácido oxálico (escuro) apresenta resultados efetivos, desde que essa extração ocorra após a da matéria orgânica.
Oxi-hidróxidos de ferro cristalino	Oxalato de amônio/ ácido oxálico 0,2M pH 3 (luz UV), HCl, Oxalato de amônio/ ácido oxálico/ac. Ascórbico, NH ₂ OH.HCl	Oxalato de amônio/ ácido oxálico (luz UV) apresenta resultados efetivos, desde que essa extração ocorra após a da matéria orgânica.
Oxi-hidróxidos de manganês	NH ₂ OH.HCl 0,05M pH 2	Pode extrair oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados juntamente com o Mn
Residual	HNO ₃ conc + HF + H ₂ O ₂	

Tabela 3-3 – Esquema para extração sequencial em amostras de lodo de esgoto [modificado de Silveira (2002) e Bertoncini (2002)]

Fração	Reagentes	Tempo de extração/ T°C/preservação
Trocável	15 mL $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M, pH 7	2h/ 25°C/ acidificado a 1% com HNO_3
Matéria orgânica	10 mL NaClO 5%, pH 12	30 min/ 90°C/ acidificado a 1% com HNO_3
Carbonatos	15mL $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1M pH 5	5h/ 25°C
Oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados	40 mL oxalato de amônio/ácido oxálico 0,2M pH 3	4h sob agitação na ausência de luz/ 25°C/ em geladeira
Oxi-hidróxidos de manganês	50 mL $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ 0,05M pH 2	30 min/ 25°C/ em geladeira
Oxi-hidróxidos de ferro cristalino	40 mL oxalato de amônio/ácido oxálico 0,2M pH 3	12h/ luz UV/25°C/ em geladeira
Residual	HNO_3 conc + HF + H_2O_2	Digestão em microondas (EPA 3052)

Além de três amostras de lodo coletadas na ETE Barueri, foi analisada também uma amostra composta retirada da pilha de lodo de esgoto, aplicada às parcelas de solo do quinto plantio de milho do experimento conduzido pela Embrapa Meio Ambiente, em seu Campo Experimental, localizado em Jaguariúna (SP), em 22/11/02 (amostra JAGUA).

Fora as extrações citadas, buscou-se também identificar quais métodos de extração poderiam fornecer concentrações de metais pesados próximas dos teores biodisponíveis. Esse procedimento auxiliaria na caracterização do lodo de esgoto, e o extrato resultante poderia ser utilizado em ensaios de adsorção, visando estudo de remediação. Vários extratores podem ser utilizados, desde CaCl_2 , citado na Tabela 3-2 como um dos extratores da fração trocável, até a utilização de ácidos fortes como HCl e HNO_3 , ou da mistura de ácidos como Mehlich 1 ($\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$) e água régia (HCl/HNO_3), de complexantes orgânicos como DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) e EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), e ainda destes com ácidos como na solução Mehlich 3 (H_3CCOOH + NH_4NO_3 + HNO_3 + EDTA).

Anjos e Mattiazzo (2001) verificaram que os extratores HCl (0,1 M), a solução Mehlich3, o DTPA e a água régia, de uma maneira geral, não foram eficientes na previsão da fitodisponibilidade de metais pesados presentes em solos tratados com lodo de esgoto. A solução Mehlich 3 apresentou resultados satisfatórios somente para os metais Cu e Zn. Pires (2003) e Pires et al. (2005) estudaram a composição dos exsudados das raízes de algumas espécies vegetais, capazes de modificar o pH do solo nas imediações da rizosfera e propiciar a liberação dos metais presentes nas frações do solo. A composição principal desses ácidos orgânicos foi identificada por Pires (2003), da qual fazem parte os ácidos acético, cítrico, láctico e oxálico. O percentual médio dos ácidos citados para diferentes espécies vegetais (braquiária, cana-de-açúcar, eucalipto e milho) foi 43,21: 31,13: 20,41 e 5,25, respectivamente.

A extração desses metais utilizando essa mistura de ácidos orgânicos apresentou-se bastante apropriada, coerente, em comparação aos outros extratores, razão pela qual se optou por utilizá-la. Preparou-se cada uma das soluções, de ácido acético (1 mol/L), cítrico (0,72 mol/L), láctico (0,49 mol/L) e oxálico (0,12 mol/L), posteriormente misturadas na proporção já citada e recomendada por Pires (2003). A alteração realizada na presente investigação foi quanto à massa de lodo utilizada nos ensaios, que para solos originariamente era de 5 g (PIRES et al., 2005) e para o lodo utilizou-se 0,135 g, respeitando o mesmo volume de solução extratora. Para o cálculo dessa massa levaram-se em consideração os ensaios realizados por Pires (2003): 3 kg de areia para 81 g de biossólido. A extração dos metais (Zn, Ni, Cr e Cu) fitodisponíveis empregou a proporção de 0,135 g de lodo de esgoto para 20 mL de solução extratora de ácidos orgânicos, mantida sob agitação por 6 horas, filtrada com papel de filtro com porosidade 2,0 μm .

Os ensaios foram realizados para as amostras de lodo JAGUA e ETE10iQ, somente para testar o método e os extratos encaminhados para análises dos teores de metais por ICP-OES.

3.2.1 Resultados e discussão

Os extratos obtidos pelo processo de extração sequencial adotado foram diluídos para serem analisados, pois continham concentração de sólidos totais acima do limite seguro para o nebulizador do tipo Meinhard do equipamento utilizado para determinar as concentrações dos elementos (ICP-OES modelo ARL-3410, da Applied Research Laboratories Inc.). Provavelmente por essa razão, alguns dos extratos tiveram as concentrações dos íons metálicos abaixo dos limites de quantificação do método analítico. Os limites de detecção e as diluições para os extratos e águas de lavagem e outros detalhamentos dos procedimentos analíticos encontram-se no artigo do Apêndice B (PINHEIRO et al., 2007)

Os fechamentos percentuais finais das extrações sequenciais foram normalizados para compensar algumas perdas nas filtrações, durante o processo de extração, e os percentuais dos metais que permaneceram no resíduo final, resistente ao ataque do HNO_3 concentrado, HF e H_2O_2 , a quente, que não foi analisado. As concentrações totais de cada um dos metais analisados e os resultados das extrações para cada uma das amostras podem ser verificados nas tabelas 3-4, 3-5, 3-6 e 3-7, respectivamente para as amostras ETE17Q, 12iQ, 08iQ e JAGUA, com os fechamentos percentuais tais quais foram obtidos, porém, para que pudessem ser comparados entre si, aparecem normalizados nos gráficos correspondentes das figuras 3-4, 3-5, 3-6 e 3-7. A sequência das cores nas legendas, que identifica cada fração extraída, obedece à ordem em que aparecem nos gráficos.

Diferentemente das demais amostras, os resultados apresentados para a ETE17Q resultam da média das concentrações obtidas de suas duplicatas, ETE17Qa e 17Qb. As médias e seus desvios padrão se encontram na Tabela 3-4.

Tabela 3-4 – Médias percentuais para Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem das 17Qa e 17Qb, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD.

massa (mg) 1001,47 (17Qa) e 1000,37 (17Qb)	ETE 17Q	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
	conc. total (mg.kg-1)	2577	269	46410	916	769
Fração		%extraído	%extraído	%extraído	%extraído	%extraído
1 - Trocável	E1a	10,17	17,04	0,19	0,26	3,98
	E1b	9,90	16,15	0,18	0,20	3,82
	média	10,04	16,60	0,19	0,23	3,90
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,19</i>	<i>0,63</i>	<i>0,01</i>	<i>0,04</i>	<i>0,11</i>
	AL1a	1,12	2,24	0,03	0,03	0,62
	AL1b	1,04	2,13	0,03	0,03	0,59
	média	1,08	2,19	0,03	0,03	0,61
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,06</i>	<i>0,08</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,02</i>
	Total E1	11,12	18,78	0,22	0,26	4,51
2 - Matéria orgânica	E2a	3,45	19,60	0,73	4,06	27,86
	E2b	3,17	20,58	0,63	4,23	27,82
	média	3,31	20,09	0,68	4,15	27,84
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,20</i>	<i>0,69</i>	<i>0,07</i>	<i>0,12</i>	<i>0,03</i>
	AL2a	0,37	2,76	0,08	0,50	1,89
	AL2b	0,37	2,87	0,07	0,50	1,90
	média	0,37	2,82	0,08	0,50	1,90
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,00</i>	<i>0,08</i>	<i>0,01</i>	<i>0,00</i>	<i>0,01</i>
	Total E2	3,68	22,91	0,76	4,65	29,74
3 - Carbonatos	E3a	31,14	7,75	1,13	2,25	5,74
	E3b	31,75	4,64	1,13	2,02	6,28
	média	31,45	6,20	1,13	2,14	6,01
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,43</i>	<i>2,20</i>	<i>0,00</i>	<i>0,16</i>	<i>0,38</i>
	AL3a	1,36	0,94	0,13	0,27	0,64
	AL3b	1,15	0,79	0,11	0,24	0,59
	média	1,26	0,87	0,12	0,26	0,62
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,15</i>	<i>0,11</i>	<i>0,01</i>	<i>0,02</i>	<i>0,04</i>
	Total E3	32,70	7,06	1,25	2,39	6,63
4 – Oxi-hidróxidos mal cristalizados	E4a	42,15	35,69	61,62	57,72	29,11
	E4b	43,34	36,71	61,96	56,82	29,69
	média	42,75	36,20	61,79	57,27	29,40
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,84</i>	<i>0,72</i>	<i>0,24</i>	<i>0,64</i>	<i>0,41</i>
	AL4a	0,91	0,68	1,61	1,92	0,83
	AL4b	0,88	0,68	1,61	1,83	0,80
	média	0,90	0,68	1,61	1,88	0,82
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,02</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>0,06</i>	<i>0,02</i>
	Total E4	43,64	36,88	63,40	59,15	30,22
5 – Oxi-hidróxidos manganês	E5a	0,62	0,98	0,72	1,43	0,34
	E5b	0,62	nd	0,70	1,14	0,29
	média	0,62	0,98	0,71	1,28	0,32
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,00</i>	<i>nd</i>	<i>0,02</i>	<i>0,20</i>	<i>0,04</i>
	AL5a	0,06	0,02	0,06	0,39	0,14
	AL5b	0,05	0,06	0,06	0,36	0,11
	média	0,06	0,04	0,06	0,38	0,13
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,01</i>	<i>0,03</i>	<i>0,00</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>
	Total E5	0,68	1,02	0,77	1,66	0,44
6 – Oxi-hidróxidos ferro cristalinos	E6a	1,78	3,60	13,51	9,23	nd
	E6b	1,13	4,06	12,64	9,30	nd
	média	1,46	3,83	13,08	9,27	nd
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,46</i>	<i>0,33</i>	<i>0,62</i>	<i>0,05</i>	<i>nd</i>
	AL6a	0,03	nd	0,39	0,29	0,40
	AL6b	0,03	nd	0,47	0,29	0,38
	média	0,03	nd	0,43	0,29	0,39
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,00</i>	<i>nd</i>	<i>0,06</i>	<i>0,00</i>	<i>0,01</i>
	Total E6	1,49	3,83	13,51	9,56	0,39
7 - Residual	E7a	1,51	3,59	4,19	3,47	14,46
	E7b	1,85	4,08	5,19	4,05	14,98
	média	1,68	3,84	4,69	3,76	14,72
	<i>desvio padrão</i>	<i>0,24</i>	<i>0,35</i>	<i>0,70</i>	<i>0,41</i>	<i>0,36</i>
TOTAL		94,98	94,31	84,59	81,42	86,63

Tabela 3-5 – Percentual extraído de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem da amostra ETE12iQ, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD

Massa (mg) da amostra 1.000,50	ETE 12iQ	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
	conc. total (mg.kg-1)	2452	382	35439	667	708
fração		%extraído	%extraído	%extraído	%extraído	%extraído
1 - Trocável	E1	14,97	26,34	0,40	0,48	6,15
	AL1	1,62	3,30	0,06	0,08	1,01
	Total E1	16,59	29,63	0,46	0,56	7,16
2 - Matéria orgânica	E2	3,49	21,29	1,08	6,58	33,09
	AL2	0,37	2,64	0,13	0,71	2,48
	Total E2	3,86	23,93	1,21	7,29	35,57
3 - Carbonatos	E3	34,64	8,86	1,58	2,15	9,57
	AL3	1,25	0,83	0,20	0,33	0,84
	Total E3	35,89	9,69	1,78	2,48	10,41
4 - Oxi-hidróxidos mal cristalizados	E4	40,91	30,82	66,46	56,84	26,10
	AL4	0,65	0,47	1,63	1,59	0,56
	Total E4	41,56	31,29	68,08	58,42	26,66
5 - Oxi-hidróxidos manganês	E5	0,51	0,67	0,84	0,84	nd
	AL5	0,02	0,02	0,13	0,03	0,27
	Total 5	0,53	0,69	0,97	0,87	0,27
6 - Oxi-hidróxidos cristalinos	E6	0,96	nd	12,83	9,58	nd
	AL6	0,03	nd	0,36	0,32	nd
	Total E6	0,99	nd	13,19	9,90	nd
7 - Residual	E7	1,56	2,76	5,17	4,36	10,94
TOTAL		100,98	97,99	90,86	83,89	91,00

Tabela 3-6 – Percentual extraído de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem da amostra ETE08iQ, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD

Massa (mg) da amostra 1002,05	ETE 08iQ	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
	conc. total (mg.kg-1)	3207	398	41154	952	987
fração		%extraído	%extraído	%extraído	%extraído	%extraído
1 - Trocável	E1	28,57	23,96	0,69	1,15	7,27
	AL1	4,10	3,77	0,14	0,23	1,42
	Total E1	32,68	27,73	0,83	1,37	8,69
2 - Matéria orgânica	E2	4,02	17,83	0,92	4,78	31,26
	AL2	0,42	2,18	0,13	0,59	2,94
	Total E2	4,44	20,01	1,05	5,37	34,20
3 - Carbonatos	E3	20,32	2,64	0,96	0,84	7,63
	AL3	1,00	0,67	0,22	0,24	1,06
	Total E3	21,32	3,30	1,18	1,08	8,69
4 - Oxi-hidróxidos mal cristalizados	E4	44,83	44,60	63,98	60,51	33,13
	AL4	0,81	0,35	1,80	2,30	0,57
	Total E4	45,63	44,95	65,78	62,82	33,70
5 - Oxi-hidróxidos manganês	E5	0,66	1,07	0,55	1,06	nd
	AL5	0,03	nd	0,02	0,31	nd
	Total 5	0,69	1,07	0,57	1,38	nd
6 - Oxi-hidróxidos cristalinos	E6	0,92	4,21	13,71	9,73	nd
	AL6	0,02	nd	0,34	0,30	0,27
	Total E6	0,94	4,21	14,05	10,03	0,27
7 - Residual	E7	1,29	2,95	4,08	3,98	7,44
TOTAL		106,98	104,23	87,54	86,03	92,99

Tabela 3-7 – Percentual extraído de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos extratos e águas de lavagem da amostra de lodo JAGUA, nd = %extraído não determinado; concentração em solução abaixo do LD

Massa (mg) da amostra 1001,10	Lodo Jagua	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
	conc. total (mg.kg-1)	3757	329	42010	942	988
fração		%extraído	%extraído	%extraído	%extraído	%extraído
1 - Trocável	E1	25,73	19,89	0,50	0,67	5,87
	AL1	2,71	2,66	0,11	0,16	1,07
	Total E1	28,44	22,55	0,61	0,83	6,94
2 - Matéria orgânica	E2	3,75	23,75	0,72	4,75	31,19
	AL2	0,37	2,57	0,09	0,49	2,95
	Total E2	4,12	26,32	0,82	5,25	34,15
3 - Carbonatos	E3	19,81	nd	0,69	1,02	7,17
	AL3	0,85	0,70	0,15	0,20	0,93
	Total E3	20,66	0,70	0,85	1,22	8,10
4 - Oxi-hidróxidos mal cristalizados	E4	47,55	36,86	63,83	58,61	35,20
	AL4	0,91	0,68	1,61	1,92	0,83
	Total E4	48,46	37,54	65,44	60,53	36,04
5 - Oxi-hidróxidos manganês	E5	0,76	1,11	0,69	0,76	nd
	AL5	0,02	nd	0,10	0,02	0,23
	Total 5	0,78	1,11	0,79	0,78	0,23
6 - Oxi-hidróxidos ferro cristalinos	E6	0,08	3,97	16,75	10,38	nd
	AL6	0,03	nd	0,41	0,32	0,25
	Total E6	0,11	3,97	17,16	10,70	0,25
7 - Residual	E7	1,25	4,15	4,25	4,67	7,88
Total		103,82	96,34	89,92	83,98	93,59

Os valores assinalados em vermelho foram obtidos no intervalo entre os limites de detecção e o de quantificação, devendo ser analisados com as devidas reservas. Os que apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção aparecem assinalados com **nd** = percentual extraído não determinado, lembrando que os extratos foram diluídos para determinação no ICP.

Os desvios padrão indicam, em geral, que não houve significativa diferença entre as concentrações encontradas nas amostras em duplicata. Esse fato confere confiabilidade aos resultados obtidos.

Figura 3-4 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas diferentes frações da amostra ETE17Q

Figura 3-5 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas frações da amostra ETE12iQ

Figura 3-6 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas frações da amostra ETE 08iQ

Figura 3-7 – Percentuais normalizados de extração de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nas diferentes frações da amostra de lodo JAGUA

A técnica de análise vibracional FTIR (Fourier Transform Infrared) tem sido utilizada para investigar o processo de humificação de lodo de esgoto ao longo do seu processo de tratamento (FUKUSHIMA et al., 1995; POLAK et al., 2005). A análise de amostra composta de lodo de esgoto da ETE Barueri foi realizada usando como suporte pastilha de KBr, com o equipamento Bomem MB 100. O espectro FTIR obtido (Figura 3-8) revelou bandas de absorção que puderam ser comparadas às obtidas por outros autores para amostras de lodo de esgoto de outras procedências.

Figura 3-8 – Espectro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de lodo de esgoto da ETE Barueri

Como já mencionado anteriormente, as substâncias húmicas são excelentes adsorventes para metais, razão pela qual foram extraídos ácidos húmicos e fúlvicos (AHFs) das amostras de lodo da ETE Barueri, ETE 08iQ e 17Q (Figura 3-9), para que se pudessem determinar as concentrações de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu (Tabela 3-8). Esses teores de metais foram comparados aos obtidos na extração da fração matéria orgânica.

Figura 3-9 – Extratos contendo ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de lodo de esgoto, concentrado (cor castanho-escuro) e diluído 1/20 (amarelo-brilhante)

Tabela 3-8 – Percentuais de extração de metais (Zn, Ni, Fe, Cr e Cu) extraídos com os ácidos húmicos e fulvicos presentes em lodo de esgoto da ETE Barueri (média e desvio padrão). Em **negrito itálico** se encontram os percentuais desses metais obtidos da extração sequencial, com NaClO 5%

Amostra	Percentual dos metais extraído associados aos AHFs				
	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
17 AHFs 17Qa	22,44	24,40	5,04	8,60	22,47
19 AHFs 17Qb	21,96	23,57	4,83	8,31	22,03
média	22,20	23,98	4,94	8,45	22,25
DP	0,34	0,58	0,14	0,20	0,31
Total EII	3,68	22,91	0,76	4,65	29,74
13 AHFs 08iQa	25,26	23,92	7,88	10,81	24,45
15 AHFs 08iQb	25,58	25,82	10,13	12,23	25,04
média	25,42	24,87	9,00	11,52	24,74
DP	0,23	1,34	1,59	1,00	0,42
Total EII	4,44	20,01	1,05	5,37	34,20

Os teores de metais fitodisponíveis extraídos com ácidos orgânicos não puderam ser analisados por ICP-OES com nebulizador do tipo Meinhard, disponível no IGc-USP, por apresentarem elevados teores de sólidos totais dissolvidos. A diluição necessária dos extratos resultou em concentrações abaixo dos limites de quantificação, razão pela qual os extratos foram analisados pela Central Analítica do IQ-USP. Houve a necessidade de pré-tratamento das amostras com adição de HNO₃ concentrado na proporção 1:10, aquecimento a 80°C por 2 horas e posterior diluição para adequação da concentração de sólidos totais, procedimentos informados pela Central Analítica. Essas dificuldades inviabilizaram o prosseguimento dos ensaios de adsorção empregando esses extratos. Os percentuais extraídos dos metais fitodisponíveis encontram-se na Tabela 3-9.

Tabela 3-9 – Percentuais de metais fitodisponíveis, extraídos com ácidos orgânicos

Amostra		Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
		% extraído				
10iQ a		39,83	39,15	54,68	90,65	70,68
10iQ b		38,26	37,67	51,70	65,70	71,07
	média	39,05	38,41	53,19	78,18	70,87
	dp	0,78	0,74	1,49	12,48	0,19
Jagua a		64,76	71,31	79,92	13,43	111,03
Jagua b		64,60	71,46	79,47	14,22	111,85
	média	64,68	71,39	79,69	13,82	111,44
	dp	0,08	0,07	0,22	0,39	0,41

A distribuição dos percentuais dos metais extraídos nas frações é bastante semelhante para as amostras analisadas (Figuras 3-4, 3-5, 3-6 e 3-7), embora haja ainda maior similaridade entre os gráficos das figuras 3-4 e 3-5, bem como entre 3-6 e 3-7. Os gráficos evidenciam os maiores percentuais de metais extraídos na fração oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados. Destacam-se também os elevados teores de cobre associado à matéria orgânica, seguido pelo níquel. Na fração dos íons trocáveis merecem destaque os percentuais extraídos de Zn e Ni, e em menor proporção o cobre. Aos carbonatos, o zinco aparece como o metal

mais presente, com o níquel aparecendo em menor percentual em duas das amostras analisadas. Nas demais frações, ressaltam-se as presenças significativas do cobre na fração residual e de cromo nos percentuais extraídos com oxi-hidróxidos cristalinos.

Os maiores percentuais extraídos para os metais foram obtidos na fração oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados. Os percentuais de ferro extraídos nessa fração foram bastante elevados, variando de 72,78% a 75,14 %, bem como do cromo, de 69,04% a 73,02%. O níquel apareceu com percentuais que oscilaram entre 31,29% e 43,15 %, o zinco entre 41,5% e 46,68 % e o cobre entre 26,66% e 36,04 %. Para Silveira (2002), esses percentuais foram 12 % para o zinco e 22 % para o cobre.

As amostras de lodo de esgoto analisadas da ETE Barueri apresentaram elevadas concentrações de ferro (de 3,55% a 4,77 % em base seca), sendo em grande parte oxi-hidróxidos com baixo grau de cristalinidade (ferridrita), como já foi mencionado anteriormente. A matéria orgânica, encontrada em teores elevados no lodo de esgoto (de 50% a 62 % de perda ao fogo), é rica em substâncias húmicas que impedem a formação de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro cristalinos e promovem a formação da ferridrita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Entre os oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados e metais como Cu, Ni, Zn e Cr, ocorre adsorção específica, na qual os cátions desses metais se ligam à superfície aniônica por meio de ligação parcialmente covalente. Essa ligação é mais forte que a que se estabelece na adsorção não específica ou de troca catiônica, cuja natureza da atração entre os íons dos metais e a superfície com carga negativa é eletrostática. Mattiazzo (1994), apud Mattiazzo e Andrade (2000), verificou que esses oxi-hidróxidos desempenham importante papel na retenção de metais pesados no solo, impedindo sua lixiviação e conseqüente absorção pelas plantas. Em geral, os constituintes inorgânicos do lodo de esgoto, como os oxi-hidróxidos de ferro, adsorvem especificamente os metais pesados, e não se espera que sua

fitodisponibilidade aumente com o tempo, mas sim que se reduza, à medida que ocorre a oclusão nas superfícies dos colóides do solo (BERTON, 2000). Esses oxi-hidróxidos se associam à fração orgânica do solo para formar o plasma argilo-húmico, fração ativa do solo que é responsável por suas características físico-químicas (MELFI; MONTES, 2002).

Esses oxi-hidróxidos, embora bastante estáveis, podem sofrer alterações com variações do meio, como pH do solo, e liberar os metais a eles associados. Alterações no pH podem acontecer, por exemplo, na rizosfera e determinar o processo de solubilização dos metais pesados e sua conseqüente fitodisponibilidade e acúmulo por espécies vegetais (STUMM; WOLLAST, 1990). O pH da rizosfera pode diferir do pH do solo em duas unidades ou mais (MARSCHNER et al., 1987). Os exsudados das raízes das plantas são compostos por ácidos orgânicos que complexam metais pesados, dependendo do número de grupos carboxílicos presentes.

Na fração trocável, principalmente o zinco e o níquel aparecem com percentuais significativos, variando entre 11,70% e 30,55 %, 19,91% e 29,63 %, respectivamente, e o cobre entre 5,21% e 9,35 %. Esses metais estarão bastante biodisponíveis, se o lodo for disposto sobre solos, devido ao fato de se encontrarem ligados por forças eletrostáticas fracas. Ao contrário, na fração residual, mais resistente ao ataque químico, foram extraídos de 7,42% a 14,72 % do total do cobre presente nas amostras de lodo de esgoto, intervalo no qual também se encontra o resultado de Silveira (2002) para o mesmo elemento (12%).

O cobre foi ainda o metal que apresentou percentuais mais elevados na fração da matéria orgânica, variando entre 34,33% e 38,99 %, seguido pelo níquel, entre 19,20% e 27,32 %. A afinidade da matéria orgânica por cátions metálicos deve-se à presença de cargas negativas geradas pela dissociação de prótons dos grupos ligantes quelantes, grupos hidroxilas, fenólicos e carboxilas presentes em substâncias húmicas (SHs).

Silva et al. (2006) verificaram o aumento dos teores de Cu, Ni e Zn em solo pela aplicação de lodo de esgoto da ETE Barueri por três cultivos consecutivos de milho em experimento realizado pela Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, estado de São Paulo. Porém, esse aumento não promoveu alterações expressivas nos teores de Cu e Ni nas diferentes partes das plantas de milho. Esses autores atribuíram esse comportamento à forte complexação desse metal pela matéria orgânica e à tendência que ele tem de acumular-se mais nas raízes. Ao contrário, o teor de zinco nas folhas e grãos de milho aumentou em função das aplicações do lodo.

Associando-se esses dados aos obtidos na extração sequencial realizada na presente tese, verifica-se que o cobre e o níquel são os metais que apresentaram maiores percentuais extraíveis com a fração da matéria orgânica, enquanto o zinco apareceu com percentuais elevados na fração dos íons trocáveis do lodo de esgoto, o que poderia justificar sua maior biodisponibilidade, quando comparada à dos outros dois.

Ainda na fração dos íons trocáveis, os resultados das extrações sequenciais mostraram que os teores de níquel foram mais elevados que os do cobre, uma vez que, como já mencionado, este último se concentra muito mais na fração da matéria orgânica. Pode-se, então, aplicar essas considerações para explicar os resultados obtidos por Cornu et al. (2001). Eles investigaram o comportamento dos metais cobre e níquel do lodo da ETE Barueri quando dispostos em solo, em ensaios em coluna, e verificaram que cerca de 90% desses metais se encontravam na fração considerada solúvel e que a mobilidade dos metais obedecia à sequência: Ni>Cu. Essa mesma ordem já havia sido observada por Assunção e Sígolo (1997).

Mesmo considerando a mobilidade relativa desses metais, deve-se lembrar que seus percentuais mais elevados se encontram nas frações dos oxi-hidróxidos de ferro.

Os percentuais de metais associados aos ácidos húmicos e fúlvicos, bem como os removidos com a fração da matéria orgânica da extração sequencial, revelaram que os percentuais obtidos para o níquel foram semelhantes nas duas extrações, sugerindo que esse metal se encontra associado aos AHFs presentes no lodo de esgoto. Da mesma forma, grande parte do cobre presente na fração matéria orgânica encontra-se adsorvido por esses ácidos orgânicos. Quanto aos demais metais, há duas hipóteses para a diferença entre os percentuais obtidos, associadas ao procedimento de extração ou ao tipo de extrator, como analisado em Pinheiro et al. (2007), em artigo do Apêndice B desta tese. Na extração dos metais fitodisponíveis, com ácidos orgânicos, percentuais elevados de chumbo, zinco e níquel foram obtidos, para a amostra ETE10iQ, respectivamente 78,18%, 70,87% e 53,19%. Para o cromo e o cobre, os teores foram menores, mas muito próximos entre si (39,05% e 38,41%). Os resultados para a amostra de lodo JAGUA foram diferentes e mais elevados que os obtidos para a amostra ETE10iQ, exceto para o Pb, que apresentou teores muito mais reduzidos (13,82%). O chumbo não foi analisado nas frações obtidas na extração sequencial, portanto não é possível tecer comparações ou associações de resultados. Essa técnica foi desenvolvida originalmente para análises de solos que receberam lodo de esgoto, para avaliar a alteração dos teores de metais fitodisponíveis. Portanto, seria necessário maior número de ensaios e/ou adaptações para que fossem realizadas com lodo.

Analisando-se o espectro FTIR do lodo de esgoto, verificou-se a presença de intensa banda de absorbância a aproximadamente 2.925 cm^{-1} , característica dos grupos metil e metileno. Isso revelou a presença da cadeia alifática, indícios do baixo grau de humificação do lodo e sua conseqüente imaturidade (POLAK et al., 2005; GRUBE et al., 2006; AMIR et al., 2005; RÉVEILLÉ et al., 2003; MIIKKI et al., 1997). A banda com baixa intensidade a 1.455 cm^{-1} também é atribuída à deformação alifática (RÉVEILLÉ et al., 2003).

A ausência das bandas características dos grupos C–OH em fenóis a 1.270 cm^{-1} e do estiramento C=O do grupo COOH, aldeídos e cetonas a 1.710 cm^{-1} pode ser uma prova da sua inexistência ou de ligações entre esses grupos, normalmente existentes em ácidos húmicos e os metais. A formação de complexos metálicos pode ser indicada pela banda intensa em 1.652 cm^{-1} correspondente à banda de estiramento assimétrico de COO^- (POLAK et al., 2005; BERTONCINI, 2002).

Já a de menor intensidade, 1.548 cm^{-1} , mostra a contribuição dos compostos orgânicos nitrogenados, presentes em lodos de esgoto que ainda não foram totalmente compostados. Esse fato também é confirmado pela ausência da banda em 1.384 cm^{-1} , característica dos nitratos, que aparece ao final da compostagem (GRUBE et al., 2006). Portanto, o lodo de esgoto da ETE Barueri que foi analisado ainda não estaria completamente compostado.

3.2.2 Conclusões

O lodo de esgoto amostrado na ETE Barueri, quando disposto em solo, poderá disponibilizar os metais pesados associados à fração trocável, principalmente o níquel e o zinco, devido ao fato de se encontrarem mais fracamente ligados por forças eletrostáticas, embora esse não seja o maior reservatório dessas espécies químicas. Possui elevados teores de matéria orgânica, porém, no caso de sua aplicação agrícola, de uma maneira geral, essa também não seria a maior fonte de liberação de metais. Isso se deve ao fato de as substâncias húmicas encontradas em elevados teores nessa fração serem resistentes à degradação e possuírem grupos ligantes como hidroxilas e carboxilas em suas estruturas que adsorvem metais, formando quelatos relativamente estáveis. Esse resultado estaria negando a hipótese da “bomba relógio” (McBride, 1995), na qual se pressupõe que os metais contidos no lodo de

esgoto estariam adsorvidos preferencialmente pela matéria orgânica e ficariam disponíveis, à medida que esta se decompusesse.

A partir da análise das bandas de absorção presentes no espectro FTIR, pode-se concluir também que o lodo de esgoto da ETE Barueri apresentou-se imaturo para utilização agrícola devido ao seu baixo grau de humificação.

Os oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados aparecem como os maiores reservatórios para os metais presentes no lodo de esgoto amostrado. Os metais pesados se encontram mais fortemente ligados ou menos disponíveis que os encontrados na fração trocável, porém são sensíveis às alterações de pH e podem estar disponíveis em ambientes mais ácidos.

3.3 “O enxofre em lodo de esgoto da ETE Barueri, SP”

3.3.1 Resultados e discussão

Além dos metais pesados, outros elementos químicos podem comprometer a qualidade do lodo de esgoto para disposição em solo. Esse pode ser o caso do enxofre. As concentrações desse elemento no lodo de esgoto coletado entre novembro/2002 e outubro/2003, objeto do presente estudo, já haviam chamado a atenção por serem elevadas, variando entre 11.800 mg/kg e 19.600 mg/kg (PINHEIRO; SÍGOLO, 2007_b) (Apêndice C). O efeito da diluição ocasionado pela maior precipitação pluviométrica se faz sentir pelas menores concentrações de enxofre no período chuvoso, sendo a concentração média, para o período chuvoso, menor que para o seco (Tabela 3-10). O gráfico da Figura 3-9 não consta do artigo do Apêndice C, e foi adicionado aqui porque elucida de forma gráfica a diferença entre as concentrações do enxofre nos dois períodos climáticos, bem como revela sua maior variação no período seco e os resultados anômalos, representados pelos pontos acima e abaixo do intervalo de variabilidade ou *outliers*, que aparecem como asteriscos.

Tabela 3-10 – Análise descritiva das concentrações de enxofre obtidas para os períodos climáticos chuvoso e seco

	<i>S (mg/kg)</i>	
	Chuvoso	Seco
média	15.121	16.624
mediana	14.850	16.800
desvio padrão	1.026	1.736
máximo	17.750	19.600
mínimo	13.800	11.800

Figura 3-10 – *Boxplots* de enxofre para ambos os períodos

Pinheiro e Sígolo (2007_b), em artigo no Apêndice C, confirmaram que as concentrações de enxofre do período seco diferem das encontradas para o período chuvoso. O teste não-paramétrico de Wilcoxon, com o nível de significância de 5%, também é aplicado neste caso, como havia sido feito para outros elementos (PINHEIRO; SÍGOLO, 2007_a) (Apêndice A).

A sua origem e provável associação com outros elementos químicos, principalmente metais pesados, foram investigadas. Os fatores de correlação de Pearson, utilizados com o intuito de avaliar as possíveis associações entre o enxofre e os demais elementos presentes nas amostras de lodo de esgoto, permitiram constatar que no período seco as variáveis são mais correlacionadas que no período chuvoso (PINHEIRO; SÍGOLO, 2007_b, Apêndice C). O enxofre presente no lodo de esgoto no período seco parece estar associado ao alumínio, ferro cálcio, cromo, zinco e cobre, provavelmente em forma solúvel, razão pela qual a correlação entre eles desaparece no período chuvoso. O fator de correlação do enxofre com o percentual de perda ao fogo é elevado no período seco (0,86). Conseqüentemente, é grande sua relação com a matéria orgânica, à qual se encontram associados compostos orgânicos sulfonados, dentre os quais surfactantes. Dados da Síntese de Informações Operacionais dos Sistemas de Tratamento de Esgotos da RMSP, período janeiro a dezembro de 2002, revelaram que os

teores de surfactantes presentes no esgoto bruto que adentra a ETE Barueri são em média 12 mg/L e 28 mg/L, respectivamente para os períodos chuvoso e seco.

Em algumas amostras de lodo de esgoto foram realizadas análises químicas para a determinação principalmente dos teores de matéria orgânica, para que se pudessem confrontá-los com os percentuais de perda ao fogo (% P.F.) e confirmar a associação direta destes. Embora o número de análises seja reduzido e não permita o cálculo de médias, nem maior aprofundamento de análises, estas são apresentadas na Tabela 3-11. Realmente, para todas as amostras analisadas, há uma relação bastante próxima entre os percentuais de matéria orgânica e os de perda ao fogo, por isso, muitas vezes, ao se correlacionarem os metais pesados Cu, Z, Cr, Fe e Ni com os teores de P.F., também houve a referência direta aos percentuais de matéria orgânica.

Tabela 3-11 – Resultados das análises realizadas para amostras do lodo de esgoto no laboratório de fertilizantes corretivos e resíduos orgânicos – ESALQ/USP

Amostras	%		%		%		%		%	
ETE08iQ	6,4	61,83	61,08	34,35	33,93	38,17	14,54 / 23,63		3,38	
ETE10iQ	5,9	58,80	57,90	32,66	32,17	41,20	17,26 / 23,94		3,65	
ETE12iQ	6,0	49,57	49,52	27,54	27,50	50,43	30,11 / 20,32		2,95	
ETE14iQ	6,0	57,57	56,10	31,98	31,16	42,43	18,09 / 24,35		3,20	
ETE10Q	6,3	53,32	52,76	29,62	29,32	46,68	21,85 / 24,83		3,27	
ETE17Q	6,5	57,54	55,92	31,96	31,07	42,46	16,64 / 25,82		3,41	

Uma vez que é grande a correlação entre o enxofre e a matéria orgânica, utilizaram-se os extratos contendo AHFs das amostras ETE 08iQ, 12iQa e 12iQb, JAGUAa e JAGUAb e 17Q para a obtenção do BaSO₄ necessário à determinação do $\delta^{34}\text{S}$. O procedimento utilizado para produzir essas amostras de sulfato encontra-se detalhado no artigo do Apêndice C, razão pela qual não será apresentado.

Os valores $\delta^{34}\text{S}$ foram obtidos apenas para as amostras ETE08iQ, 12iQab e JAGUAab, pois a ETE17Q não apresentou teor de sulfato de bário suficiente para o método de determinação utilizado (Tabela 3-12). Conclui-se que não somente sulfato de bário foi precipitado, mas de outros cátions presentes, bem como destes com outros ânions.

Tabela 3-12 – Razão isotópica $\delta^{34}\text{S}$ obtida para amostras de lodo de esgoto

Amostra	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
ETE 08iQ	9,8
ETE 12iQ	9,5
ETE 17Q	nd*
Lodo JAGUA	8,4

* não determinado: sulfato insuficiente

Os dados obtidos neste trabalho como indicativos de origem e proveniência do enxofre determinado podem ser correlacionados com valores encontrados na literatura para diferentes fontes possíveis de enxofre, naturais ou antrópicas. Porém, esses valores $\delta^{34}\text{S}$ também podem ser resultantes da contribuição de duas ou mais fontes de enxofre (MAYER et al., 1995), o que resultará em valores intermediários. Analisando os valores obtidos nos trabalhos mencionados no artigo do Apêndice C (PINHEIRO; SÍGOLO, 2007_b), considera-se que os resultados obtidos no presente trabalho refletem os valores de $\delta^{34}\text{S}$ de fontes como fezes e detergentes presentes no esgoto doméstico e precipitação atmosférica de enxofre proveniente da queima de combustíveis fósseis, pois os valores obtidos se encontram em posição intermediária entre os valores determinativos dessas fontes. No entanto, o valor obtido para a amostra JAGUA pode ser correlacionado com sua origem, a partir de fertilizantes.

O enxofre também se encontra como enxofre elementar, cuja presença foi detectada nos cristais formados sobre as amostras do lodo quando micronizadas. A natureza dos cristais presentes nas amostras micronizadas de lodo foi investigada primeiramente com o auxílio da difração de raios X (DRX). O difratograma que revelou a presença de enxofre elementar pode

ser verificado no artigo de Pinheiro e Sígolo (2007_b) que se encontra no Apêndice C. Esse resultado foi conflitante com a identificação visual desses cristais incolores, contrariamente à coloração amarela típica desse elemento na natureza.

Os cristais foram observados com auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IGc-USP. Além das imagens e espectros exibidos por Pinheiro e Sígolo (2007_b), foi exposto neste capítulo outro conjunto de dados que revelam, confirmam e complementam o que já havia sido apresentado pelos autores. Com o mesmo recurso óptico, esses cristais contendo enxofre podem ser vistos sobre a matriz do lodo de esgoto com detector de elétrons secundários (Figura 3-11_a) e de elétrons retro-espalhados (figuras 3-11_b e 3-12). Na estrutura cristalina observam-se falhas na cristalização (Figura 3-11_a) e zonas de dissolução com crescimento de minerais secundários nas bordas (Figura 3-13) e geminados (Figura 3-14), em alguns casos mais bem formados que os primários (Figura 3-13). Foi possível verificar que esses cristais apresentavam desenvolvimento interno da matriz cristalina, mas com nucleação não finalizada, como mostra a Figura 3-11_a. O que se nota em princípio é uma imagem que permite ser interpretada como processo de dissolução de cristais. No entanto, observação mais acurada demonstra que os pontos prováveis de dissolução encontram-se no centro das faces dos cristais e não nas arestas, como seria de se esperar quando se trata de dissolução por ação química. A explicação provável reside no processo de nucleação desses cristais com enxofre insuficiente para completar a estrutura cristalina. Tal aspecto explicaria a existência de “vazios” residindo nas faces dos cristais incompletos. As análises por EDS (Energie Dispersive Scan) realizadas em cristais das figuras 3-15 e 3-17 resultaram em composição química básica de enxofre, como mostram os espectros (figuras 3-16, 3-18 e 3-19).

O espectro da Figura 3-18, referente à análise pontual realizada na superfície do cristal da Figura 3-17, difere do espectro obtido na porção interna da mesma estrutura cristalina.

Possui, além do enxofre, que prevalece em sua composição, outros elementos: Ca, Al, Si, Fe e P. O exposto parece revelar que, sobre cristais com a composição citada, deposita-se enxofre elementar ou alguma outra forma química que o contenha predominantemente.

Uma possível explicação para o aparecimento desses cristais sobre as amostras micronizadas está no processo de cominuição da amostra em meio álcool etílico hidratado que pode ter concentrado compostos de enxofre. Tais cristais devem ter origem associada à atividade biológica das sulfobactérias, existentes e desenvolvidas no lodo disposto.

Estruturas aparentemente de origem microbiológica também foram observadas com o recurso da microscopia eletrônica de varredura (figuras 3-20 e 3-22). Os espectros EDS (figuras 3-21, 3-23, 3-24 e 3-25) revelaram que o enxofre também se encontra predominantemente na sua composição, ao menos na sua camada superficial, levando à hipótese de que poderiam se tratar de bactérias redutoras de sulfato ou oxidantes de sulfetos, normalmente encontradas no lodo de esgoto durante o seu processo de tratamento anaeróbio na ETE. Na Figura 3-22 elas aparecem recobrimdo superfícies planas. Esse fato, aliado ao já exposto para a Figura 3-17, sugere que, possivelmente, o enxofre elementar, resultado da ação biológica, esteja somente nas superfícies dos cristais e não forme sua estrutura como um todo. Entretanto, para que se pudesse confirmar essa hipótese seria necessário estudo complementar mais detalhado, com isolamento e identificação das espécies, de acordo com protocolos específicos, área de investigação que foge à deste trabalho.

Figura 3-11– Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, observados ao MEV: a) SE – detector de elétrons secundários; b) QBSD – detector de elétrons retro-espalhados

Figura 3-12 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, observados ao MEV (QBSD)

Figura 3-13– Detalhe dos cristais da Figura 3-12, apresentando fissuras de dissolução e formação de minerais secundários nas bordas, observados ao MEV

Figura 3-14 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, apresentando crescimento de minerais secundários nas bordas, observados ao MEV

Figura 3-15 – Cristais contendo enxofre, isolados da matriz lodo de esgoto, observados ao MEV

Figura 3-16 – Espectro EDS obtidos no ponto 1 dos cristais da Figura 3-15

Figura 3-17 – Estrutura cristalina observada ao MEV, isolada da matriz lodo de esgoto

Figura 3-18 – Espectro EDS obtido da análise pontual na superfície da estrutura cristalina da Figura 3-17 (Ponto 1)

Figura 3-19 – Espectro EDS obtido da análise pontual na parte interna da estrutura cristalina da Figura 3-17 (Ponto 2)

Figura 3-1 – Estruturas com provável origem orgânica, contendo enxofre, isoladas da matriz lodo de esgoto, observadas ao MEV

Figura 3-21 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 1 na estrutura da Figura 3-20

Figura 3-22 – Cristais contendo enxofre, sobre a matriz lodo de esgoto, observados ao MEV

Figura 3-23 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 1 na estrutura da Figura 3-22

Figura 3-24 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 2 na estrutura da Figura 3-22

Figura 3-25 – Espectro EDS obtido da análise do ponto 3 na estrutura da Figura 3-22

3.3.2 Conclusões

A diluição ocasionada pela maior precipitação pluviométrica se faz sentir pelas menores concentrações de enxofre no período chuvoso, fato que parece interferir nas associações entre o enxofre e outros elementos químicos, mais pronunciadas e evidentes no período seco. Nesse período climático ele parece estar associado à matéria orgânica, em compostos orgânicos sulfonados (surfactantes) presentes nos detergentes. A correlação com outros elementos, alumínio, ferro, cálcio, cromo, zinco e cobre, sinaliza a provável presença dos seus sulfatos.

No período chuvoso, as melhores correlações do enxofre acontecem com os metais chumbo e estrôncio, insolúveis como sulfato.

Os valores obtidos de $\delta^{34}\text{S}$ não permitem a afirmação segura de que haja uma única fonte para o enxofre e sim de que se tratam de valores intermediários. Dessa maneira, a origem pode ser atribuída predominantemente às fezes humanas, à presença de surfactantes e à queima de combustíveis fósseis.

O ambiente altamente redutor do tratamento anaeróbio na ETE, associado à presença de sulfobactérias, pode ter propiciado a formação de enxofre elementar. Este foi extraído pelo álcool etílico no processo de micronização, depositando-se sobre estruturas cristalinas durante a secagem da amostra em estufa.

4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTES EM LODO DE ESGOTO COM TURFA

4.1. Definição

A adsorção é o processo de remoção de espécies químicas solúveis (fase líquida) por partículas em suspensão ou superfícies porosas (fase sólida), representando o mais importante fenômeno químico que afeta a liberação e biodisponibilidade de metais em ambientes naturais. As reações de adsorção são governadas pelo desequilíbrio de forças na fase ligante e dependem do tipo de íons solúveis (soluto), da natureza química das espécies adsorvidas (adsorbato) e da natureza da superfície sólida do adsorvente. Assim, íons em um eletrólito aquoso irão migrar para a superfície sólida eletricamente carregada.

Muitos modelos de adsorção foram desenvolvidos para tentar interpretar o comportamento dos íons metálicos presentes em soluções aquosas nos processos de adsorção em partículas sólidas:

- de Gouy-Chapman-Stern-Grahame;
- de troca iônica;
- de formação de complexos; e
- combinado de ionização e complexação.

Alguns deles enfatizam a importância da estrutura de dupla camada elétrica e a interação física no controle da distribuição dos íons metálicos na solução (adsorção não específica), enquanto outros salientam as interações químicas específicas ou de coordenação dos metais com os sítios de adsorção da superfície (adsorção específica e formação de complexos) (TIEN; HUANG, 1991).

A distribuição dos íons entre a superfície das partículas adsorventes e a solução circundante geralmente não é homogênea devido à natureza das partículas. As cargas dessas partículas são contrabalanceadas por um número equivalente de contra-íons na solução aquosa. Assim, a partícula carregada e os contra-íons por ela atraídos formam a dupla camada elétrica, cujo primeiro modelo, de 1879, é atribuído a Helmholtz.

O modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (Figura 4-1) introduz correções à teoria da dupla camada difusa, descreve a distribuição de íons próximos a uma superfície carregada em função do seu tamanho e relaciona essa carga ao potencial elétrico na superfície. Nesta teoria assume-se que há três camadas de íons: a própria superfície, uma camada mais próxima à superfície com íons desidratados adsorvidos [camada interna = *Inner Helmholtz Plane* (IHP), carga σ_β e potencial ψ_β] e outra formada pelos outros íons, hidratados, que se distribuem de forma difusa [camada externa = *Outer Helmholtz Plane* (OHP), carga σ_d e potencial ψ_d]. O potencial ψ_0 decresce com a distância da superfície da partícula para um valor ψ_d .

Figura 4-1 – Modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman-Stern-Grahame: (a) distribuição de cargas; (b) distribuição do potencial elétrico (JOLIVET, 1994¹ apud REINHARDT, 2004)

¹ JOLIVET, J. -P. Metal oxide chemistry and synthesis. From solution to solid state. New York, John Wiley & Sons, 1994.

No modelo de troca iônica, os prótons presentes nos grupos ligantes presentes na superfície sólida do adsorvente (R-COOH e R-OH) são substituídos por íons metálicos.

Na adsorção específica há a formação de ligação parcialmente covalente entre os cátions dos metais e os grupos ligantes desprotonados que se encontram na superfície do adsorvente. Essa interação é mais efetiva que a não específica e atende ao modelo de formação de complexos. Por exemplo, as substâncias húmicas possuem ligantes polidentados devido à existência de vários grupos reativos, como os hidroxílicos, carboxílicos e fenólicos. Estes adsorvem metais com a formação de complexos quelatos, muito estáveis. Ligantes orgânicos de baixo peso molecular, não necessariamente de origem húmica, podem formar complexos solúveis com os íons metálicos e impedi-los de serem adsorvidos.

4.2. Adsorventes para metais pesados

O tratamento de efluentes industriais, para a remoção de metais pesados, constitui um desafio à gestão ambiental porque deve ser de fácil aplicação, economicamente viável e gerar o menor impacto ambiental possível. Dentre as alternativas com menor custo: precipitação química e troca iônica; a primeira possui a desvantagem de produzir resíduo ou lama com alto teor de poluente. Na troca iônica as resinas são uma alternativa mais adequada à recuperação dos metais, no entanto, torna-se necessária sua regeneração para aumentar sua vida útil, diminuindo-se assim o elevado custo que muitas vezes compromete sua utilização.

Pesquisas recentes indicam o uso de resíduos industriais como adsorventes para metais em efluentes, como é o caso das zeólitas provenientes das termelétricas (FUNGARO; IZIDORO, 2006) e resíduos da indústria siderúrgica, ricos em compostos de ferro, como a magnetita (DERISIO, 2000; ORTIZ et al., 2003 e ORTIZ et al., 2004). Priestley (1990) relata resultados desenvolvidos pela Divisão de Produtos Químicos e Polímeros da Organização de

Pesquisa da Comunidade Científica e Industrial de Melbourne, Austrália, bastante promissores no que concerne à utilização de partículas finas de magnetita no processo de clarificação de água de esgoto, com posterior recuperação e reutilização desses adsorventes. A biolixiviação, utilizando a cultura dos microorganismos *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, também mostrou ser um processo viável para a remoção de metais pesados em lodo de esgoto (FRANÇA et al., 2004).

Estudos têm sido realizados para verificar a eficiência de biomassas na adsorção de metais pesados. Schneider e Rubio (1999), Costa et al. (2000) e Ribeiro et al. (2000) pesquisaram a viabilidade da utilização da biomassa de macrófitas secas (*P. lucens*, *E. crassipes* e *Salvinia*) com base em estudos realizados na década de 1970 com aguapés na retenção de metais pesados e outros compostos orgânicos. A eficiência foi comprovada tanto para metais quanto para corantes, óleos e outros compostos orgânicos. Algas marinhas, como a *Sargassum natans*, também possuem o mesmo potencial de utilização. A quitosana, biopolímero presente nas cascas de siri, camarão e lagosta, tem estrutura semelhante à celulose e é um bioadsorvente para íons metálicos (YAMAURA, 2006; RODRIGUES, 2003; SIGNINI; CAPANA FILHO, 2001).

Espumas de poliuretana obtida a partir de óleo de mamona foram usadas, com e sem a incorporação de complexantes, na remoção dos metais cobre, níquel, manganês, cádmio e zinco de matrizes aquáticas simuladas em laboratório e naturais. O desempenho do adsorvente foi mais satisfatório no sistema de adsorção em coluna, comparando-se aos resultados obtidos com os ensaios em batelada (ROJAS, 2003).

Resíduos agroindustriais, como cascas de arroz (TARLEY, 2004), de noz-pecã (BRASIL et al., 2007), de coco e bagaço de cana-de-açúcar, constituem biomassa com capacidade de bioadsorção para metais pesados em ambiente aquoso. A bioadsorvidade deve-se

à presença de grupos funcionais ativos na superfície desse material, como carbonilas e hidroxilas, presentes na lignina, celulose e hemicelulose.

Esses mesmos grupos funcionais se encontram em outros polímeros naturais, como as substâncias húmicas, presentes em grande quantidade em turfas. Sedimento orgânico recente, que se origina da decomposição de matéria vegetal em ambiente úmido, ácido e redutor, a turfa é um material extremamente poroso, com elevada capacidade adsortiva para metais pesados (PETRONI et al, 2000; LAMIM et al., 2001; FRANCHI, 2004).

Na presente tese, dois adsorventes foram escolhidos para ensaios de adsorção de metais em lodo de esgoto das amostras coletadas na ETE Barueri: agregado siderúrgico, rico em magnetita, e turfa, rica em substâncias húmicas. Porém, dificuldades com a caracterização do agregado impediram a sua utilização nos ensaios de adsorção, que foram realizados somente com a turfa. Esse agregado já havia sido testado por Ortiz et al. (2003 e 2004), porém suas características diferiram das apresentadas nas amostras coletadas para a presente pesquisa. Os resultados obtidos nessa caracterização parcial da lama de aciaria são expostos a seguir como contribuição para pesquisas futuras.

4.3. Caracterização dos adsorventes

4.3.1. Agregado siderúrgico

a) Caracterização física

Amostras de lama de aciaria ou agregado siderúrgico, coletadas como resíduo na etapa de purificação do aço no processo siderúrgico, foram obtidas a úmido, com aspecto pastoso. Foram secas primeiramente à temperatura ambiente e em estufas a 80°C, desagregadas e separadas nas frações granulométricas preponderantes > #30, < #45 e entre # 30 e # 45 (ASTM).

Essas amostras apresentaram resistência à moagem devido à presença de microesferas de ferro. Quando observadas à lupa, verificaram-se pequenos aglomerados recobertos por material mais fino (Figura 4-2), e em alguns casos foi possível observar material com brilho metálico em seu interior. Após sucessivas lavagens com água destilada, parte do material mais fino foi lixiviado, e ficou mais evidente a presença de um núcleo metálico dos aglomerados. Visando conhecer melhor esse núcleo, efetuou-se ataque da amostra com ácido nítrico, seguido de muitas lavagens com água destilada. O resultado foi a visualização de microesferas metálicas quando observadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Figura 4-3). Essas microesferas não haviam sido observadas por Ortiz et al. (2001 e 2002), o que demonstra se tratarem de materiais com características diferentes e, portanto, com comportamentos diversos frente aos processos de adsorção.

Figura 4-2 – Imagem do resíduo de lama de aciaria seca, obtida ao MEV

Figura 4-3 – Imagem do resíduo de lama de aciaria lavada, exibindo esferas de ferro, obtida ao MEV

Devido a essa limitação granulométrica, na etapa de preparação para a análise química por fusão, necessitou-se verificar o diâmetro médio dessas esferas para que a massa utilizada pelo método pudesse ser corrigida, evitando-se ao máximo as influências indesejáveis do “efeito pepita”. A opção para atenuar esse efeito foi corrigir a massa utilizada para as análises em função do diâmetro das partículas da amostra.

A técnica empregada para a determinação do tamanho das microesferas da amostra utilizou uma imagem do MEV (Figura 4-3) sobre a qual o contorno de cada grão era realizado

manualmente. O programa de processamento de análise de imagem, efetuado no analisador de imagem, marca Leica, QUIM 550 (Figura 4-4), apresentou histograma da distribuição da frequência do diâmetro das microesferas (Figura 4-5) e os correspondentes dados estatísticos (Tabela 4-1).

Figura 4-4 – Análise granulométrica estatística gráfica

Figura 4-5 – Histograma obtido a partir da Figura 4-4 para análise granulométrica da amostra característica do resíduo da lama de aciaria. Os valores assinalados em negrito correspondem aos diâmetros de partículas com maior frequência na amostra

Tabela 4-1 – Distribuição da frequência granulométrica dos tamanhos das partículas do resíduo da lama de aciaria e respectiva análise estatística

	μm
Total	28425,60
Mean	225,60
Std Dev	82,42
Std Error	7,34
Max	473,76
Min	46,53
2-s Range	329,68
Median	227,00
Mode	205,00
Skewness	0,48
Kurtosis	0,33
Features	126,00
Spec. Area	12152357
Norm. Count	10,37

Também foram encaminhadas amostras desse resíduo com granulometria entre # 30 e # 45 e menor que # 45 para a difração de raios X (DRX), para que se pudesse identificar a composição mineralógica do material.

b) Caracterização química

A princípio, na determinação dos teores de metais pesados e outros elementos traço, seria utilizado o método da fusão alcalina, rotina no Laboratório de Química ICP-AES do IGc-USP. Esse método é sugerido por Krug (1998) para resíduos insolúveis de minérios de ferro. Em função da dificuldade em obter as amostras na granulometria recomendada para o método e do exposto no item anterior, a massa da amostra deveria ser corrigida para 1,000 g, segundo Potts (1987). Porém, essa massa não permitiu a completa fusão alcalina do material, e, contrariamente ao desejado, foi necessário reduzi-la para 0.1500 g e utilizar a técnica somente para a determinação dos elementos maiores e menores, deixando a obtenção das concentrações dos elementos traço para a FRX, que utiliza cerca de 7 g da amostra na preparação das pastilhas prensadas.

4.3.1.1. Resultados e discussão

O teor de umidade da lama de aciaria foi de 12%. Quanto aos resultados da separação granulométrica das amostras sugerida por Ortiz (2000), os percentuais foram de 2%, 10% e 88%, respectivamente para as frações > 30 mesh, entre 30 e 45 mesh e <45 mesh.

As análises químicas para os elementos maiores por ICP-OES, realizadas com as frações entre 30 e 45 mesh e menor que 45 mesh, são exibidas na Tabela 4-2. A totalização das análises aparece menor que 100% porque é função dos possíveis graus de oxidação do elemento ferro e da presença de seus respectivos óxidos nas amostras. As possíveis espécies do ferro (e.g. Fe metálico, FeO, Fe₂O₃, FeOOH, etc) serão melhor elucidadas pela difração de raios X, uma vez que as técnicas analíticas instrumentais como FRX ou ICP-OES possibilitam apenas a determinação elementar sem considerações quanto ao grau de oxidação do elemento na amostra.

Tabela 4-2 – Análises químicas quantitativas por ICP-OES dos elementos maiores e menores em lama de aciaria

	entre # 30 e # 45	< # 45
%SiO ₂	4,80	1,92
%Al ₂ O ₃	0,57	0,45
%Fe	64,19	78,71
%MgO	1,99	0,98
%CaO	11,25	5,61
%Na ₂ O	<0,01	<0,01
%K ₂ O	0,21	0,19
%P ₂ O ₅	0,32	0,10
%MnO	1,96	0,96
%TiO ₂	0,19	0,07
%P.F.	<0,01	<0,01
Total	85,47	88,99

A Tabela 4-3 apresenta os resultados obtidos para as análises dos elementos traço para as amostras de lama de aciaria nas duas frações granulométricas entre # 30 e # 45 e < # 45.

O ferro, para quaisquer das formas presentes, e o zinco são os elementos químicos que aparecem em concentrações maiores nas amostras com menor granulometria, o Mn, Pb, Cr, Si, Ca e P naquela entre # 30 e # 45, enquanto o Ni e o Cu aparecem praticamente nas mesmas concentrações em ambas.

Tabela 4-3 – Análises químicas por FRX dos elementos traço em lama de aciaria

Concentração (mg/kg)	entre # 30 e # 45	< # 45
Ba	52	35
Co	< 3	< 3
Cr	301	220
Cu	48	51
La	< 14	< 14
Ni	51	58
Nb	44	31
Pb	40	29
Rb	5	4
S	< 150	< 150
Sr	376	211
Th	41	38
U	25	27
V	212	95
Y	15	13
Zn	218	278
Zr	25	21

Como já mencionado, amostras de lama de aciaria foram observadas ao MEV para verificar a natureza das esferas que impediam a moagem na preparação das amostras para os procedimentos analíticos do ICP-OES e FRX. Assim, algumas análises químicas qualitativas foram feitas com o auxílio do EDS acoplado ao MEV para investigar os elementos presentes, principalmente nas esferas. A Figura 4-6 exibe imagem obtida com a sinalização de 3 pontos submetidos ao analisador.

Figura 4-6 – Imagem obtida pela observação de amostra de lama de aciaria (entre # 30 e # 45) com 3 pontos analisados pelo EDS

As figuras 4-7, 4-8 e 4-9 correspondem aos espectros obtidos respectivamente aos pontos 1, 2 e 3. Os resultados analíticos dos pontos 2 e 3 referem-se tanto ao conteúdo das esferas quanto ao particulado fino que as recobre, enquanto o do ponto 1, com aparência mais “limpa” desse particulado, confirma o Fe metálico na composição das esferas.

Dentre os demais elementos analisados, destaca-se o cromo com concentrações significativas de 220 e 301 mg/kg, respectivamente para as frações com diâmetro < # 45 e entre # 30 e # 45. A sua presença nesse resíduo de aciaria também pôde ser verificada no espectro EDS da Figura 4-8. Do mesmo modo, observaram-se teores de zinco, 278 e 218 mg/kg, para as mesmas frações granulométricas. O cobre e o níquel aparecem com concentrações mais reduzidas, ao contrário do cálcio, cujos percentuais são 11,25% e 5,61% nas frações com diâmetro entre # 30 e # 45 e < # 45. O silício aparece igualmente com

expressivos teores, 4,80 e 1,92 mg/kg nas frações já mencionadas. Tanto os percentuais de cálcio quanto os de silício estão expressos como óxidos.

Figura 4-7 – Espectro EDS - ponto 1 - amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45

Figura 4-8 – Espectro EDS - ponto 2 - amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45

Figura 4-9 – Espectro EDS - ponto 3 - amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45

Figura 4-10 – Análise mineralógica de amostra de lama de aciaria – entre # 30 e # 45

Figura 4-11 – Análise mineralógica de amostra de lama de aciaria – menor que # 45

A análise mineralógica realizada com a amostra de lama de aciaria na granulometria entre # 30 e # 45 (Figura 4-10) indica a provável composição de Fe metálico e Fe_2O_3 , hematita.

A Figura 4-11 exhibe para a amostra de granulometria mais fina, menor que # 45, a composição de Fe metálico, não conseguindo identificar outro mineral. Como se pode observar, os espectros DRX obtidos não são conclusivos porque o material apresenta-se pouco cristalizado e também devido à elevada concentração de ferro, incompatível com o tubo de cobre do equipamento disponível no Instituto de Geociências – USP. Essas amostras foram então encaminhadas ao CTA da Escola Politécnica – Minas para a análise de difração de raios X com tubo de cobalto ou ferro e também para um tratamento quantitativo pelo Método de Rietveld (Tabela 4-4).

Tabela 4-4 – Análises quantitativas obtidas por DRX e Rietveld para os resíduos de aciaria das frações granulométricas < # 45 e entre # 30 e # 45, estudadas nesta tese

Os percentuais estimados para as fases cristalinas identificadas pelo método de Rietveld exibem uma composição predominantemente de FeO tanto para a fração < # 45 quanto para a fração compreendida entre # 30 e # 45. Tanto a magnetita quanto a ferrita (Fe^o) encontram-se presentes em maior percentagem na fração mais fina. Quanto aos silicatos de cálcio-ferro-magnésio, seus teores avaliados nas duas frações granulométricas são bem significativos, mas é na fração entre # 30 e # 45 que eles se encontraram ainda mais elevados (45%). O silício está presente no resíduo de aciaria devido à adição de areia no processo de sinterização do minério de ferro que precede à produção do aço. O cálcio, adicionado como calcário, desempenha o papel de fundente nesse processo, razão pela qual esse elemento aparece com elevados teores na escória (CASCUDO; HELENE, 2000).

Para sua utilização como adsorvente nos ensaios propostos, seria necessária a separação das fases existentes nesse resíduo, principalmente das que apresentam propriedades adsorptivas e magnéticas, para facilitar sua caracterização e remoção após o término do experimento. Além disso, haveria a necessidade da remoção dos metais pesados existentes, para que não interferissem nos ensaios.

4.3.2. Turfa

4.3.2.1. Características da turfa

A amostra de turfa utilizada para os ensaios de adsorção era constituída de uma amostra média de uma porção do depósito, gerada por mistura de subamostras provenientes de 20 sondagens, ponderadas segundo a espessura de cada uma. Representa a camada superficial da turfeira, no nível topográfico da extração, com características dos litotipos encontrados tanto no sentido vertical quanto horizontal da jazida (FRANCHI, 2004). A amostra apresentou, segundo o autor, as seguintes características:

- grau de humificação: entre 4 e 5 (escala de von Post)
- teor de cinzas: $18,31 \pm 0,13\%$ (média de 3 determinações)
- pH (CaCl_2): 3,8
- Carbono orgânico: 176 g/kg
- CTC: 348,9 mmolc/kg
- massa específica *in natura*: $0,69 \text{ g/cm}^3$

Segundo Franchi (2004), a amostra, gerada em clima tropical, possui uma fração fibrosa, mais resistente à decomposição natural por microorganismos, e outra mais fina, coloidal de coloração negra. O pH revela que esse material encontra-se em estágio de decomposição não muito avançado. A CTC e o teor de carbono orgânico foram considerados baixos, possivelmente devido à presença de teores elevados de silício, alumínio e ferro provenientes das rochas granito-gnáissicas do embasamento cristalino que circunda a jazida.

A análise química das cinzas, que constituem cerca de 20% da amostra, expõe a origem mineral da turfa, constituída por cerca de 90% distribuídos entre Si, Al, e Fe, em

ordem decrescente. Quanto aos metais Pb, Cu, Zn e Mn, a turfa apresentou concentrações extremamente baixas, menores que 0,01% ou 100 mg/kg (FRANCHI, 2004). A Tabela 4-5 exibe os teores dos elementos na forma de seus respectivos óxidos.

Tabela 4-5 – Análise química das cinzas da amostra de turfa, obtida por FRX extraída de Franchi (2004)

Elemento	%	Elemento	%
SiO₂	55,05	ZrO₂	0,03
Al₂O₃	29,60	Br	0,03
Fe₂O₃	5,98	Cr₂O₃	< 0,01
SO₃	4,33	MnO	< 0,01
TiO₂	2,14	CuO	< 0,01
P₂O₅	0,92	ZnO	< 0,01
K₂O	0,86	Rb₂O	< 0,01
CaO	0,48	SrO	< 0,01
MgO	0,17	PbO	< 0,01
Cl	0,15	Y₂O₃	< 0,01

Para complementar essa caracterização, na presente tese foi realizada análise dessa turfa por espectroscopia de infravermelho (FTIR) em equipamento Bomem MB 100, da Central Analítica do Instituto de Química – USP, usando como suporte pastilhas de KBr. Esse método analítico é adequado à determinação de componentes bioquímicos presentes em turfas, como lignina, celulose e substâncias húmicas, e muito utilizado no acompanhamento de processos de decomposição de matéria orgânica.

No espectro FTIR obtido (Figura 4-12), observou-se a banda em 3.418 cm⁻¹ devida ao estiramento O–H, presente na estrutura da celulose (ARTZ et al., 2007), em vários grupos, como carboxílicos, fenólicos, alcoólicos das substâncias húmicas e na água adsorvida pela turfa (ROMÃO et al., 2007). As três bandas de absorbância no espectro próximas às regiões 1.268, 1.460 e 1.510 cm⁻¹, estiramentos C=C e C–OH e a deformação C–H, todos associados ao grupo fenólico da lignina (GRUBE et al., 2006). Nas regiões 2.851 e 2.921 cm⁻¹ aparecem as bandas de estiramento C–H simétrico e anti-simétrico, respectivamente, características dos grupos alifáticos CH₂ presentes em lipídios, ceras e gorduras (GRUBE et al., 2006; ARTZ et

al., 2007). A banda de absorbância a aproximadamente 2.920 cm^{-1} é característica também dos grupos metil e metileno, de cadeias alifáticas, e indica o grau de humificação da turfa (ARTZ, et al 2007; POLAK et al. 2005; GRUBE et al. 2006; AMIR et al. 2005; RÉVEILLÉ et al. 2003; MIIKKI et al. 1997). O pico em 1.602 cm^{-1} também é uma assinatura do estiramento aromático C=C, bem como do estiramento assimétrico C–O em COO^- da lignina e de outros grupos aromáticos (fenóis) e carboxilatos aromáticos ou alifáticos (ARTZ et al. 2007). A banda de absorbância em 1.033 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento assimétrico da ligação Si–O (GRUBE et al., 2006), do SiO_2 presente em elevadas concentrações na turfa, também mencionado por Franchi (2004). Na banda 913 cm^{-1} encontra-se mais uma evidência da presença de celulose, segundo Artz et al. (2007).

Figura 4-12 – Espectro FTIR da amostra de turfa *in natura* obtido na presente tese

Esses resultados refletem a elevada quantidade de resquícios fibrosos de vegetação, mais resistentes à decomposição na amostra de turfa, tal como observado por Franchi (2004) em estudos sobre esse adsorvente.

4.3.2.2. Propriedades adsorptivas da turfa

Como já mencionado, a turfa apresenta elevado teor de matéria orgânica em variados estágios de decomposição, sendo rica em lignina e celulose. Quanto mais elevado o grau de decomposição, maior sua natureza amorfa e, por consequência, sua efetividade como adsorvente, embora haja com isso a redução da sua matéria fibrosa e porosidade. Esses constituintes, especialmente a lignina, possui grupos funcionais polares como alcoóis, aldeídos, cetona, ácidos, fenóis, hidroxilas e éteres (Figura 4-13), e elevada capacidade de troca catiônica. Por essa razão, são adsorvedores potenciais para diferentes matérias, dentre as quais os metais pesados. Além disso, a turfa tem grande área superficial específica ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$) e é altamente porosa (95%) (MCLELLAND; ROCK, 1998; COUILLARD, 1994).

Figura 4-13 – Estrutura quelante da turfa (extraído de Couillard, 1994)

A capacidade de adsorção, ou troca iônica, e complexação da turfa para metais é dependente de condições como pH, força iônica, tipo de turfa e concentração desses íons (CHEN et al., 1990). Esses autores investigaram a fixação de íons cúpricos pela turfa e verificaram que, quanto maior a concentração dos íons metálicos, a complexação se torna

mais elevada que a troca iônica (cerca de dez vezes). Isso se deve à saturação dos sítios de adsorção existentes. Os autores também observaram que, para valores de pH mais baixos, pH 2, a fixação de íons cobre é muito menor que a pH 3. Em condições mais ácidas tanto os íons H^+ quanto os íons cúpricos competem pelos sítios de adsorção, e um aumento de pH é observado. Assim, constataram que a troca iônica é mais dependente do pH que a complexação.

A redução de pH durante o processo indica que a troca iônica se sobrepõe à complexação dos íons metálicos, com a conseqüente liberação de íons H^+ .

O pH, naturalmente em torno de 4, influencia a estrutura e as propriedades da turfa. A estabilidade da turfa fica comprometida em condições de pH mais elevado (>9) (SHARMA; FORSTER, 1993; COUILLARD, 1994). Para pH abaixo de 3, sua capacidade para formação de quelatos fica reduzida.

Ensaio com turfa, realizados por Poots et al. (1976) e Ho e McKay (2000), revelaram que o fenômeno de adsorção é quase instantâneo, e o tempo para se atingir o equilíbrio situa-se entre 2 e 3 horas de contato sob agitação.

4.3.2.3. Ensaio de adsorção

A turfa utilizada nos ensaios de adsorção, que são apresentados a partir de agora, compõe uma subamostra *in natura* gerada de uma amostra coletada por Franchi (2004) em diversos pontos de uma pilha de tratamento na jazida de Eugênio de Melo, situada no vale do rio Paraíba do Sul. O referido autor havia investigado a capacidade de adsorção dessa turfa para metais pesados, analisados separadamente, a partir de soluções sintéticas, preparadas com padrões Titrisol (Merck). As concentrações dos metais nessas soluções foram as mesmas

obtidas em lixívias de resíduos de mineração de sulfetos de chumbo da região do rio Ribeira de Iguape.

Diferentemente, os ensaios realizados na presente tese visaram submeter à adsorção da mesma turfa os metais das lixívias “reais” do lodo de esgoto. Dessa maneira, as condições experimentais dos ensaios de adsorção, relatados a seguir, contemplaram tanto a competição dos metais pelos sítios de adsorção da turfa quanto dos sítios de adsorção da turfa e da matriz do lodo pelos metais.

4.3.2.3.1. Materiais e método

Nesta tese, investigou-se a capacidade de adsorção dessa turfa para os metais associados à fração ácidos húmicos e fúlvicos (AHFs) que se encontram na matriz lodo de esgoto, em ensaios por batelada. O pH em que se realizaram esses experimentos foi 6,5, considerado por Franchi (2004) como o valor ideal na adsorção dos metais para a turfa utilizada. O pH 8,5 foi também avaliado, pois foi a melhor condição de adsorção do cobre pela turfa, verificada por Franchi (2004), e pelos ácidos húmicos presentes em solos, constatada por Jordão et al. (1993).

Ensaio de adsorção em coluna e batelada utilizando água com composição semelhante à da chuva na cidade de São Paulo, pH 5,34, também foram feitos para avaliar o percentual de lixiviação dos metais cobre, cromo, níquel, ferro e zinco, que se encontram em amostras de lodo de esgoto da ETE Barueri, com e sem a presença de turfa.

As amostras de turfa já haviam sido cominuídas em moinho de ágata e peneiradas em malha ASTM 35 (abertura 0,500 mm, limite entre areia grossa e média na escala granulométrica de Wentworth) por Franchi (2004) para seus ensaios de adsorção.

a. *Adsorção dos metais pesados extraídos com os ácidos húmico e fúlvico do lodo (AHFs)*

A capacidade de remoção de metais em soluções tanto em ambientes naturais quanto em processos industriais, atribuída à turfa, está intimamente associada à presença de ácidos húmicos, mais especificamente dos grupos polares como alcoóis, aldeídos, fenóis, ácidos carboxílicos, dentre outros, presentes em sua estrutura, denominados agentes quelantes (COUILLARD, 1994).

O objetivo dos ensaios de adsorção, que são detalhados a seguir, foi verificar a capacidade que os AHFs da turfa têm em extrair metais associados aos AHFs do lodo de esgoto.

Os extratos contendo AHFs que foram utilizados nesse ensaio de adsorção são os obtidos por Pinheiro et al. (2007) na caracterização das amostras de lodo de esgoto da ETE Barueri, cujo procedimento detalhado de obtenção encontra-se no artigo do apêndice B desta tese.

Os extratos concentrados foram diluídos a 1/20 para adequar o teor de sólidos totais dissolvidos às condições de utilização seguras do equipamento utilizado para análise química. Porém, os percentuais de extração que serão apresentados já estão corrigidos com relação a essa diluição.

Esses experimentos foram realizados em batelada, em pH 6,5 e 8,5, ajustados com HNO₃ concentrado, a partir do pH 11 do extrato já diluído. Utilizou-se o volume de 20 mL desse extrato para 0,0800 g de turfa, mantendo-se a proporção utilizada por Franchi (2004) em seus ensaios de adsorção, 4 g de turfa por litro de solução. A mistura foi acondicionada em frascos de polietileno de fundo cônico para centrífuga de 50 mL, da marca Sarstedt, e mantida sob agitação, por 17 horas, em agitador orbital de eixo horizontal.

Nesses ensaios, foram empregados os extratos contendo AHFs das amostras de lodo de esgoto ETE 08iQ e 17Q, realizados em duplicata, com e sem turfa, acrescidos de um branco/turfa (solução extratora diluída 1/20/turfa) e um branco (solução extratora diluída 1/20).

Após o período de agitação, as amostras foram filtradas a vácuo, em membrana de fibra de vidro GF 52-C de $24,5 \pm 0,5$ mm, em cadinho Gooch de porcelana. O extrato filtrado foi analisado em ICP-OES para determinação dos teores dos metais Zn, Ni, Fe, Cr e Cu. Para a construção das curvas de calibração foram preparadas cinco soluções de concentração 0, 1, 5, 10 e 15 ppm desses metais, a partir de soluções unielementares de 250 ppm, acrescidas de 2,5 mL de solução extratora e diluídas a 50 mL em balões volumétricos. Como controle de qualidade analítico, utilizou-se um padrão de referência Specsol, acrescentaram-se 2,5 mL da solução extratora, novamente adicionando-se água deionizada para um volume de 50 mL, mantendo-se assim a mesma diluição dos extratos analisados.

b. Ensaio de adsorção com “água de chuva”

Estes ensaios de adsorção foram realizados com amostras de lodo ETE08iQ, 12iQ, 17Q e JAGUA, em duplicatas, e solução preparada com a composição iônica da água da chuva da cidade de São Paulo, segundo Leal et al. (2004). Eles tiveram por objetivo simular o percentual dos metais zinco, níquel, ferro, cromo e cobre existentes em amostras de lodo de esgoto da ETE Barueri que poderiam ser lixiviados se expostos à chuva. Realizaram-se ensaios em coluna e batelada, com e sem turfa *in natura*. Em ambos os casos, tal qual se fez para os ensaios de adsorção anteriores, foram preparadas cinco soluções de concentração 0, 0,25, 0,5, 1, 5 e 10 ppm desses metais, para construção das curvas de calibração. Entretanto, aos volumes correspondentes das soluções unielementares de 250 ppm, foi acrescentado o

volume necessário solução extratora (“água da chuva”) para 50 mL em balões volumétricos. Como controle de qualidade analítico foi utilizado novamente um padrão de referência Specsol.

Tabela 4-6 – Concentrações das espécies químicas analisadas em amostras de águas de chuva na região central de São Paulo: média ponderada por volume (MPV) de 94 amostras para pH e condutividade e 69 amostras para cátions e ânions no período de 07/2002 a 02/2003

Íon	MPV ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
H_3CCOO^-	16,9
HCOO^-	4,69
Cl^-	8,54
NO_2^-	0,46
NO_3^-	21,2
SO_4^{2-}	12,4
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,63
Na^+	15,0
NH_4^+	37,6
K^+	2,64
Ca^{2+}	5,33
Mg^{2+}	2,51
H^+	6,51
pH	5,19
Cond. Elétrica (CE) ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	13,0

A média ponderada por volume (MPV) (Tabela 4-6) refere-se à concentração iônica em águas de chuva, que limita a influência de concentrações muito altas que ocorrem em chuvas muito fracas, bem como o efeito inverso, da diluição em chuvas muito intensas (LEAL et al. 2004). Na Tabela 4-7 estão detalhados os cálculos realizados para a preparação das soluções utilizadas na preparação da solução “água de chuva”.

Tabela 4-7 – Cálculos utilizados para a elaboração da solução da “água da chuva” a partir dos dados de Leal et al., 2004

	NH4+	Na+	Ca2+	Mg2+	K+	H+	SOMA
CH3COO-	6	4,4				6,5	16,9
HCOO-		4,69					4,69
Cl-		5,9			2,64		8,54
NO2-							0
NO3-	10,57		5,33				21,23
SO42-	9,89			2,51			12,4
C2O42-	0,63						0,63
SOMA	37,61	14,99	5,33	2,51	2,64	6,5	

itálico fonte8= falta
 normal fonte14= excesso
 normal fonte 10= completo

Leal et al., 2004

para preparar 100 mL solução 0,01M exceto para **(NH4)2C2O4 0,001M e Ca(NO3)2 0,001M**

	NH4+	Na+	Ca2+	Mg2+	K+	H+
CH3COO-	0,07709	0,13608	0	0	0	0
HCOO-	0	0,06801	0	0	0	0
Cl-	0	0,05845	0	0	0,07456	0
NO2-	0	0	0	0	0	0
NO3-	0,08005	0	0,0236	0	0	0
SO42-	0,13216	0	0	0,2465	0	0
C2O42-	0,014211	0	0	0	0	0

CH3COONH4	77,09
CH3COONa	136,08
HCOONa	68,01
NaCl	58,45
KCl	74,56
NH4NO3	80,05
Ca(NO3)2	236,16
(NH4)2SO4	132,16
MgSO4.7H2O	246,5
(NH4)2C2O4.H2O	142,11

Preparação **água da chuva**: **volume mL** de solução 0,01M (ou 0,001M (NH4)2C2O4 e 0,001M Ca(NO3)2) p/ **2L de solução**

	NH4+	Na+	Ca2+	Mg2+	K+	H+
CH3COO-	1,2	0,88	0	0	0	1,3
HCOO-	0	0,938	0	0	0	0
Cl-	0	1,18	0	0	0,528	0
NO2-	0	0	0	0	0	0
NO3-	2,114	0	1,066	0	0	0
SO42-	1,978	0	0	0,502	0	0
C2O42-	1,26	0	0	0	0	0

pH da solução extratora "chuva" = 5,34 a 25°C medido em 30/05/07

b.1 Ensaio em batelada

Os ensaios de adsorção dos metais presentes em lodo de esgoto pela turfa, em batelada, foram realizados com as mesmas amostras em duplicatas, com um branco/turfa e outro branco, respeitada a mesma massa e o mesmo volume empregados no ensaio em coluna. Colocados em frascos de polietileno de 50 mL de fundo cônico, para centrifuga, permaneceram em agitação por 10 horas, utilizando-se o mesmo agitador orbital de eixo horizontal. Findo o período de agitação, os tubos foram centrifugados por 20 minutos a 6.000 rpm e as soluções filtradas com papel de filtro 2 μ m faixa azul (filtração lenta). O lixiviado foi analisado por ICP-OES.

b.2 Ensaio em coluna

Para experimentos de adsorção foram inicialmente utilizadas colunas de 8 mm (Figura 4-14 a), com seringas de polietileno que não apresentaram resultados satisfatórios. Isso se deu porque não foi possível estabelecer um fluxo regular da solução através da coluna de lodo, provavelmente devido ao fato de as partículas coloidais que compõem o lodo de esgoto dificultarem a sua percolação. Petroni et al. (2000) já haviam realizado ensaios com coluna de 5 mm, com soluções sintéticas de zinco e cádmio, em pH variando de 2 a 6,5. Optou-se por colunas com diâmetro maior, 18 mm, tendo sido colocado um disco de filtro de fibra de vidro na saída do extrato, outro entre as camadas de turfa e lodo de esgoto, secos, e mais um no topo (Figura 4-14). Foi utilizado 1,000 g de lodo para 0,500 g de turfa, para manter a mesma relação lodo/adsorvente empregada nos ensaios em batelada. O volume de 20 mL de solução “água de chuva” foi percolado a uma vazão média de 0,1 mL.min⁻¹ (Figura 4-15).

Os extratos obtidos, já filtrados, foram recolhidos em frascos de polietileno (Figura 4-15) e encaminhados para determinação das concentrações dos metais de interesse por ICP-OES (Zn, Ni, Fe, Cr e Cu). Realizaram-se os ensaios com amostras de lodo sem turfa, em

duplicata, para se obterem as concentrações dos metais nas lixívias sem a presença do adsorvente, e com turfa para avaliar o seu desempenho em reter esses metais.

Figura 4-14 – Ensaio de adsorção de metais pesados presentes em lodo de esgoto em coluna de polietileno: (a) coluna 8 mm e (b) 18 mm: 1ª camada de 0,5000 g de turfa; 2ª camada 1,0000 g de lodo. Extrato recolhido em frascos de polietileno de 40 mL

Figura 4-15 – Conjunto de colunas dispostas para ensaio de adsorção. A solução extratora foi adicionada gota a gota a partir de colunas graduadas de vidro dispostas pouco acima desse conjunto.

4.3.2.3.2. Resultados

a. Adsorção dos metais pesados extraídos com os ácidos húmico e fúlvico do lodo (AHFs)

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção dos metais associados aos AHFs pela turfa, Tabelas 4-10 e 4-11, foram calculados a partir dos dados experimentais exibidos nas Tabelas 4-8 e 4-9, descontadas as concentrações obtidas para o branco e branco/turfa. Observou-se que os valores dos pHs de equilíbrio após 17 horas de agitação e filtração (pHe) foram menores que aqueles ajustados previamente a adição da turfa (pHi), sendo mais pronunciada a diferença para os ensaios com pH 8,5. Os percentuais de cobre retidos pela turfa em pH 8,5 foram superiores aos obtidos em pH 6,5, diferentemente do observado para o Zn e Ni, cujos percentuais retidos foram maiores em pH 6,5.

Tabela 4-8 – Concentração (mg/L) de metais presentes nos extratos de AHFs – ensaios sem e com turfa em pH 6,5

Amostra	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
17 AHFs 6,5 17Qa	28,84	3,27	116,61	3,93	8,62
19 AHFs 6,5 17Qb	26,00	2,91	103,07	3,50	7,78
18 AHFs 6,5 17QaT	17,07	1,52	158,06	3,86	4,89
20 AHFs 6,5 17QbT	17,00	1,19	148,07	3,40	4,18
13 AHFs 6,5 08iQa	40,76	4,79	163,13	5,18	12,14
15 AHFs 6,5 08iQb	39,85	4,99	202,47	5,66	12,44
14 AHFs 6,5 08iQaT	26,13	2,29	209,98	5,09	7,44
16 AHFs 6,5 08iQbT	25,76	2,55	250,19	5,60	8,23
12 AHFs 6,5 Br T	5,37	-0,16	41,83	-0,05	-0,01
11 AHFs 6,5 Branco	6,18	0,02	0,50	-0,03	0,06

Tabela 4-9 – Concentração (mg/L) de metais presentes nos extratos de AHFs – ensaios sem e com turfa em pH 8,5

Amostra	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
39 AHFs 8,5 17Qa	22,85	3,64	94,70	3,72	8,98
35 AHFs 8,5 17QaT	19,26	2,60	130,98	3,71	5,17
36 AHFs 8,5 17QbT	20,07	2,19	137,12	3,34	4,11
38 AHFs 8,5 08iQ	34,49	5,01	127,32	4,50	12,46
33 AHFs 8,5 08iQaT	29,85	3,82	164,41	4,69	6,98
34 AHFs 8,5 08iQbT	23,76	2,99	218,23	5,14	6,90
37 AHFs 8,5 Br T	0,56	0,15	54,43	0,08	0,11
32 AHFs 8,5 Branco	0,44	0,17	1,86	0,04	0,12

Tabela 4-10 – Adsorção de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu pela turfa *in natura* em pH 6,5 e 8,5 (AHFs da amostra de lodo de esgoto ETE 17Q)

pHi	pHe	metais	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	R (%)	Qe (mg/g)
6,5	6,0	Zn	21,24	11,67	45,08	2,39
		Ni	3,07	1,52	50,46	0,39
		Fe	109,34	111,23	(*)	-
		Cr	3,75	3,68	1,81	0,02
		Cu	8,14	4,55	44,12	0,90
8,5	7,1	Zn	22,42	19,10	14,76	0,83
		Ni	3,47	2,24	35,16	0,31
		Fe	92,84	79,62	14,24	3,30
		Cr	3,68	3,45	6,25	0,06
		Cu	8,86	4,53	48,87	1,08

pHi = pH ajustado previamente à adição de turfa

pHe = pH de equilíbrio após 17 horas de agitação e filtração

Ci = concentração inicial do metal na solução preparada (mg/L)

Ce = concentração de equilíbrio do metal na solução (mg/L)

R = percentual do metal retido pela turfa

Qe = concentração do metal na turfa (mg do metal/g de turfa)

(*) = não houve retenção do metal pela turfa

Tabela 4-11 – Adsorção de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu pela turfa *in natura* em pH 6,5 e 8,5 (AHFs da amostra de lodo de esgoto ETE 08iQ)

pHi	pHe	metais	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	R (%)	Qe (mg/g)
6,5	5,9	Zn	34,12	20,58	39,69	3,39
		Ni	4,87	2,59	46,86	0,57
		Fe	182,30	188,25	(*)	-
		Cr	5,45	5,40	1,03	0,01
		Cu	12,23	7,85	35,83	1,10
8,5	6,4	Zn	34,05	26,25	22,94	1,95
		Ni	4,83	3,25	32,71	0,39
		Fe	125,47	136,89	(*)	-
		Cr	4,46	4,83	(*)	-
		Cu	12,34	6,83	44,65	1,38

pHi = pH ajustado previamente à adição de turfa

pHe = pH de equilíbrio após 17 horas de agitação e filtração

Ci = concentração inicial do metal na solução preparada (mg/L)

Ce = concentração de equilíbrio do metal na solução (mg/L)

R = percentual do metal retido pela turfa

Qe = concentração do metal na turfa (mg do metal/g de turfa)

(*) = não houve retenção do metal pela turfa

b. Ensaio de adsorção com “água de chuva”

b.1 Ensaio em batelada

Nos ensaios em batelada, os resultados foram diferentes dos obtidos em colunas para os metais Ni e Cu, retidos pela turfa, porém em baixos percentuais para todas as amostras, sendo maiores os encontrados para o Ni que para o Cu. Outra diferença, com relação aos ensaios de adsorção anteriores, é que o valor do pHe foi maior que o do pH_i. Os valores negativos para R(%) significam que a presença da turfa nesses ensaios em batelada, em vez de reter o zinco, o ferro e o cromo, possibilitou maior liberação desses metais no lixiviado (Tabela 4-12).

Tabela 4-12 – Adsorção de Zn, Ni, Fe, Cr e Cu pela turfa *in natura* – batelada amostras 08iQ, 12iQ, 17Q e JAGUA

pH _i	pH _e	metais	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	R (%)	Qe	Amostra
5,34	6,10	Zn	5,81	7,71	-32,70	-0,48	08iQ
		Ni	2,73	2,37	13,19	0,09	
		Fe	3,63	3,93	-8,26	-0,08	
		Cr	0,3	0,32	-6,67	-0,01	
		Cu	2,86	2,6	9,09	0,06	
5,34	6,00	Zn	8,37	10,78	-28,80	-0,60	12iQ
		Ni	3,83	3,28	14,36	0,14	
		Fe	12,14	12,57	-3,59	-0,11	
		Cr	0,36	0,39	-7,80	-0,01	
		Cu	2,62	2,36	10,16	0,07	
5,34	5,93	Zn	5,57	7,61	-36,62	-0,51	17Q
		Ni	1,81	1,58	12,71	0,06	
		Fe	3,29	3,9	-18,54	-0,15	
		Cr	0,23	0,25	-8,70	-0,01	
		Cu	2,08	1,9	8,65	0,05	
5,34	6,00	Zn	6,36	8,09	-27,20	-0,43	JAGUA
		Ni	2,11	1,92	9,00	0,05	
		Fe	3,83	4,04	-5,48	-0,05	
		Cr	0,28	0,3	-7,14	0,00	
		Cu	2,88	2,71	5,90	0,04	

pH_i = pH ajustado previamente à adição de turfa

pH_e = pH de equilíbrio após 10 horas de agitação e filtração

Ci = concentração inicial do metal na solução preparada (mg/L)

Ce = concentração de equilíbrio do metal na solução (mg/L)

R = percentual do metal retido pela turfa

Qe = concentração do metal na turfa (mg do metal/g de turfa)

b.2 Ensaio em coluna

Ao contrário do esperado, os percentuais dos metais nos lixiviados das amostras de lodo pela solução “água de chuva” com a presença da turfa foram superiores aos obtidos sem o adsorvente (Figuras 4-16 a 4-19). Esses percentuais são relativos aos teores totais desses metais nas amostras. Os valores de pHe ($4,8 \pm 0,2$) sofreram redução com relação aos de pH_i (5,34).

A Tabela 4-13 exhibe os teores dos metais Zn, Ni, Fe, Cr e Cu nos lixiviados obtidos nos ensaios de adsorção em coluna, inclusive as determinações paralelas e as do branco/turfa e do branco.

Tabela 4-13 – Concentração de metais (mg/L) presentes nas lixívias das amostras de lodo de esgoto sem e com camada de turfa em coluna

Concentração (mg/L)					
Amostra	Zn	Ni	Fe	Cr	Cu
58 C18 12iQbT ch	13,21	4,19	33,12	0,39	3,13
57 C18 12iQaT ch	15,30	4,86	38,74	0,45	3,14
52 C18 12iQ ch	6,31	2,63	18,98	0,22	2,54
59 C18 17QT ch	6,84	1,96	8,19	0,26	2,57
54 C18 17Q ch	6,17	2,14	8,19	0,22	2,83
56 C18 08iQT ch	8,84	2,98	12,24	0,33	3,53
51 C18 08iQ ch	5,40	2,48	10,09	0,23	3,43
60 C18 JaguaT ch	8,59	2,13	9,15	0,31	3,74
55 C18 Jagua ch	4,94	1,63	7,63	0,22	3,37
61 C18 BrT ch	0,19	-0,02	0,01	-0,02	-0,02
Branco ch	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02

Figura 4-16 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto JAGUA

Figura 4-17 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto ETE17Q

Figura 4-18 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto ETE12iQ

Figura 4-19 – Percentuais de metais lixiviados em ensaio em coluna sem e com turfa, com relação aos teores totais encontrados na amostra de lodo de esgoto ETE08iQ

4.3.2.3.3. Análise e conclusões

De maneira geral, os percentuais de retenção obtidos nos ensaios de adsorção dos metais associados aos AHFs foram consideravelmente inferiores aos obtidos por Franchi (2004) para os metais em soluções unielementares sintéticas (Tabela 4-14). Esses resultados reforçam a idéia de que os metais associados aos ácidos húmicos e fúlvicos estão menos disponíveis para os sítios de adsorção da turfa que os íons em solução nos ensaios com soluções sintéticas. Provavelmente parte desses metais encontra-se quelada aos AHFs do lodo de esgoto e parte adsorvida por forças eletrostáticas, mais fracas, razão pela qual somente parte destes foi adsorvida pela turfa (CHEN et al. 1990).

Tabela 4-14 – Resultados ensaio pH ideal de adsorção – turfa *in natura* obtidos por FRANCHI (2004)

	pHi	pHe	Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	R (%)	Qe (mg/g)
Cu	2,03	2,06	12,27	7,14	41,81	1,28
	2,98	3,10		5,95	51,51	1,58
	4,01	3,82		3,98	67,56	2,07
	4,91	4,02		4,63	62,27	1,91
	6,00	3,94		4,67	61,94	1,90
	6,51	4,34		2,44	80,11	2,46
	6,99	4,67	34,87	4,58	86,87	7,57
	8,20	5,23		2,09	94,01	8,20
Zn	2,02	2,03	10,25	10,07	1,76	0,04
	2,95	3,06		9,92	3,22	0,08
	4,04	4,09		6,97	32,00	0,82
	5,02	4,23		5,17	49,56	1,27
	6,04	4,25		4,89	52,29	1,34
	6,51	4,37		4,26	58,44	1,50

Os maiores percentuais de adsorção do cobre em pH 8,5, também foram observados por Franchi (2004), em pH 8, para a mesma amostra do adsorvente, para Lamim et al. (2001) em turfa litorânea em pH 9 e para Jordão et al. (1993) em ácidos húmicos extraídos de solos, em pH 8,5. Esse efeito pode estar ligado ao fato de a concentração de cobre estar controlada

pelo cobre organicamente complexado ou ao Cu^{2+} em equilíbrio com o hidróxido de cobre (LAMIN et al. 2001). A adsorção pode ainda ocorrer preferencialmente para o metal da forma hidrolisada em detrimento da sua forma iônica. A hidrólise do cobre ocorre a pH 6 (KALMYKOVA, 2004). Nessas condições de pH, outros metais, como o zinco, podem estar precipitados.

Por outro lado, para o níquel e o zinco, o pH 6,5 mostrou ser mais propício à adsorção desses metais pela turfa. Nessas condições também ocorreu a adsorção do cobre pela turfa, mas em percentuais inferiores aos dos outros dois metais mencionados. Possivelmente nessas condições tenha ocorrido maior dessorção dos metais que estavam associados aos AHFs, provocada pela presença de íons H^+ que competiram pelos sítios de adsorção desses AHFs. Colombo et al. (2007) observaram em pH 6 a liberação de prótons, tanto dos ácidos húmicos quanto dos fúlvicos extraídos de húmus de minhoca, em quantidades semelhantes, embora esses últimos possuam maior quantidade de sítios ionizáveis por unidade de massa, quando comparados aos primeiros. Concomitantemente, é nessa faixa de pH que a turfa tem seu potencial adsorptivo mais pronunciado, como revelaram os ensaios de adsorção realizados por Franchi (2004). De uma maneira geral, as ligações entre os metais e os sítios de adsorção dos AHFs do lodo de esgoto parecem ser mais estáveis que as que se estabelecem entre estes e os AHFs presentes na turfa.

A comparação entre os percentuais de adsorção dos metais associados aos AHFs do lodo de esgoto pela turfa em pH 6,5 e 8,5 pode ser feita observando-se os gráficos das Figuras 4-20 e 4-21.

Figura 4-20 – Comparação da adsorção de metais pela turfa em pH 6,5 e 8,5 – ETE17Q

Figura 4-21 – Comparação da adsorção de metais pela turfa em pH 6,5 e 8,5 – ETE08iQ

Segundo Pinheiro et al (2007), nos extratos dos AHFs obtidos para as amostras de lodo de esgoto, o pirofosfato de sódio, utilizado na extração das substâncias húmicas com o hidróxido de sódio a pH 11, pode ter extraído também parte dos óxidos mal cristalizados, o que justificaria os maiores percentuais de ferro, cromo e zinco, metais cujos percentuais de extração são elevados na fração óxidos de ferro mal cristalizados. Além disso, o zinco também pode ter sua origem da fração trocável, normalmente extraída antes da matéria orgânica, que em condições mais ácidas (pH 6,5) permanece em solução, disponível para ser adsorvido, enquanto em meio alcalino (pH 8,5) pode precipitar, impossibilitando sua adsorção pela turfa.

Quanto ao cromo, normalmente em solução como íon trivalente Cr^{3+} , encontrava-se em desvantagem no processo de adsorção pelos AHFs da turfa, na presença de cátions bivalentes Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} . Mais pronunciada ainda é a ausência de adsorção do ferro pela turfa em pH 6,5, quando, mais uma vez, íons H^{+} também competem pelos sítios de adsorção, além de esse metal já se encontrar naturalmente muito presente na turfa. Em condições alcalinas, quando os prótons não concorrem pelos sítios de adsorção e o zinco e o níquel têm sua adsorção comprometida, observou-se a adsorção do ferro pela turfa em um dos ensaios.

A extração dos metais pela turfa nos ensaios com solução “água de chuva” por batelada ocorreu somente para os metais níquel e cobre, cujos percentuais de retenção pelo adsorvente foram semelhantes para as amostras ETE 08iQ, 12iQ e 17Q. Esses percentuais para a amostra de lodo JAGUA foram menores.

A composição química e o pH da solução “água de chuva” parecem extrair ao mesmo tempo as frações referentes:

- aos íons trocáveis: devido à presença de cátions (sódio, cálcio, magnésio e potássio) e ânions (nitratos, cloretos e acetatos), respectivamente adequados à remoção e complexação dos metais;

- à matéria orgânica: devido à presença de nitratos em pH ácido (5,34), condição oxidante possivelmente suficiente para a remoção de metais associados à matéria orgânica;
- aos carbonatos: porque as concentrações de íons acetato e amônio em condições de pH 5,34 são muito semelhantes às utilizadas na extração da fração de metais associada aos carbonatos.

O níquel e o cobre apareceram respectivamente mais associados às frações dos íons trocáveis e matéria orgânica (Figura 4-22), razão pela qual os percentuais de retenção do níquel pela turfa são maiores que os do cobre.

Figura 4-22 – Distribuição do cobre e do níquel nas frações íons trocáveis, matéria orgânica e carbonatos para as amostras de lodo de esgoto ETE 08iQ, 12iQ, 17Q e JAGUA

Os resultados dos ensaios de lixiviação de lodo de esgoto com solução “água de chuva” revelaram que, na maioria dos casos, a turfa exerceu influência sobre os maiores teores de metais obtidos para os lixiviados de coluna com a presença do adsorvente.

Possivelmente ocorreu numa redução de pH na interface lodo/ turfa, suficiente para promover a maior mobilização dos metais das amostras de lodo. O diâmetro das colunas utilizadas para os ensaios permitiu uma superfície de contato relativamente grande, com relação às massas secas empregadas, sendo a altura dessas camadas 2 mm e 7 mm, respectivamente turfa e lodo de esgoto (Figura 4-14 b). Somente para a amostra 17Q houve adsorção de níquel e cobre pela turfa. É possível que o número de pratos teóricos na coluna tenha sido insuficiente para que ocorressem as trocas para os demais elementos nestes ensaios. Sugere-se aumentar o número de pratos teóricos para a mesma coluna, bem como alterar o tipo de coluna e o sistema de alimentação da solução extratora “água de chuva”, que pode ser feito por bombeamento.

5. DISCUSSÕES GERAIS

Nos capítulos 3 e 4, bem como nos artigos dos apêndices A, B e C, foram apresentados os resultados das análises químicas, das correlações entre os elementos químicos analisados, das extrações seletivas, das imagens e análises químicas pontuais realizadas com MEV-EDS, assim como dos ensaios de adsorção dos metais pesados Zn, Ni, Fe, Cr e Cu.

O efeito da sazonalidade se fez confirmar pela diferença entre os teores de alguns dos elementos comparativamente nos períodos climáticos, enquanto outros foram indiferentes. Mesmo considerando-se um mesmo período climático, podem ocorrer lodos com características anômalas. As águas pluviais que adentram o sistema coletor de esgotos contribuem para a elevação dos teores de elementos associados a minerais clásticos e detríticos (quartzo e argilominerais), como o silício, o alumínio, o sódio e o potássio, ao mesmo tempo em que reduzem a concentração dos elementos S, Ca, Ni, Cr e principalmente o Zn pelo efeito de diluição. Essas observações permitem determinar o período do ano mais crítico para os teores de metais, muito embora se tenham observado variações significativas desses num mesmo período climático. As concentrações de cromo e zinco, por exemplo, variaram entre 667 e 1.079 mg/kg e entre 3.076 e 3.550 mg/kg no período seco, e estiveram muitas vezes acima dos limites exigidos pela Resolução CONAMA nº 359 (2006) para esses metais.

O enxofre presente no lodo de esgoto em concentrações significativas, variando entre 11.000 e 20.000 mg/kg, pode desempenhar papel preponderante na retenção de metais pesados durante o processo de tratamento do esgoto na ETE. Esse processo se dá com a intermediação de sulfobactérias, em ambiente redutor, como é o caso do tratamento anaeróbio em reatores no tratamento secundário do esgoto. Essas condições são propícias ao

aparecimento de enxofre na forma mais reduzida, como as identificadas nos cristais que se formaram sobre as amostras micronizadas de lodo de esgoto, documentadas pelas imagens ao microscópio óptico e eletrônico (MEV), e analisadas com o recurso EDS.

A origem desse enxofre foi investigada tanto com o auxílio de correlações matemáticas quanto na determinação do $\delta^{34}\text{S}$. A correlação do enxofre com o percentual de perda ao fogo para o período seco (0,86) levou à suposição de que a origem do enxofre estivesse associada a compostos orgânicos sulfonados. O enxofre também se revelou correlacionado ao alumínio, ao ferro, ao cálcio, ao cromo, ao zinco e ao cobre, provavelmente sob a forma de sulfatos, razão pela qual essa correlação se extingue no período chuvoso, quando o maior afluxo de água acaba por torná-los mais solúveis. Nesse período, o enxofre presente no lodo de esgoto está mais correlacionado ao chumbo e ao estrôncio, mais insolúveis sob a forma de sulfatos.

Atribui-se a origem desse enxofre nas investigações dessa tese, aos compostos resultantes da decomposição das proteínas presentes nas fezes humanas, à presença de surfactantes e ao enxofre resultante da queima de combustíveis fósseis, corroborando os valores obtidos de $\square^{34}\text{S}$. Por outro lado, os fertilizantes e o sulfato de alumínio utilizado no tratamento das águas de abastecimento como floculante podem contribuir para o estabelecimento dos valores intermediários obtidos nesse trabalho, o que não permite uma afirmação segura de uma única fonte.

Se, por um lado, a utilização do lodo de esgoto na agricultura tem a seu favor o fato de fornecer matéria orgânica, macronutrientes (N, P, K, S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo, Co, Se, B e Na) muito úteis à fertilidade dos solos, por outro não se pode garantir, no caso do lodo obtido na ETE Barueri, que as concentrações de substâncias e elementos tóxicos estejam presentes no lodo em concentrações adequadas à sua aplicação agrícola. Não se trata de um produto industrializado, cujas variações estão sob controle da

operadora, no caso a SABESP. A ETE Barueri recebe esgotos de uma rede coletora que mescla efluentes domésticos e industriais e não tem controle sobre a origem desses elementos indesejáveis. Porém, cabe a ela a responsabilidade da disposição adequada desse lodo, que, evidentemente, necessita de um pré ou pós-tratamento.

Dentre os elementos que não apresentam variação em função do período climático, está o ferro, cujos teores nas amostras de lodo de esgoto variaram de 3,55% a 4,77%, dos quais entre 72,78% e 75,14% foram extraídos como oxi-hidróxidos com baixo grau de cristalinidade, aqui denominados mal cristalizados. Esses elevados teores não são de se estranhar, pois a concentração de substâncias húmicas presentes na matéria orgânica do lodo impede a formação de oxi-hidróxidos de ferro cristalino. Percentuais elevados de cromo (de 69% a 73%) foram extraídos nessa fração, bem como de zinco (de 41,5% a 46,7%), níquel (de 31,3% a 43,15%) e o cobre (de 26,7% a 36%). Os cátions desses metais se ligam à superfície aniônica dos oxi-hidróxidos por meio de ligação parcialmente covalente, mais forte que a de natureza eletrostática que ocorre entre esses metais e a fração trocável do lodo. Os percentuais desses metais presentes na fração trocável e, portanto, mais disponíveis, são inferiores aos ligados aos oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados.

O reservatório para metais pesados encontrados em lodo de esgoto seria, sem dúvida, a matéria orgânica, mas, diferentemente do esperado, somente o cobre apresentou teores significativos nessa fração, variando entre 34,33% e 39%; seguido pelo níquel, entre 19,20% e 27,32%; pelo cromo, entre 5,71% e 8,69%; e pelo zinco, entre 3,96% e 4,15%, portanto inferiores aos obtidos para a fração oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados. A afinidade da matéria orgânica por cátions metálicos deve-se à presença de cargas negativas geradas pela dissociação de prótons dos grupos ligantes quelantes, grupos hidroxilas, fenólicos e carboxilas presentes em substâncias húmicas (SHs).

Os percentuais de metais associados aos ácidos húmicos e fúlvicos, bem como os removidos com a fração da matéria orgânica na extração seqüencial, revelaram que os percentuais obtidos para o níquel foram semelhantes nas duas extrações, sugerindo que esse metal se encontra associado aos AHFs presentes no lodo de esgoto. Da mesma forma, grande parte do cobre presente na fração matéria orgânica encontra-se adsorvido por esses ácidos orgânicos.

Procurou-se investigar também se os metais associados à fração da matéria orgânica seriam facilmente liberados caso o lodo fosse disposto em solos. A análise do espectro de infravermelho do lodo revelou seu baixo grau de humificação ou que este não estava totalmente compostado. Por isso, os metais associados aos grupos ligantes existentes na estrutura dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica poderão ser liberados com maior dificuldade ou mais lentamente do que seriam se o grau de humificação do lodo fosse mais elevado.

Nos ensaios de adsorção dos metais associados aos AHFs pela turfa, verificou-se que os percentuais de retenção foram menores do que se estes estivessem livres em solução. Provavelmente, parte desses metais encontra-se quelada aos AHFs do lodo de esgoto e parte adsorvida por forças eletrostáticas, mais fracas.

Os maiores percentuais de adsorção do cobre em pH 8,5, comparados aos resultados obtidos a pH 6,5, podem estar associados ao fato de a concentração de cobre ser controlada pelo cobre organicamente complexado ou ao Cu^{2+} em equilíbrio com o hidróxido de cobre. A adsorção pode ainda ocorrer preferencialmente para o metal na forma hidrolisada em detrimento da sua forma iônica. Embora a hidrólise do cobre ocorra a pH 6, nos ensaios de adsorção a pH 6,5 houve a redução do pH para valores iguais ou pouco abaixo de 6, talvez o suficiente para que ela não ocorresse.

Para outros metais, como o zinco e o níquel, o pH 6,5 mostrou ser mais propício à sua adsorção pela turfa. Possivelmente, nessas condições tenha ocorrido maior dessorção dos metais que estavam associados aos AHFs, provocada pela presença de íons H^+ que competiram pelos sítios de adsorção desses AHFs. De uma maneira geral, as ligações entre os metais e os sítios de adsorção dos AHFs do lodo de esgoto parecem ser mais estáveis do que as que se estabelecem entre estes e os AHFs presentes na turfa.

Quanto ao cromo, encontrava-se em desvantagem no processo de adsorção pela turfa uma vez encontrava-se mais fortemente ligado aos AHFs do lodo, quando comparado aos metais Cu, Zn e Ni.

A composição química e o pH da solução “água de chuva” parecem extrair os metais associados às frações dos íons trocáveis, dos carbonatos e da matéria orgânica, preferencialmente nessa ordem. Essa deve ser a razão pela qual os percentuais de retenção do níquel pela turfa são maiores que os do cobre, nos ensaios em batelada com solução “água de chuva”, uma vez que os percentuais do níquel associado à fração dos íons trocáveis são superiores aos do cobre e, conseqüentemente, mais disponíveis em solução para serem adsorvidos pela turfa.

O zinco, embora presente em maior teor na fração dos íons trocáveis e dos carbonatos, não apresentou bom desempenho no processo de adsorção pela turfa. Ele é, entre os três metais, o que apresenta maior raio iônico, 74, 72 e 69 pm, respectivamente para Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} . Talvez o raio iônico tenha sido preponderante na maior mobilidade desses metais, ou seja, na sua dessorção dos sítios em que se encontravam adsorvidos no lodo de esgoto para ocuparem os sítios de adsorção disponíveis na turfa.

6. CONCLUSÕES FINAIS

O emprego do lodo de esgoto visando uma provável utilização agrícola serviu como pano de fundo nesta tese para que se procurasse investigar suas possibilidades e comprometimentos. O lodo de esgoto mostrou, desde o início, na coleta das amostras, ser um grande desafio. Todos os cuidados na escolha e utilização de equipamentos de proteção individuais nos protegeram dos riscos à exposição a organismos patogênicos. As máscaras com dispositivos filtrantes tornaram a coleta menos difícil pela redução dos fortes odores. Nessa etapa já foi possível avaliar que o lodo não poderia ser manipulado e utilizado, tal qual produzido, sem um prévio tratamento. Somente em agosto de 2006 surgiu a Resolução CONAMA nº 359, que, em seu artigo 18, estabeleceu as exigências para o manuseio e aplicação do lodo de esgoto e seus produtos derivados para fins agrícolas.

A primeira questão colocada foi se o efeito da sazonalidade seria fator preponderante para caracterizar esse lodo como resíduo e não como produto pronto para utilização agrícola. Verificou-se então que as variações pluviométricas interferiam sim nas características do lodo de esgoto. Elementos como silício, alumínio, sódio, potássio, cálcio, enxofre, níquel, cromo e zinco mostraram-se suscetíveis às diferenças entre os períodos seco e chuvoso. Até num mesmo período, essas alterações muitas vezes mostraram-se significativas. Os teores de zinco no período seco e em parte do chuvoso estiveram acima do limite permitido pela Resolução CONAMA nº 359 (2006), bem como os do cromo no início do período seco. Ainda assim, as concentrações do cromo mantiveram-se bastante próximas a esse limite no restante do período e no começo do período chuvoso.

A segunda questão que se procurou responder dizia respeito à disponibilidade dos metais zinco, níquel, cromo e cobre para o meio ambiente a partir das suas possíveis

associações com as frações dos íons trocáveis, da matéria orgânica, dos carbonatos e dos oxi-hidróxidos de ferro e manganês. Naturalmente, o lodo de esgoto, quando disposto em solo, disponibiliza preferencialmente os metais pesados associados à fração trocável, principalmente o níquel e o zinco, devido ao fato de se encontrarem mais fracamente ligados por forças eletrostáticas, mas esse não é o maior reservatório dessas espécies químicas. Constatou-se que não é a matéria orgânica presente em teores elevados no lodo de esgoto o grande reservatório desses metais, e sim a fração dos oxi-hidróxidos de ferro mal cristalizados, ou com baixo grau de cristalinidade. Portanto, a decomposição da matéria orgânica não resultará na mobilidade substancial dos íons de metais pesados na sua forma livre, uma vez que estes se encontram associados aos já citados compostos de ferro. Esse fato estaria negando a hipótese da “bomba relógio”, segundo a qual se pressupõe que os metais contidos no lodo de esgoto estariam adsorvidos preferencialmente pela matéria orgânica e ficariam disponíveis à medida que esta se decompusesse. A “bomba relógio” pode sim estar associada aos oxi-hidróxidos mencionados. A solubilidade dos oxi-hidróxidos de ferro é extremamente baixa nas condições oxidantes e de pH mais comum nos solos. Portanto, espera-se que haja uma disponibilidade relativamente pequena dos metais associados a eles, a não ser que esses oxi-hidróxidos sofram alterações quanto ao grau de cristalinidade e composição química, quando submetidos às condições naturais em solos tropicais, que possam torná-los biodisponíveis.

Outra constatação feita a partir da análise do espectro FTIR obtido para o lodo de esgoto da ETE Barueri é o seu baixo grau de humificação e a sua conseqüente imaturidade para fins agrícolas. Seria necessária sua compostagem, que traria também como vantagem a redução de organismos patogênicos (PINTO, 2001), e como desvantagem o aumento na disponibilidade dos metais associados aos ácidos húmicos e fúlvicos presentes no lodo. Sem esse tratamento, as substâncias húmicas, encontradas em elevados teores nessa fração, são

resistentes à degradação e possuem grupos ligantes, como hidroxilas e carboxilas, que adsorvem metais, formando quelatos relativamente estáveis.

A origem do enxofre presente em elevados percentuais no lodo de esgoto pode ser atribuída predominantemente às fezes humanas, à presença de surfactantes e à queima de combustíveis fósseis. Essa é a resposta à terceira questão, embora tenha ficado em aberto a identificação das estruturas, provavelmente biológicas, ricas em enxofre, encontradas nas amostras micronizadas do lodo de esgoto.

Por último, as conclusões obtidas a partir dos ensaios de adsorção com a turfa são que, de maneira geral, os percentuais de retenção obtidos nos ensaios de adsorção dos metais associados aos AHFs foram consideravelmente inferiores aos obtidos para os metais em soluções unielementares sintéticas. Esses resultados reforçam a idéia de que os metais associados aos ácidos húmicos e fúlvicos estão menos disponíveis para os sítios de adsorção da turfa que os íons em solução nos ensaios com soluções sintéticas. Provavelmente parte desses metais encontra-se quelada aos AHFs do lodo de esgoto e parte adsorvida por forças eletrostáticas, mais fracas, razão pela qual somente uma parcela destes foi adsorvida pela turfa.

Em geral, a adsorção de metais pela turfa é maior em condições de pH 6,5, embora os maiores percentuais de adsorção do cobre tenham acontecido em pH 8,5. O melhor desempenho em condições mais ácidas deveu-se à maior dessorção dos metais que estavam associados aos AHFs, provocada pela presença de íons H^+ que competiram pelos sítios de adsorção desses AHFs. De uma maneira geral, as ligações entre os metais e os sítios de adsorção dos AHFs do lodo de esgoto parecem ser mais estáveis que as que se estabelecem entre estes e os AHFs presentes na turfa.

Quanto ao cromo, normalmente em solução como íon trivalente Cr^{3+} , encontrava-se em desvantagem no processo de adsorção pelos AHFs da turfa, na presença de cátions bivalentes Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

A extração dos metais pela turfa nos ensaios com solução “água de chuva” por batelada ocorreu somente para os metais níquel e cobre. A composição química e o pH da solução “água de chuva”, parecem extrair ao mesmo tempo as frações referentes aos íons trocáveis, à matéria orgânica e aos carbonatos. O níquel e o cobre apareceram respectivamente mais associados às frações dos íons trocáveis e à matéria orgânica, razão pela qual os percentuais de retenção do níquel pela turfa são maiores que os do cobre.

Os resultados dos ensaios de lixiviação de lodo de esgoto com solução “água de chuva” em coluna revelaram que, na maioria dos casos, a turfa exerceu influência sobre os maiores teores de metais obtidos para os lixiviados de coluna com a presença do adsorvente. É possível que o número de pratos teóricos na coluna tenha sido insuficiente para que ocorressem as trocas para os demais elementos nesses ensaios. Sugere-se aumentar o número de pratos teóricos para a mesma coluna, bem como alterar o tipo de coluna e o sistema de alimentação da solução extratora “água de chuva” que pode ser feito por bombeamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIR, S. ; HAFIDI, M. ; MERLINA, G. ; REVEL, J. Structural characterization of fulvic acids during composting of sewage sludge. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1693-1700, 2005.

ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S.; FERNANDES, F. Disposição do lodo de esgoto. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Eds.). **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001, p. 319-397 (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.6).

ANDRIGUETI, E. J. Plano Diretor de uso e disposição dos lodos das ETEs da RMSP – Aterro Exclusivo. In: SEMINÁRIO TÉCNICO “USO AGRÍCOLA DO BIOSSÓLIDO – SUBSÍDIOS PARA PLANEJAMENTO E FUTURAS AÇÕES”, 2005, **Arquivos eletrônicos**. São Paulo – SP. SABESP. Acesso em: 28/02/2005.

ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Sci. Agric.**, v. 58, nº 2, 2001.

ARTZ, R. R. E.; CHAPMAN, S. J.; ROBERTSON, A. H. J.; POTTS, J. M.; - LAGGOUN-DÉFARGE, F.; GOGO, S.; COMONT, L.; DISNARD, J. -R.; FRANCEZ, A. -J. FTIR spectroscopy can predict organic matter quality in regenerating cutover peatlands. **Soil Biology & Biochemistry**, Article in Press, 35p., 2007.

ASSUNÇÃO, J. C. B. e SÍGOLO, J. B. Influência do ambiente tropical em lodos gerados na estação de tratamento de esgotos de Barueri-SP: comportamento dos metais pesados. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 27, nº 4, p. 355-364, 1997.

BASTIAN, R.; FARREL, J. B.; GRANATO, T. C.; LUE-HING, C.; PIETZ, R. I.; RAO, K. C.; SOUTHWORTH, R. M. Historical Development of Knowledge, Research and Regulations for Sewage Sludge Utilization up to 40 CFR Part 503. In: LUE_HING, C.; ZENZ, D. R.; KUCHENRITHER, R. (Eds.) **Water Quality Management Library – Volume 4/ Municipal Sewage Sludge Management: processing, utilization and disposal**. 1992, p. 21-31.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000, p. 259-268.

BERTONCINI, E. I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 195 p. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração: solos e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, B. R.; SANTOS JUNIOR, A. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bioabsorção de Cu (II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, nº 3, p. 548-553, 2007.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian latosols. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 34, p. 547-557, 2003.

CASCUDO, O.; HELENE, P. R. L. Produção e obtenção de barras e fios de aço para concreto armado. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Civil, BT/PCC/256**, p.3, 2000.

CETESB. **Norma P4.230: Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas**: critérios para projeto e operação – manual técnico. São Paulo, 1999, 32p.

CHANG, A. C.; WARNEKE, J. E.; PAGE, A. L.; LUND, L. J. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **J. Environ. Qual.**, v.13, nº 1, p. 87-90, 1984.

CHEN, X. -H.; GOSSET, T.; THÉVENOT, D. R. Batch copper ion binding and exchange properties of peat. **Wat. Res.**, v. 24, nº 12, p. 1463-1471, 1990.

COLOMBO, S. M.; SANTOS, L. B. O.; MASINI, J. C.; ABATE, G. Propriedades ácido-base e de complexação de ácidos húmico e fúlvico isolados de vermicomposto. **Química Nova**, publicado na web em 17/7/07.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Resolução nº 359, 29 de agosto de 2006. **Diário Oficial da União**: 144, Brasil, Seção nº1, nº 167, 30 de agosto de 2006.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. Weinheim (Federal Republic of Germany), VCH Verlagsgesellschaft, 571p., 1996.

CORNU, S.; NEAL, C.; AMBROSI, J.; WHITEHEAD, P.; NEAL, M.; SÍGOLO, J.; VACHIER, P. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (São Paulo, Brazil). **The Science of the Total Environment**, v. 271, p. 27-48, 2001.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Plantas Aquáticas Secas: uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 5, nº 1-2, p. 19-24, 2000.

COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. **Wat. Res.**, v. 28, nº 6, p. 1261-1274, 1994.

DERISIO J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**, 2. ed., Signus Editora, 2000, 164p.

DYNIA, J. F.; BOEIRA, R. C. Implicações do uso de lodo de esgoto como fertilizante em culturas anuais: nitrato no solo. **Comunicado Técnico nº 4, Embrapa Meio Ambiente**, Jaguariúna, São Paulo, novembro de 2000. ISSN 1516-8638.

EL-NAIM MA, EL-HOUSSEINI M, NAEEM MH. Safety use of sewage sludge as soil conditioner. **Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 39, nº 2, p.435-444, 2004.

EUROPEAN COMMUNITY: Council Directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. 1986. Disponível em: <http://faolex.fao.org/docs/pdf/eur19147.pdf>

FRANÇA, R. G.; FIGUEIREDO, R. F.; CORAUCCI FILHO, B. Remoção de Metais de Lodo de Esgoto por Biolixiviação. **Revista Engenharia Civil**, UM, Portugal, nº 19, p. 31-40, 2004.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da Bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**. 2004, 187p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

FUKUSHIMA, M.; NAKAYASU, K.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H. Chromium (III) binding abilities of humic acids. **Analytica Chimica Acta**, v. 317, p. 195-206, 1995.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, nº 4, p. 735-740, 2006.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, nº 6+7, p. 451-467, 2002.

GRUBE, M.; LIN, J. G.; LEE, P. H.; KOKOREVICH, S. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. **Geoderma**, v.130, p. 324-333, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Wat. Res.**, v. 34, nº 3, p. 735-742, 2000.

IAG- Instituto de Astrologia e Geofísica da Universidade de São Paulo – disponível em: http://www.iag.usp.br/meteo/labmicro/tab_precip.htm. Acesso em: abril/2006.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. **Instrução Normativa para Utilização Agrícola de Lodo de ETE**. Editada em 12.dez.2003. 45p.

JORDÃO, C. P.; COSTA, E. D.; BRUNE, W.; GOULART, A. T. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo. **Química Nova**, v. 16, nº 6, p. 517-520, 1993.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3ª ed., Rio de Janeiro: ABES, 1995, 720p.

KALMYKOVA, Y. **Leachate Treatment of Heavy Metals by Natural and Residual Product Materials**. 2004, 43p. Thesis (Master) – Chalmers University of Technology, Göteborg, 2004.

KRUG, F. J. Pré-tratamento de amostras. In: WORKSHOP SOBRE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS, 2, 1998, Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP, **Apostila**, 50p.

LÃ, O. R. ; BARRA, C. M. ; SOBRINHO, N. M. B. A. ; MAZUR, N. ; VELLOSO, A. C. X. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos : orgânico, brunizem e latossolo. **Química Nova**, v. 26, nº 3, p.323-330, 2003.

LAMIM, A. P. B.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. **Química Nova**. V. 25, nº 1, p. 18-23, 2001.

LAWRENCE, A. W.; MCCARTY, P. L. The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment. **J. Water Pollut. Control Fed.**, v. 37, p.392-406. 1965.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, vol. 27, nº 6, p. 855-861, 2004.

MARA, D. D.; CAIRNCROSS, S. **Guidelines for the safe use of wastewater and excreta in agriculture: measures for public health protection**. 1989, p. 36-56.

MARCHIORI JUNIOR, M. **Impacto ambiental da citricultura nos teores de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2002. 83p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Jaboticabal, 2002.

MARSCHNER, H.; RÖMHELD, V.; CAKMAK, I. Root-induced changes of nutrient availability in the rhizosphere. **Journal of Plant Nutrition**, v. 10, p. 1175-1184, 1987.

MASSELLI, J. W.; MASSELLI, N. W.; BURFORD, M.G. Sulfide saturation for better digester performance. **J. Water Pollut. Control Fed.**, v. 39, p.1369-1373. 1967.

MATTIAZZO, M. E.; ANDRADE, C. A. Aplicabilidade do bio-sólido em plantações florestais: IV. Lixiviação de N inorgânico e toxicidade de metais pesados. In: W. BETTIOL; O. A. CAMARGO (Eds.). **Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 203-214.

MAYER, B.; FRITZ, P.; PRIETZEL, J.; KROUSE, H. R. The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. **Applied Geochemistry**, v. 10, p. 161-173, 1995.

MCBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **J. Environ. Qual.**, v. 24, p. 5-18, 1995.

_____. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 5-19, 2003.

MCLELLAND, J. K.; ROCK, C. A. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. **Wat. Air and Soil Pollut.**, v. 37, p. 203-215, 1988.

MELFI, A. J. ; MONTES, C. R. Impacto dos bio-sólidos sobre o solo. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O., (Eds.) **Bio-sólidos na agricultura**. São Paulo, SABESP, 2002. p.243-272.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; MELO, V.P. O uso do bio-sólido e as propriedades do solo. TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O., (Eds.) **Bio-sólidos na agricultura**. São Paulo, SABESP, 2002. p. 243-272.

MIKKI, V.; SENESI, N.; HÄNNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. **Chemosphere**, v. 34, nº 8, p. 1639-1651, 1997.

MIKI, M. K.; ANDRIGUETI, E. J.; SOBRINHO, P. A. Tratamento da fase sólida em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O., (Eds.) **Bio-sólidos na agricultura**. São Paulo, SABESP, 2002. p. 55-56.

ORTIZ, N.; PIRES, M. A. F.; BRESSIANI, J. C. Adsorption of Cadmium and Lead on Metallurgic Solid Waste. Aceito para publicação em **Wat. Res.**, 2004.

ORTIZ, N.; SUSCA, C.; OLIVEIRA, K. M. R.; BRESSIANI, J. C. Estudo do aumento da estabilidade química da magnetita utilizada em processos de remoção de cádmio de soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, João Pessoa, 2003. **Compact Disk**. São Paulo, ABC.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor nos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução**. 2000, 158 p. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, São Paulo, 2000.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, v. 23, nº 4, p. 477- 481, 2000.

PINHEIRO, C. H. R.; ANDRADE, S.; SÍGOLO, J. B. Avaliação da mobilidade de metais pesados em lodos provenientes de estação de tratamento de esgotos. **Química Nova**. (submetido em 2007).

PINHEIRO, C. H. R.; SÍGOLO, J. B. Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ETE Barueri – Região Metropolitana de São Paulo diante do fator sazonalidade. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, p. 148-164, 2007. No prelo.

_____. O enxofre em lodo de esgoto da ETE Barueri, SP. **Revista Geologia USP – Série Científica**. (submetido em 2007)

PINTO, M. T. Higienização de lodos. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Eds.). **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG; Companhia de Saneamento do Paraná, 2001, p.261-297 (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.6).

PIRES, A. M. M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. 2003. 94 p. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração: solos e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PIRES, A. M. M.; MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. Extração de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto: uso de ácidos orgânicos. **Comunicado Técnico nº 28, Embrapa**, Jaguariúna, São Paulo, julho de 2005.

POLAK, J.; SULKOWSKI, W. W.; BARTOSZEK, M.; PAPIEZ, W. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic acid extractes from sewage sludge. **Journal of Molecular Structure**, v. 744-747, p. 983-989, 2005.

POOTS, V. J. P.; MCKAY, G.; HEALY, J. J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents – peat. **Wat. Res.**, v. 10, p. 1061-1066, 1976.

POTTS, P. J. **A handbook of silicate rock analysis**. Chapman & Hall, London, UK, 1987, p.20.

PRIESTLEY, A. J. Sewage treatment using magnetite particles. **Water & Wastewater International**, v. 5, Issue 3, p. 31-33, 1990.

RAMIREZ, A. R.; VELASCO, J. G. Riesgos sanitários por aerosoles de la planta de tratamiento de agua em un Centro Universitario. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR, 3, 2003, Canoas – RS. **Compact disc**. Canoas: AIDIS – Asociación Interamericana de Ingenieria Sanitária y Ambiental, 2003. 13p.

REINHARDT, A. **Contrasting Roles of Natural Organic Matter on Colloidal Stabilization and Flocculation in Freshwaters**. 2004, p. 29. Thèse (Docteur ès sciences, mention chimique) - Faculté des Sciences, Université de Genève, 2004.

RÉVEILLÉ, V. ; MANSUY, L. ; JARDÉ, E. ; GARNIER-SILLAM, E. Characterization of sewage sludge-derived organic matter : lipids and humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 615-627, 2003.

RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W.; RUBIO, J. Sorption of oils by the nonliving biomass of a *Salvinia* sp. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 5201-5205, 2000.

ROCHA, M. T.; SHIROTA, R. Disposição final de lodo de esgoto. **Revista de estudos ambientais**, v.1, nº 3, set/dez 1999.

RODRIGUES, C. A. Aproveitamento da casca do camarão: quitina e polímeros derivados. In: WORKSHOP BRASILEIRO EM APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DO PESCADO, 1, 2003, Itajaí - SC. **Resumos**. Universidade do Vale do Itajaí.

ROJAS, M. O. A. I. **Uso de espumas de poliuretana derivadas de óleo de mamona para a descontaminação de ambientes aquáticos: adsorção de metais pesados**. 2003, 140p. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração: Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

ROMÃO, L. P. C.; LEAD, J. R.; ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; ROSA, A. H.; MENDONÇA, A. G. R.; RIBEIRO, A. S. Structure and Properties of Brazilian Peat: Analysis by Spectroscopy and Microscopy. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, nº 4, p. 714-720, 2007.

SABESP - COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Projeto Tietê – 2ª Etapa: Indústrias mais importantes com efluentes coletados e tratados nas ETEs do Sistema Principal. In: COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DE ESTADO DE SÃO PAULO – SABESP. Disponível em: <http://www2.sabesp.com.br/projetotiete/monitoramento/jul07/index.htm>; http://www2.sabesp.com.br/projetotiete/monitoramento/jul07/res-ind_2007.htm. Acesso em 15 jul. 2007.

_____. Sistemas de tratamento de esgotos na Grande São Paulo. Disponível em: http://www.sabesp.com.br/o_que_fazemos/projetos_especiais/projeto_tiete/index.htm. Acesso em fevereiro/2005.

_____. Cimento Rio Branco vai queimar lodo da Sabesp. Saneamento Ambiental Online nº 112, 19/05/2003. Disponível em: <http://www.sambiental.com.br/SA/>. Acesso em fevereiro/2005.

_____. Unidade de Negócio de Tratamento de Esgotos, Departamento de Planejamento, Controladoria e Desenvolvimento Operacional, Divisão de Engenharia de Desenvolvimento Operacional. **Síntese de informações operacionais dos sistemas de tratamento de esgotos da RMSP**, 2002, p. 1-38.

SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Sorption of Heavy Metal Ions by the Nonliving Biomass of Freshwater Macrophytes. **Environ. Sci. Technol**, v. 33, p. 2213-2217, 1999.

SHARMA, D. C.; FORSTER, C. F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. **Wat. Res.**, v. 27, nº 7, p. 1201-1208, 1993.

SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Características e propriedades de quitosanas purificadas nas formas neutra, acetato e cloridrato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, nº 2, p. 58-64, 2001.

SILVA, A. S.; RANGEL, O. J. P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V.; BOEIRA, R. C.; DYNIA, J. F. Dinâmica de Metais Pesados em Latossolo Adubado com Lodo de Esgoto e em Plantas de Milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Lodo de Esgoto: Impactos Ambientais na Agricultura**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006, p. 45-77.

SILVEIRA, M. L. A. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com biossólido**. 2002. 166 p. Tese (Doutorado em Agronomia, área de concentração: solos e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

STUMM, W.; WOLLAST, R. Coordination chemistry of weathering-kinetics of the surface-controlled dissolution of oxides minerals. **Reviews of Geophysics**, v. 28, p. 53-69, 1990.

TARLEY, C. R. T. **Concentração de Cd (II) e Pb (II) em Materiais Alternativos empregando Sistemas em Fluxo e Espectrometria de Absorção Atômica**. 2004, p. 12-22. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2004.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L.; MUNTAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P.; LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, nº 8, p. 1453-1470, 2000.

TIEN, C. –T.; HUANG, C. P. Formation of surface complexes between heavy metals and sludge particles. In: VERNET, J. –P.; NRIAGU, J. O. (Eds.). **Trace Metals in the Environment**. 2nd ed., Institute F. –A. Forel, University of Geneva, Versoix, Switzerland, Elsevier, 1991, p. 295-328.

TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.) **Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2000, p. 69-105.

_____. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O., (Eds.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo, SABESP, 2002. p.89-131.

USEPA – UNITES STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 40 CFR - Part 503. The Standards for Use or Disposal of Sewage Sludge, 1993.

UNIÃO EUROPÉIA **Disposal and recycling routes for sewage sludge**. Luxembourg: Office for official publication of the European Communities, 2001.

YAMAURA, M. A química das quitosanas. Química Viva. Comissão de Divulgação do Conselho Regional de Química 4ª Região. 2006. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva>. Acesso em junho/2007.

APÊNDICES