UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ANÁLISE MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA E
TEXTURAL DE LODOS GERADOS E DISPOSTOS
PELA ETE DE BARUERI-SP: ASSOCIAÇÕES COM
METAIS PESADOS E SEUS EFEITOS NO SOLO**

José Carlos Branco de Assunção

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujiari Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ANÁLISE MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA E
TEXTURAL DE LODOS GERADOS E DISPOSTOS
PELA ETE DE BARUERI-SP: ASSOCIAÇÕES COM
METAIS PESADOS E SEUS EFEITOS NO SOLO**

José Carlos Branco de Assunção

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujiari Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	<u>Prof. Dr. Joel Barbujiari Sígolo</u>
Examinadores:	<u>Prof. Dr. Raphael Hypólito</u>
	<u>Prof. Dr. José Roberto Campos</u>

SÃO PAULO
1996

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004534

**ANÁLISE MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA E
TEXTURAL DE LODOS GERADOS E DISPOSTOS
PELA ETE DE BARUERI-SP: ASSOCIAÇÕES COM
METAIS PESADOS E SEUS EFEITOS NO SOLO**

José Carlos Branco de Assunção

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1996

AGRADECIMENTO

Agradeço à providência que colocou pessoas certas no meu caminho, determinação nos meus passos e, nos meus olhos, respostas ao aparentemente confuso e caótico.

Agradeço de coração às pessoas que me ajudaram:

ao Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo, que me orientou,
ao pessoal da Sabesp e da Stengel que me recebeu de braços abertos,
ao Geól. Mauro Fumio Yamamoto, da Nomus Análises Minerais, que executou todas as análises químicas com grande competência,
ao Prof. Dr. Jorge Kasuo Yamamoto, que me esclareceu muitas dúvidas,
ao Flávio, do Laboratório de Raios X do DMP, pelas valiosas dicas,
ao Helder, do Nupegel, pela impressionante eficiência no seu trabalho.
E à minha esposa Estela e meu filho Pedro, razão de tudo isso.

Agradeço também às instituições que viabilizaram este trabalho:

Ao Departamento de Geologia Geral do Instituto de Geociências da USP
que me acolheu, à Sabesp que acreditou na seriedade do projeto, à Capes
e à Fapesp que financiaram o empreendimento.

Muito Obrigado.

SUMÁRIO

RELAÇÃO DAS FIGURAS CONTIDAS NA DISSERTAÇÃO.....	i
RELAÇÃO DAS FOTOGRAFIAS CONTIDAS NA DISSERTAÇÃO.....	v
RELAÇÃO DAS TABELAS CONTIDAS NA DISSERTAÇÃO.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x

I. INTRODUÇÃO

A. CONTEXTO E JUSTIFICATIVA DO PROJETO	
1. Contexto do trabalho.....	1
2. Justificativa do trabalho.....	6
B. HISTÓRICO DO FENÔMENO ESTUDADO	8
C. DELIMITAÇÃO AMBIENTAL DO FENÔMENO ESTUDADO	10
D. DELIMITAÇÃO GEOQUÍMICA DO FENÔMENO ESTUDADO	12
E. VISUALIZAÇÃO DO PROBLEMA	14

II. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL ESTUDADO

A. LOCALIZAÇÃO E ACESSO	16
B. ASPECTOS FISIográficos	
1. Clima.....	17
2. Hidrologia.....	18
3. Geomorfologia.....	20
4. Solos.....	20
C. GEOLOGIA	21

III. CARACTERIZAÇÃO DA ETE DE BARUERI E DO RESÍDUOS GERADO

A. O FUNCIONAMENTO DA ETE DE BARUERI	23
B. O CONDICIONAMENTO QUÍMICO DO LODO ATIVADO	26
C. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO FRESCO GERADO ENTRE 1988 E 1994	
1. Quantidades de Resíduo Fresco Produzidas.....	28
2. Teor de sólidos do Resíduo Fresco.....	29
3. Teor de umidade do Resíduo Fresco.....	29
4. Valores de pH do Resíduo Fresco.....	30
5. Teores de metais pesados no Resíduo Fresco.....	31
6. Histórico da disposição do Resíduo Fresco no terreno da ETE de Barueri.....	34
7. Situação final do Resíduo Fresco no terreno da ETE: o Resíduo Disposto.....	35

IV. TRABALHOS EXECUTADOS

A. ESCOLHA DO CORPO DE RESÍDUOS PARA CARACTERIZAÇÃO.....37

B. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Trabalhos de campo
 - a. Reconhecimento inicial.....38
 - b. Mapeamento e delimitação do corpo Norte.....39
 - c. Amostragem.....39
2. Trabalhos de Laboratório
 - a. Preparação das amostras
 - a1. Secagem inicial.....43
 - a2. Homogeneização, quarteamento, peneiramento e moagem.....43
 - a3. Impregnação e confecção de lâminas delgadas.....43
 - b. Análises químicas
 - b1. Dosagem de metais pesados no Resíduo Disposto e no Solo Sotoposto.....44
 - b2. Determinação do pH.....45
 - c. Análises granulométricas.....45
 - d. Análises mineralógicas
 - d1. Análise mineralógica da fração argila por Difractometria de raios X.....45
 - d2. Análise mineralógica das frações silte e areia.....46
 - e. Análises micromorfológicas e observações de morfologias
 - e1. Análise em microscópio petrográfico.....46
 - e2. Observações de morfologias em Microscópio Eletrônico de Varredura.....46
3. Elaboração final do trabalho e apresentação dos resultados.....47

V. RESULTADOS OBTIDOS

A. CARACTERIZAÇÃO GERAL DO CORPO NORTE

1. Resíduos Dispostos
 - a. Descrição macroscópica do Resíduo Disposto.....48
 - b. Localização do Corpo Norte e do ponto amostrado no terreno da ETE.....49
2. Local de disposição dos resíduos
 - a. Declividade local.....49
 - b. Litologias que ocorrem na área do corpo Norte.....50
3. Características dos Resíduos Frescos que originaram o corpo Norte
 - a. Idade e tempo de disposição no local.....50
 - b. Teores de metais do Resíduo Fresco original antes da disposição no local.....50
 - c. Outras características.....50

B. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DISPOSTO

1. Caracterização química
 - a. Determinação do pH.....51
 - b. Dosagem dos metais pesados com abertura por Ácidos Fortes a Quente
 - b1. Comparação entre os teores do Resíduo Disposto e do Resíduo Fresco.....53
 - b2. Comparação do comportamento dos diversos metais entre si.....55
 - b3. Avaliação individual da variação vertical de cada metal do resíduo.....56
 - c. Dosagem dos metais pesados com abertura por água deionizada a quente.....59

2. Caracterização física	
a. Caracterização da distribuição granulométrica.....	62
3. Caracterização mineralógica	
a. Análise mineralógica da fração argila.....	64
b. Análise mineralógica das frações areia e silte	
b1. Minerais detríticos incorporados ao Resíduo Disposto.....	66
b2. Compostos neoformados no Resíduo disposto.....	67
4. Caracterização micromorfológica e observação de morfologias	
a. Análise micromorfológica em Microscópio Petrográfico Ótico.....	69
b. Observação de morfologias no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	70

C. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO SOTOPOSTO AOS RESÍDUOS

1. Caracterização química	
a. Determinação do pH.....	85
b. Dosagem dos metais pesados com abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	86
c. Dosagem dos metais pesados com abertura por Água Deionizada a Quente.....	90
2. Caracterização física	
a. Caracterização da distribuição granulométrica.....	93
3. Caracterização mineralógica	
a. Análise mineralógica da fração argila.....	95
b. Análise mineralógica das frações silte e areia.....	99
4. Caracterização micromorfológica e observação de morfologias	
a. Análise micromorfológica em Microscópio Petrográfico Ótico.....	100
b. Observação de morfologias no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	101

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES FINAIS

A. O RESÍDUO FRESCO GERADO EM BARUERI E A SUA COMPARAÇÃO COM OUTROS RESÍDUOS DE ETE's.....	104
B. O COMPORTAMENTO DO RESÍDUO DISPOSTO.....	106
C. O SOLO SOTOPOSTO AO RESÍDUO DISPOSTO.....	110
D. CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DA EXPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS.....	112

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
---	------------

RELAÇÃO DAS FIGURAS CONTIDAS NA DISSERTAÇÃO

FIGURA	PÁGINA
FIGURA 01: Subsistemas geoquímicos envolvidos no problema estudado.....	13
FIGURA 01: Apresentação esquemática dos elementos envolvidos no problema.....	14
FIGURA 03: Mapa de localização e acesso da área estudada.....	16
FIGURA 04: Mapa geológico da região estudada e dos seus arredores.....	21
FIGURA 05: Fluxograma de funcionamento da ETE de Barueri.....	23
FIGURA 06 : Detalhamento das etapas e processos adotados na ETE de Barueri.....	25
FIGURA 07: Mapa de distribuição dos corpos de resíduos, equipamentos e piezômetros.....	36
FIGURA 08 : Perfil vertical com a localização das amostras coletadas no Corpo Norte.....	41
FIGURA 09: Variação do ph do Resíduo Disposto de acordo com a profundidade.....	52
FIGURA 10: Ag no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	56
FIGURA 11: Cd no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	56
FIGURA 12: Cr no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	56
FIGURA 13: Cu no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	56
FIGURA 14: Ni no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	57
FIGURA 15: Pb no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	57
FIGURA 16: Zn no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	57
FIGURA 17: Fe no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	57
FIGURA 18: Mn no Resíduo Disposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	57
FIGURA 19 : Ag no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 20 : Cd no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 21 : Cr no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 22 : Cu no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 23 : Ni no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 24 : Zn no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 25 : Mn no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 26 : Fe no Resíduo Disposto- Abertura por Água Deionizada a Quente.....	61
FIGURA 27: Classificação granulométrica do Resíduo Disposto(eliminada a matéria orgânica).....	63
FIGURA 28: Variação vertical da soma dos teores de argilas e siltes finos no Resíduo Disposto.....	64
FIGURA 29: Variação vertical da soma dos teores de siltes grossos e areias no Resíduo Disposto.....	64

FIGURA 30: Difractogramas de Raios X realizados na fração < 2µm das amostras de Resíduo Disposto (C6= 0,15m ; C4= 0,30m ; C3= 0,50m ; C2= 0,90m ; C1=2,75m).....	65
FIGURA 31: Espectro de EDS com os resultado da análise qualitativa dos elementos predominantes nos fragmentos “in natura” de Resíduo Disposto.....	71
FIGURA 32: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 06	73
FIGURA 33: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 07.	73
FIGURA 34: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 08.	74
FIGURA 35: Espectro de EDS com os elementos identificados no fragmento de Mica da fotografia 09.....	74
FIGURA 36: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 10	75
FIGURA 37: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 11.	75
FIGURA 38: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 12.....	75
FIGURA 39: Espectro de EDS com os elementos presentes em feição analisada em fragmento de resíduo “in natura”. Compostos mais prováveis: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio, Fosfatos de Cálcio e Ferro, Cloreto de Sódio e Mica Potássica.....	76
FIGURA 40: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 13.....	77
FIGURA 41: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 14.....	77
FIGURA 42: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 15.....	77
FIGURA 43: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 16.....	78
FIGURA 44: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 17.....	78
FIGURA 45: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Sulfatos de Cálcio e <u>Bário</u> ; Carbonatos de Cálcio/Magnésio; Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro; Mica Potássica.....	78

FIGURA 46: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Fosfato de Cálcio contendo <u>Chumbo e Bário</u> ; Carbonato de Cálcio; Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro; Caolinita.....	78
FIGURA 47: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Sulfatos de Cálcio, contendo <u>Bário e Estrôncio</u> ; Carbonatos de Cálcio/Magnésio; Carbonato e/ou Hidróxido de Ferro.....	79
FIGURA 48: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Fosfato de Cálcio contendo <u>Chumbo</u> ; Carbonatos de Cálcio; Carbonato e/ou Hidróxido de Ferro.....	79
FIGURAS 49: Espectro de EDS com os elementos identificados em micro-fragmentos de minerais detriticos contidos no resíduo “in natura”. Composto mais provável: Zircão.....	80
FIGURAS 50: Espectro de EDS com os elementos identificados em micro-fragmentos de minerais detriticos contidos no resíduo “in natura”. Composto mais provável: Liga Metálica com Tungstênio.....	80
FIGURA 51: Espectro de EDS com os elementos identificados em fragmento “in natura” de resíduo disposto contendo Ouro Metálico, Prata e Cobre. Presentes também Carbonato de Cálcio e Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro.....	80
FIGURA 52: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 18.....	81
FIGURA 53: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 19.....	82
FIGURA 54: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 20.....	82
FIGURA 55: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 21.....	83
FIGURA 56: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 22.....	83
FIGURA 57: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 23.....	83
FIGURA 58: Variação do pH do Solo Sotoposto de acordo com a profundidade.....	86
FIGURA 59: Ag no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 60: Cr no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 61: Cu no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 62: Ni no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 63: Pb no Solo Sotoposto- Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89

FIGURA 64: Zn no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 65: Mn no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 66: Fe no Solo Sotoposto - Abertura por Ácidos Fortes a Quente.....	89
FIGURA 67: Ag no Solo Sotoposto - Abertura por Água Deionizada a Quente.....	91
FIGURA 68: Cu no Solo Sotoposto - Abertura por Água Deionizada a Quente.....	91
FIGURA 69: Fe no Solo Sotoposto - Abertura por Água Deionizada a Quente.....	91
FIGURA 70: Classificação granulométrica do Solo Sotoposto.....	94
FIGURA 71: Difrátogramas de Raios X realizados na fração < 2µm das amostras de Solo Sotoposto (C7= 2,90m ; C8= 3,15m ; C9= 3,45m ; C10= 3,70m ; C11=3,95m).....	96
FIGURA 72: Difrátogramas de Raios X realizados na fração < 2µm das amostras de Solo Sotoposto (C12= 4,05m ; C13= 4,45m ; T1= 4,60m ; T2= 4,80m).....	97
FIGURA 73: Difrátogramas de Raios X realizados na fração < 2µm das amostras de Solo Sotoposto (T4= 5,20m ; T5= 5,40m ; T6=5,60m ; T7=5,80m ; T8=6,00m).....	97
FIGURAS 71 : Espectro de EDS obtido na determinação executada em grão do Solo Sotoposto, evidenciando o total predomínio de Si e Al.....	102
FIGURAS 72: Espectro de EDS obtido na determinação executada em grão do Solo Sotoposto, evidenciando o total predomínio de Si e Al.....	102
FIGURAS 73: Espectro de EDS obtido em determinação executada em fragmento de Solo Sotoposto, mostrando a presença de Zn associado a Hidróxido de Ferro.....	102

RELAÇÃO DAS FOTOGRAFIAS CONTIDAS NA DISSERTAÇÃO

FOTOGRAFIA	PÁGINA
FOTOGRAFIA 01: Gretas de contração observadas na superfície dos resíduos.....	48
FOTOGRAFIA 02: Aspecto do perfil vertical no local amostrado: resíduos e solo sotoposto....	49
FOTOGRAFIA 03: Aspecto botrioidal de fragmento FPCM coletado no resíduo disposto.....	67
FOTOGRAFIA 04: Estrutura de deposição química em fragmento FPCM.....	68
FOTOGRAFIA 05: Cavidades evidenciando deposição / dissolução em fragmento FPCM.....	68
FOTOGRAFIA 06: Micro-agregados neoformados sobre Mica potássica. Composição mais provável dos micro-agregados: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio e Hidróxido de Ferro. Aumento de 750X.....	73
FOTOGRAFIA 07: Micro-estruturas do tipo box-work neoformadas sobre Mica potássica. Composição mais provável: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio e Hidróxido de Ferro. Aumento de 350X.....	73
FOTOGRAFIA 08: Micro-agregados neoformados sobre plano basal de fragmento de Mica potássica. Composição mais provável dos agregados: Carbonatos de Cálcio e Ferro e Hidróxido de Ferro. Aumento de 1000X.....	74
FOTOGRAFIA 09: Micro-agregados neoformados ao redor de fragmento detrítico de Mica potássica. Composição mais provável dos agregados: Carbonatos de Cálcio e Ferro e Hidróxido de Ferro. Aumento de 1500X.....	74
FOTOGRAFIA 10: Micro-cristal possivelmente neoformado de Fosfato de Cálcio. Sobre ele alguns micro-agregados de Carbonatos de Cálcio e Ferro e Hidróxido de Ferro. Aumento de 2000X.....	75
FOTOGRAFIA 11: Micro-cristais possivelmente neoformados de Sulfato de Cálcio. Aumento de 500X.....	75
FOTOGRAFIA 12: Micro-agregado esponjoso neoformado de Sílica. Aumento de 750X.....	75
FOTOGRAFIA 13: Ao centro, micro-agregado neoformado. Composição mais provável: Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro contendo <u>Cobre</u> . Ao redor micro-agregados de Carbonatos de Cálcio e Ferro e pequenas lamelas de Mica potássica. Aumento de 1000X.....	77
FOTOGRAFIA 14: Micro-agregado neoformado sobre borda de Mica potássica. Composição mais provável do agregado: Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro com <u>Zinco</u> . Presença possível de Carbonato de Sódio. Aumento de 1500X.....	77

FOTOGRAFIA 15: Imagem split obtida por elétron retrodifuso (esquerda) e normal (direita) de micro-agregado tabular neoformado. Composição mais provável: Carbonatos e Fosfatos de Cálcio com <u>Lantânio, Neodímio e Cério</u> . Ao redor presença de Caolinita. Aumento de 3500X.....	77
FOTOGRAFIA 16: Imagem com elétron retrodifuso de micro-agregado neoformado. Composição mais provável: Sulfato de Cálcio; Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro com <u>Cobre</u> . Ao redor Carbonatos de Cálcio e Caolinita. Aumento: 3500X.	78
FOTOGRAFIA 17: Imagem split com elétron retrodifuso (esquerda) e normal (direita) de micro-agregado neoformado. Composição mais provável: Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro com <u>Cromo</u> . Presentes Carbonato e Sulfato de Cálcio e também Caolinita. Aumento de 3000X.....	78
FOTOGRAFIA 18: Cristal de Magnetita detrítica. Sobre ele pequenos indivíduos neoformados de Carbonatos de Cálcio e Magnésio. Aumento de 1000X.....	81
FOTOGRAFIA 19: Detalhe da imagem anterior mostrando as neoformações de Carbonato de Cálcio e Magnésio sobre o cristal de Magnetita. Aumento de 3500X.....	81
FOTOGRAFIA 20: Grão de Ilmenita observado ao MEV. Aumento de 350X.....	82
FOTOGRAFIA 21: Nódulo Esférico Ferruginoso Magnético (NEFM) observado ao MEV. É perceptível a feição resultante do embricamento de indivíduos sacaroidais. Composição global mais provável do nódulo: Carbonatos e/ou Fosfatos de Cálcio; Carbonatos e/ou Fosfatos e/ou Hidróxidos de Ferro. Aumento de 500X.....	83
FOTOGRAFIA 22: Detalhe da imagem anterior mostrando as neoformações. Composição mais provável: Fosfato e/ou Carbonato de Cálcio; Fosfatos e/ou Carbonatos e/ou Hidróxidos de Ferro. Aumento de 2000X.....	83
FOTOGRAFIA 23: Fragmento Poliminerálico Cimentado Microcristalino (FPCM). Composição mais provável do cimento: Fosfato e/ou Carbonato e/ou Sulfatos e/ou Cloreto de Cálcio. Aumento de 2000X.....	83

RELAÇÃO DAS TABELAS CONTIDAS NA DISSERTAÇÃO

TABELA	PÁGINA
TABELA 01: Evolução da parcela urbana da população mundial.....	01
TABELA 02: População urbana das regiões metropolitanas brasileiras - 1970 e 1980.....	02
TABELA 03: Algumas características sobre metais normalmente presentes em lodos de ETE's.....	06
TABELA 04: Teores mínimos, máximos e médios dos metais dosados e volumes de Resíduo Fresco gerado em Barueri no período de maio de 1991 a junho de 1994.....	10
TABELA 05: Teores de Metais contidos em Lodos da Mina de Ikuno que provocaram problemas de saúde na região da bacia do rio Icchi (Japão).....	11
TABELA 06: Toxicidade de metais pesados para o homem e organismos aquáticos.....	12
TABELA 07: Precipitação média mensal anualizada na região estudada.....	17
TABELA 08: Comportamento das temperaturas na região estudada.....	18
TABELA 09: Evaporação média anual Potencial e Real na região estudada.....	18
TABELA 10: Caracterização da água do Rio Tietê em Edgard de Souza.....	19
TABELA 11: Características dos aquíferos que ocorrem na região estudada.....	19
TABELA 12: pH e temperatura das águas subterrâneas do local estudado.....	20
TABELA 13: Destino dos metais no processo de condicionamento químico por Ca(OH)_2	27
TABELA 14: Valores de R_t medidas no Resíduo Fresco de Barueri	29
TABELA 15: Teor de umidade do Resíduo Fresco de Barueri	30
TABELA 16: Valores de pH medidos no Lodo Condicionado.....	30
TABELA 17: Valores de pH medidos diretamente no Resíduo Fresco.....	31
TABELA 18: Teores de metais pesados dosados no Resíduo Fresco de Barueri.....	32
TABELA 19: Teores médios anuais de metais no Resíduo Fresco de Barueri.....	34
TABELA 20: Teores médios de metais dosados de 1991 a 1994 no Resíduo Fresco de Barueri.....	34
TABELA 21: Histórico da disposição do Resíduo Fresco na área da ETE.....	35
TABELA 22: Principais características dos corpos de Resíduos Dispostos em Barueri.....	35
TABELA 23: Tarefas iniciais executadas na área da ETE.....	38
TABELA 24 : Análises realizadas e tipos de amostras coletadas.....	39
TABELA 25: Tipos de amostragem e número de amostras coletadas no corpo Norte.....	40
TABELA 26 : Aliquotas quarteadas das amostras de canal e de trado.....	43

TABELA 27: Teores dos metais dosados no Resíduo Fresco que originou o corpo Norte.....	50
TABELA 28: Valores de pH's medidos no Resíduo Disposto do corpo Norte.....	51
TABELA 29: Teores dos metais no Resíduo Disposto (T_D)- Abertura: Ácidos Fortes a Quente.....	53
TABELA 30: Parcela Removida ($\Delta T \pm t$) de cada metal em cada profundidade.....	54
TABELA 30A: Taxa de Remoção Relativa (R_R): Relação Percentual entre a Parcela Removida ΔT e o Teor médio original (T_f) de cada metal no Resíduo Fresco em cada profundidade.....	54
TABELA 31: Taxa de Remoção Relativa Recalculada (R'_R) tendo o valor do topo como 100%.....	55
TABELA 32: Diferença (D_{BT}) entre os teores dos metais na base T_B e no topo T_B do Resíduo Disposto e Fator de Concentração na Base (F_{CB}).....	58
TABELA 33: Teor de metais no Resíduo Disposto - Abertura: Água Deionizada a Quente.....	59
TABELA 34: Relação percentual entre os teores obtidos com as duas aberturas no Resíduo Disposto.....	60
TABELA 35: Distribuição Granulométrica do Resíduo Disposto (sem a matéria orgânica).....	62
TABELA 36: Composição mineralógica da fração fina ($< 2\mu m$) do Resíduo Disposto.....	64
TABELA 37: Resultados da análise mineralógica das frações silte e areia do Resíduos Disposto.....	66
TABELA 38: Resultados das análises micromorfológicas efetuadas em lâminas delgadas confeccionadas a partir de amostras indeformadas de Resíduos Disposto.....	69
TABELA 39: Valores de pH's medidos no Solo Sotoposto aos resíduos do corpo Norte.....	85
TABELA 40 : Teores dos metais no Solo Sotoposto - Abertura: Ácidos Fortes a Quente.....	87
TABELA 41: Abundância média dos metais pesados em algumas rochas(mg/kg).....	87
TABELA 42: Teores de metais no Solo Sotoposto - Abertura: Água Deionizada a Quente.....	91
TABELA 43: Relação percentual entre os teores obtidos nas duas aberturas.....	92
TABELA 44: Distribuição granulométrica do Solo Sotoposto aos resíduos.....	93
TABELA 45: Composição mineralógica da fração fina ($< 2\mu m$) do Solo Sotoposto.....	96
TABELA 46: Resultados da análise mineralógica das frações silte e areia do Solo Sotoposto.....	99
TABELA 47: Resultados das análises micromorfológicas efetuadas em lâminas delgadas confeccionadas a partir de amostras indeformadas de Solo Sotoposto.....	100

RESUMO

Esta dissertação estuda o comportamento geoquímico dos metais Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn contidos em lodos residuais gerados na Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP, que ficaram expostos às condições intempéricas superficiais tropicais por um período médio de 18 meses. A ETE de Barueri trata esgotos da Região Metropolitana de São Paulo aplicando o método do Lodo Ativado, com uma etapa de Digestão Anaeróbia e outra de Condicionamento Químico, com adição de FeCl_3 e Ca(OH)_2 .

O resíduo resultante do processo, aqui denominado Resíduo Fresco, teve suas principais características químicas, como teores de metais e valores de pH, monitoradas pela própria ETE, e foi disposto ao ar livre por um período de 18 meses. Ao final desse período o Resíduo Disposto constituía um grande corpo tabular com espessura média de 2,20m. Nesse corpo foram coletadas amostras de canal, amostras de trado e amostras indeformadas tanto dos resíduos quanto do solo a eles sotoposto. Essas amostras foram submetidas à determinação do pH, determinação dos teores de Ag, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb e Zn com abertura por Ácidos Fortes a Quente e abertura por Água Deionizada a Quente, determinação da distribuição granulométrica, determinação da composição mineralógica e investigação de morfologias em Microscópio Ótico e Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado a EDS.

Essa série de análises levou à conclusão de que os metais contidos no pacote de resíduos estão sendo lixiviados, tendo sido eliminada considerável parcela do seu conteúdo inicial. Por outro lado verificou-se que está havendo a migração vertical interna, do topo para a base do pacote de resíduos, das frações granulométricas mais finas, caracterizando portanto o fenômeno de lescivagem. Essas frações são constituídas por minerais detríticos (Caolinita e Micas) e por compostos neoformados no processo de Condicionamento Químico do lodo (Carbonatos, Fosfatos e Sulfatos de Ca e Mg e Hidróxidos e Carbonatos de Fe). São principalmente esses compostos que contêm os metais pesados no resíduo.

O solo sotoposto aos resíduos está retendo apenas uma pequena parcela dos metais e mesmo assim somente numa faixa com 1,30m, mais próxima ao contato. As exceções são os metais Ag e Cu que ocorrem em teores anômalos em posições intermediárias do perfil. Como detectou-se a lixiviação dos metais e eles não estão sendo retidos pelos solos concluiu-se que eles permaneceram em solução, contaminando portanto os cursos d'água da região.

Os resíduos são geoquimicamente ativos, estão interagindo com os compartimentos do ambiente e podem apresentar riscos potenciais à qualidade das águas superficiais.

ABSTRACT

The aim of this study is to research the geochemical behavior of the metals Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn incorporated in the sludges of Wastewater Treatment Plant of Barueri, SP, that remained exposed at tropical climate conditions about 18 months. The Wastewater Treatment Plant of Barueri, SP, processes sewages of São Paulo Metropolitan Region by Activated Sludge method, followed by the stages of Anaerobic Digestion and Chemical Coagulation and Precipitation by FeCl_3 and Ca(OH)_2 .

The produced sludge, in this study designated as "Fresh Waste", had its principal chemical characteristics, as metal contents and pH, measured monthly during its production period. Then the "Fresh Waste" was disposed on the land in the open air, for about 18 months. During this time the "Fresh Waste" to become named by "Disposed Waste" and to become constituted as a big sludge layer of 2,20m thickness. The Disposed Waste and the soil under it were then sampled. All samples was analysed for pH, for the Heavy Metals Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn (digested by $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ processe and by Deionised Water processe), for the Granulometric Distribution, for the Mineralogic Composition and for the Micromorphologic Analysis at Optic Microscope and MEV with EDS equipment.

The results of those analysis were conclusive: the metals incorporated in the "Disposed Waste" was being removed of the sludge. On the other hand a vertical movement of the fine grain materials ($\varnothing < 2 \text{ m}\mu$) is occuring from the top to the basis of the sludge layer. This material is mainly composed by neoformed substances (Ca and Mg Carbonates, Phosphates and Sulphates and Fe Hydroxides and Carbonates) originated in Chemical Coagulation and Precipitation by FeCl_3 and Ca(OH)_2 , and by detritic minerals (Caolinite and Micas) either. These substances incorporate most of the heavy metals in the "Disposed Waste".

The soil under the sludges is retaining very little of the dissolved metals, only at a 1,30m thickness zone under contact surface. Anomalous values at deeper zones of the soil occur just for the metals Ag and Cu. Since metals dissolution is occuring and the soil is not retainying them, so they are remaning solubilised and they are reaching both the superficial and the growndwater.

In this way the sewage sludges are geochemically active, react with the environmental compartments and may be a potential risc to hidric resources.

I - INTRODUÇÃO

A. CONTEXTO E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Esta dissertação tem por objetivo investigar e caracterizar o comportamento geoquímico de metais pesados contidos em lodos residuais gerados pela Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP, quando submetidos às condições intempéricas tropicais.

Uma forma de mostrar a conveniência da sua realização é apresentar o contexto geral no qual o trabalho se insere. Essa contextualização no entanto não será completa se for feita exclusivamente no âmbito da geoquímica ou da geologia, pois o objeto estudado apresenta importantes vinculações com muitos aspectos ligados ao meio ambiente. Assim, ela envolve inicialmente considerações sobre a dinâmica de crescimento das populações urbanas, passa pelos impactos ambientais relacionados a esse fenômeno e chega finalmente às medidas tomadas para atenuá-los, onde aí sim, se insere concretamente o objeto pesquisado no trabalho.

1. Contexto do trabalho

A parcela da população mundial que vive em aglomerados urbanos tem crescido de forma acentuada nas últimas décadas. A Tabela 01, apresentada a seguir, mostra o total de habitantes existentes nos anos de 1950, 1970 e 1985 nas áreas urbanas e aponta as projeções para essas populações para os anos de 2000 e 2020, em diferentes regiões do planeta.

TABELA 01: Evolução da parcela urbana da população mundial
1950 a 1985: Números efetivamente levantados 2000 e 2020: Números Projetados

REGIÃO	POPULAÇÃO URBANA									
	VALORES ABSOLUTOS (hab. 10 ⁶)					PARCELA DA POPULAÇÃO TOTAL (%)				
	1950	1970	1985	2000	2020	1950	1970	1985	2000	2020
América do Norte	106	167	195	223	258	63.9	73.8	74.1	74.9	76.7
Europa	220	306	352	385	412	56.3	66.7	71.5	75.1	78.7
União Soviética	71	137	183	222	264	39.3	56.7	65.6	70.7	73.8
Oceania	8	14	17	21	27	61.3	70.8	71.0	71.3	75.0
América Latina	67	163	279	419	609	41.0	57.4	68.9	76.8	82.9
Leste da Ásia	112	265	357	484	768	16.8	26.9	28.6	32.8	45.8
Sul da Ásia	113	237	433	757	1381	16.1	21.3	27.7	36.5	51.4
África	35	81	165	341	767	15.7	22.5	29.7	39.1	52.3
Países Mais Des.	447	698	839	950	1063	53.8	66.6	71.5	74.4	77.2
Países Menos Des.	287	673	1144	1903	3425	17.0	25.4	31.2	39.3	53.1
Mundo	734	1370	1983	2853	4488	29.2	37.1	41.0	46.6	57.4

Fonte : Condensado de DEMENY, (1987).

Segundo DEMENY (1987), o crescimento das populações urbanas tem ocorrido de forma generalizada em todos os continentes, sendo no entanto mais acentuado nas áreas economicamente menos desenvolvidas. Nessas regiões a população urbana, que em 1985 representava cerca de 31,3% da população total, passará para 53,1% em 2020, com um crescimento relativo de 69,64%. A população urbana das regiões mais desenvolvidas crescerá em valores absolutos dos 840 milhões de habitantes existentes em 1985 para 1,1 bilhão em 2020, com a incorporação de 260 milhões de habitantes. Enquanto isso, nas áreas menos desenvolvidas ela evoluirá no mesmo período de 1,1 bilhão para 3,4 bilhões de habitantes, com a incorporação de 2,3 bilhões de habitantes em 35 anos. A América Latina será, a partir do ano 2000, a região com a maior parcela relativa de população urbana em todo o mundo e terá em 2020 aproximadamente 609 milhões de habitantes, ou 82,9% da sua população, vivendo em cidades.

Nesse contexto, o Brasil desempenha papel significativo, principalmente a partir da década de 40. Sua população urbana, constituída por 12,9 milhões de habitantes em 1940 (31,3% da população total), cresce para 80,5 milhões de habitantes em 1980 (67,6% da população total) (BRASIL (Governo Federal), IBGE, 1990), com um aumento relativo de 116,9% em 40 anos. Mesmo considerando a gradual redução da taxa anual de crescimento dessas populações, de 4,9% para 2,6% ao ano, ocorrida a partir de 1980 (TAVARES & MONTEIRO, 1994), estima-se que em 2015, cerca de 85% da população brasileira viverá em cidades (REICHENHEIM & WERNECK, 1994). Esse intenso processo de urbanização resultou no surgimento de 9 grandes aglomerados urbanos denominados Regiões Metropolitanas, apresentados na **Tabela 02**, cujas populações cresceram em média cerca de 3,8% ao ano durante a década de 70. A partir de 1980 a taxa de crescimento cai para 1,98% ao ano (TAVARES & MONTEIRO, 1994), porém tanto as grandes aglomerações urbanas como as suas consequências ambientais já eram fatos irreversíveis.

TABELA 02: População urbana das regiões metropolitanas brasileiras - 1970 e 1980

REGIÃO	POPULAÇÃO URBANA (hab)		VARIACÃO ABSOLUTA (hab)	VARIACÃO RELATIVA (%)
	1970	1980		
BELEM	656.351	1.000.349	+ 343.998	+ 52,41
FORTALEZA	1.038.041	1.581.588	+ 543.547	+ 52,36
RECIFE	1.792.688	2.348.362	+ 555.674	+ 31,00
SALVADOR	1.148.828	1.772.018	+ 623.190	+ 54,25
BELO HORIZONTE	1.605.663	2.541.788	+ 936.125	+ 58,30
RIO DE JANEIRO	7.082.404	9.018.637	+ 1.036.233	+ 27,34
SÃO PAULO	8.137.422	12.588.439	+ 4.451.017	+ 54,70
CURITIBA	820.766	1.441.743	+ 620.977	+ 75,66
PORTO ALEGRE	1.531.168	2.232.370	+ 701.202	+ 45,80
TOTAL	23.815.301	34.527.274	+ 10.711.973	+ 44,97

Fonte : BRASIL (Governo Federal) IBGE, (1990).

A firme tendência de crescimento das populações urbanas das Regiões Metropolitanas brasileiras ocorrida principalmente até 1980, teve como uma das piores consequências a instalação de intensos processos de degradação ambiental das áreas ocupadas, cujos mecanismos e efeitos persistem até hoje. Segundo BRASIL (Governo Federal) IBGE, (1990):

“...A concentração de população e atividades econômicas nos grandes centros urbanos traz em seu bojo a questão da qualidade de vida urbana onde se insere a problemática ambiental, pois a ocupação desordenada do espaço traz em si mesma a degradação ambiental e a deterioração da qualidade de vida da população...”.

Dentre os recursos ambientais atingidos por esses processos, um dos mais seriamente comprometidos foram os recursos hídricos superficiais.

Nos centros urbanos a demanda por água tratada é atendida preferencialmente pela captação dos recursos hídricos existentes nas suas imediações, pois estes normalmente exigem menores investimentos para o seu aproveitamento, tornando-se assim em recursos de grande valor econômico e social, graças a sua estratégica localização.

A água, depois de captada, distribuída e consumida, é devolvida ao meio ambiente sob a forma de efluentes que, se não forem devidamente tratados, provocarão a contaminação dos córregos, riachos e cursos principais, originando um mecanismo progressivo de poluição e degradação ambiental, cuja evolução acabará por atingir e inutilizar os próprios mananciais e reservatórios que foram as fontes originais dos recursos consumidos.

Os grandes centros urbanos dos países menos desenvolvidos têm sido as maiores vítimas desse processo, pois além de sofrerem da crônica falta de recursos financeiros para investimentos em infra-estrutura, são exatamente as suas populações as que mais têm crescido nos últimos anos. Tais centros são caracterizados pela ausência ou insuficiência de redes para coleta dos esgotos e de estações para o seu tratamento.

Essa situação é resultado direto de políticas de investimento e gerenciamento de recursos adotadas no passado, que não consideraram as graves consequências do intenso crescimento populacional, e assim não priorizaram investimentos nas áreas do saneamento básico e da preservação ambiental. WOLLMAN (1987) afirma:

“O atendimento da demanda das comunidades pelo fornecimento de água e pela instalação de rede de esgotos é usualmente uma atribuição governamental, e como tal, disputa com outras necessidades os recursos financeiros existentes, através da comparação entre custos envolvidos e benefícios resultantes. Determinar os custos é usualmente mais fácil do que determinar os benefícios.”

O nível de contaminação do solo e da água por esgotos não tratados pode se elevar a tal ponto que acaba por atingir uma situação limite, na qual é colocado em risco o próprio abastecimento de água da população, tornando-se obrigatória nesse momento uma intervenção no processo para evitar o colapso do sistema. A opção da captação de recursos hídricos em novos mananciais, situados em locais não contaminados, nem sempre é solução possível, seja pela inexistência desses recursos em volumes suficientes em locais próximos, seja pela dimensão dos investimentos necessários para explorar recursos provenientes de locais mais distantes. Assim, a interrupção dos mecanismos de contaminação, através da coleta e do tratamento dos esgotos, acaba se tornando a opção mais viável. Um bom exemplo dessa situação é a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) que enfrenta já há algum tempo sérios problemas para garantir o abastecimento de água da sua população. Ela conta com recursos hídricos que garantem uma vazão de apenas 60 m³/s, insuficientes para o atendimento da demanda que é de 69 m³/s. Assim, cerca de 3,2 milhões de habitantes da RMSP são submetidos a mecanismos de racionamento de água. Paradoxalmente, essa dificuldade coexiste com a disponibilidade de recursos hídricos autóctones, em volumes da ordem de 1,0 bilhão de metros cúbicos, armazenados em reservatórios localizados dentro da RMSP, porém totalmente impróprios para o consumo, devido à sua contaminação pelos esgotos.

O poder público, responsável pelo gerenciamento dos recursos hídricos da RMSP, tem procurado alternativas para viabilizar a recuperação desses recursos, assim como proteger aqueles que são atualmente utilizados, como os da Represa Guarapiranga, que já apresentam preocupantes indícios de contaminação. Nesse sentido, tanto o Plano Diretor de Esgotos da Região Metropolitana de São Paulo como o Projeto de Despoluição do Rio Tietê, propõem como objetivo a médio prazo a recuperação da qualidade ambiental dos recursos hídricos do sistema Pinheiros-Billings e do médio Tietê Superior, através do tratamento dos efluentes industriais e domésticos de toda Região Metropolitana. Segundo NOGUEIRA e SANTOS (1995) existe a previsão da instalação de extensas redes coletoras de esgotos (2000 km), coletores troncos (500 km) e operação de cinco grandes Estações de Tratamento (ETE's) até o ano 2005 (duas das quais já se encontram em funcionamento), totalizando uma capacidade de tratamento final de 52,5 m³/s.

A preocupação com a recuperação e preservação dos recursos hídricos através do tratamento dos esgotos urbanos está surgindo em um número cada vez maior de municípios brasileiros, existindo portanto a perspectiva concreta da construção e operação de um número também cada vez maior de ETE's no Brasil. No entanto, a coleta e tratamento dos esgotos não encerram a questão da recuperação e proteção dos recursos hídricos, pois essas operações geram resíduos potencialmente perigosos, que também podem trazer consequências ambientais negativas.

Os esgotos urbanos são caracterizados pela mistura de efluentes domésticos e industriais contendo uma série de substâncias. Segundo ECKENFELDER (1991), os esgotos contêm inúmeros compostos orgânicos entre os quais: ácidos voláteis (fórmico, acético, propiônico, butírico e valérico), ácidos solúveis não voláteis (glutárico, glicólico, láctico, cítrico, benzóico e fenilático), ácidos graxos (palmítico, esteárico, e oleico), pelo menos 20 tipos de proteínas e aminoácidos, e carboidratos (glucose, sacarose, lactose, galactose e frutose). Além desses compostos os esgotos são portadores de diversos ânions inorgânicos em solução, como sulfatos, cloretos, nitratos, fosfatos, fluoretos e cianetos, além de uma série de cátions, dentre os quais os referentes aos metais Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn.

As ETE's recebem os esgotos "in natura" e os submetem a uma série de processos físicos, químicos e biológicos estrategicamente encadeados, que retiram da água contaminada as diversas substâncias nocivas, permitindo então que ela possa retornar ao meio ambiente com características sanitárias adequadas (NEGULESCU, 1985). Cabe ressaltar no entanto, que as técnicas de tratamento existentes não destroem todas as substâncias contidas nos esgotos. Muitas delas são apenas removidas da água e concentradas em lodos, que se constituem assim no resíduo final dos processos de tratamento. Esses lodos carregam de forma concentrada uma considerável parcela do potencial poluidor dos esgotos dos quais se originaram, podendo conter teores bastante elevados de diversas substâncias prejudiciais ao meio ambiente. Dentre elas se destacam os metais pesados.

Do ponto de vista químico, existem na natureza cerca de 38 elementos classificáveis como metais pesados (COTRIM, 1991). Estes elementos são bons condutores de eletricidade, mostram relação inversa entre sua condutividade elétrica e a temperatura absoluta, relação direta entre sua resistividade elétrica e a temperatura absoluta, e além disso têm peso específico igual ou superior a 5,0 g/cm³ (FORSTNER & WITTMANN, 1981).

Do ponto de vista ambiental, a denominação metais pesados é comumente utilizada para identificar um conjunto de elementos químicos causadores de impactos negativos ao meio ambiente. Esse conjunto é constituído na realidade por metais e metalóides, principalmente Ag, As, B, Ba, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn e Zn. De forma geral esse critério, relacionado aos efeitos ambientais, é o mais difundido. Nos lodos gerados pelos processos de tratamento de esgotos é muito comum a presença de vários desses elementos, que têm algumas de suas características apresentadas na **Tabela 03**.

Nesta dissertação será focado o comportamento geoquímico de alguns desses metais, contidos em lodos residuais gerados pela Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP.

TABELA 03: Algumas características de metais normalmente presentes em lodos de ETE's

CARACTERÍSTICA	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Teor médio na crosta terrestre (mg/kg)	0,2	100	55	1000	75	13	70
Teor em seres vivos - Plancton a Mamíferos (mg/kg)	0,15 a 4,0	0,8 a 3,5	2,4 a 200	0,1 a 250	0,4 a 36	0,3 a 50	6 a 2600
Teor em mamíferos - tecidos desidratados (mg/kg)	0,05 a 130	0,03 a 2,0	22 a 196	0,21 a 3,8	0,01 a 6	0,2 a 35	13 a 210
Teor normal na dieta diária do homem (mg/kg)	0,6	0,05	2 a 5	3 a 9	0,3 a 0,5	0,3 a 0,4	10 a 15
Teor tóxico na dieta diária do homem (mg/kg)	3	200	250 a 500	nd	nd	nd	nd
Estado mais comum em águas naturais	Cd ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺ e complexos	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺ e Pb(OH) ⁺	Zn ²⁺
Principais fontes de poluição dos solos	Mineração Lodos de ETE's	Agricultura Metalurgia Lodos de ETE's	Agricultura Indústria Lodos de ETE's	Indústria	Agricultura Indústria Lodos de ETE's	Mineração Indústria Lodos de ETE's	Agricultura Lodos de ETE's

Fontes: JORGENSEN & JOHSEN, (1989), ALLOWAY, (1990), DAMASCENO(1996).

2. Justificativa do trabalho

Os prejuízos ambientais provocados pelos metais pesados contidos em lodos de ETE's exigem que estes tenham uma disposição final criteriosa. Esta tarefa no entanto é bastante complexa principalmente em função de dois fatores (FORSTNER & WITTMANN, 1981):

- 1) A grande variabilidade da composição química dos lodos, que dificulta a criação de normas e modelos para sua disposição,
- 2) A grande magnitude dos volumes gerados, que implica em altos custos financeiros para seu transporte e disposição.

Um bom exemplo deste fato é a implantação das cinco Estações de Tratamento de Esgotos na Região Metropolitana de São Paulo, previstas para estar em operação até o ano 2005. Essas ETE's originarão até aquele ano um volume acumulado de aproximadamente 7.10^6 m^3 de lodos com um conteúdo indeterminado de metais (ETEP, 1992), que deverão necessariamente ser dispostos de forma segura em local adequado.

Na Europa e nos Estados Unidos diversos pesquisadores estudaram o uso de lodos com teores limitados de metais na agricultura (ANDERSON & NILSON, 1972; PAGE, 1974; BIGHAM et al, 1975; JORGENSEN, 1975; JOHN & VAN LAERHOVEN, 1976; KELLING et al, 1977; STRETT et al, 1978; LAKE et al, 1984; SMITH, 1994). Alguns trabalhos pesquisam outras destinações para os lodos, tais como: incineração, lançamento no oceano, utilização na fabricação de elementos para construção civil, e para os resíduos mais tóxicos o encapsulamento em aterros especiais (FULLER & WARRICK, 1985).

De forma geral a solução mais adotada para os lodos tem sido a sua colocação em aterros construídos com a adoção de técnicas que tentam evitar a migração dos elementos contaminantes para o meio circundante. Na grande maioria das situações o solo, matéria prima desses aterros, é encarado apenas como uma barreira mecânica aos resíduos, e portanto são levadas em conta exclusivamente as suas características geotécnicas. Alguns pesquisadores no entanto, têm estudado a participação do solo como elemento ativo no sistema, desempenhando o papel de agente atenuador e fixador dos elementos nocivos, e dessa forma consideram também as suas características geoquímicas (GARRIGAN, 1977; ANDERSSON, 1977b e 1979; ALESII et al, 1980; MATTHEUS, 1982; SCHALSCHA, 1980 e 1982, FULLER & WARRICK, 1985).

Cabe ressaltar que a maioria destes trabalhos investigou o comportamento de resíduos gerados com a utilização de técnicas de tratamento específicas, aplicadas a esgotos produzidos em países com características sócio-econômicas particulares, situados em regiões que possuem solos e climas diferentes dos brasileiros, e que portanto podem ter chegado a resultados distintos daqueles que seriam obtidos em pesquisas similares realizadas no Brasil. Por tudo isto, as conclusões obtidas sobre o comportamento dos constituintes dos lodos e suas interações com os solos nesses trabalhos podem não ser integralmente aplicáveis a problemas similares que ocorram em países tropicais.

No Brasil alguns pesquisadores têm estudado os processos de geração de lodos em ETE's (DAMASCENO, 1996) e o seu uso na agricultura (BETTIOL, 1982; POVINELLI, 1987 e COTRIM, 1991). Não há no entanto, pesquisas que permitam apontar com segurança quais são os fenômenos geoquímicos que ocorrem nesses resíduos quando exposto às condições intempéricas tropicais e quais as suas interações com os solos naturais. Assim, tanto a mobilidade dos metais contidos nesses lodos como o seu relacionamento com os constituintes dos solos precisam ainda ser estudados sob as condições climáticas brasileiras, para se conhecer o seu real potencial de contaminação e para se determinar quais são os solos mais adequados para recebê-los.

Todos os aspectos até agora abordados na contextualização e justificativa deste trabalho deixam claro que a disposição segura desses lodos é, e será cada vez mais, uma questão ambiental premente, cuja solução passará pela determinação das suas propriedades intrínsecas e pela definição do comportamento dos seus constituintes no meio ambiente superficial. Nesse sentido, a Geoquímica de Superfície é uma das áreas mais indicadas para a execução destas pesquisas, pois além de contar com um conjunto de ferramentas analíticas e interpretativas extremamente adequadas, dispõe de uma base teórica que engloba muitas das variáveis essenciais à compreensão do fenômeno.

CLARKE escreveu em 1925: (in CORRENS, 1975)

“ Cada rocha pode ser considerada, para o presente propósito, como um sistema químico no qual alterações químicas podem ser provocadas por vários agentes. Todas essas alterações implicam em um distúrbio do equilíbrio, com a formação final de um novo sistema que, sob as novas condições se torna estável. O estudo dessas mudanças é o campo da geoquímica. Determinar quais alterações são possíveis, como e quando ocorrem, observar os fenômenos que podem satisfazê-las e anotar os seus resultados finais são a função do geoquímico...”

O conjunto formado por resíduos, solos naturais, suas características, transformações e relações intrínsecas certamente constituem um novo sistema geoquímico, cabendo à geoquímica um importante papel na sua investigação.

B. HISTÓRICO DO FENÔMENO ESTUDADO

A Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), funciona desde 1988 recebendo uma parcela dos esgotos gerados na Região Metropolitana de São Paulo, proveniente de bairros das zonas sul e oeste do município de São Paulo. A ETE de Barueri atende a uma população de 2,5 milhões de habitantes, processando atualmente uma vazão de 4,5 m³/s de esgotos, que de acordo com o Plano Diretor de Esgotos da Região Metropolitana de São Paulo deverá aumentar para 28,5m³/s até o ano de 2005 (ETEP, 1992).

As técnicas de tratamento utilizadas pela ETE de Barueri resultam na geração média diária de 127 m³ de lodos residuais (SÃO PAULO (Estado), 1994), que devem ser removidos dos equipamentos que os produzem para que não interfiram na operação da estação. A contínua geração de resíduos e a necessidade de sua imediata remoção criaram um problema de solução bastante complexa: determinar um local adequado para receber de forma definitiva os resíduos gerados. Desde o início da operação da ETE de Barueri em 1988, fatores de ordem técnica e econômica impossibilitaram a definição desse local. Assim, a disposição dos resíduos a céu aberto, em áreas livres do terreno da própria estação, foi adotada em caráter provisório e precário, até que a SABESP dispusesse de local ambientalmente adequado para recebê-los em caráter definitivo.

Algumas propostas para a disposição definitiva dos lodos foram elaboradas (HIDROSERVICE, 1993a e 1993b), porém até a data de realização dos trabalhos de campo desta pesquisa em 1994, o local adequado não havia sido definido. Assim, os lodos produzidos pela ETE desde 1988 permaneciam acumulados no terreno da estação, resultando em um volume aproximado de 215.000 m³ de resíduos dispostos ao ar livre sob a forma de pilhas e camadas depositadas diretamente sobre o solo, constituindo quatro grandes corpos independentes localizados em quatro setores diferentes do terreno da ETE, ocupando uma área total de cerca de 76.000 m².

Na operação da Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri é procedimento de rotina o monitoramento periódico de alguns parâmetros relativos aos efluentes e produtos gerados, com a finalidade de avaliar o comportamento e a eficiência do sistema. Os parâmetros monitorados são: DBO, DQO, pH, teor de resíduos sólidos, teor de umidade e teores de Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn. Esse monitoramento é executado nos diversos materiais gerados no sistema, inclusive no resíduo final do processo, aqui denominado **Resíduo Fresco**, gerado no filtro prensa. Na ETE de Barueri esse procedimento foi executado no período de 1988 a 1994, porém de forma descontínua, havendo assim meses em que os dados não foram coletados. Dessa forma, estavam disponíveis na época da realização deste levantamento (junho de 1994) os dados referentes a amostras coletadas em meses não consecutivos, no período compreendido entre maio de 1991 e junho de 1994. Esses dados possibilitaram a determinação com uma margem de segurança estatisticamente aceitável, dos valores médios dos teores dos metais pesados e dos valores de pH's, determinados no Resíduo Fresco dentro do período considerado. Cabe salientar que a existência de tais dados foi extremamente importante para a realização desta pesquisa, pois eles tornaram possível definir as características médias do Resíduo Fresco no instante "t₀" da sua geração e disposição inicial. Essa composição inicial pôde então ser comparada com uma outra composição, obtida através da determinação desses parâmetros no mesmo resíduo num instante "t_n", após ele ter sido submetido às condições intempéricas superficiais por períodos de até 6 anos. Essa comparação tornou possível a avaliação do comportamento de alguns de seus constituintes, assim como a determinação de fenômenos geoquímicos relacionáveis à exposição intempérica do Resíduo Disposto, procedimento que constituiu o eixo central desta investigação.

Além do conhecimento da composição inicial do lodo foi fundamental para este trabalho a determinação do mecanismo da ocupação do terreno da ETE pelos resíduos, ou seja onde foram depositados os resíduos gerados em diferentes momentos.

O Resíduo Fresco foi sendo depositado no terreno da ETE de Barueri à medida em que foi sendo produzido, ou seja um volume aproximado de 127 m³ por dia. Como a sua geração e disposição ocorreram de forma praticamente ininterrupta entre os anos de 1988 e 1994, coexistiam no local, no momento da amostragem em junho de 1994, resíduos gerados e dispostos em épocas diferentes, consequentemente submetidos por diferentes períodos de tempo às condições ambientais superficiais. Uma vez que não existia na ETE um registro documentado que descrevesse o desenvolvimento cronológico e espacial da disposição dos resíduos nos diferentes pontos do terreno e dada a importância dessa informação, foram executadas entrevistas com funcionários e técnicos da ETE para levantar o histórico dessa disposição. As informações obtidas através deste procedimento apresentaram considerável grau de subjetividade e imprecisão, e assim foi necessária a sua cuidadosa avaliação, através do cruzamento de uma série de depoimentos e da comparação direta com outras informações de arquivo e de campo, até o estabelecimento de um modelo final confiável.

C. DELIMITAÇÃO AMBIENTAL DO FENÔMENO ESTUDADO

Conforme já foi mencionado anteriormente, os teores de metais pesados contidos no Resíduo Fresco gerado pela ETE de Barueri foram monitorados pela SABESP no momento da sua geração. Foram dosados os metais Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn através de análises mensais, executadas em amostras de Resíduo Fresco no período de maio de 1991 a junho de 1994. Os teores mínimos, máximos e médios obtidos para cada metal, são apresentados na Tabela 04, mostrada a seguir.

TABELA 04: Teores mínimos, máximos e médios dos metais dosados e volumes de Resíduo Fresco gerado em Barueri no período de maio de 1991 a junho de 1994

ELEMENTOS DOSADOS	TEOR MÍNIMO (mg/kg)	TEOR MÁXIMO (mg/kg)	TEOR MÉDIO (mg/kg)
Ag	20,00	211,00	84,79
Cd	9,00	97,00	27,21
Cr	104,00	2388,00	1160,76
Cu	130,00	3510,00	1153,00
Fe	38559,00	79723,00	58757,00
Hg	1,00	48,00	9,18
Mn	889,00	1702,00	1380,66
Ni	289,00	2815,00	786,73
Pb	29,00	719,00	354,33
Zn	630,00	5105,00	2730,69
Volume aproximado : 222.700 m ³			

Fonte : SÃO PAULO, (Estado), SABESP, (1994a).

Para compreensão do significado desses teores e volumes em termos dos eventuais impactos ambientais a eles associados, pode ser feita a sua comparação com teores dosados em outros tipos de resíduos considerados efetivamente perigosos, cujos impactos ambientais já foram estudados.

Assim, são apresentados na **Tabela 05** os teores médios de alguns metais pesados (Cd, Cu, Pb e Zn), contidos em resíduos sólidos (lodos) originados de atividade de mineração da Mina de Ikuno, Japão, que foram estocados ao ar livre desde 1930, contaminando as bacias dos rios Icchi e Maruyama (ASAMI, 1988). Essa contaminação produziu danos à saúde da população submetida à influência direta e indireta dos resíduos, provocando a doença denominada “Itai-itai disease” (NOGAWA & ISHIZAKI, 1979).

TABELA 05: Teores de Metais contidos em Lodos da Mina de Ikuno que provocaram problemas de saúde na região da bacia do rio Icchi (Japão)

GERADO DE	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	VOLUME (m ³)
1930 a 1937	48.8	1710.0	2510.0	6670.0	469 . 10 ³
1937 a 1941	45.6	2000.0	1070.0	5830.0	410 . 10 ³
1941 em diante	9.8	2300.0	583.0	1880.0	2849 . 10 ³
MÉDIA GERAL	34.7	2003.3	1387.7	4793.3	

Fonte : ASAMI (1988).

Quando são comparados os valores médios dos volumes dos resíduos gerados na ETE de Barueri e dos teores dos metais Cd, Cu, Pb e Zn neles contidos (**Tabela 4**) com os mesmos valores relativos aos resíduos de mineração da Mina de Ikuno, (**Tabela 5**), verifica-se que existe uma certa similaridade entre as suas ordens de grandeza. Esse fato não significa que ambos os resíduos tenham o mesmo potencial poluidor ou ofereçam os mesmos riscos à saúde, pois cada um deles pode apresentar o seu conteúdo metálico inserido em compostos químicos diferentes, com solubilidades diferentes e consequentemente diferentes mobilidades. No entanto, mesmo considerando este fato a comparação é pertinente, pois através dela é possível observar que os volumes de resíduos da ETE de Barueri e os níveis de concentração dos metais neles contidos têm ordem de grandeza comparável à dos volumes e teores apresentados por outros resíduos já estudados e que comprovadamente trouxeram danos ao meio ambiente e à saúde do homem.

Os prejuízos provocados à saúde do homem pelos metais pesados se manifestam através de diversas síndromes, ligadas a disfunções orgânicas provocadas por intoxicações agudas e crônicas. Para ilustrar o grau de toxicidade desses metais ao homem e aos organismos aquáticos, é apresentada a **Tabela 06**.

TABELA 06: Toxicidade de metais pesados para o homem e organismos aquáticos

METAL	EFEITOS NO HOMEM	EFEITOS EM ORGANISMOS AQUÁTICOS
Ag	Tóxico em altas concentrações	Altamente tóxico
Cd	Altamente tóxico, cumulativo	Tóxico
Cr	Pouco tóxico	Moderadamente tóxico
Cu	Pouco tóxico	Altamente tóxico
Hg	Altamente tóxico	Altamente tóxico
Mn	Pouco tóxico	Moderadamente tóxico
Ni	Carcinogênico	Moderadamente tóxico
Pb	Altamente tóxico	Altamente tóxico
Zn	Pouco tóxico	Pouco/moderadamente tóxico

Fonte : ARGAMAN & WEDDLE, (1973).

Os efeitos da toxicidade indicada na **Tabela 06** podem ocorrer tanto de forma direta, através do contato de organismos com água ou solo contaminados por metais, como de forma indireta através da cadeia alimentar, quando um organismo se alimenta de outro que está contaminado. Para que efetivamente ocorra a contaminação do meio ambiente e de organismos, é necessária a ocorrência simultânea de duas condições (FORSTNER & WITTMANN, 1981):

1ª: Existência de uma fonte, natural ou antropogênica, onde se concentrem os metais,

2ª: Ocorrência da migração dos metais a partir dessa fonte para qualquer dos compartimentos constituintes do meio ambiente superficial, e daí para organismos.

Em outras palavras, é necessário que os metais originalmente retidos nos constituintes de um determinado resíduo (fonte) se tornem geoquimicamente móveis devido às novas condições físico-químicas existentes no local onde ele foi depositado.

A ocorrência dos corpos de resíduos depositados no terreno da ETE de Barueri contendo consideráveis teores de metais pesados atende à primeira das condições. A possibilidade da existência da segunda condição, ou seja, a ocorrência da migração dos metais a partir dos resíduos para o meio em função da sua mobilidade geoquímica, é investigada neste trabalho.

D. DELIMITAÇÃO GEOQUÍMICA DO FENÔMENO ESTUDADO

Em princípio, o estudo do comportamento dos metais pesados contidos nos lodos dispostos no terreno da ETE de Barueri após sua exposição às condições intempéricas superficiais é um trabalho que pode ser executado a partir dos conceitos geoquímicos envolvidos no trinômio *estabilidade - solubilidade - mobilidade*, determinados para as condições físico-químicas do local.

No entanto, a execução do trabalho exige que sejam abordados aspectos que vão além de uma caracterização pura e simples do sistema geoquímico hoje existente no local de disposição dos resíduos, pois esse sistema é resultado da modificação de sistemas anteriores, configurados em função das técnicas de tratamento adotadas pela ETE na sua operação, cuja compreensão avança pelo campo da química orgânica e inorgânica. Assim, é conveniente em primeiro lugar uma avaliação preliminar sobre os subsistemas químicos e geoquímicos que possam ser delimitados desde o momento da chegada dos esgotos na ETE até a geração final do Resíduo Fresco. Cabe salientar que a caracterização aqui apresentada é bastante superficial, servindo apenas para uma visualização geral do problema.

Pode-se definir a existência de quatro subsistemas químicos e/ou geoquímicos parciais mostrados na **Figura 01**:

FIGURA 01: Subsistemas geoquímicos envolvidos no problema estudado

PRIMEIRO SUBSISTEMA:

ESGOTOS PORTADORES DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO OU EM SUSPENSÃO:
Subsistema constituído pelo esgoto bruto, tal qual chega à estação de tratamento, e que contém substâncias de origem orgânica e inorgânica, inclusive metais, em suspensão e/ou solução aquosa.

SEGUNDO SUBSISTEMA:

LODOS GERADOS NOS PROCESSOS DE TRATAMENTO:
Subsistema do qual fazem parte os diversos tipos de lodos gerados na ETE (primário, ativado, digerido e condicionado) e os processos empregados na sua geração. Para este trabalho o principal lodo é o lodo condicionado, sendo fundamental o processo de condicionamento químico.

TERCEIRO SUBSISTEMA :

RESÍDUO FRESCO, GERADO AO FINAL DO PROCESSO DE TRATAMENTO:
Subsistema muito importante para este trabalho pois é o portador do conjunto das características iniciais do Resíduo Fresco, pouco antes da sua disposição ao ar livre. É portanto o ponto de partida para as comparações com as características do Resíduo Disposto.

QUARTO SUBSISTEMA:

RESÍDUO DISPOSTO, ESTOCADO AO AR LIVRE :
Subsistema mais importante para este trabalho pois engloba o conjunto das características finais do Resíduo Disposto, após sua exposição ao intemperismo por períodos de até 6 anos.

Os quatro subsistemas geoquímicos apresentados têm influências marcantes tanto no comportamento quanto no destino final dos metais pesados, pois são as suas características físico-químicas que vão determinar a natureza e a estabilidade dos compostos portadores dos metais.

Os subsistemas com importância mais evidente para este trabalho são o terceiro e o quarto, pois envolvem diretamente os materiais estudados. No entanto, o segundo subsistema também é fundamental, principalmente em função dos processos nele ocorridos. Dessa forma, serão esses os 3 subsistemas caracterizados e que delimitarão o problema estudado.

E. VISUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A delimitação dos subsistemas possibilita a definição esquemática global do problema que vai ser estudado e dos seus principais constituintes, conforme a **Figura 02**:

FIGURA 02 : Apresentação esquemática dos elementos envolvidos no problema

Observando-se a **Figura 02** pode-se concluir que o equacionamento do problema estudado envolve principalmente as seguintes etapas:

- 1) Levantamento dos parâmetros relativos aos dois subsistemas mais importantes, referentes ao Resíduo Fresco e ao Resíduo Disposto, contidos respectivamente no terceiro e no quarto subsistemas geoquímicos,
- 2) Levantamento de informações sobre as reações químicas, físicas e biológicas ocorridas durante o processo de tratamento dos esgotos, contidas no segundo subsistema geoquímico,
- 3) Levantamento das características ambientais do local de disposição.

Assim, os principais parâmetros pesquisados neste trabalho foram:

a- Para o Resíduo Fresco: pH, teor de sólidos, teor de umidade, teor de metais pesados e natureza dos compostos portadores dos metais.

b- Para o Solo Natural Sotoposto ao resíduo: pH, teor de metais pesados, distribuição granulométrica, composição mineralógica, micromorfologia.

c- Para o Resíduo Disposto: pH, teor de metais pesados, distribuição granulométrica, teor de umidade, composição mineralógica, micromorfologia e natureza dos compostos portadores dos metais.

d- Para o processo de tratamento: reações químicas e bioquímicas envolvidas que pudessem influenciar na composição final do Resíduo Fresco.

e- Para a caracterização do ambiente de disposição: Clima (temperatura, pluviosidade, umidade relativa do ar, evaporação, etc.), Hidrologia (águas subterrâneas e superficiais), Geomorfologia, Solos e Geologia local.

Os parâmetros relacionados aos processos utilizados na ETE para o tratamento dos esgotos e ao Resíduo Fresco gerado foram levantados através de consulta aos arquivos da empresa operadora da ETE e através de pesquisa bibliográfica. Os parâmetros relacionados ao Resíduo Disposto e ao Solo Sotoposto foram obtidos através da coleta de amostras no local e da sua análise em laboratório. As informações referentes aos parâmetros ambientais, fisiográficos, geológicos, geomorfológicos e morfo-climáticos do local de disposição do resíduo foram obtidas através de pesquisa bibliográfica e observações de campo.

II. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL ESTUDADO

A. LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área estudada situa-se no município de Barueri, pertencente à Região Metropolitana de São Paulo. Está localizada dentro dos limites do terreno da ETE de Barueri, entre a margem esquerda do rio Tietê e o leito da estrada de ferro da FEPASA, nas proximidades do Rio Cotia. O terreno tem forma aproximadamente retangular, com lados medindo cerca de 1500m x 500m, perfazendo uma área total de aproximadamente 750.000 m². A localização da área bem como as principais vias de acesso podem ser observadas na **Figura 03**.

FIGURA 03: Mapa de localização e acesso da área estudada

B. ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

1. Clima

A região estudada apresenta clima situado entre os grupos C_b - Temperado sem Estação Seca e C_w - Subtropical com Inverno Seco, segundo a Classificação de Koeppen (NIMER, 1989).

No período seco a precipitação média mensal mínima é da ordem de 30 mm e no período chuvoso a precipitação média mensal é superior a 100 mm. As temperaturas médias são inferiores a 18°C nos meses mais frios e superiores a 22°C nos meses mais quentes (SÃO PAULO (Estado), DAEE, 1975).

a. Pluviometria

No Mapa de Isoietas do Estado de São Paulo (SÃO PAULO (Estado), DAEE, 1972a) a área estudada posiciona-se entre as curvas de 1300mm e 1400 mm de precipitação média anual. O posto pluviométrico P-12-108, localizado na Barragem Edgard de Souza em Santana do Parnaíba, apresenta média pluviométrica anual de 1340 mm. As chuvas não se distribuem uniformemente durante todo o ano, conforme pode ser observado na Tabela 07, que apresenta as precipitações médias mensais anualizadas. (SÃO PAULO (Estado), DAEE, 1975).

TABELA 07: Precipitação média mensal anualizada na região estudada

Precipitação média mensal anualizada na Região Estudada			
MÊS	PRECIPITAÇÃO (mm)	MÊS	PRECIPITAÇÃO (mm)
JANEIRO	236	JULHO	34
FEVEREIRO	190	AGOSTO	40
MARÇO	144	SETEMBRO	79
ABRIL	65	OUTUBRO	119
MAIO	53	NOVEMBRO	129
JUNHO	49	DEZEMBRO	201
MÉDIA MENSAL DE OUTUBRO A MARÇO : 170mm		MÉDIA MENSAL DE ABRIL A SETEMBRO: 53mm	
MÉDIA MENSAL ANUALIZADA : 112mm			

Fonte: SÃO PAULO (Estado) DAEE, (1975).

b. Temperaturas

A área está localizada em região que apresenta temperaturas com o comportamento mostrado na Tabela 08, a seguir.

TABELA 08: Comportamento das temperaturas na região estudada

Mês mais quente do ano : Fevereiro (22 °C)
Mês mais frio do ano: Julho (14 °C)
Temperatura média anual: 18 °C
Temperatura média do mês mais quente do ano: 21 a 22 °C
Temperatura média do mês mais frio do ano: 14 a 15 °C
Média das temperaturas máximas no mês mais quente do ano: 26 a 28 °C

Fonte SÃO PAULO (Estado), DAEE, (1972b).

c. Umidade relativa do ar

Na região a umidade relativa do ar varia entre 72% nos meses de julho e agosto e 82% nos meses de janeiro e fevereiro (SÃO PAULO (Estado), DAEE, 1972b).

d. Evaporação potencial e evaporação real

Na região os valores médios anuais de Evaporação Potencial e de Evaporação Real apresentam as distribuições mostradas na **Tabela 09** (Posto pluviométrico 3E-001 do DAEE).

TABELA 09: Evaporação média anual Potencial e Real na região estudada

PERÍODO DO ANO	EVAPORAÇÃO POTENCIAL (mm)	EVAPORAÇÃO REAL (mm)
OUTUBRO A MARÇO (CHUVAS)	786	530
ABRIL A SETEMBRO (SECA)	521	176
TOTAL	1307	706

Fonte: SÃO PAULO (Estado), DAEE, (1975)

2. Hidrologia

a. Águas superficiais

Conforme se observa na **Figura 03** a área estudada está situada a pequena distância dos rios Tietê e Cotia, que nesse trecho fazem parte da 1ª Zona Hidrográfica do Estado de São Paulo, Bacia 2 - Alto Tietê (SÃO PAULO (Estado), CETESB, 1989). Nessa região ambos os rios tiveram seus cursos originais retificados, sendo a ETE de Barueri construída sobre parte dos seus antigos leitos e várzeas. A qualidade das águas nesse trecho está bastante comprometida, conforme análises realizadas em dezembro de 1989 em amostras de água coletadas na Barragem Edgard de Souza, situada a cerca de 10 km a jusante da área (**Tabela 10**).

TABELA 10: Caracterização da água do Rio Tietê em Edgard de Souza

PARÂMETRO	RESULTADO
Temperatura da água (°C)	24
pH	6.6
Oxigênio dissolvido (mg/l)	3.8
DBO (mg/l)	84
Nitrogênio Total (mg/l)	13.0
Fosfato total (mg/l)	2.60
Resíduos Totais (mg/l)	498
Cor	Preta

Fonte: SÃO PAULO (Estado), CETESB, (1989).

Os parâmetros analisados evidenciam um alto nível de degradação ambiental da água, classificada como pertencente à Classe 4 (resolução CONAMA nº 20 de 18/06/86), sendo imprópria a qualquer uso doméstico, mesmo após tratamento.

b. Águas Subterrâneas

Os aquíferos da região onde se situa a ETE de Barueri classificam-se regionalmente em três categorias distintas, apresentadas na Tabela 11:

TABELA 11: Características dos aquíferos que ocorrem na região estudada

- . **Aquíferos associados a rochas cristalinas não alteradas:** pequenos volumes, associados a sistemas de fraturas, localizados em maior profundidade e apresentando baixa vazão específica (0,13 a 0,22 m³/h/m).
- . **Aquíferos associados a rochas cristalinas alteradas:** pequenos volumes, associados à porosidade das rochas alteradas e secundariamente a fraturas, localizados próximos à superfície, apresentando vazões superiores às da categoria anterior, sendo muito influenciáveis pela poluição das águas superficiais.
- . **Aquíferos associados a aluviões recentes do vale do rio Tietê:** pequenos volumes, associados exclusivamente à porosidade dos sedimentos, localizados próximos à superfície, apresentando baixas vazões, sendo muito influenciáveis pela poluição das águas superficiais.

Fonte: SÃO PAULO (Estado), DAEE, (1975).

Na área da ETE e nas suas vizinhanças foram instalados piezômetros para o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas, mas não foi possível a obtenção dos relatórios referentes à sua perfuração. Pode-se afirmar com base nas informações existentes em escala regional, que a água subterrânea do local estudado deve provir de aquíferos aluvionares holocênicos e também de solos de alteração do embasamento granítico. Os valores de pH e temperatura da água, medidos em alguns dos piezômetros, são apresentados na Tabela 12.

TABELA 12: pH e temperatura das águas subterrâneas do local estudado

PIEZÔMETRO	pH	TEMPERATURA (°C)
PZ-01	5.3	21
PZ-02	4.8	22
PZ-03	7.0	21
PZ-04	5.4	21
PZ-05	5.2	20
PZ-06	5.4	23
PZ-07	5.4	22
PZ-08	5.2	21
MÉDIA	5.5	21,4

Fonte: SÃO PAULO (Estado), SABESP, (1994b).

3. Geomorfologia

A área estudada situa-se no compartimento geomorfológico denominado Planalto Paulistano, originado a partir da superfície erosiva Japi, que posteriormente sofreu efeitos superimpostos pela superfície erosiva do Alto Tietê, ligada a eventos tectônicos de idade Terciária (ALMEIDA, 1964). A área se localiza sobre a estreita faixa de várzea do rio Tietê formada pelo retrabalhamento de seus próprios depósitos aluvionares. Essa faixa é bastante plana, apresentando coeficientes de declividade inferiores a 1%. No local, ela é limitada ao norte pelo atual curso retificado do rio Tietê e ao sul pela área de relevo mais inclinado e acidentado, sustentado pelas Suítes Granitóides, (HIDROSERVICE, 1980).

4. Solos

Segundo a Carta dos Solos do Estado de São Paulo, elaborado pela Comissão de Solos do Ministério da Agricultura em 1960, os solos da região onde se situa a área estudada são classificados como Latossolos Vermelho/Amarelos Fase Rasa, e são originados da alteração intempérica das rochas cristalinas graníticas proterozóicas que ocorrem em escala regional. Observações de campo feitas no local e no seu entorno mostram a existência de dois tipos de materiais:

a . Solos associados à alteração de rochas cristalinas: A alteração das rochas cristalinas proporcionou o desenvolvimento de solos bem estruturados na região estudada. Foram observados perfis de alteração contendo horizontes característicos, que obedecem à seguinte sequência vertical do topo para a base: horizonte orgânico superficial $\Rightarrow$ horizonte endurecido vermelho muito compacto $\Rightarrow$ horizonte aloterítico vermelho amarelado muito friável $\Rightarrow$ horizonte isalterítico amarelo esbranquiçado friável $\Rightarrow$ rocha fresca.

A sequência completa pode chegar a até 15 m de espessura, sendo gradual a passagem de um horizonte para outro. Esse tipo de solo foi muito utilizado para execução de aterros durante a construção da ETE, e dessa forma materiais com essas características podem ocorrer sotopostos aos corpos de Resíduos Dispostos, sob a forma de solos movimentados (aterros).

b . Aluviões recentes: Na área da ETE ocorrem sedimentos areno-argilosos que constituem a maior parte da superfície do terreno (SÃO PAULO (Estado), 1984). Esses sedimentos foram depositados pelo rio Tietê e até a pouco tempo faziam parte do seu leito.

C. GEOLOGIA

O contexto geológico da área estudada é apresentado na **Figura 04**, que é uma ampliação do Mapa Geológico do Estado de São Paulo, executado pela UNESP em convênio com o DAEE no ano de 1984, em escala 1 : 250.000.

FIGURA 04: Mapa geológico da região estudada e dos seus arredores

Fonte: Ampliação de SÃO PAULO (Estado), (1984).

Observa-se que nos arredores da região estudada ocorrem quatro unidades lito-estratigráficas distintas:

1. Holoceno: Depósitos aluviais recentes, areias e argilas, conglomerados na base.

Unidade aflorante no local estudado.

2. Suítes Granitóides: Corpos granitóides foliados com contatos parcialmente discordantes, textura porfiróide e composição tonalítica a granítica. Unidade predominante nos arredores da área, e que deve estar sotoposta aos pacotes aluvionares holocênicos.

3. Grupo São Roque: Filitos, incluindo metassiltitos, quartzoxistos, quartzitos a micaxistos subordinados. Unidade que ocorre a uma distância de 5 a 6 km ao norte da área.

4. Complexo Embú: Migmatitos heterogêneos. Ocorre a sudeste da área.

Duas dessas unidades geológicas são de maior interesse para este trabalho, por ocorrerem no local estudado ou nas suas imediações. A primeira ocorre na área da ETE e é representada por depósitos do Holoceno, pacotes sedimentares constituídos predominantemente por camadas argilosas, ricas em material orgânico, intercaladas com camadas detríticas mais grosseiras. Esses depósitos podem atingir 20 m de espessura e são de idade Quaternária. A segunda ocorre no entorno da área da ETE, e é constituída pelas Suítes Granitóides, representadas por granitos intrusivos de aspecto porfirítico, coloração cinza clara, com fenocristais de feldspato distribuídos em matriz rica em hornblenda verde e biotita, que apresentam indícios de deformação dinâmica e idade aproximada de 600 milhões de anos. (SÃO PAULO (Estado), DAEE, 1975). Cabe ressaltar que foram construídos diversos aterros na área da ETE, com a utilização de solos retirados de terrenos vizinhos (SÃO PAULO (Estado), SABESP, 1994c). Dessa forma esses solos, originados da alteração das rochas graníticas, podem ocorrer no terreno da ETE como solos transportados (aterros).

Planejou-se a caracterização geológica do local através de um mapeamento superficial detalhado, porém este trabalho mostrou-se inviável em função da inexistência de afloramentos e pela ocupação generalizada do terreno por instalações, vias de acesso, resíduos, vegetação, entulhos e materiais movimentados, que inviabilizaram a observação segura dos materiais em superfície. A realização de uma ampla campanha de sondagem permitiria a caracterização geológica do subsolo em toda área, porém foi executado apenas um furo de sondagem e a verdadeira natureza geológica do subsolo foi esclarecida somente neste local. Uma avaliação dos materiais amostrados nessa sondagem, executada no corpo Norte, indica a ocorrência no local estudado de aluviões fluviais holocênicos "in situ".

III. CARACTERIZAÇÃO DA ETE DE BARUERI E DO RESÍDUO GERADO

A. O FUNCIONAMENTO DA ETE DE BARUERI

A caracterização do Resíduo Fresco gerado na ETE de Barueri envolve a compreensão dos procedimentos adotados na estação, apresentados no fluxograma de funcionamento (Figura 05), seguido de uma explicação resumida das etapas envolvidas.

FIGURA 05: Fluxograma de funcionamento da ETE de Barueri

Fonte: Elaborado a partir de SÃO PAULO, (Estado) (1994).

O sistema de tratamento de esgotos adotado pela ETE de Barueri consiste no encadeamento de processos físicos, mecânicos, químicos e bioquímicos, agrupados em três etapas principais (ECKENFELDER, 1991; DAMASCENO, 1996):

1. Tratamento Primário: Série de processos mecânicos e físicos que têm por finalidade retirar dos esgotos os materiais que se encontram sob a forma de partículas e fragmentos em suspensão. Dessa etapa fazem parte os processos de Gradeamento, Sedimentação e Decantação Primária, que gera o Lodo Primário. Este lodo contém significativa parcela dos metais pesados presentes nos esgotos, e é diretamente encaminhado para o Tratamento Terciário. Os efluentes do processo seguem para o Tratamento Secundário.

2. Tratamento Secundário: Processos de Digestão Aeróbia e Decantação Secundária aplicado aos efluentes do Tratamento Primário. O processo de Digestão Aeróbia consiste na decomposição da matéria orgânica presente nos efluentes através da sua oxidação por bactérias aeróbias em ambiente rico em oxigênio, que é injetado no sistema através dos difusores de bolhas. A proliferação das bactérias provoca o crescimento de colônias, agrupadas em flocos que aumentam em número e tamanho enquanto houver matéria orgânica para alimentá-las. Esse processo biológico tem o efeito adicional de remover os metais da solução e concentrá-los na superfície externa dos flocos biológicos. LESTER (1983), afirma que o processo de Digestão Aeróbia concentra os metais pesados nos polímeros biológicos e NEUFELD & HERMAN, (1975), exemplificam com os metais Cd, Zn e Hg, que são rapidamente removidos dos efluentes permanecendo na superfície dos flocos biológicos em concentrações 4.000 a 10.000 vezes superiores à da solução. Após a finalização do processo de Digestão Aeróbia a massa biológica em suspensão é encaminhada aos Decantadores Secundários onde, por decantação, se separa carregando consigo os metais, originando o Lodo Ativado, que passa ao Tratamento Terciário.

3. Tratamento Terciário: Esta etapa consiste no tratamento dos Lodos Primário e Ativado gerados nos processos anteriores. Os lodos passam inicialmente pelos Adensadores por Gravidade onde sua Taxa de Resíduos Sólidos Totais (R_t) é elevada para 4 %. O lodo adensado é encaminhado para um novo processo de digestão e estabilização, executado por bactérias anaeróbias que degradam a matéria orgânica remanescente do processo de digestão aeróbia anterior. A nova digestão origina o Lodo Digerido e uma fase gasosa (CH_4 , CO_2 e N_2). O Lodo Digerido mantém uma R_t próxima a 4 % e por isso precisa sofrer a adição de reagentes químicos para sua coagulação, floculação e sedimentação, originando o Lodo Condicionado que pode ser finalmente submetido ao processo de Desidratação Mecânica. Este processo originará o Lodo Desidratado que é o resíduo final do tratamento tendo R_t próxima a 40 %, aqui denominado **Resíduo Fresco**. Todas as etapas descritas são detalhadas na **Figura 06**, a seguir.

FIGURA 06 : Detalhamento das etapas e processos adotados na ETE de Barueri

<p>1. Poço Distribuidor : Dimensionado para uma vazão de 31,5 m³/s Profundidade : 37 m Diâmetro : 19 m Tipo de Processo : Mecânico - Acumulação e bombeamento dos esgotos afluentes</p> <p>Função no processo : Receber, acumular e distribuir o esgoto afluente</p>
<p>2. Grade Grossa : Abertura: 10 cm Tipo de Processo : Mecânico - Peneiramento por gradeamento</p> <p>Função no processo : Reter materiais grosseiros com diâmetro superior a 10 cm</p>
<p>3. Grade Média : Abertura: 2,5 cm Massa retida : 300 kg/dia Tipo de Processo : Mecânico - Peneiramento</p> <p>Função no processo : Reter materiais com diâmetro superior a 2,5 cm</p>
<p>4. Caixa de Areia Aerada : Dimensões : 80,0m x 9,0m x 4,5m (C x L x H) Massa Retida : 3.200 kg/dia Tipo de Processo : Físico - Sedimentação mecânica</p> <p>Função no processo : Reter material arenoso e siltiloso</p>
<p>5. Decantadores Primários : Dimensões : 95,0m x 18,0m x 3,5m (C x L x H) Tempo de Retenção : 1,2 h Tipo de Processo : Físico - Decantação mecânica</p> <p>Função no processo : Reter material siltiloso e argiloso, originando o Lodo Primário.</p>
<p>6. Tanques de Aeração : Dimensões : 130,0m x 26,0m x 6,0m (C x L x H) Tempo de detenção : 6,0 h Tipo de processos : Físico : Aumento da pressão de O₂ através da injeção de ar por difusores de bolhas Químico : Constitui um ambiente oxidante Biológico : Propicia a digestão da matéria orgânica por bactérias aeróbias</p> <p>Função no processo : Receber oxigênio propiciar a digestão aeróbia da matéria orgânica e reter metais pesados</p>
<p>7. Decantadores Secundários : Dimensões : 46m x 4m (D x H) Tempo de detenção : 3,0 h Tipo de Processo : Físico - Acumular o lodo ativado e iniciar a decantação mecânica</p> <p>Função no processo : Reter e concentrar o Lodo Ativado</p>
<p>8. Adensadores por Gravidade : Dimensões : 29,0 m x 3,5 m (D x H) RT Lodo Afluente : 0,8% RT Lodo Adensado : 3,9% Tipo de Processo : Físico - Decantação mecânica por gravidade</p> <p>Função no processo : Aumentar o teor de sólidos dos lodos Primário e Ativado para 3,9 % em média</p>
<p>9. Digestores : Dimensões : 33,0 m x 10,0 m (D x H) Tempo de Detenção : 27 dias Produção de Gás : 16.000 m³/dia Composição : CH₄ = 67% CO₂ = 27% N₂ = 6% Tipo de Processo : Biológico - Digestão de matéria orgânica por bactérias anaeróbias</p> <p>Função no processo : Digerir e estabilizar sob condições anaeróbias a matéria orgânica restante</p>
<p>10. Condicionamento Químico do Lodo : Dimensões : Tanque de homogeneização : 22,0 m x 6,0 m (D x H) Tanque para o lodo floculado : 16,0 m x 5 m (D x H) Volumes : Silos de CaO : 2 x 320 m³ Tanques de FeCl₃ : 4 x 50 m³ Teores adicionados : CaO : 20% em peso de lodo (base seca) FeCl₃ : 7,5% em peso de lodo (base seca) Tipo de Processo : Físico - Floculação e coagulação de partículas Químico - Precipitação de metais</p> <p>Função no processo: Flocular e a coagular o Lodo Digerido, e precipitar os metais, para posterior desidratação</p>
<p>11. Filtro Prensa : 3 filtros de 150 placas de 2,0 x 2,0 m Teor de sólidos no resíduo gerado : 40,0% Produção : 190 toneladas/dia Tipo de Processo : Físico - Filtragem sob pressão</p> <p>Função : Aumentar o teor de sólidos no lodo condicionado de 3,9% para 40% gerando o Resíduo Fresco</p>

Fonte: Condensado de SÃO PAULO, (Estado) (1994).

B. O CONDICIONAMENTO QUÍMICO DO LODO ATIVADO

De todos os procedimentos descritos no item anterior, o mais importante para o presente trabalho é o Condicionamento Químico do Lodo Ativado, pois este processo vai ter influência direta nas condições físico-químicas e na natureza final dos compostos metálicos presentes no Resíduo Fresco.

O processo de Condicionamento Químico do Lodo Ativado consiste na adição controlada de Ca(OH)_2 (CaO hidratado) e FeCl_3 ao sistema com dois objetivos principais:

1. Provocar a coagulação dos colóides de origem orgânica e inorgânica que se encontram dispersos no lodo. Segundo ECKENFELDER (1991) as partículas coloidais têm diâmetro que varia entre 10nm e 10 μm e são envolvidas por uma carga eletrostática superficial que provoca repulsão mútua entre as partículas, impedindo assim a sua aglomeração. Dessa forma, elas ficam isoladas e em função do seu pequeno tamanho não sedimentam. A medida de estabilidade de uma partícula coloidal em meio aquoso é dada pelo seu Potencial Zeta, cujo valor representa o potencial eletrostático exigido para penetrar a camada eletricamente carregada que envolve a partícula, diminuindo o seu efeito. Essa ação facilita a aproximação e aglomeração das partículas, e conseqüentemente a sua sedimentação. A adição de eletrólitos catiônicos fortes, como FeCl_3 , provoca a redução do valor do Potencial Zeta das partículas coloidais presentes nos esgotos, permitindo assim que se aglomerem e sedimentem. A adição de uma base forte, como o Ca(OH)_2 , provoca a formação de hidróxidos metálicos e hidroxi-complexos carregados eletrostaticamente, que são adsorvidos às partículas coloidais aumentando o seu tamanho e contribuindo também para a sua sedimentação.

2. Provocar a precipitação química de metais sob a forma de hidróxidos, óxidos e sais, para sua remoção dos esgotos. Este objetivo é de extrema importância para o presente trabalho e será melhor detalhado a seguir.

De acordo com FORSTNER & WITTMANN (1981), vários pesquisadores já estudaram os fenômenos envolvidos no condicionamento químico de lodos com o uso de Ca(OH)_2 . Alguns exemplos de trabalhos executados nesses sentido são: LINSTED et al (1971), NILSSON (1971), LINSTED & BENNET (1973), LOGSDON & SIMONS, (1973 a,b), MARUYAMA et al (1975) e HANNAH et al (1977), todos eles abordando a formação de hidróxidos, óxidos e sais metálicos como resultado de processos de condicionamento.

JORGENSEN & JOHNSEN, (1989) afirmam que a precipitação de íons metálicos sob a forma de hidróxidos é um dos métodos mais eficientes para sua remoção da água. Nesse processo o pH final atingido no sistema de tratamento dos esgotos é superior a 11 e as condições físico-químicas são muito propícias à precipitação de Hidróxidos de Ferro, Hidróxidos Metálicos Diversos, Carbonatos de Cálcio e Magnésio e Fosfatos Hidratados de Cálcio. ARGAMAN & WEDDLE, (1973) afirmam que este procedimento parece ser o mais eficiente processo para a remoção da maioria dos metais pesados dos esgotos. Experimentos destes autores, envolvendo o tratamento com Ca(OH)_2 de esgotos contaminados por metais, concluíram que todos os metais pesados, exceto o Cromo, são removidos em proporções que variam entre 85 a 99%.

A adição conjunta dos reagentes FeCl_3 e Ca(OH)_2 nos lodos, processo utilizado pela ETE de Barueri, provoca inicialmente as seguintes reações, segundo (ECKENFELDER, 1991):

Em Barueri emprega-se Ca(OH)_2 em excesso em relação ao FeCl_3 (razão de 2,7 : 1) e assim o pH final do sistema fica situado entre 11 e 12.

O destino dos metais pesados contidos em lodos de ETE's mediante as condições físico-químicas impostas pelo tratamento com Ca(OH)_2 pode ser observado na Tabela 13, mostrada a seguir:

TABELA 13: Destino dos metais no processo de condicionamento químico por Ca(OH)_2

METAL	DESTINO NO CONDICIONAMENTO
Ag	Precipita como hidróxido e óxido
Cd	Precipita como hidróxido em pH elevado
Cr	Precipita como hidróxido anfótero instável em pH elevado
Cu	Precipita sob a forma de sais cúpricos e de sulfetos
Mn	Precipita como dióxido em condições alcalinas
Ni	Precipita como hidróxido pouco solúvel
Pb	Precipita como carbonatos, sulfatos e sulfetos
Zn	Precipita como hidróxido, instável em pH muito elevado

Fonte: MARUYAMA (1975) e HANNAH (1977).

Cabe ressaltar, dentre os hidróxidos metálicos originados no processo de condicionamento, o papel do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O Fe^{3+} contido no FeCl_3 , adicionado ao sistema para coagulação e sedimentação dos colóides presentes no lodo, vai se precipitar em presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sob a forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Diversos trabalhos demonstram que o hidróxido de ferro pode ter grande influência no comportamento dos outros metais pesados presentes no sistema. JENNE, (1968) apresenta um extenso trabalho discutindo o papel de hidróxidos de Fe e Mn na retenção e fixação de cátions metálicos. LU et al, (1977); KALBASI et al, (1978); FULLER & WARRICK, (1985); ELLIOT et al, (1986) e LOXHAM, (1988), também comentam as implicações deste fenômeno.

Todos os compostos formados durante o processo de Condicionamento Químico do lodo são precipitados a partir da solução original, ficando incorporados ao Lodo Condicionado. É importante salientar que esse lodo não sofre nenhuma intervenção química ou bioquímica adicional, sendo submetido apenas ao processo de desidratação mecânica no Filtro Prensa, que originará o Resíduo Fresco, produto final do processo. Assim, todos os metais pesados presentes no Resíduo Fresco devem estar sob as mesmas formas químicas que apresentavam no Lodo Condicionado, descritas na Tabela 13. Dessa forma é esperada no Resíduo Fresco a presença dos metais pesados principalmente sob a forma de: Hidróxidos, Óxidos, Carbonatos e Fosfatos (ARGAMAN & WEDDLE, 1973). A estabilidade destes compostos nas condições ambientais superficiais vai definir o destino dos cátions metálicos no posterior processo de exposição intempérica do Resíduo Disposto.

C. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO FRESCO GERADO ENTRE 1988 E 1994

1. Quantidades de Resíduo Fresco produzidas

A ETE de Barueri gerou no período de 1988 a 1994 uma quantidade média aproximada de 190 toneladas/dia de Resíduo Fresco contendo cerca de 40% de sólidos. A projeção desse valor diário para o período de 6 anos compreendido entre o início da operação da ETE e a execução deste trabalho proporcionam uma produção teórica total de 416.100 toneladas de Resíduos.

Entretanto, trabalhos de medição executados no campo pela empresa operadora da ETE (SÃO PAULO (Estado), SABESP, 1994d), resultaram em aproximadamente 213.000 m³ de Resíduos estocados no terreno, correspondentes a 335.000 toneladas, pois a densidade média do Resíduo Fresco é igual a 1,5 g/cm³ (SÃO PAULO (Estado), SABESP, 1994a). A diferença de aproximadamente 80.000 toneladas entre os valores teórico e medido se deve principalmente a interrupções ocasionais do funcionamento da ETE para manutenção e à disposição do resíduo gerado entre março e outubro de 1992, cerca de 40.000 toneladas, em um outro local.

2. Teor de sólidos do Resíduo Fresco

Foram levantados nos arquivos da SABESP (SÃO PAULO (Estado), SABESP, 1994a), as taxas de Resíduos Sólidos Totais (Rt) monitoradas no Resíduo Fresco, entre janeiro de 1991 e dezembro de 1992, apresentados na Tabela 14.

TABELA 14: Valores de Rt medidas no Resíduo Fresco de Barueri

MÊS	Rt (%)	MÊS	Rt (%)
01/91	41	02/92	32
04/91	38	03/92	44
05/91	40	04/92	57
06/91	33	05/92	36
07/91	38	06/92	29
08/91	42	07/92	37
09/91	36	08/92	40
10/91	36	09/92	36
11/91	36	10/92	39
12/91	37	11/92	34
01/92	34	12/92	42
VALOR MÍNIMO:	29%	VALOR MÉDIO:	38%
VALOR MÁXIMO:	57%		

Fonte: SÃO PAULO (Estado), SABESP, (1994a).

Verifica-se que o Resíduo Fresco gerado entre 1991 e 1992 tem em média 38% de sua massa constituída por sólidos.

3. Teor de Umidade do Resíduo Fresco

O teor de umidade no Resíduo Fresco, medido para o mesmo período é apresentado na Tabela 15.

TABELA 15: Teor de umidade do Resíduo Fresco de Barueri

MÊS	Umidade (%)	MÊS	Umidade (%)
01/91	59	02/92	68
04/91	62	03/92	56
05/91	60	04/92	43
06/91	67	05/92	64
07/91	62	06/92	71
08/91	58	07/92	63
09/91	64	08/92	60
10/91	64	09/92	64
11/91	64	10/92	61
12/91	63	11/92	66
01/92	64	12/92	58
VALOR MÍNIMO: 43%		VALOR MÉDIO: 62%	
VALOR MÁXIMO: 71%			

Fonte: SÃO PAULO (Estado), SABESP, (1994a).

Verifica-se que o Resíduo Fresco gerado entre 1991 e 1992 tem em média 62% de sua massa constituída por água.

4. Valores de pH do Resíduo Fresco

Entre janeiro de 1991 e dezembro de 1992 foram medidos mensalmente os valores do pH do Lodo Condicionado, que é o material gerado na etapa imediatamente anterior à da geração do Resíduo Fresco. Estes valores são apresentados na Tabela 16.

TABELA 16: Valores de pH medidos no Lodo Condicionado

MÊS	pH	MÊS	pH
01/91	12.5	02/92	11.5
04/91	12.3	03/92	11.9
05/91	11.9	04/92	11.5
06/91	12.2	05/92	12.0
07/91	12.1	06/92	12.0
08/91	12.0	07/92	11.7
09/91	12.1	08/92	12.7
10/91	11.7	09/92	nd
11/91	11.3	10/92	nd
12/91	11.5	11/92	nd
01/92	11.4	12/92	11.5
VALOR MÍNIMO: 11,3		VALOR MÉDIO: 11,9	
VALOR MÁXIMO: 12,7			

Fonte: SÃO PAULO (Estado), SABESP, (1994a).

As medidas executadas indicam um pH médio de 11,9 para o Lodo Condicionado. Algumas análises foram executadas diretamente em amostras de Resíduo Fresco nos meses de março e abril de 1993, quando cerca de 8 amostras foram coletadas e submetidas a diversos testes químicos para sua caracterização, trabalho executado pelo laboratório Falcão Bauer.

Esse trabalho também incluiu a determinação do pH, cujos resultados constam em relatório técnico elaborado pela empresa ETATEC Consultores S/C Ltda, gerenciadora do trabalho para a SABESP, e são apresentados na **Tabela 17**.

TABELA 17: Valores de pH medidos diretamente no Resíduo Fresco

AMOSTRA	pH	AMOSTRA	pH
TCA-683	11,96	TCA-684	11,55
TCA-954	12,42	TCA-955	11,80
TCA-1019	11,96	TCA-1020	11,00
TCA-1064	10,00	TCA-1065	11,70
VALOR MÍNIMO:	10,00	VALOR MÉDIO:	11,55
VALOR MÁXIMO:	12,42		

Fonte: ETATEC (1993).

Comparando-se os valores médios dos pH's obtidos na **Tabela 16** para o Lodo Condicionado (média dos pH's = 11,9) com os da **Tabela 17** medidos para o Resíduo Fresco (média dos pH's = 11,55), verifica-se que são muito próximos. É possível assim adotar os valores dos pH's medidos no Lodo Condicionado como válidos para representar os pH's do Resíduo Fresco dele originado, dada a grande similaridade dos seus valores. Fica evidente em ambas as tabelas que o processo de condicionamento do lodo eleva os valores do seu pH para faixas muito altas e cria um ambiente bastante alcalino, que se mantém inalterado durante o processo de desidratação mecânica que vai gerar o Resíduo Fresco.

5. Teores de metais pesados no Resíduo Fresco

No decorrer do funcionamento da ETE de Barueri, entre 1988 e 1994, foram dosados os teores dos metais pesados Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn contidos no Lodo Condicionado e no Resíduo Fresco. Esses ensaios foram executados por 4 laboratórios diferentes (Laboratório da ETE de Barueri - operado pela SABESP, Laboratório da ETE de Barueri - operado pela STENGEL, Laboratório Falcão Bauer e Laboratório NOMUS Análises Minerais Ltda.), em datas diferentes. Todos os laboratórios utilizaram a técnica de abertura por Ácidos Fortes a Quente e dosagem por Espectrofotometria de Absorção Atômica. O conjunto total dos resultados obtidos é mostrado na **Tabela 18**, exibida a seguir.

TABELA 18: Teores de metais pesados dosados no Resíduo Fresco de Barueri

DATA	TEORES DOS METAIS (mg/kg - base seca)						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
mai-91	84,00	15,00	2101,00	952,00	469,00	719,00	5105,00
mai-91	91,00	15,00	2388,00	1047,00	425,00	718,00	5074,00
mai-91	90,00	14,00	2326,00	889,00	401,00	710,00	4844,00
jul-91	29,00	30,00	1323,00	1777,00	739,00	313,00	3137,00
ago-91	22,00	16,00	1267,00	2810,00	988,00	415,00	3007,00
set-91	nd	34,00	1984,00	1456,00	1477,00	165,00	3088,00
Média de 1991	63,20	20,67	1898,17	1488,50	749,83	506,67	4042,50
Desvio Padrão	34,61	8,89	490,04	731,14	422,30	242,38	1061,94
Erro da Média	15,47	3,62	200,05	298,49	172,40	98,95	433,15
jun-92	146,00	97,00	1903,00	2285,00	2815,00	699,00	4773,00
jul-92	20,00	nd	1870,00	3510,00	2772,00	457,00	4477,00
ago-92	nd	nd	1819,00	1043,00	1295,00	572,00	3621,00
set-92	nd	nd	1306,00	2389,00	1689,00	nd	4665,00
out-92	nd	nd	2049,00	3352,00	2170,00	nd	nd
Média de 1992	83,00	97,00	1789,40	2515,80	2148,20	576,00	4384,00
Desvio Padrão	89,10	0,00	283,44	990,73	665,78	121,05	523,16
Erro da Média	63,00	0,00	126,76	443,73	297,74	69,88	261,58
mar-93	27,00	79,00	1132,00	421,00	294,00	711,00	1263,00
mar-93	37,00	9,00	611,00	547,00	351,00	180,00	nd
mar-93	nd	12,00	348,00	570,00	nd	182,00	1218,00
abr-93	94,00	24,00	988,00	1167,00	601,00	350,00	2469,00
abr-93	61,00	11,00	334,00	569,00	289,00	183,00	1154,00
abr-93	nd	nd	875,00	289,00	nd	nd	2083,00
mai-93	nd	nd	1489,00	306,00	nd	nd	1565,00
jun-93	43,00	27,00	782,00	1180,00	652,00	311,00	1553,00
jun-93	41,00	20,00	481,00	709,00	469,00	225,00	845,00
jul-93	nd	30,00	1098,00	1511,00	723,00	320,00	1564,00
set-93	47,00	19,00	722,00	858,00	445,00	260,00	1035,00
Média de 1993	50,00	25,67	805,45	738,82	478,00	302,44	1474,90
Desvio Padrão	21,96	21,28	357,73	396,76	165,75	166,26	492,65
Erro da média	8,29	7,09	107,86	119,63	58,60	55,42	155,79
jan-94	62,00	25,00	1541,00	1178,00	462,00	616,00	1430,00
jan-94	60,00	23,00	986,00	902,00	424,00	359,00	905,00
fev-94	184,00	nd	1279,00	1279,00	631,00	583,00	4051,00
fev-94	100,00	nd	104,00	130,00	nd	nd	630,00
mar-94	159,00	nd	875,00	619,00	318,00	215,00	3624,00
mar-94	120,00	nd	850,00	850,00	425,00	nd	2650,00
abr-94	100,00	nd	806,00	669,00	513,00	194,00	3506,00
mai-94	133,00	nd	609,00	768,00	399,00	51,00	3482,00
jun-94	148,00	17,00	709,00	760,00	440,00	29,00	3429,00
jun-94	211,00	nd	1154,00	1071,00	309,00	200,00	5017,00
jun-94	35,00	nd	803,00	706,00	438,00	221,00	2311,00
jun-94	36,00	nd	820,00	745,00	404,00	195,00	2336,00
jun-94	37,00	nd	827,00	740,00	433,00	nd	2336,00
jul-94	121,00	nd	809,00	1133,00	738,00	231,00	2571,00
jul-94	121,00	nd	1580,00	1499,00	964,00	246,00	2892,00
Média 1994	108,47	21,67	916,80	869,93	492,71	327,41	2744,67
Desvio Padrão	54,84	4,16	366,52	327,51	175,92	179,55	1177,23
Erro da Média	14,11	2,40	94,63	84,56	47,02	51,83	303,96
PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA TODO O PERÍODO (1991 A 1994)							
Média	84,79	27,21	1160,76	1153,68	786,73	354,33	2730,69
Desvio Padrão	52,32	22,724	582,20	794,52	673,34	212,76	1382,11
Erro da Média	9,72	5,21	95,76	130,68	117,31	38,90	230,35

Fontes: ETATEC (1993) e SÃO PAULO (Estado), SABESP, (1994a).

Entre maio de 1991 e julho de 1994 foram efetuadas no Resíduo Fresco 38 determinações para Cr e Cu; 36 para Zn; 34 para Ni; 31 para Pb; 30 para Ag e 20 para Cd, cada uma delas através de análise realizada em data específica. Para o desenvolvimento do presente trabalho foi fundamental o estabelecimento dos valores médios confiáveis para os teores dos metais contidos nos Resíduos Frescos produzidos em datas conhecidas e dispostos em locais determináveis. Essa tarefa foi executada através do tratamento estatístico dos dados e resultou na obtenção de um *valor médio* para o teor de cada metal dosado no Resíduo Fresco gerado em *data determinada*, acrescido de um *erro da média corrigido pelo Fator de Student*, configurando assim um *intervalo de valores mais prováveis para o teor* dentro de um *limite de confiança* escolhido. O método estatístico utilizado e os procedimentos adotados são explicados no **Quadro 01**.

QUADRO 01: Detalhamento dos procedimentos estatísticos utilizados no trabalho

a. Para obtenção dos teores médios anuais

O universo amostral é inferior a 25 amostras (número de resultados referentes a cada metal em cada ano) e assim foi utilizado, para cada elemento em cada ano, o método de cálculo do valor real médio baseado na Tabela de Distribuição de Student.

$$\mu = X \pm t_{(1-p)} \cdot S_x$$

onde: μ = valor mais provável do teor dentro de um limite de confiança L escolhido (90%),

X = média dos valores estimados (Dado na Tabela 17),

$t_{(1-p)}$ = Fator de correção de Student (Obtido na Tabela de Distribuição de Student),

S_x = Erro da média para os valores estimados (Dado na Tabela 17).

Assim, foram obtidos os **teores médios anuais** mais prováveis para cada metal dentro de um limite de confiança de 90% (RENDU, 1978).

b. Para obtenção do teor médio de todo o período (1991 a 1994)

Nesse caso o universo amostral é constituído por dados em número superior a 25 e o cálculo do valor médio de teor mais provável para todo o período para cada metal foi obtido diretamente através do cálculo apresentado a seguir, para um limite de confiança de 95%.

$$\mu = X \pm 2 \cdot S_x$$

onde: μ = valor médio mais provável do teor dentro de um dado limite de confiança (95%),

X = média dos valores estimados (Dado na Tabela 17),

S_x = Erro da média dos valores estimados (Dado na Tabela 17).

Assim, foram obtidos os **teores médios** mais prováveis para cada metal, com um limite de confiança de 95%, abrangendo o período total de 1991 a 1994.

A aplicação do procedimento estatístico acima descrito resultou em teores médios anuais e teores médios para todo o período, referentes ao Resíduo Fresco. Esses valores são apresentados nas **Tabelas 19 e 20**, a seguir.

TABELA 19: Teores médios anuais de metais no Resíduo Fresco de Barueri

ANO	TEORES MÉDIOS NO RESÍDUO FRESCO (mg/kg) - LIMITE DE CONFIANÇA DE 90%						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1991	63,20 ± 32,98	20,67 ± 7,29	1898,17 ± 403,10	1488,50 ± 601,46	749,83 ± 347,39	506,67 ± 199,38	4042,50 ± 872,80
1992	83,00 ± 386,44	97,00 ± 0	1789,40 ± 270,19	2515,80 ± 946,03	2148,20 ±634,78	576,00 ± 204,04	4384,00 ± 615,49
1993	50,00 ± 16,11	25,67 ± 13,19	805,45 ± 195,44	738,82 ± 216,77	478,00 ± 111,04	302,44 ± 103,08	1474,90 ± 282,29
1994	108,47 ± 24,85	21,67 ± 7,01	916,80 ± 166,64	869,93 ± 148,91	492,7 1 ± 83,27	327,41 ± 92,36	2744,67 ± 535,27

TABELA 20: Teores médios de metais dosados de 1991 a 1994 no Resíduo Fresco de Barueri

PERÍODO	TEOR MÉDIO DO RESÍDUO FRESCO (mg/kg) - LIMITE DE CONFIANÇA DE 95%						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1991a1994	76,16 ± 19,94	23,33 ± 7,18	1352,46 ± 201,16	1403,26 ± 263,70	967,19 ± 233,34	437,29 ± 78,24	3141,52 ± 607,92

Existe uma considerável variação entre os teores médios de Resíduos Frescos gerados em anos diferentes, e por isso foi muito importante a identificação segura dentro do terreno da ETE dos locais onde foram depositados os resíduos gerados em cada ano. O grau de segurança nessa determinação foi um dos principais critérios para escolha do corpo de Resíduos Dispostos submetido à amostragem para sua caracterização.

6. Histórico da disposição do Resíduo Fresco no terreno da ETE de Barueri

A disposição do Resíduo Fresco no terreno da ETE de Barueri se desenvolveu de forma praticamente contínua desde o início de seu funcionamento, em 1988, até a época da realização das atividades de campo deste trabalho, no segundo semestre de 1994. O único período em que não ocorreu a disposição foi durante o 2º semestre de 1992, quando o resíduo gerado foi depositado em um outro local. Dentro do terreno da ETE a disposição ocorreu em quatro locais diferentes, originando quatro corpos distintos, aqui denominados Norte, Sul, Leste e Oeste.

A evolução da disposição de cada um desses corpos no terreno da ETE foi levantada através de entrevistas realizadas com técnicos que trabalhavam na empresa durante o período em que os resíduos foram dispostos. Esse procedimento mesmo envolvendo imprecisões chegou a resultados satisfatórios, fundamentais para a interpretação dos fenômenos observados. Um resumo cronológico da evolução da disposição dos resíduos nos quatro locais identificados é apresentado na **Tabela 21**.

TABELA 21: Histórico da disposição do Resíduo Fresco na área da ETE

Época de disposição	Local de disposição	Observações
jul/88 a jun/90	Corpo LESTE (E-a)	Resíduo removido em 01/93 para corpo W-a
jul/90 a dez/90	Corpo NORTE (N-a)	
jan/91 a jun/91	Corpo OESTE (W-b)	
jul/91 a fev/92	Corpo SUL (S-a)	
mar/92 a out/92	—————	Depositada em outro local
nov/92 e dez/92	Corpo NORTE (N-b)	
jan/93 a jul/93	Corpo NORTE (N-c)	Corpo W-a recebe a torta do corpo E-a
ago/93 a dez /93	Corpo LESTE (E-b)	
jan/94 a mar/94	Corpo LESTE (E-b)	
abr/94 a jun/94	Corpo SUL (S-a)	

Fonte: Entrevista com técnicos da SABESP.

O histórico apresentado na Tabela 21 engloba todos os eventos da disposição dos resíduos na área e tem uma precisão compatível com o objetivo desejado: montar um quadro aproximado da evolução da ocupação do terreno da ETE de Barueri pelo Resíduo Fresco.

7. Situação final do Resíduo Fresco no terreno da ETE: o Resíduo Disposto

A Tabela 22, mostrada a seguir, apresenta as principais características dos quatro corpos de resíduo depositados na área da ETE, relativas às dimensões, idades e ao tempo de exposição ao intemperismo do Resíduo Disposto e dos solos subjacentes.

TABELA 22: Principais características dos corpos de Resíduos Dispostos em Barueri

CARACTERÍSTICA	CORPOS DE RESÍDUOS DISPOSTOS			
	NORTE	SUL	LESTE	OESTE
ÁREA OCUPADA(m ²)	16.500	11.200	16.800	31.500
VOLUME (m ³)	36.300	31.700	42.400	112.300
PESO ESTIMADO (ton)	54.500	47.600	63.600	168.500
ESPESSURA MÉDIA (m)	2,20	2,83	2,53	3,57
DATA DA GERAÇÃO DO RESÍDUO ATUALMENTE DISPOSTO	a-jul/90 a dez/90 b-nov/92 e dez/92 c-jan/93 a jul/93	a- jul/91 a fev/92 b- abr/94 a jun/94	a-ago/93 a dez /93 b-jan/94 a mar/94	a-jul/88 a jun/90 (veio da área leste) b-jan/91 a jun/91
Amostragem feita em	jul/94 (amostrado o resíduo "c")	Não amostrado para o presente trabalho	Não amostrado para o presente trabalho	Não amostrado para o presente trabalho
Tempo médio de exposição da torta amostrada	15 meses	idem	idem	idem
Tempo de exposição do solo amostrado sob a torta	18 meses	idem	idem	idem

Os quatro corpos de resíduos, aqui denominados Norte (N), Sul (N), Leste (E) e Oeste (W), estavam dispostos dentro da área da ETE, em locais que podem ser observados no mapa contido na **Figura 07**, mostrada a seguir. Esse mapa também exhibe uma visão geral da área, contendo instalações, vias de acesso, equipamentos, piezômetros, etc.

FIGURA 07: Mapa de distribuição dos corpos de resíduos, equipamentos e piezômetros.

IV. TRABALHOS EXECUTADOS

A. ESCOLHA DO CORPO DE RESÍDUOS PARA CARACTERIZAÇÃO

Uma vez caracterizados a área da ETE nos seus aspectos fisiográficos e geológicos principais, os processos utilizados no tratamento dos esgotos, os Resíduos Frescos produzidos pela ETE e a história da sua disposição no terreno; podem ser abordados os critérios e objetivos que nortearam o prosseguimento dos trabalhos. A tarefa inicial foi determinar qual o corpo de Resíduos Dispostos era o mais adequado para ser caracterizado em detalhe. Uma série de critérios foram considerados nesta escolha entre os quais se destacaram:

1. Número de determinações e grau de dispersão dos resultados das análises químicas para metais pesados, realizadas em amostras do Resíduo Fresco que originou o corpo de Resíduo Disposto a ser escolhido,
2. Grau de segurança na localização dos Resíduos no terreno da ETE,
3. Grau de perturbação mecânica e movimentação sofrida pelo resíduo após a sua disposição inicial no terreno da ETE,
4. Espessura do corpo de resíduos no campo,
5. Grau de dificuldade oferecida para a execução de amostragem no campo,
6. Características topográficas da superfície sobre a qual foi disposto o Resíduo,
7. Tempo de exposição dos Resíduos ao intemperismo.

Com base em todos esses critérios concluiu-se que o corpo mais adequado para esse primeiro estudo seria o **Corpo Norte**. Ele apresentou as seguintes características:

1. Pequena dispersão de valores no conjunto de resultados analíticos obtidos na dosagem de metais pesados executada nos Resíduos Frescos originais,
2. Boa margem de segurança na localização dos Resíduos no terreno da ETE,
3. Pequena movimentação mecânica após a disposição inicial,
4. Espessura do corpo satisfatória (2,20 m em média),
5. Boas condições de acesso para amostragem,
6. Pequena declividade do terreno no local de disposição (< 1%),
7. Tempo de disposição adequado (15 meses em média).

Os corpos Sul, Leste e Oeste apresentaram aspectos insatisfatórios em um ou mais destes critérios e por isto foram preteridos para a realização deste primeiro trabalho.

B. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma vez escolhido o corpo Norte para caracterização foram executadas uma série de atividades de campo e de laboratório, que envolveram diversas etapas, desde as avaliações iniciais de campo até a avaliação final da qualidade dos resultados obtidos. Os métodos de trabalho utilizados, assim como os materiais e equipamentos envolvidos, serão apresentados a seguir.

1. Trabalhos de campo

Os trabalhos de campo consistiram inicialmente no reconhecimento dos aspectos gerais do local a ser estudado e do próprio funcionamento da ETE. Seguiu-se a essa etapa inicial o planejamento e a execução dos trabalhos de campo mais importantes, inclusive da amostragem. A realização de todas essas tarefas demandou caminhamentos na área, com a utilização de equipamentos comuns em trabalhos de geologia de campo tais como: trena, martelo, canivete, lupa de mão, bússola e caderneta de campo.

a. Reconhecimento inicial

Os primeiros trabalhos de campo executados na área da ETE de Barueri tiveram inicialmente o objetivo de estabelecer um panorama geral da área em todos os seus aspectos importantes. Para isto foram planejadas e executadas uma série de tarefas iniciais que são apresentadas na **Tabela 23**, mostrada a seguir:

TABELA 23: Tarefas iniciais executadas na área da ETE

.Observação inicial de características da <u>ETE</u>: localização das instalações, funcionamento do sistema, equipamentos utilizados, movimentação de materiais, trânsito de resíduos, etc.
.Observação inicial de características do <u>terreno</u>: dimensões, declividades, tipos de solos, drenagem superficial, cobertura vegetal, etc.
.Observação inicial das características <u>dos resíduos no campo</u>: localização e distribuição dos resíduos, aspecto, características mecânicas e físicas, etc.

b. Mapeamento e delimitação do corpo Norte

Com a escolha do corpo Norte para caracterização, passou-se à execução do seu mapeamento superficial. Esse trabalho foi bastante facilitado pela existência de um levantamento previamente elaborado por técnicos da STENGEL (SÃO PAULO (Estado), SABESP, 1994d), empresa que opera a ETE a serviço da SABESP, com o objetivo de dimensionar a área ocupada pelos resíduos no terreno. Dessa forma o mapeamento realizado consistiu apenas na verificação do levantamento pré-existente através da medição dos limites e das espessuras do corpo Norte. Essa verificação do levantamento pré-existente mostrou-o bastante satisfatório.

c. Amostragem

Após o reconhecimento inicial da área e o mapeamento do corpo Norte passou-se à etapa de coleta de amostras de resíduos e de solos. Essas amostras seriam submetidas posteriormente a uma série de análises, apresentadas a seguir na **Tabela 24**.

TABELA 24 : Análises realizadas e tipos de amostras coletadas

<ul style="list-style-type: none">.Dosagem química do conteúdo de metais, com duas aberturas: ácidos fortes a quente e água deionizada a quente ⇒ Amostras de canal e trado,.Determinação do ph de abrasão ⇒ Amostras de canal e trado,.Determinação da distribuição granulométrica ⇒ Amostras de canal e de trado,.Análise mineralógica de grãos na fração areia ⇒ Amostras de canal e trado,.Análise mineralógica da fração argila por DRX ⇒ Amostras de canal e trado,.Análise de morfologias em Microscópio Eletrônico de Varredura⇒ Amostras de canal e trado,.Análise Micromorfológica em Microscópio Óptico ⇒ Amostras indeformadas.

As características dos diversos parâmetros analisados determinaram a natureza da amostragem executada. Assim, optou-se pela realização de uma amostragem contínua, linear, abrangendo toda a dimensão vertical dos resíduos do corpo Norte, que prosseguiu pelo solo situado abaixo dele, resultando em um único perfil vertical contendo resíduos e solos.

A execução da amostragem no Corpo Norte apresentou um certo grau de dificuldade, confirmando as previsões feitas durante o reconhecimento inicial de campo, quando verificou-se a impossibilidade da execução de sondagens verticais nos corpos de resíduo em profundidades superiores a 1,0 m, pois a partir dessa profundidade o material se tornava muito úmido e extremamente plástico, impedindo o prosseguimento da perfuração.

Para contornar esse problema foi fundamental a colaboração da SABESP, que permitiu a utilização de uma retro-escavadeira Poclain para abertura de uma trincheira através dos resíduos no local escolhido para amostragem dentro do corpo Norte. O pacote de resíduos foi cortado desde o seu topo até abaixo do nível do solo, criando-se assim um novo afloramento, constituído pelos resíduos e pelo solo a eles sotoposto. Este corte pôde ser amostrado depois de alguns dias, necessários para a estabilização mecânica de suas paredes. Após esse período, foram coletadas no afloramento recém-aberto as amostras de canal e as amostras indeformadas. Na base do corte, ao pé do afloramento, foi então executado um furo de trado para amostragem adicional do subsolo que anteriormente estava recoberto pelos resíduos.

Cabe ressaltar que a necessidade da utilização da retro-escavadeira foi um fator preponderante na escolha do local exato para execução da amostragem dentro do corpo Norte, que foi denominado **Ponto A**.

Um resumo dos métodos utilizados e da quantidade de amostras coletadas no Ponto A do Corpo Norte é apresentado na **Tabela 25**, mostrada a seguir:

TABELA 25: Tipos de amostragem e número de amostras coletadas no corpo Norte

Necessidade da abertura de trincheira	SIM
Espessura dos resíduos no local amostrado	2,80m
Profundidade da trincheira no solo sob o resíduo	1,70m
Profundidade do furo de trado executado na base	1,60m
Altura total do perfil	6,10m
Número de amostras de resíduo - Canal	6
Número de amostras de solo - Canal	7
Número de amostras de resíduo - Trado	0
Número de amostras de solo - Trado	8
Número de amostras de resíduo - Indeformadas	6
Número de amostras de solo - Indeformadas	7
Numero total de amostras coletadas	34
Número de pontos amostrados no corpo Norte	1

Para ilustrar a distribuição espacial das amostras coletadas no local de amostragem é apresentada a seguir a **Figura 08**, que contém detalhes sobre a distribuição vertical das amostras coletadas no Ponto A do Corpo Norte, além de uma primeira descrição de campo dos materiais observados.

FIGURA 08 : Perfil vertical com a localização das amostras coletadas no Corpo Norte

A execução da amostragem de forma geral não exigiu equipamentos sofisticados, sendo utilizados os seguintes materiais: enxadão, espátula, trena, sacos plásticos, fita crepe, etiquetas auto-adesivas, caneta de tinta indelével e caderneta de campo. A amostragem a trado foi feita com a utilização de um Trado tipo concha com $\varnothing = 2,5''$ com hastes de engate rápido. As amostras indeformadas foram coletadas com a utilização de saboneteiras plásticas. Os procedimentos adotados são resumidamente descritos a seguir.

. **Amostras de canal:** Foram coletadas em 2,80m da parede vertical aberta no corpo de resíduos Norte e em 1,70m da parede aberta no solo sotoposto, ambas cortadas pela retroescavadeira Poclain, num total de 4,50 m. Foi efetuada a raspagem da superfície a ser amostrada com espátula para limpeza e descontaminação. A coleta de amostras foi executada a partir da base do afloramento.

. **Amostras de trado:** Método utilizado exclusivamente para coleta de amostras do solo sotoposto ao corpo Norte, num furo com 1,60m de profundidade, aberto na base do perfil anteriormente descrito.

. **Amostras indeformadas:** Foram coletadas amostras de resíduos e de solos no mesmo perfil submetido à amostragem de canal.

2. Trabalhos de laboratório

Na amostragem do Corpo Norte, foram coletadas 21 amostras de canal e de trado para análises diversas e 13 amostras indeformadas para análises micromorfológicas. Essas amostras passaram por uma série de procedimentos, desde as preparações iniciais até a aplicação final de cada técnica analítica escolhida. Esses procedimentos serão descritos a seguir.

a. Preparação das amostras

As amostras de trado, canal e indeformadas passaram por alguns procedimentos de preparação inicial. Esses procedimentos foram executados no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geologia Geral do IGUSP, e consistiram em:

a1. Secagem inicial

As amostras de canal e de trado foram secas à temperatura ambiente, dentro do próprio laboratório, ficando expostas durante um período médio de uma semana em bandejas de madeira recobertas por papel, até que fosse possível a sua desagregação manual. As amostras indeformadas também foram secas à temperatura ambiente, dentro das próprias saboneteiras em que foram coletadas. O período de secagem nesse caso variou de 20 a 25 dias sob as mesmas condições.

a2. Homogeneização, quarteamento, peneiramento e moagem

As amostras de canal e de trado foram homogeneizadas e quarteadas com a utilização da técnica da pilha cônica (POSSA & LUZ, 1984). Foram quarteadas seis alíquotas com peso próximo a 50 g que tiveram a destinação contida na Tabela 26.

TABELA 26 : Alíquotas quarteadas das amostras de canal e de trado

ALÍQUOTA	PESO (g)	FINALIDADE
A	50	Dosagem de metais
B	50	Determinação do pH
C	50	Análise granulométrica qualitativa
D	50	Análise granulométrica quantitativa*
E	50	Análise de morfologias no MEV
F	50	Arquivo
OBS: * Originou amostras para as análises mineralógicas		

A alíquota A, destinada às análises químicas, foi moída em moinho de panela de ágata, sendo o material reduzido a granulometrias com diâmetros inferiores a 150 mesh e enviado para análise. A alíquota B foi enviada diretamente para determinação do pH. As alíquotas C e D, que foram enviadas para análise granulométrica, passaram por um peneiramento prévio em malha 2,0 mm, com separação, pesagem e arquivamento da fração retida e envio da fração passante para as análises. A alíquota E, destinada à observação de morfologias no MEV, passou por um peneiramento em malha 2,00 mm, com separação da fração retida e envio para análise.

a3. Impregnações e confecções de lâminas delgadas

As amostras indeformadas coletadas nas saboneteiras, depois de secas e devidamente orientadas de acordo com sua posição espacial real no afloramento, passaram por um processo de impregnação lenta, a vácuo, com utilização de resina sintética Polilyte pré-acelerada e dissolvida em monômero de estireno, adicionada de um catalizador de cobalto como acelerador no endurecimento. (VERBECK, 1969; GUERTIN-BORBEAU, 1971; GUILLORE, 1980; ORSTOM-CAYENNE, 1984; PARIZOT et al, 1985).

Após o endurecimento, que demandou um prazo de 10 dias, as amostras foram cortadas em seções retangulares com 5 mm de espessura e lados medindo 20 x 40 mm, e encaminhados para a confecção de lâminas delgadas, apropriadas para observação em microscópio petrográfico.

b. Análises químicas

b1. Dosagem de metais pesados no Resíduo Disposto e no Solo Sotoposto

As alíquotas "B", de resíduos e solos, secas e moídas abaixo de 150 mesh, preparadas a partir das amostras de canal e de trado seguiram para o laboratório NOMUS Análises Minerais Ltda. onde foram submetidas à dosagem dos seguintes metais: Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

A determinação dos metais contidos nas alíquotas foi feita a partir de duas aberturas diferentes:

1ª : Na primeira abertura, denominada Abertura por Ácidos Fortes a Quente, usou-se HNO_3 e HCl na proporção de 1 : 3, aquecidos sob refluxo a uma temperatura de 100 °C até a dissolução total da amostra. Essa abertura teve como objetivo quantificar o conteúdo total dos metais analisados.

2ª : Na segunda abertura, denominada Abertura por Água Deionizada a Quente, utilizou-se água deionizada aquecida a 100 °C durante 1 hora. A porção sobrenadante foi passada em filtro-membrana com abertura de 0,45 μm . A alíquota foi de 2g de amostra para um volume de 80ml de água. Essa abertura visou a dosagem do conteúdo metálico solúvel em água. A adoção desse procedimento adicional partiu da observação de alguns autores sobre a existência de uma parcela dos metais contidos em lodos de ETE's solúvel em água. CAMPANELLA et al, (1985) afirmam que lodos de ETE's contêm metais solubilizados na água retida nos seus interstícios. No seu experimento concluem que a extração de metais solúveis em água resultou em: 4% do Cu total, 4% do Zn total, 19% do Mn total e 0% do Fe total. LAKE et al, (1984) também concluíram que em lodos digeridos a parcela de Cu, Ni e Zn solúvel em água é respectivamente de 0,3%, 14,3% e 1,7% e que a extração com solução 0,06M de CaCl_2 nos mesmos lodos proporcionou a lixiviação para Pb, Cu, Cd e Zn em porcentagens de respectivamente <1%, 2%, 11% e 36%. Aparentemente, Zn e Cd contidos nos lodos são os metais mais solúveis em água.

As soluções obtidas nas duas aberturas foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica num espectrofotômetro marca Varian modelo AA-1475. Dosou-se paralelamente amostras padrão e brancos para verificação e controle da qualidade dos resultados.

b2. Determinação do pH

Nas alíquotas "A" de amostras de resíduos e solos previamente secas determinou-se o pH de abrasão com a utilização de equipamento Expandable Ion Analyser modelo E-A 920, do CEPAS - DGE - IGUSP.

Foram adicionados 10 g de amostra em 30 ml de água deionizada. A mistura foi agitada mecanicamente por 5 minutos, ficando a seguir em repouso por cerca de 1 hora. Após esse período efetuou-se a leitura do valor do pH.

c. Análises Granulométricas

As alíquotas "C" e "D" de resíduos e solos destinadas à análise granulométrica foram secas em estufa a 60 °C e em seguida pesadas. Passaram então ao tratamento com H₂O₂ a 50 volumes a quente, por um período de tempo suficiente para oxidar toda a matéria orgânica presente nas amostras. Terminada a reação, foram novamente secas e pesadas, sendo anotada a diferença entre os pesos das alíquotas antes e depois do tratamento com H₂O₂. Eliminada a matéria orgânica, submeteu-se as amostras a procedimentos específicos para determinar a sua composição granulométrica no Laboratório de Geoquímica do DGG-IGUSP, com a utilização dos métodos de Pipetagem e Peneiramento, que forneceram as distribuições percentuais de Argila, Silte Fino, Silte Grosso, Areia Fina e Areia Grossa. Depois da obtenção das diversas frações granulométricas estas seguiram para a execução das análises mineralógicas.

d. Análises mineralógicas

d1. Análise mineralógica da fração argila por Difractometria de raios X

Foram submetidas à essa metodologia as frações granulométricas mais finas ($\phi < 2\mu\text{m}$) separadas durante as análises granulométricas.

O objetivo dessas análises era determinar a natureza dos minerais existentes na fração granulométrica mais fina, principalmente argilominerais, óxidos e hidróxidos. As amostras foram montadas a úmido, superpostas com espátula sobre lâminas de vidro, e então submetidas ao difratômetro. O equipamento utilizado foi o difratômetro de Raio X da marca ZEISS modelo URD-6, atualmente em operação no Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGUSP.

d2. Análise mineralógica das frações silte e areia

As frações granulométricas silte e areia das amostras de resíduos e de solos, também separadas no ensaio granulométrico, foram submetidas a Análise Mineralógica Qualitativa de Grãos para verificação da sua composição mineralógica. As frações granulométricas silte grosso, areia fina e areia grossa sofreram separação gravimétrica em líquidos densos e tanto o afundado quanto o flutuado foram analisados em estereomicroscópio para identificação dos minerais. O objetivo desse ensaio foi verificar a eventual existência de minerais anômalos, carbonatos, fosfatos, sulfatos ou hidróxidos de metais pesados, que pudessem ter se precipitado a partir das soluções que percolam os resíduos e os solos. Os fragmentos portadores de estruturas que pudessem ser associadas a fenômenos de neoformação ou dissolução foram separados e posteriormente submetidos à análise micromorfológica ao Microscópio Eletrônico de Varredura e ao EDS.

e. Análises micromorfológicas e observações de morfologias

As amostras indeformadas depois de passarem por impregnação, endurecimento, corte e laminação, foram submetidas a observação em Microscópio Petrográfico. Essa análise serviu principalmente para detectar a ocorrência de micro-feições que pudessem auxiliar na compreensão do comportamento geoquímico dos resíduos e solos. Com o mesmo objetivo também foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura fragmentos individuais de resíduo e de solo.

e1. Análise Micromorfológica em microscópio petrográfico:

As 13 lâminas delgadas elaboradas a partir das amostras indeformadas conforme método já descrito foram analisadas em Microscópio Petrográfico Óptico, para observação de relações morfológicas existentes entre os constituintes de resíduos e de solos, bem como da eventual ocorrência de materiais neoformados. A terminologia e os métodos adotados foram os de BREWER, (1964), modificados por BISDOM, (1976) e BOULET, (1974). O microscópio empregado foi um modelo LEITZ, ORTHOPLAN-POL, binocular de polarização, acoplado a câmara fotográfica ORTHOMAT.

e2. Observações de morfologias em Microscópio Eletrônico de Varredura

As frações granulométricas com diâmetro superior a 2,0 mm, separadas previamente das alíquotas "E" das amostras de canal e de trado, foram inicialmente observadas em Estereomicroscópio, e submetidas à separação dos fragmentos que apresentassem estruturas propícias à cristalização de substâncias neoformadas ou que apresentassem qualquer feição anômala.

As estruturas de maior interesse consistiram basicamente em microfissuras, microfraturas e microcavidades, preenchidas ou não, existentes no material. A esses fragmentos se juntaram os grãos separados durante a realização das análises mineralógicas das frações silte e areia. Esse conjunto foi submetido ao processo de metalização a vácuo por Carbono, executado em equipamento Sputter Coater da EDWARDS. As amostras metalizadas foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura em operação no NUPEGEL (IAG-USP), modelo Scanning Microscope JEOL - JMS - TRROA, acoplado ao EDS NORAM da BAKER HUGHES Micro-Z-Series.

3. Elaboração final do trabalho e apresentação dos resultados

O texto final deste trabalho bem como os resultados de todas as análises realizadas são apresentados sob a forma de tabelas, gráficos, figuras e textos elaborados com a utilização dos aplicativos Excel 5.0, Word 6.0, Paintbrush 3.11, CorelDraw 4.0 e CorelChart 4.0, todos operados em ambiente Windows 3.11.

Empregou-se microcomputador PC 486 DX4 100 mHz, com 8 mb de memória RAM, 540MB da HD e 256 kb de memória cache. O texto final foi impresso a cores em impressora inkjet modelo HP- 560C.

V. RESULTADOS OBTIDOS

A. CARACTERIZAÇÃO GERAL DO CORPO NORTE

1. Resíduo Disposto

a. Descrição macroscópica do Resíduo Disposto

Os Resíduos Dispostos no corpo Norte constituem um pacote tabular, com cerca de 2,20m de espessura média, quase todo recoberto por vegetação, ocupando uma área de aproximadamente 16.500m². Este pacote, no local amostrado, apresentou uma camada superficial com espessura variando entre 0,70 e 0,90m, de coloração castanho-acinzentada, textura arenosa e friável, exibindo onde exposta ao ar livre, gretas de contração centimétricas provocadas pela perda de umidade (**Fotografia 01**).

Abaixo desse nível o resíduo torna-se paulatinamente mais úmido, argiloso ao tato e escuro. Por volta dos 1,10 m torna-se pastoso, assumindo então coloração negro-acastanhada e textura argilosa e muito plástica. Esse pacote está depositado diretamente sobre solo sedimentar, de coloração alaranjada e textura siltosa ao tato, gradando verticalmente em direção à base para granulometrias mais arenosas, de coloração acinzentada. Essas características são exibidas na **Fotografia 02**.

FOTOGRAFIA 01: Gretas de contração observadas na superfície dos resíduos

FOTOGRAFIA 02: Aspecto do perfil vertical no local amostrado: resíduos e solo sotoposto

b. Localização do Corpo Norte e do ponto amostrado no terreno da ETE

O corpo Norte encontra-se a noroeste do terreno da ETE, ao lado dos Decantadores Secundários. Foi amostrado um ponto próximo ao centro do corpo denominado Ponto A, mostrado na **Figura 7**.

2. Local de disposição dos resíduos

a. Declividade do local

Avaliações executadas em planta topográfica e no campo demonstram que a superfície sobre a qual foi depositado o corpo Norte é praticamente plana, apresentando coeficientes de declividade entre um mínimo de 0,04% e um máximo de 0,88%.

b. Litologias que ocorrem na área do corpo Norte

O material coletado na amostragem de campo é constituído por siltes argilosos de coloração laranja amarelada que gradam verticalmente do topo para a base para areias finas e médias de coloração acinzentada, e representam sequências de leitos de sedimentos aluvionares correlacionáveis a planícies de inundação do Rio Tietê.

3. Características dos Resíduos Frescos que originaram o Corpo Norte

a. Idade e tempo de disposição no local

O setor do corpo Norte submetido à amostragem é constituído pelos Resíduos Frescos gerados durante o primeiro semestre de 1993. A coleta das amostras de Resíduo Disposto no local foi executada em julho de 1994. Assume-se portanto que na data da amostragem o Resíduo Disposto no local amostrado estava exposto ao ar livre e em contato com o solo sotoposto por um período compreendido entre 12 e 18 meses (15 meses em média).

b. Teores de metais do Resíduo Fresco original antes da disposição no local

Os Resíduos Frescos que originaram o corpo Norte tiveram sua geração e disposição ocorridas durante o primeiro semestre de 1993. Dessa forma, neste trabalho, considera-se que os teores médios iniciais dos metais contidos no Resíduo Disposto amostrado no Corpo Norte são os teores médios reproduzidos na Tabela 27.

TABELA 27: Teores dos metais dosados no Resíduo Fresco que originou o corpo Norte

ANO	TEOR MÉDIO NO RESÍDUO FRESCO (mg/kg) - LIMITE DE CONFIANÇA DE 90%						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1993	50,00 ± 16,11	25,67 ± 13,19	805,45 ± 195,44	738,82 ± 216,77	478,00 ± 111,04	302,44 ± 103,08	1474,90 ± 282,29

c. Outras características

De acordo com os levantamentos executados Resíduos Frescos que originaram o corpo Norte tinham pH médio de 11,9, Teor médio de Sólidos Totais de 38% e Teor médio de Umidade de 62%.

B. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DISPOSTO

1. Caracterização química

A caracterização química do Resíduo Disposto foi obtida pela determinação do pH e da análise do conteúdo em metais pesados com uso de duas aberturas: por ácidos fortes a quente e por água deionizada a quente. Os resultados dessa caracterização são apresentados a seguir.

a. Determinação do pH

No corpo Norte foram coletadas 6 amostras de Resíduo Disposto para determinação do pH num intervalo vertical de 2,80 m. Os resultados das determinações são mostrados na Tabela 28.

TABELA 28: Valores de pH's medidos no Resíduo Disposto do corpo Norte

AMOSTRA	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	pH
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	7,45
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	7,33
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	7,35
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	7,67
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	7,46
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	7,77
Média	7,51		
Desvio Padrão	0,18		
Erro da média	0,07		
Valor mais provável (Limite de confiança de 90 %)			7,51± 0,14

O Resíduo Disposto apresenta pH médio com 90% de probabilidade de estar situado entre 7,37 e 7,65 caracterizando portanto condições próximas à neutralidade.

Como o Resíduo Fresco original apresentava no momento da sua geração pH's situados entre 11 e 12 fica evidente que ocorreu uma grande redução nos seus valores, provavelmente relacionada à sua exposição às condições ambientais tropicais. A grande redução do pH ocorrida pode ter contribuído para o aumento da solubilidade e consequentemente da mobilidade da grande maioria dos metais pesados contidos nos resíduos.

A importância do pH na solubilidade de metais, tanto em lodos de ETE's quanto em solos naturais é comentada em diversos trabalhos. Como exemplo podemos citar: ARGAMAN & WEDDLE (1973) que afirmam que a forma de ocorrência e a solubilidade dos metais nos esgotos dependem diretamente do pH, do Eh, da temperatura e da presença de outros íons em solução; JORGENSEN (1975) e ANDERSSON (1977a) que afirmam que a capacidade de retenção de metais no solo está ligada diretamente ao seu pH, conteúdo de matéria orgânica e teor de argilas; e CALMANO (1988) e GEMERT et al (1988) que afirmam que a diminuição do pH aumenta a concentração de metais nas soluções que percolam os solos.

Além da comparação do pH do Resíduo Disposto com o pH do Resíduo Fresco original, é importante observar também a variação vertical dos valores de pH dentro do próprio corpo de Resíduo Disposto. Essa variação apresenta o comportamento mostrado na **Figura 09**.

FIGURA 09: Variação do pH do Resíduo Disposto de acordo com a profundidade

Nota-se uma discreta tendência de diminuição no valor do pH em direção ao topo do pacote de resíduos. Esse comportamento sugere que a causa da redução do pH dos resíduos pode estar relacionada a fenômenos originados no meio externo, provavelmente climáticos-ambientais. Nesse sentido, CAMPANELLA et al (1986) afirma que os metais contidos em lodos de ETE's podem ser solubilizados em condições naturais por chuvas ácidas. Nesta dissertação tal explicação não pôde ser efetivamente comprovada pois não foram pesquisadas as características físico-químicas das águas das chuvas que caem em Barueri.

b. Dosagem de metais pesados com abertura por Ácidos Fortes a Quente

As amostras do corpo Norte foram submetidas à dosagem do seu conteúdo em metais pesados primeiramente com a utilização da abertura por Ácidos Fortes a Quente, cujos resultados, contidos na **Tabela 29**, devem representar o conteúdo total de cada metal no resíduo.

TABELA 29: Teores dos metais no Resíduo Disposto (T_d) Abertura: Ácidos Fortes a Quente

Amostra	INTERVALO (m)	PONTO MÉDIO	TEOR T_d NO RESÍDUO DISPOSTO (mg/kg) ABERTURA : ÁCIDOS FORTES A QUENTE								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	12,70	5,00	257,00	410,00	208,00	103,00	950,00	43900,00	490,00
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	21,20	9,00	470,00	610,00	274,00	143,00	1570,00	40900,00	510,00
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	21,00	8,20	730,00	520,00	320,00	163,00	1490,00	47000,00	620,00
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	21,40	7,70	640,00	510,00	280,00	147,00	1400,00	39500,00	550,00
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	36,20	14,40	870,00	820,00	400,00	224,00	1710,00	41900,00	350,00
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	35,00	9,80	910,00	770,00	395,00	220,00	2750,00	38700,00	380,00
Média			24,58	9,02	647,17	606,67	312,83	166,67	1645,00	41983,33	483,33
Desvio Padrão			9,16	3,10	248,70	159,83	74,80	47,21	599,66	3064,91	102,31
Erro da média			3,74	1,27	101,54	65,25	30,54	19,28	244,82	1251,29	41,77
Valor mais provável (limite de confiança de 90 %) (Student)			24,58 ± 7,54	9,02 ± 2,56	647,17 ± 204,60	606,67 ± 131,48	312,83 ± 61,54	166,67 ± 38,85	1645,00 ± 493,31	41983,33 ± 2521,34	483,33 ± 84,17

b1. Comparação entre os teores do Resíduo Disposto e do Resíduo Fresco

Para verificar se houve redução dos teores dos metais contidos no resíduo durante a sua exposição ao ar livre, pode-se comparar os teores T_f do Resíduo Fresco original (**Tabela 27**) com os teores T_d do Resíduo Disposto (**Tabela 29**).

TABELA 27: Teores dos metais dosados no Resíduo Fresco que originou o corpo Norte

ANO	TEOR MÉDIO ($T_f \pm t$) NO RESÍDUO FRESCO (mg/kg) - LIMITE DE CONFIANÇA DE 90%						
	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1993	50,00 ± 16,11	25,67 ± 13,19	805,45 ± 195,44	738,82 ± 216,77	478,00 ± 111,04	302,44 ± 103,08	1474,90 ± 282,29

O valor da **Parcela Removida** de um metal dos resíduos depois da sua disposição ao ar livre é determinado através do cálculo da diferença ($\Delta T \pm t$) entre o teor ($T_f \pm t$) de cada metal no Resíduo Fresco (**Tabela 27**) e o seu respectivo teor (T_d) no Resíduo Disposto em cada profundidade (**Tabela 29**). Os teores T_f de cada metal no Resíduo Fresco original foram considerados como valores médios mais ou menos um erro da média corrigido pelo fator “t” de Student. Já os teores T_d de cada metal nas diversas profundidades do Resíduo Disposto foram considerados como valores efetivamente medidos na análise química executada com abertura por Ácidos Fortes a Quente. O valor da **Parcela Removida** de cada metal é calculado através da expressão $(\Delta T \pm t) = [(T_f \pm t) - T_d]$. Esses valores são apresentados na **Tabela 30**.

TABELA 30: Parcela Removida ($\Delta T \pm t$) de cada metal em cada profundidade

AMOSTRA	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	PARCELA REMOVIDA ($\Delta T \pm t$) (mg/kg)						
			$(\Delta T \pm t) = [(T_f \pm t) - T_d]$						
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	37,30 $\pm$ 16,11	20,67 $\pm$ 13,19	548,45 $\pm$ 195,44	328,82 $\pm$ 216,77	270,00 $\pm$ 111,04	199,44 $\pm$ 103,08	542,90 $\pm$ 282,29
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	28,80 $\pm$ 16,11	16,67 $\pm$ 13,19	335,45 $\pm$ 195,44	128,82 $\pm$ 216,77	204,00 $\pm$ 111,04	159,44 $\pm$ 103,08	-95,10 $\pm$ 282,29
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	29,00 $\pm$ 16,11	17,47 $\pm$ 13,19	75,45 $\pm$ 195,44	218,82 $\pm$ 216,77	158,00 $\pm$ 111,04	139,44 $\pm$ 103,08	-15,11 $\pm$ 282,29
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	28,60 $\pm$ 16,11	17,97 $\pm$ 13,19	165,45 $\pm$ 195,44	228,82 $\pm$ 216,77	198,00 $\pm$ 111,04	155,44 $\pm$ 103,08	74,90 $\pm$ 282,29
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	13,80 $\pm$ 16,11	11,27 $\pm$ 13,19	-64,55 $\pm$ 195,44	-81,18 $\pm$ 216,77	78,00 $\pm$ 111,04	78,44 $\pm$ 103,08	-235,10 $\pm$ 282,29
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	15,00 $\pm$ 16,11	15,87 $\pm$ 13,19	-104,55 $\pm$ 195,44	-31,18 $\pm$ 216,77	83,00 $\pm$ 111,04	82,44 $\pm$ 103,08	-1275,10 $\pm$ 282,29
ΔT Médio $\pm t$			25,49 $\pm$ 16,11	16,65 $\pm$ 13,19	187,47 $\pm$ 195,44	150,88 $\pm$ 217,77	165,17 $\pm$ 111,04	135,77 $\pm$ 103,08	90,48 $\pm$ 282,29

OBS: 1. Área hachurada: Amostras que podem resultar em $(\Delta T \pm t) < 0$, indicando não ocorrência de remoção.

2. Os valores negativos de ΔT não entraram no cálculo do ΔT Médio.

Valores positivos de $\Delta T \pm t$ representam valores efetivamente possíveis para a Parcela Removida de cada metal. Essa parcela existe para todos os metais apenas nas amostras do topo do pacote. Valores negativos de $\Delta T \pm t$ indicam teores no Resíduo Disposto superiores aos do Resíduo Fresco, incongruência causada por valores elevados dos fatores “t” de Student calculados para estes casos. Isso ocorreu em função de Desvios Padrão também elevados, obtidos para o conjunto de teores originais que serviram para o cálculo dos teores médios do Resíduo Fresco.

Para dar maior evidência ao comportamento da Parcela Removida ($\Delta T \pm t$) foi calculada a **Taxa de Remoção Relativa (R_R)**, que para o presente caso é a relação percentual entre o valor médio ΔT de cada metal em cada profundidade (Tabela 30) e o respectivo valor médio do seu teor T_f no Resíduo Fresco (Tabela 27), ambos sem considerar o fator “t”. A **Taxa de Remoção Relativa** é calculada pela expressão: $R_R(\%) = [(\Delta T / T_f) \cdot 100]$ (Tabela 30A).

TABELA 30A: Taxa de Remoção Relativa (R_R): Relação percentual entre a Parcela Removida ΔT e o Teor médio original (T_f) de cada metal no Resíduo Fresco em cada profundidade

AMOSTRA	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	TAXA DE REMOÇÃO RELATIVA (R_R)						
			$R_R(\%) = [(\Delta T / T_f) \cdot 100]$						
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	74,61	80,52	68,09	44,51	56,49	65,94	36,81
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	57,66	64,94	41,65	17,43	42,68	52,71	0,00
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	58,00	68,05	9,460	29,62	33,05	46,11	0,00
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	57,20	70,00	20,54	30,97	41,43	51,40	5,08
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	27,68	43,90	0,00	0,00	16,31	25,94	0,00
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	30,00	61,82	0,00	0,00	17,36	27,25	0,00
R_R Médio			50,83	64,87	23,29	20,42	34,23	44,83	6,13

Obs. : Valor $R_R = 0,00$: Não ocorreu redução do teor em relação ao teor original do Resíduo Fresco

Os valores de R_R da Tabela 30A demonstram uma considerável redução nos teores de todos os metais originalmente contidos no Resíduo Fresco depois da sua disposição em ambiente tropical. A ordem decrescente para os valores da Taxa de Remoção relativa (R_R) é: **Cd>Ag>Pb>Ni>Cu>Cr>Zn**.

b2. Comparação do comportamento dos diversos metais entre si

Para facilitar a visualização da Taxa de Remoção Relativa dos metais foi elaborada a **Tabela 30B**, onde os valores de R_R foram recalculados, convencionando-se como 100% os valores mais altos de R_R , relativos ao topo dos resíduos.

TABELA 31: Taxa de Remoção Relativa Recalculada (R'_R) tendo o valor do topo como 100%

AMOSTRA	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	TAXA DE REMOÇÃO RELATIVA RECALCULADA (R'_R) TENDO O VALOR DO TOPO DOS RESÍDUOS COMO 100 %						
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	77,21	80,65	61,16	39,15	75,55	79,93	0,00
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	77,74	84,51	13,89	66,54	58,50	70,00	0,00
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	76,67	86,93	30,16	69,57	73,34	77,940	13,80
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	36,99	54,52	0,00	0,00	28,87	39,34	0,00
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	40,21	76,77	0,00	0,00	30,73	41,32	0,00
R'_R Médio			68,13	80,57	34,20	45,87	61,17	68,09	16,67

Observando-se os valores de R'_R podem ser identificados três comportamentos:

1. **Cd:** Metal removido de todo o perfil de resíduos de forma quase homogênea.
2. **Ag, Ni e Pb:** Metais removidos mais intensamente até a profundidade de 1,00m e mais discretamente a partir daí.
3. **Cu, Cr e Zn:** Metais com menor parcela removida. O Cu e Cr são removidos somente até a profundidade de 1,00m e o Zn somente até 0,20m e de 0,80 a 1,00m.

Integrando-se os resultados das Tabelas 27, 29, 30, 30A e 31 é possível notar que parece ter havido a remoção de todos metais contidos no Resíduo Fresco após a sua disposição por 18 meses no meio ambiente tropical, com uma ordem de remoção decrescente representada por $Cd > Ag > Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$. Todos os metais sofreram remoção mais intensa no topo dos resíduos até uma profundidade de 0,20m. O Cd foi removido quase que homogêneamente de todo o pacote, enquanto Ag, Ni e Pb sofreram remoção intensa até a profundidade de 1,00m e mais discreta a partir daí. Os metais Cr, Cu e Zn apresentam comportamento anômalo e aparentemente foram removidos somente em zonas específicas do corpo (Zn acima de 0,20m e de 0,80 a 1,00m; Cu e Cr acima de 1,00m). Abaixo dessas profundidades os teores desses metais no Resíduo Disposto são maiores que os teores médios calculados para o Resíduo Fresco, incongruência provavelmente causada pela ocorrência simultânea ou não de dois fatores:

1. Erros na amostragem e/ou análise no monitoramento executado pela SABESP no Resíduo Fresco original, que teriam subestimado os teores de Cu, Cr e principalmente Zn.
2. Remobilização desses metais que poderia ter provocado a superestimação dos seus teores na base do pacote.

b3. Avaliação individual da variação vertical de cada metal dentro do resíduo

As Figuras 10 a 18, mostradas a seguir, exibem os gráficos com a variação vertical dos teores de cada metal, dosados com abertura por Ácidos Fortes a Quente.

**FIGURA 14: Ni NO RESÍDUO DISPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Ni (mg/kg)

**FIGURA 15: Pb NO RESÍDUO DISPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Pb (mg/kg)

**FIGURA 16: Zn NO RESÍDUO DISPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Zn (mg/kg)

**FIGURA 17: Fe NO RESÍDUO DISPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Fe (mg/kg)

**FIGURA 18: Mn NO RESÍDUO DISPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Mn (mg/kg)

A observação dos gráficos contidos nas Figuras 10 a 18 mostra claramente uma tendência de aumento dos teores de todos os metais do topo para a base do pacote de resíduos, exceto para Fe e Mn. Essa observação vem fortalecer a hipótese da ocorrência da remobilização dos metais, já aventada ao final do item b2, na página 55.

Uma avaliação objetiva da relação entre os teores de cada metal no topo e na base do pacote de Resíduo Disposto pode ser feita através do cálculo da diferença entre os valores absolutos dos teores medidos para cada metal no topo e na base. O cálculo do valor percentual dessa diferença em relação ao teor do topo determina o **Fator de Concentração na Base (F_{CB})** para cada metal. Esses dados são apresentados na **Tabela 32**.

TABELA 32: Diferença (D_{BT}) entre os teores dos metais na base T_B e no topo T_T do Resíduo Disposto e Fator de Concentração na Base (F_{CB})

METAL	Diferença Base -Topo: $D_{BT} = (T_B - T_T)$ (mg/kg)	Fator de Concentração na Base $F_{CB} = 1 + (D_{BT} / T_T)$
Ag	22,30	+ 2,76
Cd	4,80	+ 1,96
Cr	653,00	+ 3,54
Cu	360,00	+ 1,88
Ni	187,00	+ 1,90
Pb	117,00	+ 2,21
Zn	1800,00	+ 2,89
Mn	-110,00	- 1,22
Fe	-5200,00	- 1,12
T_T = Teor no topo	T_B = Teor na base	

Os teores dosados nas amostras da base do pacote são superiores aos do topo ($D_{BT} > 0$) para todos os metais, com exceção do Fe e Mn. A variação percentual entre os teores do topo e da base está situada entre 87,80% e 254,09%, ou seja os teores da base do pacote são cerca de 1,9 a 3,5 vezes superiores aos teores do topo, exceto para Mn e Fe.

Essa diferença pode ter sido causada pela ocorrência simultânea ou não de pelo menos dois mecanismos:

1. Aumento relativo dos teores da base do pacote: Remoção direta dos metais dos resíduos para o meio externo, porém de forma mais acentuada no topo do pacote.

2. Aumento absoluto dos teores da base do pacote: Remobilização vertical interna dos metais do topo para a base do pacote de resíduos.

A ordem para os Fatores de Concentração na Base (F_{CB}) referentes a cada metal no Resíduo Disposto é: **Cr > Zn > Ag > Pb > Cd > Ni = Cu**. Os metais com F_{CB} mais significativos são Cr, Zn, Ag e Pb que são entre 3,5 e 2,2 vezes mais abundantes na base do que no topo.

Uma recapitulação dos resultados obtidos até aqui mostra que ocorreu a diminuição dos teores de todos os metais dosados no resíduo, fenômeno que deve ter sido favorecido pela queda do seu pH de 12 para 7 após a disposição do resíduo em ambiente de clima tropical. Além disso, verificou-se que os teores da base do pacote são entre 1,8 e 3,5 vezes superiores aos do topo, fato coerente com a ação de fenômenos climático-ambientais que devem exercer maior influência nas camadas mais superficiais e próximas ao topo do perfil amostrado. Assim, esses fenômenos podem ter facilitado a remoção mais intensa dos metais nessa porção do pacote, configurando portanto um mecanismo de aumento relativo dos teores da base dos resíduos. Considerando-se que a variação vertical dos teores é bastante grande fica colocada até aqui também como possibilidade a ocorrência de aumento absoluto dos teores da base, provocado por um processo de remobilização vertical de metais dentro do pacote de resíduos, associados à fase sólida ou à própria água intersticial.

c. Dosagem de metais pesados com abertura por Água Deionizada a Quente

Além da dosagem dos metais em amostras de resíduo com abertura por Ácidos Fortes a Quente, foi executada também a dosagem dos mesmos metais em amostras com abertura por Água Deionizada a Quente. Esse procedimento teve por objetivo quantificar a parcela dos metais existente sob formas mais solúveis e consequentemente mais disponíveis para o meio.

Os teores obtidos por este método de dosagem são apresentados na **Tabela 33**.

TABELA 33: Teor de metais no Resíduo Disposto - Abertura: Água Deionizada a Quente

Amostra	INTERVALO (m)	PONTO MÉDIO (m)	TEOR T _{deH₂O} NO RESÍDUO DISPOSTO (mg/kg) - ABERTURA: ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	nd	nd	nd	24,00	6,00	nd	4,00	26,00	nd
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	nd	0,80	nd	18,00	15,00	nd	10,00	88,00	20,00
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	nd	0,30	nd	11,00	14,00	nd	7,00	60,00	nd
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	0,20	nd	nd	7,00	12,00	nd	8,00	80,00	20,00
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	0,40	nd	6,00	140,00	127,00	nd	26,00	56,00	nd
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	0,20	0,30	7,00	80,00	162,00	4,00	38,00	160,00	20,00
Média			0,13	0,23	2,17	46,67	56,00	0,67	15,50	78,33	10,00
Desvio Padrão			0,16	0,31	3,37	52,92	69,51	1,63	13,47	45,47	10,95
Erro da média			0,07	0,13	1,38	21,60	28,38	0,67	5,50	18,56	4,47
Valor mais provável (Limite de confiança de 90%)			0,13 ± 3,14	0,23 ± 0,26	2,17 ± 2,79	46,67 ± 43,52	56,00 ± 57,19	0,67 ± 1,35	15,50 ± 11,08	78,33 ± 37,39	10,00 ± 9,01

Na Tabela 33 verifica-se que foram detectados apenas os metais Cu, Ni, Zn, e Fe em todas as amostras analisadas. Já os metais Ag, Cd, Cr, Pb e Mn foram detectados em apenas algumas amostras, principalmente nas coletadas na base do perfil.

A efetiva obtenção de resultados mensuráveis com a utilização dessa abertura evidencia que realmente existe uma parcela dos metais dos resíduos sob formas solúveis em água. No entanto, o cálculo dos teores médios mais prováveis dessas formas solúveis ficou prejudicado, em função da obtenção de intervalos de valores muito amplos, dados os elevados valores encontrados para os desvios padrão.

No entanto, o tamanho da parcela solúvel dentro do teor total de cada metal pode ser calculado, através da determinação da relação percentual entre os teores medidos com a abertura por Água Deionizada a Quente (Tabela 33) e os teores medidos com a abertura por Ácidos Fortes a Quente (Tabela 29). Os resultados desse cálculo são apresentados na Tabela 34.

TABELA 34: Relação percentual entre os teores obtidos com as duas aberturas no Resíduo Disposto

Amostra	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	RELAÇÃO PERCENTUAL(R _p) ENTRE O TEOR DOSADO NA ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE (T _{dH2O}) E O TEOR DOSADO NA ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE (T _{dÁCID}) NAS AMOSTRAS DE RESÍDUO DISPOSTO: $R_p = (T_{dH2O} / T_{dÁCID}) \cdot 100$ (%)								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CNA-01	0,10 a 0,20	0,15	nd	nd	nd	5,85	2,88	nd	0,42	0,06	nd
CNA-02	0,20 a 0,40	0,30	nd	8,89	nd	2,95	5,47	nd	0,64	0,22	3,92
CNA-03	0,40 a 0,60	0,50	nd	3,66	nd	2,12	4,38	nd	0,47	0,13	nd
CNA-04	0,80 a 1,00	0,90	0,93	nd	nd	1,37	4,29	nd	0,57	0,20	3,64
CNA-05	1,80 a 2,00	1,90	1,10	nd	0,69	17,07	31,75	nd	1,52	0,13	nd
CNA-06	2,70 a 2,80	2,75	0,57	3,06	0,76	10,39	41,01	1,82	1,38	0,41	5,26
Média			0,44	2,60	0,73	6,63	14,96	0,30	0,83	0,19	2,14

Os valores constantes nesta tabela foram calculados sem a utilização de tratamentos estatísticos mais elaborados, sendo resultado do cálculo direto da porcentagem entre os teores medidos nas análise das amostras de resíduo com o uso das duas aberturas. Os valores constantes da última linha da tabela (Média) representam a média aritmética simples entre as diversas amostras. Verifica-se que os valores mais altos são relativos ao Ni (14,96%) e Cu (6,63%). O Cd e Mn vêm a seguir com 2,60% e 2,14 % respectivamente, enquanto que Ag, Cr, Pb e Zn mostram menos de 1% do seu total sob formas solúveis. Alguns desses valores, principalmente os referentes ao Ni, são comparáveis aos obtidos por LAKE et al, (1984), que calcularam em 0,3%, 14,3% e 1,7% a porcentagem solúvel dos metais Cu, Ni e Zn, contidos em lodos digeridos.

Da Tabela 34 extrai-se uma ordem decrescente para a ocorrência das formas solúveis de cada metal, **Ni>Cu>>Cd>Mn>Zn>Ag>Pb>Cr>Fe**, onde Ni e Cu são os metais que apresentam as quantidades mais expressivas sob formas solúveis.

Um outro aspecto importante a ser abordado é a variação vertical dos teores das parcelas solúveis de cada metal dentro do corpo de resíduos. Esse comportamento pode ser observado nos gráficos exibidos nas **Figuras 19 a 26**.

**FIGURA 19: Ag NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Ag (mg / kg)**

**FIGURA 20: Cd NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Cd (mg / kg)**

**FIGURA 21: Cr NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Cr (mg / kg)**

**FIGURA 22: Cu NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Cu (mg / kg)**

**FIGURA 23: Ni NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Ni (mg / kg)**

**FIGURA 24: Zn NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Zn (mg / kg)**

**FIGURA 25: Mn NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Mn (mg / kg)**

**FIGURA 26: Fe NO RESÍDUO DISPOSTO
ABERTURA POR ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE
Teor de Fe (mg / kg)**

Verifica-se nas Figuras 19 a 26 que os metais Ag, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn apresentam uma tendência geral de aumento do teor da sua parcela solúvel do topo para a base do pacote. Há portanto um nível superficial mais pobre e um nível basal mais rico nas formas mais solúveis de praticamente todos os metais, mostrando que essas formas foram eliminadas do topo e foram preservadas ou concentradas na base.

Além disso observa-se que os metais Cr, Zn, Ag e Pb apresentam simultaneamente as menores parcelas sob formas solúveis (Tabela 34) e os maiores fatores de concentração na base (Tabela 32), enquanto os metais Ni e Cu se comportam de forma exatamente oposta. A relação inversa entre o fator de concentração na base e o tamanho da parcela sob formas solúveis sugere que um dos mecanismos de aumento da concentração dos metais na base dos resíduos pode ser o de remobilização interna vertical das formas menos solúveis de cada metal, predominantemente associadas à fase sólida dos resíduos.

2. Caracterização física

A caracterização física do Resíduo Disposto limitou-se à determinação da composição granulométrica de seus constituintes não orgânicos. Os resultados são apresentados a seguir.

a. Caracterização da distribuição granulométrica

Os resultados finais das análises granulométricas são apresentadas na Tabela 35.

TABELA 35: Distribuição Granulométrica do Resíduo Disposto (sem a matéria orgânica)

RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS - RESÍDUO DISPOSTO							
		DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (% em peso)					
	PROFUNDIDADE (m)	0,15	0,30	0,50	0,90	1,90	2,75
FRAÇÕES	ARGILA	11,54	12,47	15,03	14,64	21,25	18,99
	SILTE FINO	32,41	33,83	35,82	34,79	50,63	47,17
	SILTE GROSSO	19,77	9,59	8,53	9,39	7,04	11,34
	AREIA FINA	19,73	21,37	21,20	16,72	19,20	21,48
	AREIA GROSSA	16,52	22,83	19,41	24,46	1,88	1,01
	TOTAL	99,97	100,09	99,99	100,00	100,00	99,99
		RESUMO					
	ARGILA	11,54	12,47	15,03	14,64	21,25	18,99
	SILTE	52,18	43,42	44,35	44,18	57,67	58,51
	AREIA	36,25	44,20	40,61	41,18	21,08	22,49

Para determinar a classificação granulométrica do Resíduo Disposto os teores obtidos para argila, silte e areia foram lançados em diagrama triangular, com a classificação proposta por SHEPPARD, 1954 (in PETTIJOHN, 1976). O lançamento das porcentagens de cada fração granulométrica nesse diagrama a partir da Tabela 35 resultou no gráfico mostrado na Figura 27.

FIGURA 27: Classificação granulométrica do Resíduo Disposto (eliminada a matéria orgânica)

SHEPPARD, (1954) in: PETTIJOHN, (1976).

Conforme pode ser observado na **Figura 27** as amostras de resíduo situam-se muito próximas umas das outras no diagrama, todas no campo dos Siltes Arenosos (SHEPPARD, 1954 in PETTIJOHN, 1976). Somente as amostras de números 5 e 6, coletadas na base do pacote de resíduos, evidenciam uma composição mais siltico-argilosa que as demais. A tendência do acúmulo relativo das frações granulométricas mais finas na base dos resíduos pode ser melhor visualizada através das **Figuras 28 e 29**, que mostram a variação vertical dos teores de frações granulométricas mais finas (Argilas + Siltes Finos) e dos teores de frações granulométricas mais grosseiras (Siltes Grosseiros + Areias).

Observando-se essas figuras verifica-se que há um evidente aumento do teor das frações granulométricas mais finas (Argilas + Siltes Finos) do topo para a base do pacote de Resíduo Disposto, explicável pela ocorrência do fenômeno da **lecivagem**. A lecivagem por sua vez, pode explicar o mecanismo do acúmulo de metais associados à fase sólida, na base dos resíduos, que conforme já foi sugerido, pode estar ocorrendo. Assim, é possível que uma parcela considerável dos metais remobilizados dentro dos resíduos, o tenha feito através de lecivagem. Assim haveria a migração para a base do pacote de formas pouco solúveis dos metais, adsorvidas, complexadas ou precipitadas junto a partículas sólidas de granulometria muito fina.

3. Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica do Resíduo Disposto foi obtida através de duas determinações distintas: Análise Mineralógica da Fração Argila e Análise Mineralógica das Frações Silte e Areia, cujos resultados são relatados a seguir.

a. Análise Mineralógica da Fração Argila

Depois da execução das análises granulométricas, foi providenciada a separação da fração mais fina ($< 2\mu\text{m}$) para que fosse determinada a sua composição mineralógica através do método de Difratomia de Raios X.

A amostra referente à profundidade de 1,90m apresentou problemas na sua preparação e não foi analisada. A análise das demais amostras resultou na composição mineralógica contida na Tabela 36.

TABELA 36: Composição mineralógica da fração fina ($< 2\mu\text{m}$) do Resíduo Disposto

PROFUNDIDADE (m)	OCORRÊNCIA DOS MINERAIS DETECTADOS NAS AMOSTRAS		
	MINERAIS DOMINANTES		MINERAL ACESSÓRIO
	MINERAL DO GRUPO DA CAOLINITA	MINERAL DO GRUPO DAS MICAS 11,5 Å	CALCITA E/OU DOLOMITA
TODAS: 0,00 a 2,80	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ACESSÓRIO

ESSENCIAL: Acima de 5 %

ACESSÓRIO: Entre 1% e 5 %

TRAÇO: Abaixo de 1%

Os minerais identificados nos resíduos como pertencentes aos grupos da Caolinita e das Micas são minerais essenciais, bem cristalizados, sendo muito boa a definição de seus picos nos difratogramas obtidos, como pode ser visto na **Figura 30**. Já os minerais Calcita e/ou Dolomita apresentam má definição dos seus picos, fato que pode ser resultado tanto da ocorrência desses minerais nos resíduos em baixos teores, como da sua má cristalização. Como o método de condicionamento do lodo é feito com adição de cerca de 20% em peso de CaO, certamente ocorre a precipitação de quantidades consideráveis de CaCO_3 (ECKENFELDER, 1991). Portanto é mais provável que os Carbonatos precipitados sejam mal cristalizado.

FIGURA 30: Difratogramas de Raios X realizados na fração < 2 μm das amostras de Resíduo Disposto (C6= 0,15m ; C4= 0,30m ; C3= 0,50m ; C2= 0,90m ; C1=2,75m)

Percebe-se tanto na Tabela 36 quanto nos difratogramas da Figura 30, que a composição mineralógica detectada pelo método é bastante simples e idêntica para todas as amostras de resíduos. Os minerais pertencentes aos grupos da Caolinita e das Micas 11,5 Å devem ter origem detrítica, foram trazidos em suspensão nos esgotos e incorporados aos lodos durante o processo de tratamento. A Calcita e/ou Dolomita identificadas nos difratogramas devem ser predominantemente neoformadas, tendo se originado durante o processo de Condicionamento Químico do Lodo. É importante salientar que apesar do condicionamento do lodo também implicar na adição de FeCl_3 e na precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (JORGENSEN & JOHNSON, 1989; ECKENFELDER, 1991), o método de Difractometria de RX não identificou Hidróxidos de Ferro sob formas cristalinas. Esse fato sugere que caso os Hidróxidos de Ferro tenham realmente se precipitado devem tê-lo feito predominantemente sob formas amorfas.

b. Análise mineralógica das frações silte e areia

As frações silte e areia, separadas durante a análise granulométrica das amostras de Resíduo Disposto, também foram submetidas à caracterização mineralógica de seus constituintes, conforme método descrito na página 46. Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 37.

TABELA 37: Resultados das análises mineralógicas das frações silte e areia do Resíduo Disposto

PROFUNDIDADE (m)	COMPOSTOS E MINERAIS IDENTIFICADOS							
	DETRÍTICOS						NEOFORMADOS	
	QTZ	FMP	MIC	TUR	MAG	ILM	NEFM	FPCM
0,15	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO
0,30	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	ACESSÓRIO	ACESSÓRIO
0,50	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	ACESSÓRIO	ACESSÓRIO
0,90	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO
1,90	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	AUSENTE	AUSENTE
2,75	ESSENCIAL	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	AUSENTE	AUSENTE

ESSENCIAL: Acima 5 %

ACESSÓRIO: Entre 1 % e 5 %

TRAÇO: Abaixo de 1 %

Os minerais e compostos identificados têm as seguintes características:

b1. Minerais detríticos incorporados ao Resíduo Disposto

1) **QTZ = QUARTZO:** Fragmentos angulares, incolores e brancos, localmente recobertos por películas e crostas finas de Hidróxido de Ferro. O mineral está presente em todas as amostras como mineral essencial.

2) **FMP = FRAGMENTOS MICÁCEOS POLICRISTALINOS:** Fragmentos tabulares, micáceos, de coloração acinzentada e acastanhada. Os fragmentos estão presentes em todas as amostras como mineral essencial.

3) **MIC = MICAS INDISTINTAS:** Micas variadas, principalmente Muscovitas, incolores, tabulares. Mineral essencial mais abundante em todas as amostras de resíduo.

4) **TUR = TURMALINA:** Fragmentos angulares de coloração negra e brilho vítreo característico. Mineral traço em todas as amostras.

5) **MAG = MAGNETITA:** Raros fragmentos angulares de coloração cinza acastanhada. Mineral traço em todas as amostras.

6) **ILM = ILMENITA:** Raros grãos sub-angulares, de coloração negra e brilho metálico. Mineral traço em todas as amostras.

b2. Compostos neoformados no Resíduo Disposto

1) NEFM = NÓDULOS ESFÉRICOS FERRUGINOSOS MAGNÉTICOS: Estruturas esféricas de coloração negra-acastanhada, com superfície rugosa, levemente magnéticos, presentes como traços principalmente entre os níveis 0,15 e 0,90m. Ausentes nas amostras dos níveis 1,90m e 2,75m, mais próximas à base do pacote de resíduos. Ocorrem em maior quantidade nos níveis 0,30m e 0,50m.

2) FPCM = FRAGMENTOS POLIMINERÁLICOS CIMENTADOS MICROCRISTALINOS: Fragmentos anhedrais de coloração creme a castanho-avermelhada, constituídos por pequenos grãos de diversos minerais, unidos por cimento branco-amarelado. Os fragmentos apresentam aspecto botrioidal, sendo frequente a presença de texturas que sugerem fenômenos de dissolução e precipitação química. Assim como os nódulos descritos anteriormente, esses fragmentos também estão ausentes das amostras da base do pacote de resíduos e ocorrem em maior quantidade nos níveis 0,30 e 0,50m. Imagens desses fragmentos são exibidas a seguir nas **Fotografias 03, 04 e 05.**

FOTOGRAFIA 03: Aspecto botrioidal de fragmento FPCM coletado no resíduo disposto

FOTOGRAFIA 04: Estrutura de deposição química em fragmento FPCM

FOTOGRAFIA 05: Cavidades evidenciando deposição / dissolução em fragmento FPCM

A presença dos fragmentos NEFM e FPCM em apenas algumas zonas do pacote reforça a possibilidade da ocorrência de uma reorganização geoquímica dos resíduos, já inferida a partir das análises químicas. Acrescenta também a sugestão de que essa reorganização geoquímica aparentemente ocorreu com a neoformação de alguns compostos minerais e provavelmente com a dissolução de outros pré-existentes.

4. Caracterização Micromorfológica e observação de morfologias

As amostras de Resíduo Disposto foram submetidas a trabalhos de caracterização micromorfológica e observação de morfologias com dois objetivos principais:

- . Verificar a ocorrência de microestruturas e micromorfologias que pudessem ser associadas a mecanismos de dissolução e/ou precipitação de compostos dentro dos resíduos.

- . Identificar nos resíduos os compostos portadores dos principais elementos químicos, principalmente metais pesados, associando-os às diferentes estruturas e morfologias.

Utilizaram-se duas técnicas distintas: Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura associada a EDS. Os seus resultados serão agora apresentados.

a. Análise Micromorfológica em Microscópio Petrográfico Ótico

Amostras indeformadas de Resíduo Disposto foram submetidas a impregnação e laminação sendo posteriormente analisadas no microscópio petrográfico ótico. Essa análise, voltada principalmente para os aspectos micromorfológico dos resíduos, apresentou os resultados exibidos na **Tabela 38**.

TABELA 38: Resultados das análises micromorfológicas efetuadas em lâminas delgadas confeccionadas a partir de amostras indeformadas de Resíduos Disposto

AMOSTRA	DESCRIÇÃO GERAL	DESCRIÇÃO DA MATRIZ	DESCRIÇÃO DOS GRÃOS	ESTRUTURAS OBSERVADAS	DISSOLUÇÃO / DEPOSIÇÃO
TODAS: 0,15m 0,30m 0,50m 0,90m 1,90m e 2,75m	Material constituído por uma matriz muito fina, homogênea, dentro da qual se distribuem grãos de minerais, opacos e transparentes, de origem detrítica, além de materiais de origem orgânica (fibras vegetais, sementes, pelos, carapaças de insetos, etc).	Cor castanho avermelhada, textura muito fina e homogênea, com elevado índice de refração. Os seus principais constituintes (Caolinita, Micas, Carbonatos de Ca e Mg e Hidróxidos de Fe) não são observáveis como grãos individuais, mesmo com o uso do aumento máximo do microscópio.	Fragmentos detríticos, nas dimensões silte e areia, de minerais opacos (Ilmenita e Magnetita) e transparentes (Quartzo, Muscovita, Biotita, Turmalina e Zircão). As amostras do topo do perfil, principalmente as coletadas a 0,15m e 0,30m têm teor ligeiramente maior desses fragmentos.	<u>Na matriz não foram observadas microestruturas relevantes.</u> <u>Nos grãos foram observadas fraturas e fissuras,</u> de origem associada à história anterior à sua incorporação ao resíduo. <u>Na escala utilizada</u> não foram observadas microestruturas ou micromorfologias que estabeleçam vínculos geoquímicos entre os grãos detríticos e a matriz.	<u>Na escala de observação utilizada</u> não foi observada nenhuma feição associada a dissolução ou neoformação de compostos minerais.

Na Tabela 38 é possível observar em primeiro lugar que as amostras são muito semelhantes entre si do ponto de vista de suas estruturas internas quando observadas ao microscópio ótico. A diferença mais importante existente entre elas se relaciona a variações no teor de minerais detríticos arenosos e siltosos nos diversos níveis amostrados, variações essas também detectadas pela análise granulométrica. As informações obtidas ao microscópio sobre a natureza mineralógica desses constituintes detríticos confirmaram aquelas já obtidas nas análises mineralógicas anteriores, acrescidas apenas da observação de raros grãos do mineral Zircão.

A ausência de estruturas e morfologias detectáveis ao microscópio petrográfico pode ser explicada principalmente pela escala de observação proporcionada pelo equipamento utilizado. O aumento oferecido pelo microscópio ótico foi insuficiente para individualizar claramente os principais constituintes dos resíduos, dispersos numa fina matriz com elevado índice de refração, resultante de uma mistura de matéria orgânica, argilominerais, micas e materiais neoformados microcristalinos e amorfos, principalmente Carbonatos da Ca a Mg e possivelmente Hidróxido de Fe.

Fica evidente que do ponto de vista micromorfológico poucas informações foram obtidas com a utilização desse método.

b. Observação de morfologias no Microscópio Eletrônico de Varredura

As amostras de resíduo e dos seus constituintes foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura e no EDS. Foram detectados 3 grupos diferentes de materiais:

- . **Grupo 1** : Fragmentos “in natura” de amostras do Resíduo Disposto, coletadas e preparadas de acordo com o método descrito na página 43.

- . **Grupo 2** : Fragmentos Detríticos de Magnetita e Ilmenita, separados durante a Análise Mineralógica das Frações Silte e Areia (Página 66).

- . **Grupo 3** : Fragmentos Neoformados NEFM e FPCM, também separados durante a Análise Mineralógica das Frações Silte e Areia (Página 67).

Procurou-se observar nesses 3 grupos feições morfológicas, neoformações, recristalizações, dissoluções ou qualquer outro aspecto ligado à evolução geoquímica do resíduo. Um total de 30 feições foram observadas, fotografadas e submetidas a análise química qualitativa no EDS para determinação dos seus principais elementos químicos. Cerca de 12 dessas observações resultaram em registros fotográficos de má qualidade, que não puderam ser aproveitados, restando apenas os gráficos obtidos com os resultados das análises pelo EDS.

Grupo 1: Análise no MEV de Fragmentos “in natura” de Resíduo Disposto

Fragmentos de Resíduo Disposto “in natura” coletados nos 6 níveis amostrados foram analisados no MEV segundo duas escalas diferentes de observação: Avaliação da composição global dos fragmentos e Avaliação de morfologias particulares dos fragmentos.

i. Avaliação da composição global dos fragmentos

Inicialmente as observações foram efetuadas numa escala que permitisse a visualização e a análise global dos fragmentos, possibilitando assim a determinação dos elementos químicos mais abundantes nas amostras de resíduo como um todo. Essas determinações foram executadas em fragmentos com diâmetro superior a 2,0 mm, coletados nas seis amostras de resíduo, e chegaram a resultados muito semelhantes entre si. A **Figura 31** contém um gráfico representativo do conjunto obtido nessas análises, que exhibe os principais elementos químicos constituintes dos fragmentos “in natura” de resíduo.

FIGURA 31: Espectro de EDS com os resultado da análise qualitativa dos elementos predominantes nos fragmentos “in natura” de Resíduo Disposto

Observa-se que os elementos mais abundantes nos fragmentos de resíduo analisados são: Si, Al, Ca, Fe, P, S, e Cl. Investigações sobre a natureza dos subprodutos originados nos processos de tratamento dos esgotos feitas por LINSTED et al (1971), NILSSON (1971), LINSTED & BENNET (1973), LOGSDON & SIMONS, (1973 a, b), MARUYAMA et al (1975) e HANNAH et al (1977) indicam que estes elementos devem se apresentar principalmente nos seguintes compostos:

P: A forma mais provável de ocorrência do Fósforo na fase sólida dos resíduo deve ser a de Fosfatos, que têm como principal origem a carga orgânica dos esgotos e devem ocorrer principalmente associados ao Cálcio e ao Ferro.

Cl: O Cloro deve ocorrer na fase sólida dos resíduo principalmente sob a forma de Cloro-complexos orgânicos e inorgânicos.

S: A forma mais provável de ocorrência do Enxofre na fase sólida dos resíduo deve ser precipitado como Sulfatos, principalmente de Cálcio e Ferro. Existe a possibilidade teórica de que uma parcela possa ocorrer sob a forma de Sulfetos, dependendo das condições de Eh.

Ca: A principal forma de ocorrência do Cálcio na fase sólida dos resíduo devem ser a de Carbonato, além dos Fosfatos e Sulfatos já citados.

Fe: De acordo com a literatura, a principal forma de ocorrência do Ferro na fase sólida dos resíduo deve ser a de Hidróxido. No entanto é possível que ocorram também quantidades consideráveis de Carbonatos, Sulfatos e Fosfatos, e com menor probabilidade de Sulfetos.

Além destes compostos citados na bibliografia pode-se acrescentar a existência das seguintes associações na fase sólida dos resíduos, detectadas nas análises mineralógicas realizadas:

Si e Al: O Silício está associado a Silicatos como o Quartzo e, juntamente com o Alumínio, a Alumino-silicatos como Caulinita e Micas.

Ca: A principal forma de ocorrência do Cálcio detectada pela análise mineralógica é a de Carbonato.

Assim, os elementos mais abundantes no Resíduo Disposto são Si, Al, Ca, Fe, P, S, e Cl. Os elementos Ca, Fe, P, e S devem estar mutuamente associados em Carbonatos, Sulfatos, Fosfatos e Hidróxidos. Os elementos Si e Al estão incluídos em silicatos e alumino-silicatos.

ii. Avaliação de morfologias particulares nos fragmentos

Depois da caracterização da composição química global dos fragmentos, eles foram submetidos à observações adicionais que procuraram, desta vez em escala de detalhe, caracterizar os diversos compostos presentes e as morfologias a eles associadas.

Foram identificados e analisados diversos compostos, que nesta exposição foram divididos em: Compostos neoformados não associados a metais pesados, Compostos neoformados associados a metais pesados e Compostos de origem detrítica.

. Compostos neoformados não associados a metais pesados (exceto Fe)

Foram observadas diversas feições morfológicas indicadoras da ocorrência de neoformações, envolvendo apenas os elementos mais abundantes nos resíduos: Si, Al, S, P, Fe e Ca. Essas análises resultaram nas **Fotografias 06 a 12**, acompanhadas respectivamente pelas **Figuras 32 a 39**.

FOTOGRAFIA 06: Micro-agregados neoformados sobre Mica potássica. Composição mais provável dos micro-agregados: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio e Hidróxido de Ferro. Aumento de 750X.

FIGURA 32: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 06.

FOTOGRAFIA 07: Micro-estruturas do tipo box-work neoformadas sobre Mica potássica. Composição mais provável: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio e Hidróxido de Ferro. Aumento de 350X.

FIGURA 33: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 07.

FOTOGRAFIA 08: Micro-agregados neoformados sobre plano basal de fragmento de Mica potássica. Composição mais provável dos agregados: Carbonatos de Cálcio e Ferro e Hidróxido de Ferro. Aumento de 1000X.

FIGURA 34: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 08.

FOTOGRAFIA 09: Micro-agregados neoformados ao redor de fragmento detrítico de Mica potássica. Composição mais provável dos agregados: Carbonatos de Cálcio e Ferro e Hidróxido de Ferro. Aumento de 1500X.

FIGURA 35: Espectro de EDS com os elementos identificados no fragmento de Mica da fotografia 09.

Nas Fotografias 06, 07, 08 e 09 é possível observar a ocorrência de micro-agregados de forma esférica, alongada, e que apresentam uma superfície uniforme. Em sua composição, de acordo com os respectivos espectros de EDS, estão presentes principalmente Carbonatos de Cálcio e Ferro, Hidróxido de Ferro e Sulfato de Cálcio. Esses micro-agregados surgem nessas fotografias associados a fragmentos detríticos de Mica potássica. O crescimento observado de micro-agregados diretamente sobre os fragmentos micáceos sugere a possibilidade de existir uma relação geoquímica entre posições da superfície alteradas das micas e o crescimento dos compostos neoformados. A verificação dessa possibilidade exigiria um aprofundamento deste estudo, fugindo ao escopo da dissertação. Porém, deverá ser objeto de futuros trabalhos.

FOTOGRAFIA 10: Micro-cristal possivelmente neoformado de Fosfato de Cálcio. Sobre ele alguns micro-agregados de Carbonatos de Cálcio e Ferro e Hidróxido de Ferro. Aumento de 2000X.

FIGURA 36: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 10.

FOTOGRAFIA 10

FIGURA 36

FOTOGRAFIA 11: Micro-cristais possivelmente neoformados de Sulfato de Cálcio. Aumento de 500X.

FIGURA 37: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 11.

FOTOGRAFIA 11

FIGURA 37

FOTOGRAFIA 12: Micro-agregado esponjoso neoformado de Sílica. Aumento de 750X.

FIGURA 38: Espectro de EDS com o elemento identificado na feição observada na fotografia 12.

FOTOGRAFIA 12

FIGURA 38

FIGURA 39: Espectro de EDS com elementos presentes em feição analisada em fragmento de resíduo “in natura”. Compostos mais prováveis: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio, Fosfatos de Cálcio e Ferro, Cloreto de Sódio e Mica Potássica.

As Fotografias 10 e 11, acompanhadas pelas Figuras 36 e 37, evidenciam a presença de indivíduos aparentemente cristalinos e neoformados de Sulfato de Cálcio e Fosfato de Cálcio. A Fotografia 12, acompanhada pela Figura 38, denota a existência de Sílica remobilizada em feição neoformada. A Figura 39 mostra em conjunto todos os compostos neoformados já citados, acompanhados de Cloreto de Sódio e Mica detritica.

Assim, Carbonatos, Fosfatos e Sulfatos de Cálcio e Ferro, citados na literatura como constituintes dos resíduos de ETE's, além de Sílica neoformada, têm a sua presença efetivamente comprovada nos resíduos pelas microfotografias e respectivo espectros de EDS.

. Compostos neoformados associados a metais pesados

A análise no MEV dos fragmentos “in natura” de resíduo disposto detectou a presença de Bário, Cromo, Cobre, Chumbo, Zinco e Terras Raras, inseridos em compostos cujas características morfológicas indicam terem sido resultado de neoformação.

Cabe ressaltar que os elementos acima citados ocorrem no resíduo disposto em teores muito baixos quando comparados aos teores dos elementos principais Cálcio, Ferro, Enxofre, Fósforo, Silício e Alumínio, e por isso a sua identificação e análise foi objeto de cuidadosa investigação ao Microscópio Eletrônico de Varredura, com a realização de um grande número de observações, muitas delas infrutíferas. Verificou-se que os elementos traço citados estão associados aos mesmos compostos neoformados anteriormente identificados: Carbonatos de Cálcio e Ferro, Sulfato de Cálcio, Fosfato de Cálcio e Hidróxido de Ferro.

Essas análises resultaram nas **Fotografias 13 a 17** e nas **Figuras 40 a 48**, mostrados a seguir.

FOTOGRAFIA 13: Ao centro, micro-agregado neoformado. Composição mais provável: Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro contendo Cobre. Ao redor micro-agregados de Carbonatos de Cálcio e Ferro e pequenas lamelas de Mica potássica. Aumento de 1000X.

FIGURA 40: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 13.

FOTOGRAFIA 13

FIGURA 40

FOTOGRAFIA 14: Micro-agregado neoformado sobre borda de Mica potássica. Composição mais provável: Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro com Zinco. Presença possível de Carbonato de Sódio. Aumento de 1500X.

FIGURA 41: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 14.

FOTOGRAFIA 14

FIGURA 41

FOTOGRAFIA 15: Imagem split obtida por eletrão retrodifuso (esquerda) e normal (direita) de micro-agregado tabular neoformado. Composição: Carbonatos e Fosfatos de Cálcio com Lantânio, Neodímio e Cério. Presença de Caolinita. Aumento de 3500X.

FIGURA 42: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 15.

FOTOGRAFIA 15

FIGURA 42

FOTOGRAFIA 16: Imagem com eletron retrodifuso de micro-agregado neoformado. Composição: Sulfato de Cálcio; Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro com Cobre. Ao redor Carbonatos de Cálcio e Caolinita. Aumento: 3500X.

FIGURA 43: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 16.

FOTOGRAFIA 16

FIGURA 43

FOTOGRAFIA 17: Imagem split com eletron retrodifuso (esquerda) e normal (direita) de micro-agregado neoformado. Composição: Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro com Cromo. Presentes Carbonato e Sulfato de Cálcio e também Caolinita. Aumento de 3000X.

FIGURA 44: Gráfico EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 17.

FOTOGRAFIA 17

FIGURA 44

FIGURA 45: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Sulfatos de Cálcio e Bário; Carbonatos de Cálcio/Magnésio; Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro; Mica Potássica.

FIGURA 46: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Fosfato de Cálcio contendo Chumbo e Bário; Carbonato de Cálcio; Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro; Caolinita.

FIGURA 45

FIGURA 46

FIGURA 47: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Sulfatos de Cálcio, contendo Bário e Estrôncio; Carbonatos de Cálcio/Magnésio; Carbonato e/ou Hidróxido de Ferro.

FIGURA 48: Espectro de EDS de micro-agregado. Composição mais provável: Fosfato de Cálcio contendo Chumbo; Carbonatos de Cálcio; Carbonato e/ou Hidróxido de Ferro.

FIGURA 47

FIGURA 48

Dentre os diversos metais estudados nesta dissertação foram identificadas neoformações associadas a Cu, Cr, Pb e Zn, e não foram identificadas neoformações associadas a Ag, Cd, Mn e Ni. Além disso foram também identificadas neoformações envolvendo alguns metais que não eram originalmente objeto deste estudo como Ba, Ce, La, Nd e Sr.

Nas neoformações associadas a esses metais, Cu, Cr e Zn surgem nos espectros de EDS associados a feições que resultaram em picos intensos para Fe, provavelmente sob as formas de Hidróxidos e Carbonatos. Enquanto isso, os metais Pb, Ba, Ce, La, Nd e Sr surgem nos espectros de EDS associados a feições que resultaram em picos intensos para os elementos S, P e Ca, provavelmente sob as formas de Sulfatos, Fosfatos e Carbonatos de Cálcio.

Compostos de origem detrítica

Além das neoformações anteriormente descritas, durante a observação dos fragmentos “in natura” ao MEV foram identificados três constituintes detríticos, que ocorrem em quantidades muito reduzidas: Zircão, Tungstênio Metálico e Ouro metálico. Os espectros obtidos nas análise de EDS são apresentados nas Figuras 40 e 41.

FIGURAS 49 e 50: Espectros de EDS com os elementos identificados em micro-fragmentos de minerais detríticos contidos no resíduo “in natura”. Compostos mais prováveis: Zircão e Liga Metálica de Ferro com Tungstênio.

FIGURA 49

FIGURA 50

FIGURA 51: Espectro de EDS em análise por eletron retrodifuso com os elementos identificados em fragmento “in natura” de resíduo disposto, contendo Ouro Metálico, Prata e Cobre, provavelmente em partícula detrítica de liga metálica. Presentes também Carbonato de Cálcio e Hidróxido e/ou Carbonato de Ferro.

FIGURA 51

As Figuras 49, 50 e 51 mostram a presença dos elementos Ag, Au, Cu, W e Zr incluídos em compostos de origem detrítica. Dentre esses elementos salienta-se a ocorrência do metal Ag, provavelmente constituindo liga metálica junto a Au e Cu.

A Prata é um metal pesado importante do Resíduo Disposto que não foi detectado sob a forma de compostos neoformados. A sua ocorrência em fragmentos metálicos detríticos, formando ligas com outros metais pode ser responsável por uma parcela significativa do seu conteúdo total no resíduo.

O Zircônio deve estar contido no mineral Zircão, bastante comum. Já o Tungstênio deve estar contido em fragmento de liga metálica, provavelmente associado ao Ferro.

Grupo 2: Análise no MEV de Fragmentos Detríticos dos Óxidos de Fe Magnetita e Ilmenita contidos no Resíduo Disposto

Alguns grãos dos minerais Magnetita e Ilmenita foram separados durante a realização da análise mineralógica das frações silte e areia das amostras de Resíduo Disposto, conforme relato efetuado na página 66 e 67. Esses grãos foram submetidos ao MEV e ao EDS para detalhamento de feições morfológicas e dos compostos eventualmente existentes em suas superfícies. A decisão de executar essa análise foi tomada tendo em vista o grande número de referências sobre o papel dos óxidos e hidróxidos de Fe na retenção e atenuação de metais.

Dessas análises foram obtidas as **Fotografias 18, 19 e 20** relacionadas respectivamente às **Figuras 52, 53 e 54**.

FOTOGRAFIA 18: Cristal de Magnetita detrítica. Sobre ele pequenos indivíduos neoformados de Carbonatos de Cálcio e Magnésio. Aumento de 1000X.

FIGURA 52: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 18.

FOTOGRAFIA 19: Detalhe da imagem anterior mostrando as neoformações de Carbonato de Cálcio e Magnésio sobre o cristal de Magnetita. Aumento de 3500X.

FIGURA 53: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 19.

FOTOGRAFIA 20: Grão de Ilmenita observado ao MEV. Aumento de 350X.

FIGURA 54: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 20.

A partir das feições apresentadas nas Fotografias 18, 19 e 20 e respectivas Figuras 52, 53 e 54 evidenciam-se que os cristais de Magnetita têm associados à sua superfície micro-cristais de Carbonatos de Cálcio e Magnésio. Esses micro-cristais aparentam possuir estrutura cristalina bem definida e assumem a morfologia romboédrica. A precipitação de carbonatos de Ca e Mg sobre os cristais de Óxido de Ferro pode estar associada à dinâmica geoquímica do Resíduo Disposto, configurando-se nessa hipótese uma relação direta entre esses minerais e o ambiente geoquímico configurado nos resíduos. No entanto, não é possível descartar totalmente a hipótese da origem dessa deposição carbonática estar relacionada à gênese primária da própria Magnetita, portanto fora do ambiente geoquímico dos resíduos. Os fragmentos de Ilmenita não apresentaram nenhum indício de associação com compostos neoformados.

Grupo 3: Análise no MEV de Fragmentos Neoformados NEFM (Nódulos Esféricos Ferruginosos Magnéticos) e FPCM (Fragmentos Poliminerálicos Cimentados Microcristalinos) contidos no Resíduo Disposto.

Com a realização da análise mineralógica das frações silte e areia do resíduo disposto, foram separados os fragmentos descritos nas páginas 67 e 68, denominados naquela ocasião de NEFM e FPCM. Estes fragmentos foram submetidos à análise no MEV e no EDS para definição de suas características morfológicas e composicionais, resultando nas feições exibidas nas Fotografias 21, 22 e 23 e nas respectivas Figuras 55, 56 e 57.

FOTOGRAFIA 21: Nódulo Esférico Ferruginoso Magnético (NEFM) observado ao MEV. É perceptível a feição resultante do embricamento de indivíduos sacaroidais. Composição global mais provável do nódulo: Carbonatos e/ou Fosfatos de Cálcio; Carbonatos e/ou Fosfatos e/ou Hidróxidos de Ferro. Aumento de 500X.

FOTOGRAFIA 21

FIGURA 55

FOTOGRAFIA 22: Detalhe da imagem anterior mostrando as neoformações. Composição mais provável: Fosfato e/ou Carbonato de Cálcio; Fosfatos e/ou Carbonatos e/ou Hidróxidos de Ferro. Aumento de 2000X.

FIGURA 56: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 22.

FOTOGRAFIA 22

FIGURA 54

FOTOGRAFIA 23: Fragmento Poliminerálico Cimentado Microcristalino (FPCM). Composição mais provável do cimento: Fosfato e/ou Carbonato e/ou Sulfatos e/ou Cloreto de Cálcio. Aumento de 2000X.

FIGURA 57: Espectro de EDS com os elementos identificados na feição observada na fotografia 23.

FOTOGRAFIA 23

FIGURA 57

As feições exibidas nas Fotografias 21, 22 e 23 e respectivas Figuras 55, 56 e 57 evidenciam que os nódulos NEFM são constituídos predominantemente por Carbonatos e Fosfatos de Cálcio e Ferro e também por Hidróxido de Ferro. Estes compostos apresentam morfologias que indicam uma origem associada a processos de neoformação, que podem ser resultado tanto do condicionamento químico do lodo como de uma reorganização geoquímica interna do próprio Resíduo Disposto. Os fragmentos FPCM têm o cimento constituído principalmente por Fosfato, Carbonato e Sulfato de Cálcio e devem ser também neoformados, assim como os nódulos. Como os dois tipos de fragmentos ocorrem apenas em algumas zonas dos resíduos, fica reforçada a hipótese da sua origem estar ligada a mecanismos internos de reorganização geoquímica do resíduo. Deve ser salientado que não foram encontradas na literatura pesquisada referências sobre fragmentos como esses, e portanto será necessária a realização de pesquisas adicionais para melhor caracterizá-los, principalmente no que se refere à sua ocorrência nos outros corpos de resíduo depositados no pátio da ETE de Barueri.

De forma geral, os resultados obtidos pela observação das morfologias dos fragmentos de resíduos com a utilização do MEV e EDS mostrou que a quase totalidade dos metais pesados identificados está incluída em compostos de Ca e Fe, que devem ter se originado na etapa de condicionamento químico do lodo durante o processo de tratamento dos esgotos. Em alguns casos foi observada a deposição de micro-agregados neoformados diretamente sobre fragmentos detríticos de Micas e Magnetita, porém não foi possível determinar com segurança a existência de uma relação genética entre eles.

Assim, aparentemente a fase sólida na qual estão inseridos os metais pesados é predominantemente constituída por Carbonatos, Sulfatos e Fosfatos de Ca e Fe e Hidróxidos de Fe, todos neoformados, mal cristalizados ou amorfos e de granulometria muito fina. É esta a fase sólida, portadora dos metais, que deve estar sofrendo lexicagem dentro do pacote de resíduos e consequentemente provocando o aumento dos teores dos metais na base do pacote. Esse deve ser um dos mecanismos de reorganização geoquímica do Resíduo Disposto.

C. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO SOTOPOSTO AOS RESÍDUOS

1. Caracterização química

A caracterização química do Solo Sotoposto aos resíduos do Corpo Norte foi executada também através da determinação do pH e da análise do seu conteúdo em metais pesados com duas aberturas. Os resultados serão apresentados a seguir.

a. Determinação do pH

No Solo Sotoposto aos resíduos do corpo Norte foram coletadas 15 amostras num perfil vertical, sendo 7 amostras de canal e 8 amostras de trado. Essas amostras apresentaram os valores de pH contidos na Tabela 39.

TABELA 39: Valores de pH's medidos no Solo Sotoposto aos resíduos do corpo Norte

AMOSTRA	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	pH
CNA-07	2,80 a 3,00	2,90	6,28
CNA-08	3,10 a 3,20	3,15	4,79
CNA-09	3,40 a 3,50	3,45	5,11
CNA-10	3,60 a 3,80	3,70	5,11
CNA-11	3,90 a 4,00	3,95	5,31
CNA-12	4,00 a 4,10	4,05	5,74
CNA-13	4,40 a 4,50	4,45	5,35
TNA-01	4,50 a 4,70	4,60	5,82
TNA-02	4,70 a 4,90	4,80	6,10
TNA-03	4,90 a 5,10	5,00	6,48
TNA-04	5,10 a 5,30	5,20	6,34
TNA-05	5,30 a 5,50	5,40	6,39
TNA-06	5,50 a 5,70	5,60	6,11
TNA-07	5,70 a 5,90	5,80	6,12
TNA-08	5,90 a 6,10	6,00	6,45
Média	5.83		
Desvio Padrão	0.56		
Erro da média	0.15		
Valor mais provável (limite de confiança de 90 %) 5.83 ± 0.26			

Observa-se nessa tabela que os solos analisados apresentam valores médios de pH com 90% de probabilidade de estarem situados na faixa entre 5,57 e 6,09, caracterizando assim condições ligeiramente ácidas. Esses valores são compatíveis aos obtidos para o pH da água subterrânea da região que mostram um valor médio próximo a 5,50. (SÃO PAULO (Estado) SABESP, 1994b).

A variação vertical do pH dos solo sotopostos aos resíduos pode ser observada na **Figura 58**, apresentada a seguir.

FIGURA 58: Variação do pH do Solo Sotoposto de acordo com a profundidade

Nesta figura é possível verificar que excluindo-se a amostra de solo mais próxima aos resíduos, que tem pH igual a 6,28, ocorrem duas zonas com comportamentos distintos do pH:

. **A primeira** vai da profundidade 3,10m (abaixo do contato solo-resíduo) até a profundidade 5,10m, tendo portanto 2,00 m de espessura. Nessa zona ocorre um aumento praticamente constante no valor do pH de 4,79 para 6,48,

. **A segunda** vai da profundidade de 5,10m até o final do perfil a 6,10m tendo 1,00m de espessura. Nessa zona ocorre uma leve tendência de decréscimo do pH de valores próximos a 6,35 para valores próximos a 6,12, com exceção da amostra mais profunda que tem pH de 6,45. Pode-se afirmar que de forma geral nessa zona o pH oscila entre 6,12 e 6,45.

Verifica-se que os pH's do solo sotoposto são inferiores aos pH's do Resíduo Disposto. Este fato sugere que a maioria dos metais que possam ter chegado até o solo dissolvidos em fluidos originados a partir do resíduos podem ter permanecido em solução.

b. Dosagem dos metais pesados com abertura por Ácidos Fortes a Quente

A análise química para dosagem do conteúdo total dos metais pesados contidos no Solo Sotoposto ao Corpo Norte executada com abertura por Ácidos Fortes a Quente, apresentou os resultados contidos na **Tabela 40**, mostrada a seguir.

TABELA 40 : Teores dos metais no Solo Sotoposto - Abertura: Ácidos Fortes a Quente

AMOSTRA	INTERVALO (m)	PONTO MÉDIO (m)	TEOR T, NO SOLO (mg/kg) - ABERTURA: ÁCIDOS FORTES A QUENTE								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CNA-07	2,80 a 3,00	2,90	0,90	nd	33,00	36,00	27,00	27,00	35,00	18400,00	30,00
CNA-08	3,10 a 3,20	3,15	0,40	nd	32,00	47,00	13,00	25,00	38,00	17500,00	20,00
CNA-09	3,40 a 3,50	3,45	0,30	nd	32,00	48,00	13,00	30,00	30,00	19500,00	20,00
CNA-10	3,60 a 3,80	3,70	0,30	nd	37,00	73,00	16,00	35,00	44,00	22400,00	40,00
CNA-11	3,90 a 4,00	3,95	0,20	nd	30,00	62,00	13,00	37,00	38,00	19400,00	40,00
CNA-12	4,00 a 4,10	4,05	nd	nd	24,00	52,00	11,00	21,00	36,00	11100,00	10,00
CNA-13	4,40 a 4,50	4,45	0,10	nd	14,00	43,00	7,00	20,00	30,00	5500,00	10,00
TNA-01	4,50 a 4,70	4,60	0,10	nd	11,00	32,00	6,00	19,00	32,00	4900,00	10,00
TNA-02	4,70 a 4,90	4,80	3,00	nd	18,00	38,00	9,00	21,00	40,00	9600,00	20,00
TNA-03	4,90 a 5,10	5,00	1,70	nd	10,00	82,00	6,00	16,00	40,00	5000,00	20,00
TNA-04	5,10 a 5,30	5,20	0,60	nd	18,00	60,00	4,00	18,00	30,00	5300,00	10,00
TNA-05	5,30 a 5,50	5,40	0,30	nd	6,00	60,00	4,00	16,00	27,00	2500,00	10,00
TNA-06	5,50 a 5,70	5,60	0,40	nd	10,00	43,00	7,00	14,00	33,00	3000,00	10,00
TNA-07	5,70 a 5,90	5,80	0,40	nd	6,00	91,00	5,00	11,00	36,00	3200,00	20,00
TNA-08	5,90 a 6,10	6,00	0,30	nd	4,00	226,00	8,00	13,00	43,00	5600,00	50,00
Média			0,60	nd	19,00	66,20	9,93	21,53	35,47	10193,33	21,33
Desvio Padrão			0,78	nd	11,40	47,30	6,01	7,83	5,10	7192,20	13,02
Erro da média			0,20	nd	2,94	12,23	1,55	2,02	1,32	1857,02	3,36
Valor mais provável (Limite de confiança de 90%)			0,60 ± 0,35	nd	19,00 ± 5,17	66,20 ± 21,52	9,93 ± 2,73	21,53 ± 3,55	35,47 ± 2,32	10193,33 ± 3268,35	21,33 ± 5,91

Hachurado menos denso: Valores anômalos até 2 vezes o teor normal (Tabela 41)

Hachurado mais denso: Valores anômalos superiores a 2 vezes o teor normal (Tabela 41)

A avaliação do significado desses teores dos pontos de vista geoquímico e ambiental pode ser feita através da sua comparação com teores medidos em solos não contaminados. Seria desejável a comparação desses teores com os teores dos metais do próprio local estudado antes da disposição do resíduo, porém estes dados não estão disponíveis. Dessa forma a comparação foi feita com os valores médios de teores de metais contidos em rochas similares às existente no local e no seu entorno (sedimentos areno-argilosos e solos de alteração de granitos). Neste caso são apresentados para comparação alguns dados extraídos de ALLOWAY, (1990), na Tabela 41.

TABELA 41: Abundância média dos metais pesados em algumas rochas(mg/kg)

METAL	CROSTA	ROCHAS GRANÍTICAS	ARENITOS	ARGILAS
Ag	0,07	0,04	0,25	0,07
Cd	0,1	0,09	0,05	0,22
Cr	100	4	35	90
Cu	50	13	30	39
Mn	950	400	460	850
Ni	80	0,5	9	68
Pb	14	24	10	23
Zn	75	52	30	120

ALLOWAY, (1990).

Considerando que o Solo Sotoposto amostrado sob os resíduos é constituído por sedimentos siltico-arenosos com pequeno teor de argilas, podemos utilizar para comparação os teores médios adotados por Alloway (1990) na Tabela 41, para arenitos e argilas, assumindo por precaução sempre o maior valor. Esse procedimento conduz às seguintes observações:

. O solo sotoposto aos resíduos não apresenta anomalias significativas para os metais Cd, Cr, Ni, Mn e Zn. Portanto estes solos não estão retendo quantidades anômalas da parcela desses metais que foi liberada dos resíduos.

. Os teores de Ag são anômalos em dois níveis:

a. No nível situado imediatamente abaixo do contato com os resíduos (espessura de 0,20m),

b. No nível situado entre 4,70m e 5,30m (espessura de 0,60m), assumindo valores até 12 vezes o teor normal, como é o caso da faixa situada entre 4,70m e 4,90m.

Nos demais intervalos os teores de Ag são de 1 a 2 vezes o teor normal. Portanto existem teores anômalos de Ag em praticamente todo o perfil.

. O Cu também apresenta teores superiores em até 2 vezes o teor limite, com exceção dos intervalos situados entre 2,80m e 3,00m (espessura de 0,20m logo abaixo do contato com os resíduos) e 4,50m a 4,90m (espessura de 0,40m), onde ocorre em teores considerados normais. O teor de Cu é especialmente elevado no intervalo situado entre 5,90m e 6,10m onde atinge um valor quase 6 vezes maior que o valor normal. Portanto existem teores anômalos do metal Cu apenas em níveis localizados do perfil.

. O Pb apresenta valores anômalos, de até de 2 vezes o teor limite, num intervalo situado abaixo do contato com os resíduos que vai de 2,80m até 4,00m tendo espessura de 1,20m. Abaixo deste intervalo o perfil apresenta teores considerados normais de Pb. Portanto existem teores anômalos de Pb apenas nos níveis mais superficiais do solo.

Essas observações sugerem que está havendo retenção no Solo Sotoposto ao Resíduo Disposto de quantidades variáveis apenas dos metais Ag, Cu e Pb. Os metais Cd, Cr, Ni, Mn e Zn não estão sendo retidos.

Além disso, é evidente que há uma zona mais rica em Fe, numa faixa que vai do contato solo-resíduo no nível 2,80m até o nível 4,10m portanto com espessura de 1,30m.

Para visualização da distribuição dos metais pesados contidos no Solo Sotoposto são apresentados a seguir nas Figuras 59 a 66 os gráficos com as variações verticais dos teores dos diversos metais dentro do solo, com exceção do metal Cd que não foi detectado.

**FIGURA 59: Ag NO SOLO SOTOPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Ag (mg/kg)

**FIGURA 60: Cr NO SOLO SOTOPOSTO - ABERTURA
POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Cr (mg/kg)

**FIGURA 61: Cu NO SOLO SOTOPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Cu (mg/kg)

**FIGURA 62: Ni NO SOLO SOTOPOSTO - ABERTURA
POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Ni (mg/kg)

**FIGURA 63: Pb NO SOLO SOTOPOSTO ABERTURA
POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Pb (mg/kg)

**FIGURA 64: Zn NO SOLO SOTOPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Zn (mg/kg)

**FIGURA 65: Mn NO SOLO SOTOPOSTO -
ABERTURA POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Mn (mg/kg)

**FIGURA 66: Fe NO SOLO SOTOPOSTO - ABERTURA
POR ÁCIDOS FORTES A QUENTE**
Teor de Fe (mg/kg)

Observando-se as Figuras 59 a 66 é possível verificar que:

- . Os metais Cr, Ni, Pb e Fe apresentam clara tendência de enriquecimento relativo na porção superior do perfil amostrado, próximo ao contato com os resíduos.

- . O metal Ag também exibe uma discreta tendência de acúmulo nos níveis mais superficiais do solo. O teor é mais elevado no contato resíduo-solo no nível 2,80m e se reduz continuamente até o nível 4,70. Porém, essa tendência é interrompida pelo surgimento de um nível anômalo entre 4,70m e 5,30m de profundidade, que aparentemente provoca uma nova elevação dos teores do solo situado logo abaixo.

- . O Cu apresenta uma leve tendência de aumento do teor com o aumento da profundidade. Essa tendência se acentua na base do perfil, com a ocorrência de um teor bastante anômalo de Cu a 6,10m de profundidade.

- . Os metais Zn e Mn denotam comportamento irregular e não evidenciam tendência preferencial de acúmulo em nenhum trecho do perfil.

Observa-se que a presença dos resíduos parece ter provocado a retenção de metais no Solo Sotoposto de forma mais acentuada numa faixa com cerca de 1,30m de espessura abaixo do contato. Como essa retenção superficial está perfeitamente caracterizada nas curvas de teores tanto dos metais claramente anômalos (Ag, Cu e Pb) quanto dos metais situados dentro dos limites considerados normais pela literatura (Cr, Ni, Zn e Fe), pode-se supor que os teores de todos esses metais no solo não contaminado original eram muito mais baixos que os atuais, além de serem também inferiores aos limites considerados naturais (Tabela 41).

Os níveis mais profundos do Solo Sotoposto retiveram os metais Ag e Cu em pontos localizados que provavelmente devem apresentar características texturais ou mineralógicas especiais. A existência desses níveis contaminados mais profundos prova que o solo sofreu a percolação de fluidos com Ag e Cu em solução, até essas profundidades. É muito provável que esses fluidos também carregassem quantidades variáveis dos outros metais oriundos dos resíduos, que no entanto não foram retidos pelo solo.

c. Dosagem de metais pesados com abertura por Água Deionizada a Quente

As amostras de Solo Sotoposto também foram submetidas à dosagem de metais com a utilização da abertura por Água Deionizada a Quente, com o objetivo de quantificar a parcela solúvel em água dos metais existentes nos solos. Os teores obtidos por esse método de abertura são apresentados na **Tabela 42**.

TABELA 42: Teores de metais no Solo Sotoposto - Abertura: Água Deionizada a Quente

Amostra	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	TEOR T _{S H2O} NO SOLO SOTOPOSTO (mg/kg) ABERTURA: ÁGUA DEIONIZADA A QUENTE								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CNA-07	2,80 a 3,00	2,90	0,10	nd	nd	2,00	2,00	nd	2,00	6,00	nd
CNA-08	3,10 a 3,20	3,15	0,10	nd	nd	1,00	nd	nd	nd	6,00	nd
CNA-09	3,40 a 3,50	3,45	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,00	nd
CNA-10	3,60 a 3,80	3,70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12,00	nd
CNA-11	3,90 a 4,00	3,95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,00	nd
CNA-12	4,00 a 4,10	4,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CNA-13	4,40 a 4,50	4,45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TNA-01	4,50 a 4,70	4,60	0,10	nd	nd	1,00	nd	nd	nd	nd	nd
TNA-02	4,70 a 4,90	4,80	0,10	nd	nd	2,00	nd	nd	nd	6,00	nd
TNA-03	4,90 a 5,10	5,00	0,10	nd	nd	8,00	nd	nd	nd	4,00	nd
TNA-04	5,10 a 5,30	5,20	0,10	nd	nd	5,00	nd	nd	nd	6,00	nd
TNA-05	5,30 a 5,50	5,40	0,10	nd	nd	5,00	nd	nd	nd	4,00	nd
TNA-06	5,50 a 5,70	5,60	0,20	nd	nd	4,00	nd	nd	nd	8,00	nd
TNA-07	5,70 a 5,90	5,80	0,20	nd	nd	8,00	nd	nd	nd	6,00	nd
TNA-08	5,90 a 6,10	6,00	0,20	nd	nd	31,00	nd	nd	nd	6,00	nd
Média			0,09	nd	nd	4,47	0,13	nd	0,13	5,20	nd
Desvio Padrão			0,07	nd	nd	7,86	0,52	nd	0,52	3,28	nd
Erro da média			0,02	nd	nd	2,03	0,13	nd	0,13	0,85	nd
Valor médio mais provável (Limite de confiança de 90%)			0,09 ± 0,04	nd	nd	4,47 ± 3,58	0,13 ± 0,23	nd	0,13 ± 0,23	5,20 ± 1,50	nd

As Figuras 67, 68 e 69 mostram a variação vertical dos teores de Ag, Cu e Fe.

A observação dos resultados contidos na **Tabela 42** permite distinguir três grupos de metais de acordo com o seu comportamento:

Grupo 1: Metais sem parcelas solúveis em água: Pb, Cr, Cd e Mn.

Grupo 2: Metais com parcelas solúveis em água retidas apenas na camada mais superficial do solo em contato direto com o resíduo: Zn e Ni.

Grupo 3: Metais com parcelas solúveis em água retidas na maior parte do perfil do solo: Cu, Ag e Fe.

Dentre esses grupos salienta-se o comportamento dos metais Ag e Cu, do Grupo 3, apresentado nas Figuras 67 e 68. Esses metais foram os únicos detectados em teores considerados efetivamente anômalos em alguns trechos do perfil de solo nas análises com abertura por Ácidos Fortes a Quente. A nova abertura, por Água Deionizada a Quente, também detectou teores anômalos desses metais.

É importante salientar que os metais dosados no solo através da abertura por água deionizada estão de fato retidos na sua fase sólida, pois todas as amostras foram coletadas acima do nível do NA, porém esses metais devem ter chegado ao solo dissolvidos em fluidos de percolação. Portanto a abertura utilizada propicia a determinação dos teores de metais que saíram em solução dos resíduos e que posteriormente foram retidos pelo solo.

O cálculo da parcela do teor total de cada metal retida nos solos sob formas mais solúveis pode ser feito através do estabelecimento da relação percentual entre os teores obtidos nas duas aberturas. Os resultados desse cálculo estão contidos na **Tabela 43**.

TABELA 43: Relação percentual entre os teores obtidos nas duas aberturas

Amostra	INTERVALO AMOSTRADO (m)	PONTO MÉDIO (m)	RELAÇÃO PERCENTUAL (Rp) ENTRE OS TEORES OBTIDOS NAS DUAS ABERTURAS(%)								
			$Rp = (T_{\text{água deionizada a quente}} / T_{\text{ácidos fortes a quente}}) \cdot 100$								
			Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
CNA-07	2,80 a 3,00	2,90	11,11	nd	nd	5,56	7,41	nd	5,71	0,03	nd
CNA-08	3,10 a 3,20	3,15	25,00	nd	nd	2,13	nd	nd	nd	0,03	nd
CNA-09	3,40 a 3,50	3,45	33,33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	nd
CNA-10	3,60 a 3,80	3,70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	nd
CNA-11	3,90 a 4,00	3,95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	nd
CNA-12	4,00 a 4,10	4,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CNA-13	4,40 a 4,50	4,45	nd	nd	nd	d	nd	nd	nd	nd	nd
TNA-01	4,50 a 4,70	4,60	100,00	nd	nd	3,13	nd	nd	nd	nd	nd
TNA-02	4,70 a 4,90	4,80	3,33	nd	nd	5,26	nd	nd	nd	0,06	nd
TNA-03	4,90 a 5,10	5,00	5,88	nd	nd	9,76	nd	nd	nd	0,08	nd
TNA-04	5,10 a 5,30	5,20	16,67	nd	nd	8,33	nd	nd	nd	0,11	nd
TNA-05	5,30 a 5,50	5,40	33,33	nd	nd	8,33	nd	nd	nd	0,16	nd
TNA-06	5,50 a 5,70	5,60	50,00	nd	nd	9,30	nd	nd	nd	0,27	nd
TNA-07	5,70 a 5,90	5,80	50,00	nd	nd	8,79	nd	nd	nd	0,19	nd
TNA-08	5,90 a 6,10	6,00	66,67	nd	nd	13,72	nd	nd	nd	0,11	nd
Média			26,35	nd	nd	4,95	0,49	nd	0,38	0,08	nd

Podem ser extraídas dessa tabela as seguintes observações:

. Respectivamente 7,41% e 5,71% dos metais Ni e Zn ocorrem nos solos sob formas solúveis, e somente no nível mais próximo ao contato com os resíduos.

. Os metais que apresentam porcentagens mais expressivas de formas mais solúveis são Ag e Cu que coincidentemente são os metais que apresentaram os teores totais mais anômalos em algumas zonas localizadas do perfil.

Verifica-se assim que o Solo Sotoposto reteve apenas os metais Ag e Cu, que devem ter chegado a ele dissolvidos em fluidos de percolação originários dos resíduos. Esses metais estão retidos no solo e se solubilizaram em água quente, portanto devem estar presos através de ligações facilmente deslocáveis, como as existentes na adsorção de metais em argilo-minerais. As formas solúveis de Ni e Zn ocorrem apenas na faixa superficial mais próxima do contato resíduo-solo, sendo possível que esses metais estejam dissolvidos na água intersticial ou ligados a compostos de granulometria muito fina provenientes dos resíduos que migraram para os vazios da camada mais superficial do solo.

2. Caracterização física

Tal como no Resíduo Disposto a caracterização física do Solo Sotoposto limitou-se à determinação da sua distribuição granulométrica.

a. Caracterização da distribuição granulométrica

Os resultados das análises granulométricas realizadas nas amostras de Solo Sotoposto são apresentados na Tabela 44.

TABELA 44: Distribuição granulométrica do Solo Sotoposto aos resíduos

RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS - SOLO SOTOPOSTO																
		DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA														
F R A Ç Õ E S	PROFUNDIDADE (m)	2,90	3,15	3,45	3,70	3,95	4,05	4,45	4,60	4,80	5,00	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00
	ARGILA	24,92	19,54	20,70	26,40	24,31	28,46	17,77	25,50	26,82	16,32	28,15	28,76	19,78	8,14	2,64
	SILTE FINO	7,55	3,65	7,51	8,07	9,96	8,15	8,36	7,75	8,05	11,62	11,93	12,33	4,28	1,35	2,32
	SILTE GROSSO	14,46	15,94	15,85	15,05	13,74	10,50	13,30	11,91	8,87	8,27	12,77	16,13	8,44	4,65	3,25
	AREIA FINA	49,31	57,19	53,48	49,09	48,75	50,20	59,88	52,65	52,36	62,60	46,65	42,87	67,20	54,80	36,82
	AREIA GROSSA	3,75	3,69	2,45	1,37	3,24	2,70	0,68	1,87	3,22	1,52	0,79	0,43	1,98	31,05	54,95
	TOTAL	99,99	100,01	99,99	99,98	100,00	100,01	99,99	99,68	99,32	100,33	100,29	100,52	101,68	99,99	99,98
		RESUMO														
F R A Ç Õ E S	ARGILA	24,92	19,54	20,70	26,40	24,31	28,46	17,77	25,50	26,82	16,32	28,15	28,76	19,78	8,14	2,64
	SILTE	22,01	19,59	23,36	23,12	23,70	18,65	21,66	19,66	16,92	19,89	24,70	28,46	12,72	6,00	5,57
	AREIA	53,06	60,88	55,93	50,46	51,99	52,90	60,56	54,52	55,58	64,12	47,44	43,30	69,18	85,85	91,77

Para efeito de classificação dos materiais a composição granulométrica de cada amostra de solo foi lançada em diagrama triangular, expressa em termos dos seus teores de argila, silte e areia, sendo utilizada a classificação proposta por Sheppard, (1954) (in: PETTIJOHN, 1976). O resultado obtido está contido no Diagrama Triangular mostrado na **Figura 70**.

FIGURA 70: Classificação granulométrica do Solo Sotoposto

Considerando-se apenas o teor de argila, que é o mais importante para este trabalho, é possível observar na Figura 70 que existem três grupos de materiais no perfil de solo amostrado:

- O primeiro grupo é o mais pobre em argila, que ocorre em teores entre 2,64% e 8,14%. Esse grupo é constituído pelas amostras coletadas na base do perfil, entre os níveis 5,70m e 6,10m. Esses materiais são classificados como Areias.

- O segundo grupo apresenta teores intermediários de argila, que variam entre 16,32% e 20,70 %. Esse grupo é constituído pelas amostras referentes aos níveis 3,10m a 3,50m; 4,40m a 4,50m; 4,90m a 5,10m e 5,50m a 5,70m. Essas amostras são classificadas como Areias Siltosas, Areias Argilosas e Areias Siltico-argilosas.

. O terceiro grupo é o que apresenta os maiores teores de argila, que variam entre 24,31 % e 28,76%. Esse grupo é constituído pelas amostras referentes aos níveis 2,80m a 3,00m; 3,60m a 4,10m; 4,50m a 4,90m e 5,10m a 5,50m.

O teor de argila é um parâmetro frequentemente citado na literatura como um dos fatores que podem influenciar a capacidade de fixação de metais por parte dos solos. Comparando-se os teores dos metais mostrados na Tabela 40 da página 87 com a distribuição granulométrica exibida na Tabela 44 é possível correlacionar os dois parâmetros.

O metal Ag aparece com teores mais anômalos nos níveis 2,80m a 3,00m; 4,70 a 4,90 e 4,90m a 5,10m. Dois desses níveis pertencem ao grupo com teor de argila mais elevado. Há portanto uma aparente correlação entre os parâmetros teor de Ag e teor de argila no solo.

O metal Cu aparece em teores anômalos nos níveis 3,60m a 3,80m; 4,90m a 5,10; 5,70m a 5,90m e 5,90m a 6,10m. Apenas um desses níveis pertence ao grupo com maior teor de argilas. Ao contrário, o teor mais anômalo de Cu no solo ocorre na camada mais arenosa do perfil, situada entre 5,90m e 6,10m. Portanto, aparentemente não há uma relação entre o teor de Cu e o teor de argila no solo.

Dos resultados da análise granulométrica do Solo Sotoposto evidencia-se portanto que o solo tem uma composição predominantemente arenosa e que seus níveis mais argilosos aparentemente estão retendo o metal Ag, enquanto o metal Cu está associado às frações mais arenosas. Essas associações no entanto não se definem claramente.

3. Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica do Solo Sotoposto foi obtida através de duas determinações: Análise Mineralógica da Fração Argila e Análise Mineralógica das Frações Silte e Areia.

a. Análise Mineralógica da Fração Argila

Nas análises granulométricas foram separadas as frações mais finas ($\phi < 2\mu$) para que fossem submetidas à Análise Mineralógica por Difratomia de Raios X. Essas análises resultaram na composição mineralógica contida na Tabela 45.

TABELA 45: Composição mineralógica da fração fina (< 2µm) do Solo Sotoposto

PROFUNDIDADE (m)	OCORRÊNCIA DOS MINERAIS DETECTADOS NAS AMOSTRAS			
	MINERAIS DOMINANTES		MINERAIS TRAÇO	
	MINERAL DO GRUPO DA CAOLINITA	MINERAL DO GRUPO DAS MICAS	MINERAL DO GRUPO DAS ESMECTITAS	GOETHITA
2,80 a 3,00	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
3,10 a 3,20	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
3,40 a 3,50	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
3,60 a 3,80	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
3,90 a 4,00	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
4,00 a 4,10	ND	ND	ND	ND
4,40 a 4,50	ND	ND	ND	ND
4,50 a 4,70	ND	ND	ND	ND
4,70 a 4,90	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
4,90 a 5,10	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
5,10 a 5,30	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
5,30 a 5,50	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
5,50 a 5,70	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
5,70 a 5,90	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO
5,90 a 6,10	ESSENCIAL	ESSENCIAL	TRAÇO	TRAÇO

ESSENCIAL: Acima de 5 %

ACESSÓRIO: Entre 1% e 5 %

TRAÇO: Abaixo de 1%

Na tabela 45 é possível observar que o Solo Sotoposto aos resíduos tem a sua fração fina composta predominantemente por minerais dos grupos da Caolinita e da Mica, acompanhados por traços de minerais do grupo das Esmeclitas e por Goethita.

As Figuras 71 a 73 mostradas a seguir, exibem os difratogramas obtidos para as diversas amostras.

FIGURA 71: Difratogramas de Raios X realizados na fração < 2µm das amostras de Solo Sotoposto (C7= 2,90m ; C8= 3,15m ; C9= 3,45m ; C10= 3,70m ; C11=3,95m)

Na **Figura 71** observa-se os difratogramas referentes às amostras C7 a C11, coletadas entre as profundidades de 2,80m e 4,00m, portanto na faixa com cerca de 1,20m de espessura situada abaixo dos resíduos. Nos gráficos obtidos é possível observar os picos referentes aos principais minerais, porém percebe-se claramente uma intensa oscilação vertical perturbando as curvas.

FIGURA 72: Difratogramas de Raios X realizados na fração < 2 μ m das amostras de Solo Sotoposto (C12= 4,05m ; C13= 4,45m ; T1= 4,60m ; T2= 4,80m)

Na **Figura 72** são exibidos os difratogramas referentes às amostras C12 a T2, coletadas entre as profundidades de 4,00m e 4,90m. Com exceção da amostra T2 os gráficos obtidos são mal definidos e não permitem a identificação de minerais. Também mostram perturbações que são menos acentuadas que as dos gráficos da Figura 71.

FIGURA 73: Difratogramas de Raios X realizados na fração < 2 μ m das amostras de Solo Sotoposto (T4= 5,20m ; T5= 5,40m ; T6=5,60m ; T7=5,80m ; T8=6,00m)

Na **Figura 73** são apresentados os difratogramas referentes às amostras T4 a T8 coletadas entre as profundidades de 5,10m e 6,10m, portanto na faixa com cerca de 1,00m de espessura situadas na base do perfil. Os gráficos obtidos são muito bem definidos, não exibem nenhum tipo de oscilação vertical ou perturbação e permitem a identificação dos principais minerais. Cabe observar que a amostra T3 apresentou difratograma muito semelhante ao da amostra T2, porém não foi possível a sua inclusão na Figura 72 devido a problemas de formatação do seu arquivo gráfico. A análise dos difratogramas contidos nas **Figuras 71 a 73** leva às seguintes observações:

. Os gráficos obtidos para as amostras do topo do perfil de solo, principalmente nas amostras C7 a C11, situadas entre 2,80m e 4,00m de profundidade, portanto numa faixa com cerca de 1,20m de espessura logo abaixo dos resíduos mostram perturbações nas curvas obtidas. Essas perturbações podem ter duas explicações: 1. Fluorescência secundária causada pelo uso de tubo de Cu no Difratômetro para analisar amostras com teor mais elevado de Fe. 2. Ocorrência de amorfização ou cristalização de constituintes da fração fina das amostras que provoca o surgimento de raias difusas no difratograma (KLUG & ALEXANDER, 1974).

O fato do fenômeno ocorrer em amostras sequenciais mais próximas ao contato com o resíduo sugere que estes podem estar influenciando diretamente as características mineralógicas das frações mais finas do solo a eles sotoposto, seja provocando amorfização ou cristalização de compostos nessas frações, seja liberando substâncias amorfas para os solos, como hidróxidos ou carbonatos de ferro, por exemplo, pois de fato essa faixa apresenta teores mais elevados de Fe. Essa hipótese deve ser melhor investigada, principalmente no que se refere à repetição da sua ocorrência nos solos sotopostos a outros corpos de resíduos.

. Os difratogramas obtidos para as amostras C12 a T1, situadas entre as profundidades de 4,00m a 4,70m, resultaram em gráficos mal definidos, típicos de materiais amorfos.

. Os difratogramas obtidos para as amostras coletadas abaixo de 4,70m (T2 a T8) não demonstram oscilações ou perturbações e identificam minerais com boa cristalinidade.

A análise mineralógica da fração fina do solo sotoposto mostrou que ela é composta principalmente por Caolinita e Mica e acessoriamente por Esmeclita e Goethita. Alguns difratogramas mostraram perturbações que podem ser resultado de amorfização ou cristalização de minerais numa faixa que vai do contato resíduos-solo no nível 2,80m, até o nível 4,70m. Assim, é possível que estejam ocorrendo nessa faixa modificações na composição e/ou estrutura dos minerais da fração mais fina do solo por influência direta do resíduo. Essa possibilidade deverá ser objeto de novas pesquisas, tanto para confirmar a sua ocorrência no corpo Norte quanto a sua repetição em solos sotopostos a outros corpos de resíduos na área da ETE.

b. Análise mineralógica das frações silte e areia

As frações silte e areia separadas durante a análise granulométrica das amostras de solo foram submetidas à caracterização mineralógica, que chegou aos resultados da **Tabela 46**, mostrada a seguir.

TABELA 46: Resultados da análise mineralógica das frações silte e areia do Solo Sotoposto

PROFUNDIDADE (m)	AGREGADOS E MINERAIS IDENTIFICADOS							
	DETRÍTICOS						NEOFORMADOS	
	QTZ	MIC	TUR	ZIR	ILM	EST	-	-
TODAS: 2,80 a 6,10	ESSENCIAL	ACESSÓRIO	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	TRAÇO	ND	ND

ESSENCIAL: Acima 5 %

ACESSÓRIO: Entre 1 % e 5 %

TRAÇO: Abaixo de 1 %

Os minerais detríticos identificado no Solo Sotoposto aos resíduos apresentam as seguintes características:

1) **QTZ = QUARTZO:** Fragmentos sub-angulares, incolores e brancos, localmente recobertos por películas e crostas finas de hidróxido de ferro. O mineral está presente em todas as amostras como mineral essencial mais abundante.

2) **MIC = MICAS INDISTINTAS:** Micas variadas, principalmente Muscovitas incolores e tabulares. Mineral acessório em todas as amostras de solos.

4) **TUR = TURMALINA:** Fragmentos angulares de coloração negra e brilho vítreo característico. Mineral presente como traço em todas as amostras.

5) **ZIR = ZIRCÃO:** Fragmentos sub-angulares a sub-arredondados, de coloração rosada, alaranjada e incolor, com hábito prismático característico. Mineral traço presente em todas as amostras.

6) **ILM = ILMENITA:** Grãos sub-angulares, de coloração negra e brilho metálico. Mineral traço presente em todas as amostras.

7) **EST = ESTAUIROLITA:** Grãos angulares, vítreos, de coloração caramelo. Mineral traço presente em todas as amostras.

É importante salientar que além desses minerais detríticos não foram identificados minerais neoformados nas frações silte e areia do solo sotoposto aos resíduos.

Assim, fica evidenciado que as frações silte e areia do solo sotoposto aos resíduos são compostas principalmente por Quartzo, acessoriamente por Micas e contêm traços de Turmalina, Zircão, Ilmenita e Estauroлита. Os grão desses minerais são sub-angulares a sub arredondados, e têm origem detrítica sedimentar. Não ocorrem neoformações

4. Caracterização Micromorfológica e observação de morfologias

As amostras de Solo Sotoposto foram submetidas a trabalhos de caracterização micromorfológica e observação de morfologias com o objetivo de verificar a ocorrência de estruturas e morfologias que pudessem ser associadas a mecanismos de dissolução e/ou precipitação influenciados pela presença dos resíduos e identificar minerais portadores dos metais pesados, associando-os às diferentes feições existentes.

Esse trabalho foi executado com a utilização de duas técnicas distintas: Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura associada a EDS.

a. Análise Micromorfológica em Microscópio Petrográfico Ótico

Amostras indeformadas de Solo Sotoposto foram submetidas a impregnação e laminação sendo posteriormente analisadas no microscópio petrográfico ótico. Essa análise, voltada principalmente para os aspectos micromorfológico dos solos, apresentou os resultados exibidos na Tabela 47.

TABELA 47: Resultados das análises micromorfológicas efetuadas em lâminas delgadas confeccionadas a partir de amostras indeformadas de Solo Sotoposto

AMOSTRA	DESCRIÇÃO GERAL	DESCRIÇÃO DA MATRIZ	DESCRIÇÃO DOS GRÃOS	ESTRUTURAS OBSERVADAS	DISSOLUÇÃO / DEPOSIÇÃO
TODAS: 2,80m a 6,10m	Material constituído por grãos sub-angulares de Quartzo, Micas e Opacos. Os espaços entre esses grãos são preenchidos em parte por minerais argilosos.	Não ocorre matriz. O solo de origem sedimentar se mostra ao microscópio com textura característica, onde predominam grãos silteosos de quartzo.	Fragmentos detríticos, nas dimensões silte e areia, de minerais opacos (Ilmenita) e transparentes (Quartzo, Muscovita, Turmalina, Zircão e Estauroлита).	<u>Observada somente a presença de porosidade, relacionada à gênese sedimentar. Não foram observadas outras microestruturas relevantes.</u>	<u>Na escala de observação utilizada não foi observada nenhuma feição associada a dissolução ou neoformação de compostos minerais.</u>

Na Tabela 47 é possível observar que as amostras de solo do perfil são muito semelhantes entre si do ponto de vista de suas estruturas internas, quando observadas ao microscópio ótico. A diferença mais importante existente entre as amostras é a variações no teor de areias e siltes nos diversos níveis amostrados, já detectadas na análise granulométrica. As informações obtidas ao microscópio sobre a natureza mineralógica dos constituintes também confirmaram aquelas já obtidas nas análises mineralógicas anteriores.

A ausência de microestruturas e morfologias relevantes para este trabalho, detectáveis ao microscópio petrográfico, se deve principalmente à própria natureza do solo, de origem sedimentar. Assim foram identificadas apenas estruturas e morfologias associadas a essa gênese, tais como arredondamento dos grãos e porosidade.

Do ponto de vista micromorfológico poucas informações foram obtidas com a utilização desse método como já havia ocorrido na análise ao microscópio ótico das amostras de resíduo.

b. Observação de morfologias no Microscópio Eletrônico de Varredura

De modo geral as observações ao MEV foram divididas em dois procedimentos: o primeiro voltado à finalidade de avaliar a composição global dos fragmentos de solo e a segunda visando identificar as formas de inserção dos metais pesados nos constituintes dos solos.

i. Avaliação da composição global dos fragmentos

Para esta finalidade os fragmentos de solo foram analisados numa escala que propiciou a obtenção da sua composição global, com a determinação dos elementos químicos mais abundantes. A observação de inúmeros grãos não evidenciou feições associáveis a fenômenos de dissolução ou neoformação no solo sotoposto. As análises das amostras mostraram apenas os minerais detríticos já identificados anteriormente.

Os resultados foram todos muito semelhantes entre si, e dessa forma foram selecionados para apresentação apenas dois dos espectros obtidos por EDS, nas **Figuras 71 e 72**.

FIGURAS 71 E 72: Espectros de EDS obtidos na determinação executada em grão do Solo Sotoposto, evidenciando o total predomínio de Si e Al.

FOTOGRAFIA 71

FIGURA 72

Pelas figuras 71 e 72 percebe-se que os solos têm como elementos mais abundantes o Si e o Al, inseridos nos silicatos e alumino-silicatos que constituem os minerais essenciais Quartzo e Caolinita, detectados nas análises mineralógicas.

ii. Associações de constituintes dos solos com metais pesados

Os grão selecionados foram detalhadamente observados ao MEV porém quase não foi possível a observação de metais pesados associados a minerais constituintes do solo. A única ocorrência observada, mostrada na **Figura 73**, foi a do elemento Zn associado a hidróxido de ferro contido em fragmento coletado na amostra TNA-08, da base do perfil. Essa amostra tem composição predominantemente arenosa e de acordo com a análise química efetuada com abertura por ácidos fortes a quente, apresenta teores anômalos apenas do metal Cu, que no entanto não foi identificado na análise ao MEV.

FIGURAS 73: Espectro de EDS obtido em determinação executada em fragmento de Solo Sotoposto, mostrando a presença de Zn associado a Hidróxido de Ferro.

Cabe ressaltar que os teores dos metais pesados nos solos são muito inferiores aos seus teores nos resíduos. Dessa forma a detecção no MEV de associações desses metais com os constituintes dos solos é tarefa bem mais difícil do que nos resíduos, demandando a observação intensiva e detalhada de um grande número de fragmentos. Tal nível de detalhamento não fez parte do escopo desta dissertação, um primeiro trabalho de caracterização geral, e portanto não foi executado.

A observação de morfologias em amostras do solo sotoposto com utilização do MEV acoplado ao EDS não apresentou resultados conclusivos com relação às associações de metais pesados com os constituintes dos solos, com exceção da detecção de Zn associado a hidróxidos de ferro (Figura 73).

VI. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES FINAIS

A. O RESÍDUO FRESCO GERADO EM BARUERI E A SUA COMPARAÇÃO COM OUTROS RESÍDUOS DE ETE'S

O método de tratamento de esgotos adotado na ETE de Barueri envolve três etapas: Tratamento Primário, Secundário e Terciário, este último incluindo o processo de Condicionamento Químico do Lodo. A grande maioria dos trabalhos levantados sobre comportamento ambiental de lodos gerados em ETE's estuda lodos gerados na Europa e nos Estados Unidos, em estações que empregam apenas os Tratamentos Primário e Secundário, sem a utilização portanto do Tratamento Terciário. A maioria desses trabalhos emprega a denominação Lodo Ativado para designar os lodos estudados e se preocupa apenas em definir as suas características físico-químicas finais, como por exemplo seus teores de metais pesados ou seus valores de pH. Não se nota uma preocupação especial em caracterizar os processos e reações envolvidas durante a geração dos lodos estudados para depois associá-los ao comportamento de cada lodo nos respectivos ambientes de disposição. Cabe salientar que a ausência da etapa de Condicionamento Químico faz com que esses lodos sejam muito diferentes do Resíduo Fresco gerado em Barueri. Dessa forma, é muito difícil estabelecer comparações lineares e diretas entre os comportamentos geoquímicos do lodo de Barueri e dos lodos estudados nesses trabalhos.

Nos Lodos Ativados gerados pelo processo de digestão aeróbia, os metais ficam predominantemente ligados a Polímeros Extracelulares Bacterianos, portanto de natureza orgânica (BROWN & LESTER 1979, 1980, 1982a,b; RUDD et al, 1983). LESTER, (1983) afirma porém, que a realização de uma nova digestão do Lodo Ativado, desta vez em condições anaeróbias, libera novamente os metais, dos polímeros para a solução.

A posterior execução do Condicionamento Químico desse lodo, já digerido por duas vezes, resulta na reincorporação dos metais à fase sólida, agora porém através da sua mineralização em compostos inorgânicos, tais como fosfatos, carbonatos, óxidos e principalmente hidróxidos, que são precipitados durante o processo de Condicionamento. Esse é o processo adotado em Barueri.

Os compostos precipitados incorporam uma parcela significativa dos metais pesados (LINSTED et al, 1971; NILSSON, 1971; LINSTED & BENNET, 1973; LOGSDON & SIMONS, 1973 a,b; MARUYAMA et al, 1975; HANNAH et al, 1977 e JORGENSEN & JOHNSEN, 1989). Fica evidente, que do ponto de vista da forma de inserção dos metais nos compostos, o Lodo Condicionado e o Lodo Ativado são completamente diferentes entre si, e essa diferença certamente deve exercer grande influência no comportamento geoquímico desses lodos nos ambientes superficiais. Essa comparação no entanto, não foi objeto de nenhum dos trabalhos pesquisados para a elaboração dessa dissertação.

CHANG et al, (1984) afirma que alguns pesquisadores observaram a maior disponibilidade para as plantas de metais contidos em compostos inorgânicos, quando comparados a metais contidos em "lodos originados de esgotos", não especificando porém a que tipo de lodos esses autores se referiam (Lodo Ativado?). Como uma das principais características do processo de condicionamento químico dos lodos em Barueri é exatamente a incorporação dos metais em compostos inorgânicos, é possível que os metais presentes nos compostos inorgânicos precipitados também sejam mais móveis do que aqueles contidos nas estruturas orgânicas dos Lodos Ativados. Essa hipótese deverá ser ainda estudada para a ETE de Barueri, nos Lodos Ativados e Digeridos ali produzidos.

A mobilidade dos metais inseridos nos compostos inorgânicos do Lodo Condicionado, tais como carbonatos, fosfatos e hidróxidos é logicamente resultado direto da solubilidade desses compostos, e portanto deve ser muito influenciada pelas condições de pH do ambiente. Diversos trabalhos (ARGAMAN & WEDDLE, 1973; JORGENSEN, 1975; ANDERSSON, 1977a; CALMANO, 1988 e GEMERT et al, 1988) mostram claramente a relação direta entre o aumento da mobilidade dos metais e a redução do pH do ambiente.

No entanto, a avaliação da solubilidade desses compostos através da sua comparação direta com padrões teóricos de solubilidade x pH, deve ser feita com muita cautela. Segundo JENKIS et al (1964) a avaliação da solubilidade desses compostos, principalmente dos hidróxidos, não pode ser feita com segurança através da análise de curvas teóricas de solubilidade em função do pH, pois tais compostos quando recém-precipitados, apresentam solubilidade invariavelmente maior do que a dos mesmos compostos precipitados há mais tempo ("aged"). Os hidróxidos e demais compostos contidos no Lodo Condicionado são considerados como recém-precipitados no sistema, e assim a sua solubilidade real pode ser mais alta do que a sua solubilidade teórica. Por isso, nesta dissertação não foram mencionadas ou utilizadas as curvas teóricas de solubilidade x pH, seja para análise, comparação ou previsão da solubilidade dos metais detectados nos resíduos. Esta tarefa poderá ser objeto de futuros trabalhos.

B. O COMPORTAMENTO DO RESÍDUO DISPOSTO

Os resultados obtidos pelo conjunto de análises realizadas nas amostras de Resíduo Disposto possibilitam afirmar com segurança que o Resíduo Disposto em Barueri está sofrendo um processo de adaptação geoquímica às condições ambientais superficiais tropicais, ligado primeiramente a uma forte redução no valor do seu pH. O Resíduo Fresco no momento da sua geração apresentava pH próximo a 12, portanto francamente alcalino. Decorridos 18 meses de exposição ao ar livre esse valor caiu para 7,5.

A forte redução no valor do pH do Resíduo Fresco deve ter sido consequência da sua disposição ao ar livre. Existe uma discreta tendência de aumento no valor do pH do Resíduo Disposto, do topo (valores próximos a 7,3) para a base do pacote (valores próximos a 7,8). Assim os valores de pH das regiões superficiais, mais próximas ao meio externo (topo), são ligeiramente inferiores aos das regiões mais internas e profundas (base). Esse fato sugere que o agente causador da redução do pH pode ter origem no meio externo, estando ligado às condições climático-ambientais. CAMPANELLA et al (1986) concluem em seu trabalho que os metais contidos em lodos de ETE's podem ser solubilizados em condições naturais por chuvas ácidas.

Portanto, a exposição do Resíduo Disposto às condições intempéricas superficiais tropicais deve ter sido um dos principais agentes causadores da redução no valor do seu pH. Este fato por sua vez favoreceu a solubilização dos compostos inorgânicos presentes no Resíduo Fresco, tais como carbonatos, hidróxidos e fosfatos, todos portadores de metais pesados, precipitados durante o processo de Condicionamento Químico do Lodo.

De fato, a comparação entre os teores dos metais contidos nas amostras de Resíduo Disposto e os teores originais dos mesmos metais no Resíduo Fresco demonstra sem sombra de dúvida que ocorreu uma forte redução nos teores de quase todos os metais durante os 18 meses de exposição dos resíduos ao ar livre. Em média houve remoção de 64,86% do Cádmio, 48,98% da Prata, 44,89% do Chumbo, 34,55% do Níquel, 19,65% do Cromo e 17,89% do Cobre, não ocorrendo remoção do Zinco. Portanto a ordem observada para a intensidade relativa de remoção dos metais nos resíduos é: $Cd > Ag > Pb > Ni > Cr > Cu \gg Zn$. Essa ordem no entanto, deve ser encarada com cautela pois ela evidencia comportamentos geoquimicamente anômalos, principalmente associados à não remoção do Zn, que é um metal usualmente solúvel. A explicação mais provável para essa incongruência é a ocorrência de uma forte subestimação nos teores médios de Zn no Resíduo Fresco, causada provavelmente por erro analítico ou na amostragem. Esse mesmo fenômeno aparentemente ocorreu também para Cu e Cr, porém em escala bem mais reduzida.

Além da remoção dos metais do pacote de resíduo como um todo, verificou-se que os teores dos metais dosados na base do pacote de Resíduo Disposto encontram-se entre 1,9 e 3,5 vezes superiores aos teores dosados no topo. A ordem para a intensidade de concentração na base do pacote é: $\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni} = \text{Cu}$. A observação desse fenômeno evidencia que a reorganização geoquímica dos resíduos incluiu uma diferenciação vertical dos seus constituintes metálicos. Essa diferenciação pode ter sido causada pela ocorrência isolada ou simultânea de dois mecanismos: diminuição mais intensa dos teores no topo do pacote do que na base (aumento relativo), provocada por remoção direta dos metais para o meio externo e/ou diminuição dos teores do topo e aumento dos teores da base (aumento absoluto), causada por remobilização interna e migração vertical dos metais, do topo para a base do pacote. De qualquer maneira fica claro que ocorreu a reorganização desses constituintes dentro do pacote.

Contribuindo para explicar esse fenômeno, a dosagem de metais através da abertura por Água Deionizada a Quente demonstrou que existe uma parcela de cada metal contido no Resíduo Disposto que é solúvel em água. A ordem relativa observada para o tamanho da parcela solúvel de cada metal é: $\text{Ni} > \text{Cu} \gg \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Fe}$. Ni e Cu apresentam as maiores parcelas sob formas solúveis. É importante salientar que essas parcelas podem tanto ter sido solubilizadas durante a abertura, ou seja, estavam ligadas à fase sólida e foram dissolvidas, como já poderiam estar solubilizadas na água intersticial do resíduo. CAMPANELLA et al (1985) afirmam que lodos de ETE's contêm metais solubilizados na água retida nos seus interstícios. Verificou-se além disso que, assim como os teores totais, os teores da parcela solúvel dos metais também são mais altos na base do que no topo do pacote de resíduos. Como o teor de umidade na base do pacote é muito superior ao do topo, fica reforçada a hipótese da ocorrência prévia dessa parcela dissolvida na água intersticial do resíduo.

Verificou-se também que Cr, Zn, Ag e Pb apresentam simultaneamente as menores parcelas sob formas solúveis e os maiores fatores de concentração na base do pacote, enquanto Ni e Cu se comportam de forma exatamente oposta. Foi observada portanto uma relação inversa entre o fator de concentração na base do pacote e o tamanho da parcela solúvel de cada metal. Esse fato leva à conclusão de que o aumento da concentração dos metais na base do pacote de resíduos deve estar se fazendo principalmente através da remobilização interna de suas formas menos solúveis, portanto predominantemente associadas à fase sólida. A análise granulométrica do resíduo Disposto contribuiu para esclarecer esse fato, pois através dela verificou-se que as amostras coletadas na base do pacote de resíduos apresentam uma composição granulométrica mais rica nas frações silte fino e argila que as do topo. Essa concentração de materiais mais finos na base do pacote de resíduos leva à conclusão de que ocorreu lescivagem no Resíduo Disposto.

Conclui-se que a parcela dos metais que se concentrou na base do pacote de resíduos associada às formas pouco solúveis, o fez através do mecanismo da lescivagem. Conclui-se também que essa parcela dos metais pesados deve estar adsorvida, complexada, retida ou co-precipitada junto aos constituintes mineralógicos da fração granulométrica mais fina dos resíduos.

A análise mineralógica da fração fina ($< 2\mu\text{m}$) do Resíduo Disposto revelou a presença da **Caolinita, Micas e Carbonatos de Ca e Mg**, estes muito mal cristalizados ou amorfos. A análise química do resíduo detectou um teor aproximado de 4% de Fe, originário da adição de FeCl_3 ao sistema no processo de condicionamento químico do lodo. Segundo ECKENFELDER, 1991 esse Fe deveria se precipitar sob a forma de hidróxidos, principalmente devido à adição de Ca(OH)_2 durante o mesmo processo, e dessa forma seria de se esperar que tais hidróxidos fossem detectados na análise mineralógica dos finos. No entanto, a difratometria de raios X da fração fina do resíduo não detectou a presença de hidróxidos ou outros compostos de Fe sob formas cristalinas. Conclui-se daí que tais compostos se precipitaram sob a forma de compostos amorfos.

Pode-se afirmar portanto que os metais pesados que migraram para a base do pacote de resíduos por lescivagem, associados a partículas sólidas da fração fina, devem tê-lo feito predominantemente ligados aos seguintes compostos: **Carbonatos mal cristalizados ou amorfos de Ca e Mg e Carbonatos e/ou Hidróxidos amorfos de Fe**. É possível também que haja uma associação à **Caolinita e às Micas**. A análise mineralógica da fração areia do Resíduo Disposto revelou a presença de fragmentos com feições morfológicas botrioidais, típicas de neoformação, e cavidades típicas de dissolução. Esse fato reforça as evidências já detectadas de estar ocorrendo uma reorganização geoquímica interna dos resíduos, já denunciada pelas análise químicas.

A investigação de morfologias no MEV e EDS dos fragmentos de Resíduo Disposto "in natura" mostrou que os elementos mais abundantes no Resíduo Disposto são Si, Al, Ca, Fe, P, S, e Cl. Os elementos Si e Al devem estar incluídos nos silicatos e alumino-silicatos de origem detrítica. Já os elementos Ca, Fe, P, e S devem estar mutuamente associados em compostos neoformados durante o processo de Condicionamento Químico do Lodo, principalmente **Carbonatos, Fosfatos, Sulfatos e Hidróxidos**, conforme já havia sido apontado por ARGAMAN & WEDDLE, (1973). De fato, foram observados no MEV muitos micro-agregados com essa composição. Algumas vezes esses micro-agregados ocorrem morfológicamente associados à superfície de micro-fragmentos detríticos de Mica potássica, indicando a possibilidade de existir uma relação geoquímica entre posições da superfície alteradas das micas e o crescimento dos compostos neoformados. A análise detalhada de morfologias dos fragmentos de Resíduo Disposto levou à identificação de neoformações associadas a **Cu, Cr, Pb, Zn, Ba, Ce, La, Nd e Sr**.

Cu, Cr e Zn encontram-se associados a **Hidróxidos de Ferro** e possivelmente **Carbonatos de Ferro**. Já o **Pb** ocorre associado a materiais mais ricos nos elementos **S, P e Ca**, sob a forma de **Sulfatos, Fosfatos e Carbonatos de Cálcio**. A observação e análise no MEV e EDS de morfologias dos fragmentos neoformados separados durante a análise mineralógica da fração areia, evidenciou que os nódulos **NEFM** são constituídos predominantemente por **Carbonatos e Fosfatos de Cálcio e Ferro** e também por **Hidróxido de Ferro**. Estes compostos apresentam morfologia claramente indicadora da ocorrência de neoformação que pode ser tanto resultado do condicionamento do lodo como da reorganização geoquímica interna do resíduo disposto. Os fragmentos **FPCM** têm o seu cimento constituído principalmente por **Fosfato e Carbonato de Cálcio**, e secundariamente por **Sulfato de Cálcio**. Tais fragmentos também são claramente neoformados, e podem ter as mesmas origens dos nódulos **NEFM**.

De forma geral, a observação no MEV e a análise no EDS das morfologias presentes nos resíduos demonstrou objetivamente que existe no resíduo uma associação direta entre metais pesados e compostos neoformados no processo de condicionamento químico do lodo e que a quase totalidade dos metais pesados identificados estão incluídos em micro-agregados de compostos de **Ca e Fe**, precipitados nesse processo. Em alguns casos foi observada a deposição desses micro-agregados sobre fragmentos de micas detríticas, porém não foi possível determinar com segurança a existência de relação genética entre eles.

A fase sólida que sofre lescivagem no pacote de resíduos, na qual estão inseridos os metais pesados, é constituída portanto por Carbonatos, Sulfatos e Fosfatos de **Ca e Fe** e Hidróxidos de **Fe**, todos neoformados, amorfos ou muito mal cristalizados, eventualmente associados à superfície de Micas detríticas e Caolinita. A migração vertical desta fase é que está provocando o aumento dos teores dos metais na base do pacote de resíduos. Conclui-se finalmente que o Resíduo Disposto em Barueri está sofrendo no mínimo dois processos geoquímicos simultâneos:

1º: Remoção dos metais para o meio externo. Essa remoção deve ser predominantemente das formas mais solúveis dos metais e pode estar ocorrendo em toda espessura, porém é mais intensa na porção mais superficial do pacote de resíduos. A causa dessa remoção deve estar ligada a fenômenos climáticos ambientais.

2º: Remobilização interna com migração para a base do pacote de partículas sólidas muito finas ligadas a formas pouco solúveis dos metais. Essa migração vertical ocorre através do processo de lescivagem. Os metais estão principalmente associados às partículas muito finas de carbonatos, fosfatos e sulfatos de **Ca e Mg** e também possivelmente de carbonatos e hidróxidos **Fe**, todos neoformados, mal cristalizados ou amorfos.

C. O SOLO SOTOPOSTO AO RESÍDUO DISPOSTO

As análises realizadas nas amostras do solo sotoposto ao Resíduo Disposto mostraram que ele está sofrendo influência do resíduo, porém essa influência é parcial e limitada.

Verificou-se inicialmente que o pH médio do solo é 5,83 portanto inferior ao pH médio do Resíduo Disposto. Um pH com essa ordem de grandeza favorece a permanência em solução dos metais que eventualmente tenham sido solubilizados a partir do resíduo e indica condições físico-químicas desfavoráveis para imobilização desses metais no solo.

De fato, o solo sotoposto aos resíduos não apresenta anomalias significativas para **Cd, Cr, Fe, Ni, Mn e Zn**, de onde conclui-se que os solos não estão retendo quantidades anômalas da parcela desses metais liberada dos resíduos. Os únicos metais que foram detectados em teores que podem ser considerados anômalos no solo são **Ag, Cu e Pb**. Os teores de **Ag** são mais elevados no nível situado imediatamente abaixo do contato com os resíduos e no nível situado entre 4,70m e 5,30m, assumindo valores até 12 vezes o teor normal. Nos demais intervalos os teores de **Ag** são de 1 a 2 vezes o teor normal. O **Cu** também ocorre em teores superiores em até 2 vezes o teor normal, sendo especialmente elevado no intervalo situado entre 5,90m e 6,10m onde atinge um valor quase 6 vezes maior que o valor normal. O **Pb** apresenta valores anômalos, de até de 2 vezes o teor limite, num intervalo situado abaixo do contato com os resíduos que vai de 2,80m até 4,00m.

Verifica-se nos gráficos de variação vertical dos metais no solo que a presença dos resíduos provocou a retenção de todos os metais no Solo Sotoposto numa faixa com cerca de 1,30m de espessura logo abaixo do contato. Essa retenção superficial está perfeitamente caracterizada nas curvas de teores tanto para os metais claramente anômalos (Ag, Cu e Pb) quanto para os metais situados dentro dos limites considerados normais pela literatura (Cr, Ni, Zn e Fe). Conclui-se daí que os teores de todos esses metais no solo não contaminado original eram muito inferiores aos atuais, além de serem também inferiores aos limites considerados naturais por ALLOWAY, (1990) para esse tipo de solo.

Pode-se afirmar além disso, que ocorreu a contaminação de alguns níveis mais profundos do Solo Sotoposto, que retiveram **Ag e Cu** em pontos localizados. A existência desses níveis contaminados mais profundos prova que o solo sofreu a percolação de fluidos com Ag e Cu em solução até essas profundidades. É muito provável que esses fluidos também carregassem em solução quantidades variáveis dos outros metais oriundos dos resíduos, que no entanto não foram retidos pelo solo.

A abertura das amostras de solo com água deionizada a quente apresentou resultados que auxiliam na explicação desse comportamento. **Pb**, **Cr**, **Cd** e **Mn** não apresentaram parcelas solúveis retidas no solo. Já **Zn** e **Ni** apresentaram parcela solúvel retida apenas na camada mais superficial do solo em contato direto com o resíduo. Finalmente, **Cu**, **Ag** e **Fe** apresentaram parcelas solúveis retidas na maior parte do perfil do solo. Verifica-se daí que apenas os metais **Ag** e **Cu** ocorrem em formas solubilizáveis no interior do perfil de solo. Portanto o Solo Sotoposto reteve apenas **Ag** e **Cu**, que necessariamente chegaram até ele dissolvidos nos fluidos de percolação originados nos resíduos. Como esses metais se solubilizaram na abertura do solo com água, devem estar ligados à fase sólida por ligações deslocáveis, como as existentes na adsorção de metais a argilo-minerais. As formas solúveis de **Ni** e **Zn** ocorrem apenas na faixa superficial mais próxima do contato resíduo-solo, sendo possível que estejam dissolvidos em água intersticial ou ligados a compostos de granulometria muito fina, originados dos resíduos e que penetraram nos vazios da camada mais superficial do solo em contato.

É muito importante a observação de que os únicos metais que apresentaram parcela solúvel em água no perfil são exatamente os mesmos que se encontram em teores efetivamente anômalos no solo: **Ag** e **Cu**. Tal coincidência sugere que esses metais chegaram ao solo em solução aquosa, sendo então retidos.

A análise granulométrica do Solo Sotoposto não esclareceu de forma categórica a causa dessa retenção, pois não estabeleceu uma relação segura entre os teores das diversas frações granulométricas do solo e os teores dos metais. Verificou-se que o solo tem uma composição predominantemente arenosa e que seus níveis mais argilosos aparentemente estão retendo apenas **Ag**, enquanto que o **Cu** está associado às frações mais arenosas. Não está explicado porque apenas esses metais ficaram retidos em níveis mais profundos do solo.

A análise mineralógica da fração fina dos solos mostrou que ela é composta principalmente por Caolinita e Mica e acessoriamente por Esmectita e Goethita. Alguns difratogramas mostraram perturbações que podem ser resultado de amorfização ou cristalização de minerais, numa faixa com quase 2,0 m de espessura logo abaixo do contato com os resíduos. Portanto é possível que estejam ocorrendo modificações na composição e/ou estrutura dos minerais da fração mais fina do solo nessa faixa, por influência direta do resíduo. Essa possibilidade deverá ser objeto de novas pesquisas, tanto para confirmar a sua ocorrência no corpo Norte quanto a sua repetição em solos sotopostos a outros corpos de resíduos. A análise mineralógica das frações silte e areia do solo sotoposto leva à conclusão de que elas são compostas por minerais comuns, de origem detritica sedimentar, sem a ocorrência de neoformações.

A observação no MEV e a análise no EDS das morfologias das amostras do solo sotoposto também não esclareceu as formas de associação dos metais no solo, com exceção da detecção de **Zn** associado a hidróxidos de ferro. Cabe ressaltar que os teores dos metais pesados nos solos são muito inferiores aos seus teores nos resíduos e dessa forma a detecção no MEV de associações desses metais com os constituintes dos solos é tarefa bem mais difícil do que nos resíduos. A obtenção de informações morfológicas envolvendo metais e o solo sotoposto exigirá assim uma observação muito mais intensiva e detalhada das amostras.

Conclui-se portanto que os solos sotopostos aos Resíduo Disposto estão sofrendo algumas influências do resíduo. A primeira delas é a retenção de pequenas quantidade de todos os metais na camada mais superficial com cerca de 1,30m de espessura abaixo do contato com os resíduos. Apenas **Ag, Cu e Pb** ocorrem em valores claramente anômalos, mas não foi esclarecido porque somente estes metais estão sendo retidos em maior quantidade. A outra possível influência dos resíduos no solos é a alteração da cristalinidade de argilo minerais, possibilidade aventada a partir dos difratogramas de raios X, que pode ter sérias influências ambientais conforme será explicado no próximo item desta discussão.

D. CONSEQUÊNCIAS AMBIENTAIS DA EXPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS

As consequências ambientais da disposição dos resíduos são de duas naturezas:

1. Possíveis impactos na qualidade da água: Concluiu-se que em 18 meses de exposição dos resíduos ao ar livre houve uma intensa remoção dos seus metais, que entraram em solução e não foram retidos pelo solo sotoposto em quantidades consideráveis. Portanto esses metais continuaram em solução e dessa forma podem ter atingido o lençol freático e os cursos superficiais. Dentre os metais estudados o comportamento mais preocupante é o do Cádmio, pois esse metal é extremamente tóxico, foi o mais removido dos resíduos e não teve nenhuma parcela retida pelo solo. Cabe ressaltar entretanto, que a análise das águas superficiais não fez parte do escopo dessa dissertação e dessa forma tal hipótese não foi objetivamente verificada.

2. Possíveis impactos solo: A detecção de possível recristalização ou amorfização dos constituintes da fração mais fina do solo em contato com os resíduos deverá ser novamente estudada com mais detalhe. A maioria dos "liners" construídos para isolamento de resíduos utiliza solos argilosos como matéria prima. Se efetivamente os resíduos causarem algum tipo de modificação na estrutura cristalina dos minerais argilosos desses solos, poderão provocar também modificações nas características geotécnicas que dependam da integridade dos argilominerais, como a permeabilidade por exemplo. Tal fato tornaria esses "liners" totalmente inócuos.

Do ponto de vista ambiental a conclusão mais importante desta dissertação é que os resíduos estudados são geoquimicamente ativos, apresentam um processo de reorganização interna, liberam constituintes metálicos para outros compartimentos do ambiente e podem estar interferindo nas características do solo sotoposto.

Dessa forma conclui-se que os resíduos estudados efetivamente oferecem riscos ambientais, cuja dimensão deverá ser melhor pesquisada.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALESII, B.A.; FULLER, W.H. ; BOYLE, M.V. (1980); **Effect of Leachate Flow Rate on Metal Migration Through Soil**; in: J. Environ. Qual., Vol. 9, nº 1, pp 119 : 126.
- ALMEIDA, F.F.M. (1964); **Fundamentos Geológicos do Relevo Paulista**; in: Boletim do Instituto Geológico, São Paulo 41, pp 169 : 263.
- ALLOWAY, B.J. (1990); **Heavy Metals in Soil**, ALLOWAY, B.J. Ed., Blackie, Glasgow-London.
- ANDERSSON, A. 1977a, **Heavy Metals in Swedish Soils: On their Retention, Distribution and Amounts**; in: Swedish J. Agric. Res., 7, pp 7 : 20.
- _____ (1977b); **The distribution of Heavy Metals in Soils and Soil Material as Influenced by the Ionic Radius**; in: Swedish J. Agric. Res., 7, pp 79 : 83.
- _____ (1979); **Om the Distribution of Heavy Metals as Compared to Some Other Elements Between Grains Size Fractions in Soils**; in: Swedish J. Agric. Res., 9, pp 7 : 13.
- ANDERSON, A.; NILSON, K.O. (1972); **Enrichment of Trace Elements from Sewage Sludge Fertilizers in Soils and Plants**. Ambio 1, pp 176 : 179.
- ARGAMAN, Y.; WEDDLE, C.L. (1973); **Fate of Heavy Metals in Physical-Chemical Treatment Processes**; in: Water 1973, AIChE Symposium Series, 70, 136, pp 400 : 414.
- ASAMI, T. (1988); **Soil Pollution by Metals from Mining and Smelting Activities**; in: **Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mining Tailings**, SALOMONS W. & FORSTNER, U. Eds., Springer Verlag, pp 143 : 169.
- BETTIOL, W. (1982); **Utilização de Lodo de Esgoto como Fertilizante**, Anais do Colóquio Regional sobre Matéria Orgânica do Solo, CENA/USP, Piracicaba, pp 227 : 232.
- BIGHAM, F.T.; PAGE, A.L.; MAHLER, R.J.; GANJE, T.J. (1975); **Growth and Cadmium Accumulation of Grown on a Soil Treated with a Cadmium-enriched Sewage Sludge**; in: J. Environ. Qual. 4, pp 207 : 211.
- BISDOM, E.B.A.; HENSTRA, S.; HORNSVELD, E.M.; JONGERIUS, A.; LETSCH, A.C. (1976); **Wavelength and Energy Dispersive X-Ray Microanalysis with EMA and SEM-EDXRA on Thin Section of Soils**; in: Neth. J. Agric. Sci., 24(4), pp 209 : 222.
- BOULET, R. (1974); **Topossequences de Sols Tropicaux en Haute-Volta. Equilibre Pédoclimatique**. These Sci. Strasbourg et Mem. ORSTOM, n 85, 1978, 272 p.
- BRASIL (Governo Federal), Comissão de Solos do Ministério da Agricultura, (1960); **Carta dos Solos do Estado de São Paulo**, Escala 1: 500.000.

- BRASIL (Governo Federal), IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, (1990); **Diagnóstico Brasil - A Ocupação do Território e o Meio Ambiente**; Rio de Janeiro, 169p.
- BREWER, R. (1964); **Fabric and Mineral Analyses of Soil**. J. Wiley and Sons, N. York, 470p.
- BROWN, M.J. ; LESTER, J.N. (1979); **Metal Removal in Activated Sludge: The Role of Bacterial Extracellular Polimers**; in: *Water Research*, Vol 13, pp 817 : 837.
- BROWN, M.J. ; LESTER, J.N. (1980); **Comparision of Bacterial Extracellular Polymer Extraction Method Metal**; in *Applied ad Environmental Microbiology*, pp 179 : 185.
- BROWN, M.J. ; LESTER, J.N. (1982a); **Role of Bacterial Extracellular Polymer in Metal Uptake in Pure Bacterial Culture and Activated Sludge I**; in: *Water Research*, Vol 16, pp 1539 : 1548.
- BROWN, M.J. ; LESTER, J.N. (1982b); **Role of Bacterial Extracellular Polymer in Metal Uptake in Pure Bacterial Culture and Activated Sludge II**; in: *Water Research*, Vol 16, pp 1549 : 1560.
- CALMANO, W. (1988), **Stabilization of Dredged Mud**; in: **Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mining Tailings**, SALOMONS W. e FORSTNER U. Eds., Springer Verlag, pp 80.
- CAMPANELLA, L.; CARDARELLI, E.; FERRI, T.; PETRÔNIO, B.M.; PUPELLA, A. (1985) **Evaluation of Toxic Metals Leaching from Urban Sludge**; in: **Chemistry for Protection of the Environment, Proceedings of the Fifth International Conference, Leuven, Belgium, 9-13 september, 1985**. PAWLOWSKI, L.; ALAERTS G.; LACY W.J. Eds. Amsterdam-Oxford-New York-Tóquio, pp 151 : 160.
- CHANG, A.C. ; PAGE, A.L. ; WARNEKE, J.E. ; GRGUREVIC, E. (1984); **Sequential Extraction of Soil Heavy Metals Following a Sludge Application**; in: *J. Environ. Qual.*, vol 13, nº 1, pp 33 : 38
- CORRENS, C. W. (1975); **The Discovery of the chemical elements - The History of Geochemistry- Definitions of Geochemistry**; in: WEDWPOHL,K.H. ed. **Handbook of Geochemistry**, Germany, pp 1 : 11.
- COTRIM, A.R. (1991); **Metais Pesados na Agricultura: Consequências das Elevadas Concentrações de Mercúrio, Cádmio e Chumbo nos Solos**, Relatório Interno, Produquímica Ind. e Com. Ltda.
- DAMASCENO, S. (1996); **Remoção de Metais Pesados em Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários po Processo de Lodos Ativados e por um reator Compartimentado Anaeróbico**, São Carlos, 141p. (Dissertação-Mestrado) - Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- DEMENY, P. (1987); **Population Change: Global Trends and Implications**. in: **Resources and World Development**, MACLAREN,D.J.; SKINNER,B.J. eds. Berlim, pp 29 a 48.
- ECKENFELDER, J. (1991); **Principles of Water Quality Management**, Malabar-Krieger.

- ELLIOT, H.A.; LIBERATI, M.R.; HUANG, C.P. (1986); **Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils**; in: J. Environ. Qual., Vol 15, nº 3, pp 214 : 219.
- ETEP - ESTUDOS TÉCNICOS E PROJETOS LTDA. (1992); **Disposição dos Lodos das Cinco Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários da Região Metropolitana da São Paulo - Solução Aterro Sanitário**, São Paulo, Relatório Técnico PE 1144.
- ETATEC Consultores S/C Ltda. (1993); **Relatório de Caracterização dos Lodos Gerados nas ETE's de Barueri e Suzano**, Documento Interno da SABESP.
- FORSTNER, U and WITTMANN, G.T. (1981); **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, U.Forstner and G.T.W. Wittmann Eds. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- FULLER, W.H. and WARRICK, A.W. (1985); **Soils in Waste Treatment and Utilization**. Vols. 1 and 2, Univ. Arizona, USA, CRC Press, Florida.
- GARRIGAN, G.A. (1977); **Land Applications Guidelines for Sludges Contaminated with Toxic Elements**; in: J. Water Pollut. Control. Fed. 49, pp 2380 : 2389.
- GEMERT W.J.Th.; QUAKERNAAT, J.; VAN VEEN, H.J.; (1988), **Methods for Treatment of Contaminated Dredged Sediments**; in: **Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mining Tailings**, SALOMONS W. e FORSTNER U. Eds., Springer Verlag, pp 44 : 64.
- GUERTIN, R.K. ; BORBEAU, G.A. (1971); **Dry Grinding of Soil Thin Sections**; in: Canadian Journal of Soil Science, pp 243 : 248.
- GUILLÓRE, P. (1980); **Methode de Fabrication Mecanique et en Serie de Lames Minces**. Inst. Nac. Agron., Depto. Sols. C. Geol. Ped. , 28 p.
- HANNAH, S.A.; JELUS, M.; COHEN, J.M. (1977); **Removel of Uncommon Trace Metal by Physical and Chemical Treatment Processes**; in: J.W.P.C.F. 49, pp 2297 : 2309.
- HIDROSERVICE (1980); **Planta Geral do Projeto da ETE de Barueri**, São Paulo, Escala 1: 5000.
- _____ (1993a); **Estudo da Viabilidade Técnica e Ambiental para a Disposição Emergencial de Lodos das ETE's de Barueri e Suzano**, Vol I e II, 304p.
- _____ (1993b); **Relatório do Projeto de Disposição Final dos Lodos das ETE's de Barueri e Suzano - Plano Emergencial - Projeto Executivo das Células de Lodos**, Vol I e II, 245p.
- JENKIS, H.S. ; KEIGHT, D.G. ; HUMPHREYS, R.E. (1964); **The Solubility of Heavy Metal Hydroxides in Water, Sewage and Sewage Sludge - I The Solubility of Some Metal Hydroxides**; in Int. J. Air Water Poll., Pergamon Press, Great Britain, pp 537 : 556.
- JENNE, E.A. (1968); **Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentrations in Soils and Water: the Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides**; in: Adv. Chem. Series, 73, pp 337 : 387.

- JOHN, M.K.; VAN LAERHOVEN, C.J. (1976); **Effects of Sewage Sludge Composition, Application Rate and Lime Regime on Plant Availability of Heavy Metals**; in: J. Environ. Qual. 5, pp 246 : 250
- JORGENSEN, S.E. (1975); **Do Heavy Metals Prevent the Agricultural use of Municipal Sludge?**; in: Water Research, Pergamon Press, Great Britain, vol 9, pp 163 : 170.
- JORGENSEN, S.E.; JOHNSEN, I. (1989); **Principles of Environmental Science and Technology**, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- KALBASI, M.; RACZ, G.J.; LOEWEN-RUDGERS, L.A. (1978); **Mechanism of Zinc Adsorption by Iron and Aluminum Oxides**; in Soil Science Vol 125, n° 3, pp 146 : 150.
- KELLING, K.A.; KEENEY, D.R.; WALSH, L.M.; RYAN, J.A. (1977); **A Field Study of the Agricultural use of Sewage Sludge: III Effect on Uptake and Extractability of Sludge-born Metals**; in: J. Environ. Qual. 6, pp 352 : 358.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. (1974); **X Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials**, New York, Wiley.
- LAKE, D.L. ; KIRK, P.W.W. ; LESTER, J.N. (1984); **Fractionation, Characterization and Speciation of Heavy Metals in Sewage Sludge and Sludge-Amended Soils: a Review**; in: J. of Environmental Quality, Vol. 13, april-june 1984, n° 2, pp 175 : 183.
- LESTER, J.N. (1983); **Significance and Behaviour of Heavy Metals in Waste Water Treatment Processes. I - Sewage Treatment and Effluent Discharge**; in: Sci. Total Environm. 30, pp 1 : 44.
- LINSTEDT, K.D.; HOUCK, C.P.; O'CONNOR, J.T. (1971); **Trace Elements Removal in Advanced Wastewater Treatment Processes**; in J.W.P.C.F. 43, pp 1507 : 1513.
- LINSTEDT, K.D.; BENNET, E.R. (1973); **Evaluation of Treatment for Urban Wastewater Reuse**. In Envir. Prot. Technic. Ser. EPA-R2-73-122, Washington, D.C.
- LOGSDON, G.S.; SYMONS, J.M. (1973a); **Mercury Removal by Conventional Water Treatment Technics**; in: J.A.W.W.A. 65, pp 554 : 558.
- LOGSDON, G.S.; SYMONS, J.M. (1973b); **Removal of Trace Inorganics by Drinking Water Treatment Unit Processes**; in: Paper Press at 75th Ann. Meet. Am. Inst. Chem. Eng.
- LOXHAM, M. (1988); **The Predictive Assessment of the Migration of Leachate in the Subsoil Surrounding Mine Tailing and Dredging Spoil Sites**; in: **Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mining Tailings**, SALOMONS W. & FORSTNER U. Eds., Springer Verlag, pp 4 : 23.
- LU, J.C.S; CHEN, K.Y. (1977) **Migration of Trace Metals in Interfaces of Seawater and Polluted Surficial Sediments**; in: Environmental Science and Technology, Vol. 11, no 2, February 1977, pp 174 : 182.
- MARUYAMA, T.; HANNAH, S.A.; COHEN, J.M. (1975); **Metal removal by Physical and Chemical Treatment Processes**. In J.W.P.C.F. 47, pp 962 a 975

- MATTHEUS, P.J. (1982); **Sewage Sludge Disposal and Utilisations in the U.K. Water Serv.**, London, 86(1037), pp 324 : 326.
- NEGULESCU, M. (1985); **Municipal Waste Water Treatment; Developments In Water Science**, 23, Bucureste, Elsevier Ed. , 596p.
- NEUFELD, R.D.; HERMAN, E.R. (1975); **Heavy Metal Removal by Acclimated Activated Sludge**; in: *Jornal WPCP*, Vol. 47, nº 2, February 1975, pp 310 : 329
- NILSSON, R. (1971); **Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water**; in: *Water Res.* 5, pp 51 : 60.
- NIMER, E. (1989); **Climatologia do Brasil**, IBGE- DERNA.
- NOGAWA, K.; ISHIZAKI, A. (1979); **A Comparison between Cadmium in Rice and Renal Effects among Inhabitants of the Jinzu River Basin**; in: *Environ. Re.* 18, pp 410 : 420.
- NOGUEIRA, R ; SANTOS, H.F. (1995); **Disposição de Lodos de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) Municipais em Aterros Exclusivos - Diretrizes do Projeto para os Lodos da ETE Barueri na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)**, III Simpósio Sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos- REGEO'95 , Ouro Preto , MG, pp 637 : 650.
- ORSTOM - CAYENNE; (1984); **Methode d' Induration des Echantillons de Sols a l'aide de Verniz, Technique Employee a Cayenne. Inspereé de la Technique de l' Inst. Geol. Starsbourg.** Apostila e manuscrito, 6 p. Cayenne, Guiana Francesa.
- PAGE, A.L. (1974); **Fate and Effects of Trace Elements in Sewage Sludge when Applied to Agricultural Lands. A Literature Review Study.** In *J. Environm. Prot. Tech. Ser. EPA-670/2-27-005.* 96p.
- PARISOT, J.C.; BOHNAL, L.; SÍGOLO, J.B. (1986); **Um Método de Endurecimento de Amostras Friáveis com Emprego de Verniz. Comparação com Outros Métodos**; in: *Bol. Inst. Geoc.*, 15, pp 11 : 14.
- PETTIJOHN, F.J. (1976); **Rocas Sedimentarias**, 3ª Edição, Editora Universitária de Buenos Aires, 731p.
- POSSA, M.V.; LUZ, A.B. (1984); **Amostragem para Processamento Mineral**, Série Tecnologia Mineral, nº 30.
- POVINELLI, J. (1987); **Ação dos Metais Pesados nos Processos Biológicos de Tratamento de Águas Residuárias.** São Carlos, (Tese-Livre Docência), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- REICHENHEIM, M.E. ; WERNECK, G.L. (1994); **Adoecer e Morrer no Brasil dos anos 80: Perspectivas de Novas Abordagens**, In GUIMARÃES, R.A.W.T. **Saúde e Sociedade no Brasil: anos 80**, Rio de Janeiro, pp 114 : 129
- RENDU, J.M. (1978); **An Introduction to Geoestatistical Method of Mineral Evaluation**, South Africa I.M.M., Monograph Geostatistics II, 100 pp.

RUDD, THOMASINE ; STERRIT, R.M. ; LESTER, J.N. (1983); **Stability Constants and complexation Capacities of Complexes Formed Between Heavy Metals and Extracellular Polymers from Activated Sludge**; in J. Chem. Tech. Biotechnol. 33A, pp 374 : 380.

SÃO PAULO (Estado), DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras Públicas do Estado de São Paulo, (1972a); **Estudo de Águas Subterrâneas, Avaliação Preliminar, Mapas.**

_____ (1972b); **Estudo de Águas Subterrâneas, Avaliação Preliminar, Textos.**

SÃO PAULO (Estado), DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras e do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, (1975); **Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 1, Grande São Paulo, Vol. 1.**

SÃO PAULO (Estado), DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Serviços e Obras e do Meio Ambiente do Estado de São Paulo e Universidade do Estado de São Paulo -UNESP (1984), **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Escala 1 : 250.000.**

SÃO PAULO (Estado), CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, (1989); **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo.**

SÃO PAULO (Estado), (1994); SABESP - Cia. de Saneamento Básico do Estado de São Paulo; **ETE- Barueri, Manual sobre o funcionamento da ETE de Barueri, 18p.**

SÃO PAULO (Estado), SABESP - Cia. de Saneamento Básico do Estado de São Paulo; (1994a); **ETE- Barueri: Resultados de Análises dos Resíduos, Documento Interno, 2p.**

_____ (1994b); **ETE- Barueri: Monitoramento da Água Subterrânea, Documento Interno, 2p.**

_____ (1994c); **ETE- Barueri: Projeto de Construção, Documento Interno, 2p.**

_____ (1994d); **ETE- Barueri: Mapa dos Resíduos Dispostos no Patio da ETE, Escala 1: 5.000, Documento Interno.**

SCHALSCHA,E.B.; MORALES,M.; AHUMADA,I.; SCHIRADO,T.; PRATT,P.F. (1980); **A Fractionation of Zn, Cu, Cr and Ni in Wastewater, Solids and in Soil**; in: *Agrochimica*, 24, pp 361 : 368

SCHALSCHA,E.B.; MORALES,M. ; VERGARA, I.; CHANG, A.C. (1982); **Chemical Fractionation of Heavy Metals in Wastewater - Affected Soils**; in: *J. Water Pollut. Control Fed.* 54, pp 175 : 180.

SMITH,S.R. (1994); **Effect of soil pH on Availability to Crops of Metals in Sewage Sludge-treated Soils. I. Nickel, Copper and Zinc Uptake and Toxicity to Ryegrass**; in: *Environ.Pollut.* 1994 vol. 85, no. 3, pp. 321 : 327.

- STRETT, J.J.; SABEY, B.R.; LINDSAY, W.L. (1978); **Influences of pH, Cadmium, Sewage Sludge and Incubation Time in the Solubility and Plant Uptake of Cadmium**; in: J. Environ. Qual., vol 7 no 2, 1978, pp 286 : 290.
- TAVARES, R. ; MONTEIRO, M.F.G (1994); **População e Condições de Vida**; in in GUIMARÃES, R.A.W.T. **Saúde e Sociedade no Brasil: anos 80**; Rio de Janeiro, pp 43 : 71.
- VERBEKC, M. (1969); **Sur un Procédé de Fabrication de Lames Minces dans Roches peu Cimentées et des Sols**; in: Bulletin de la Société Géologique de France, série 7, 11 (3) pp 426 : 433.
- WOLLMAN, N., (1987); **Drinking Water and Sanitation in Developing Countries**; In: MACLAREN, D.J.; SKINNER, B.J. eds. **Resources and World Development**; Berlin, pp 787 : 818