



# EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA DE LODOS GERADOS NA ETE DE BARUERI, SP: EFEITOS DA SUA EXPOSIÇÃO AO CLIMA TROPICAL

J.C.B. Assunção<sup>1</sup> & J.B. Sígolo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pós-Graduação no Departamento de Geologia Geral, Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 11.348, CEP 05422-970, São Paulo, SP

<sup>2</sup>Departamento de Geologia Geral, Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 11.348, CEP 05422-970, São Paulo, SP

Recebido em 01/97; aprovado para publicação em 11/98

## ABSTRACT

*This paper studies metal mobility in sludges produced by activated sludge method, followed by anaerobic digestion and chemical coagulation by  $FeCl_3$  and  $Ca(OH)_2$ , at Barueri Wastewater Treatment Plant (SP). Those sludges were disposed over the land, at open air conditions, for about 15 months, originating a 2,20 m thickness layer. Samples were analyzed for pH, metals content and granulometric distribution. Data analysis showed: 1) Metal soluble forms was partially removed, mainly from superficial zones of sludge body; 2) A vertical movement of fine-grained materials is occurring from the top to the basis of sludge layer. Mobile fine solid particles seem to incorporate significative amounts of metals. Therefore, the sludges are geochemically active and, at a short time period, experienced an internal rearrangement.*

## RESUMO

*Este trabalho estudou a mobilidade de metais em lodos, gerados pela técnica dos lodos ativados, seguida por digestão anaeróbia e condicionamento químico por  $FeCl_2$  e  $Ca(OH)_2$ , na Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, SP. Os lodos ficaram expostos ao ar livre durante 15 meses, diretamente sobre o solo, numa camada com 2,20 m de espessura. Foram coletadas amostras e determinados o pH, teor de metais e distribuição granulométrica. Os resultados mostram: 1) As formas mais solúveis dos metais foram, parcialmente, removidas, principalmente, do topo da camada. 2) As frações granulométricas mais finas moveram-se do topo para a base da camada, aparentemente, carregando consigo uma parcela dos metais. Conclui-se que os lodos são geoquimicamente ativos e num curto período de tempo sofreram considerável reorganização interna.*

## INTRODUÇÃO

A Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Barueri, pertencente à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), opera desde 1988, tratando uma parcela significativa dos esgotos gerados na Região Metropolitana de São Paulo. A ETE de Barueri atende a uma população aproximada de 2,5 milhões de habitantes, processando uma vazão de 4,5 m<sup>3</sup>/s de esgotos. De acordo com o Plano Diretor de Esgotos da Região Metropolitana de São Paulo, este valor deverá aumentar para 28,5 m<sup>3</sup>/s com a expansão dos serviços, prevista para ocorrer até o ano de 2005 (ETEP, 1992).

A operação da ETE de Barueri resulta na geração de resíduos sob a forma de lodos, que totalizam um volume diário médio aproximado de 127 m<sup>3</sup> (SÃO PAULO (Estado) SABESP, 1994). O fato da ETE de Barueri produzir grandes volumes de lodos residuais torna obrigatória a existência de um local adequado para recebê-los e armazená-los de forma adequada. No entanto, fatores de ordem técnica e econômica impossibilitaram a definição desse local e, 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. Por causa disto, praticamente todo o lodo produzido pela ETE de Barueri, desde 1988, permaneceu acumulado no terreno da própria estação, resultando num volume aproximado de 215.000 m<sup>3</sup> de resíduos dispostos ao ar livre, sob a forma de pilhas e camadas tabulares depositadas diretamen-

te sobre o solo. Esses resíduos originaram quatro grandes corpos, localizados em setores diferentes do terreno da ETE, ocupando uma área total de cerca de 76.000 m<sup>2</sup>.

É importante ressaltar que tal situação, apesar de ambientalmente inadequada, mostra-se extremamente propícia à pesquisa do comportamento dos constituintes desses lodos residuais submetidos às condições climáticas tropicais naturais, por longos períodos de tempo. O presente trabalho objetiva avaliar o comportamento de um dos principais constituintes desses lodos: os metais pesados.

## O RESÍDUO GERADO NO PROCESSO DE TRATAMENTO

A avaliação do comportamento geoquímico dos metais pesados contidos nos lodos residuais da ETE de Barueri torna conveniente uma breve exposição sobre os processos envolvidos na geração de lodos residuais, assim como sobre a pesquisa de soluções para a destinação final desse tipo de resíduo no meio ambiente.

### O processo de geração do lodo em Barueri

O sistema de tratamento adotado pela ETE de Barueri utiliza processos físicos, químicos e bioquímicos agrupados em duas etapas de tratamento do esgoto, seguidas por uma etapa adicional de tratamento do lodo residual (Damasceno, 1996):

#### *Tratamento do Esgoto*

a - Tratamento Primário - Conjunto de unidades onde ocorrem processos mecânicos e

físicos (gradeamento, desarenação e decantação primária), que visam retirar dos esgotos os materiais sedimentáveis nele existentes, sob a forma de fragmentos e partículas em suspensão. Dos decantadores primários, origina-se o Lodo Primário. Este lodo, portador de uma significativa parcela dos metais contidos nos esgotos, é encaminhado à etapa de Tratamento da Fase Sólida. Já os efluentes líquidos do Tratamento Primário seguem para o Tratamento Secundário.

b - Tratamento Secundário - Os efluentes líquidos do Tratamento Primário passam por tanques de aeração e por decantadores secundários dotados de um sistema para retorno de lodos, num processo denominado Processo de Lodos Ativados. Nos tanques de aeração, ocorre a remoção da matéria orgânica biodegradável (digestão aeróbia) pela oxidação da matéria orgânica por bactérias em ambiente aeróbio, garantido pela incorporação de oxigênio ao processo através de sistema de difusores de bolhas. Da proliferação das bactérias aeróbias resulta o crescimento de colônias ou flocos, que tendem a aumentar em número e tamanho enquanto houver matéria orgânica disponível. Tal processo tem, ainda, o efeito adicional de propiciar a remoção de alguns dos metais presentes na fase líquida pela sua agregação à superfície externa dos flocos biológicos. Dos tanques de aeração, os líquidos e a massa de flocos biológicos com metais agregados à sua superfície são encaminhados aos decantadores secundários, onde os sólidos separam-se da fase líquida. Grande parte dos sólidos retidos nos decantadores secundários retorna aos tanques

de aeração. Já, uma pequena parcela, denominada excesso de Lodos Ativados, é removida do sistema de tratamento biológico e, juntamente com o Lodo Primário, é encaminhada ao Tratamento da Fase Sólida, também denominado Tratamento do Lodo.

#### Tratamento do Lodo

a - Tratamento da Fase Sólida (Tratamento Terciário) - Esta etapa consiste no tratamento dos Lodos Primário e Ativado, resíduos das duas etapas de tratamento dos esgotos propriamente ditos. A mistura dos lodos passa, inicialmente, por adensadores por gravidade, para redução do seu volume. Depois de adensado, o lodo passa por um processo de estabilização, desta vez executado por bactérias anaeróbias que degradam a matéria orgânica remanescente. Dessa segunda digestão, denominada Digestão Aeróbica, originam-se o Lodo Digerido e uma fase gasosa ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ), que é queimada.

O Lodo Digerido é submetido então ao processo de Condicionamento Químico, consistindo na adição controlada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , com o objetivo de provocar a coagulação das partículas coloidais dispersas no lodo, facilitando a floculação e conseqüente decantação desse material. A adição dos reagentes químicos tem

ainda o efeito adicional de favorecer a precipitação de vários compostos inorgânicos que incorporam metais pesados, principalmente hidróxidos. Förstner & Wittmann (1981) citam vários pesquisadores que estudaram os fenômenos envolvidos no processos de Condicionamento Químico de lodos com o uso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : Linsted *et al.* (1971), Nilsson (1971), Linsted & Bennet (1973), Logsdon & Simons (1973 a, b), Maruyama *et al.* (1975) e Hannah *et al.* (1977). Todos apontam a formação de hidróxidos, óxidos e sais metálicos como resultado do processo de condicionamento. Na ETE de Barueri, a adição conjunta de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aos lodos vai provocar as reações constantes no Quadro 1 (Eckenfelder, 1991).

Como a proporção entre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{FeCl}_3$ , em Barueri, é de 2,7 : 1, o pH final do sistema fica situado entre 11 e 12. Segundo Maruyama *et al.* (1975) e Hannah *et al.* (1977), os compostos portadores de metais pesados que são precipitados mediante as condições físico-químicas impostas pelo tratamento com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  são, principalmente, os exibidos na Tabela 1.

O resultado final do processo de Condicionamento Químico é o Lodo Condicionado. As características desse lodo permitem que ele seja, finalmente,

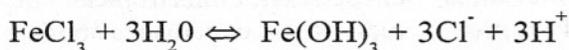
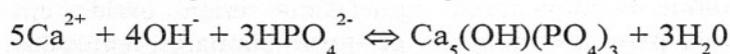
submetido à Desidratação Mecânica em filtros prensa, num processo que vai originar o Lodo Condicionado Desidratado. Este último lodo apresenta teores de sólidos ( $R_t$ ) próximos a 40% e é o **resíduo final** do tratamento que tem sido disposto no terreno da ETE de Barueri.

É importante salientar que o Condicionamento Químico é o procedimento mais importante para o presente trabalho, pois vai influenciar, direta e decisivamente, as características físico-químicas do resíduo final, principalmente no que se refere à natureza dos compostos inorgânicos nele contidos. É conveniente lembrar que os compostos inorgânicos formados durante o processo de condicionamento químico do lodo precipitam-se diretamente a partir do Lodo Digerido e ficam incorporados ao Lodo Condicionado. Como esse lodo não sofre mais nenhuma intervenção química ou bioquímica adicional, sendo apenas submetido ao processo de desidratação mecânica no filtro prensa, é de se esperar que preserve todos os compostos originalmente precipitados. De fato, Assunção (1996) identificou no lodo desidratado disposto no campo em Barueri uma série de compostos inorgânicos portadores de metais pesados, utilizando para isso a técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura, associada ao EDS.

**Quadro 1** - Reações geradas no condicionamento químico do lodo por adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{FeCl}_3$ .



pH: 11



pH: 6 a 7

**Tabela 1** - Destino dos metais no processo de condicionamento químico por Ca(OH)<sub>2</sub>

Metal	Destino no Condicionamento
Ag	Hidróxido e óxido
Cd	Hidróxido em pH elevado
Cr	Hidróxido anfótero instável em pH elevado
Cu	Sais cúpricos e sulfetos
Mn	Dióxido em condições alcalinas
Ni	Hidróxido pouco solúvel
Pb	Carbonatos, sulfatos e sulfetos
Zn	Hidróxido, instável em pH muito elevado

Fonte: Maruyama *et al.* (1975) e Hannah *et al.* (1977).

b - O problema ambiental da disposição do lodo - Em função das características dos processos de tratamento, o lodo desidratado carrega consigo uma considerável parcela do potencial poluidor dos esgotos dos quais se originou, apresentando teores variáveis de diversas substâncias prejudiciais ao meio ambiente, principalmente de metais pesados. Muitos desses metais, principalmente Ag, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn, podem, em algumas situações, ser causadores de impactos ambientais extremamente negativos. De forma geral, os lodos produzidos nas ETE's contêm quantidades bastante significativas - e também variáveis - de praticamente todos esses elementos e, assim, podem trazer sérios riscos para solo, água e organismos com os quais possam vir a entrar em contato.

É antiga a preocupação das instituições ligadas à preservação e pesquisa do meio ambiente, no sentido de estabelecer critérios objetivos para disposição segura de lodos de ETE's no meio ambiente. Diversos pesquisadores vêm estudando, desde a década de 50, o uso agrícola de lodos contendo teores limitados de metais pesados, podendo ser citados: 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) e Smith (1994). No entanto, mesmo com a realização de pesquisas intensivas, ainda não se chegou a um consenso quanto às conseqüências ambientais dessa utilização. Foi, também, pesquisada a viabilidade de manejos alternativos dos lodos, tais como: incineração, lançamento ao oceano ou utilização na fabricação de elementos para construção civil. No entanto, esses trabalhos, também, não chegaram a soluções satisfatórias.

Enquanto não se encontram novas alternativas, a solução mais recomendada - e também a mais empregada - tem sido a disposição dos lodos em aterros especiais, projetados para evitar a migração dos elementos contaminadores para o meio circundante. Vários pesquisadores da Europa e dos Estados Unidos têm estudado o comportamento de Lodos de ETE's, quando colocados em contato direto com solos naturais. No entanto, na grande maioria desses trabalhos os solos foram encarados, principalmente, como uma barreira mecânica aos resíduos, havendo a preo-

cupação, quase que exclusiva, de avaliar o seu comportamento geotécnico.

Outros pesquisadores, também da Europa e dos Estados Unidos, têm estudado a participação dos solos no processo de disposição de lodos, porém como elemento ativo no sistema. Nesses trabalhos, os solos desempenham o papel de agente atenuador e fixador dos elementos nocivos e, assim, são consideradas, também, algumas das suas características geoquímicas. Nesse grupo, podem ser citados: Garrigan, (1977), Andersson (1977b e 1979), Alesii *et al.* (1980), Matheus (1982), Schalscha *et al.* (1980 e 1982) e Fuller & Warrick (1985).

Mesmo assim, é importante salientar que a totalidade desses trabalhos investigou o comportamento de resíduos gerados com a utilização de técnicas de tratamento específicas, aplicadas a esgotos originados em países do primeiro mundo, com características sócio-econômicas particulares, situados em regiões que possuem solos e climas diferentes dos brasileiros e, portanto, podem ter chegado a resultados distintos daqueles que seriam obtidos em pesquisas similares, realizadas em países de clima tropical. Por tudo isto, as conclusões obtidas

nesses trabalhos não se aplicam, necessariamente, a problemas similares ocorridos em países de clima tropical.

No Brasil, alguns pesquisadores têm estudado desde os próprios processos de tratamento empregados em ETE's até a utilização dos lodos residuais na agricultura, podendo ser citados, entre outros: Bettiol (1982), Povineili (1987), Cotrim (1991) e Damasceno (1996). No entanto, até 1996, praticamente, não havia pesquisas que estudassem, do ponto de vista da geoquímica, os fenômenos envolvidos na exposição desses resíduos às condições climáticas tropicais brasileiras e as suas interações com os solos naturais. Essa linha de pesquisa foi abordada em 1996, através do estudo detalhado do comportamento geoquímico dos resíduos da ETE de Barueri nas condições ambientais tropicais (Assunção, 1996).

Cabe ressaltar que o quadro existente em Barueri é, extremamente, propício ao estudo do comportamento dos lodos residuais da ETE sob condições climáticas tropicais naturais. Ele oferece a possibilidade do estudo dos resíduos e dos solos

contaminados, a partir das mais variadas abordagens: geológica, geoquímica, química, ambiental, etc. Tais estudos poderão, no futuro, vir a auxiliar na fixação de normas adequadas para disciplinar a disposição segura desses resíduos no Brasil.

## O RESÍDUO DISPOSTO EM BARUERI

A disposição do lodo condicionado desidratado no terreno da ETE de Barueri 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 SABESP, durante o período em que os resíduos foram dispostos. A Tabela 2 apresenta as principais características dos quatro corpos de resíduo depositados na área da ETE, relativas às suas dimensões, idades e ao tempo de exposição ao clima tropical. A partir desses parâmetros, concluiu-se que o Corpo Norte era o mais adequado para essa pri-

meira investigação, pois apresentava diversas características consideradas favoráveis:

1. Boa margem de segurança na localização dos resíduos no terreno da ETE,
2. Pequena movimentação mecânica após a sua disposição inicial,
3. Espessura do corpo satisfatória (2,20 m),
4. Boas condições de acesso para amostragem,
5. Pequena declividade do terreno no local (< 1%),
6. Tempo de disposição satisfatório (15 meses).

Dessa forma, o presente trabalho investiga o comportamento dos resíduos dispostos no Corpo Norte.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A investigação do comportamento dos resíduos dispostos no Corpo Norte exigiu a execução dos seguintes procedimentos:

### Amostragem

Foi executada amostragem vertical contínua e linear, abrangendo toda a dimensão vertical

**Tabela 2** - Principais características dos corpos de resíduos dispostos em Barueri.

Característica	Corpos de Resíduos Dispostos			
	Norte	Sul	Leste	Oeste
Área Ocupada (m <sup>2</sup> )	16.500	11.200	16.800	31.500
Volume (m <sup>3</sup> )	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 no presente trabalho	Não amostrado no presente trabalho	Não amostrado no 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

do Corpo Norte, no ponto escolhido. Para isso, utilizou-se uma retroescavadeira Poclain que abriu uma trincheira, cortando toda a espessura dos resíduos, criando um afloramento recente dentro do corpo Norte. Esse afloramento foi amostrado depois da estabilização mecânica de suas paredes. Foram coletadas 6 amostras de canal numa seção vertical com cerca de 2,80 m de altura na parede da trincheira. A coleta de amostras foi executada a partir da base do afloramento. As amostras depois de coletadas passaram por uma série de procedimentos, descritos a seguir.

#### Trabalhos de laboratório

##### Preparação das amostras

As amostras passaram por uma preparação inicial no Laboratório de Preparação de Amostras do DGG do IG-USP, que consistiu em:

a. Secagem inicial: As amostras 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.

b. Homogeneização, quarteramento e peneiramento: As amostras foram homogeneizadas e quarteradas com a utilização da técnica da pilha cônica (Possa & Luz, 1984). As amostras enviadas para análise química foram submetidas a moagem abaixo de 150 mesh em grau de ágata. As amostras enviadas para as análises granulométricas foram submetidas a peneiramento prévio em malha de 2,00 mm.

##### Análises químicas

a - Determinação do pH: Nas

alíquotas de amostras de resíduos previamente secas, determinou-se o pH de abração através de equipamento Expandable Ion Analyser, modelo E-A 920. Foram adicionados 10 g de amostra em 30 ml de água deionizada. A mistura foi agitada, mecanicamente, por 5 minutos, ficando em repouso por cerca de 1 hora. Após esse período, efetuou-se a leitura do pH.

b - Dosagem de metais pesados: As alíquotas de resíduos secas e moídas abaixo de 150 mesh seguiram para o laboratório de geoquímica, onde foram submetidas à dosagem de 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, por ácidos fortes a quente, usou-se HNO<sub>3</sub> e HCl na proporção de 1 : 3, aquecidos sob refluxo a uma temperatura de 100°C, até a dissolução total da amostra.

2ª. Na segunda abertura, por água deionizada a quente, utilizou-se água deionizada aquecida a 100°C durante 1 hora. A porção sobrenadante foi passada em membrana com abertura de 0,45 µm. Utilizou-se alíquota de 2 g para um volume de 80 ml de água. A adoção desse procedimento adicional partiu de observações feitas por Campanella *et al.* (1985) e Lake *et al.* (1984) sobre a existência de parcelas solúveis em água dos metais contidos em lodos.

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

##### Análises granulométricas

As alíquotas de resíduos destinadas à análise granulométrica foram secas em estufa a 60°C e, em seguida, pesadas. Passaram, então, ao tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 50 volumes a quente, por um período de tempo suficiente para oxidar toda a matéria orgânica presente nas amostras. Eliminada a matéria orgânica, submeteu-se as amostras aos métodos de Peneiramento e Pipetagem, que forneceram as distribuições percentuais de Argila, Silte Fino, Silte Grosso, Areia Fina e Areia Grossa.

## RESULTADOS OBTIDOS

### Determinação do pH

O Resíduo Disposto apresenta pH médio, com 90% de probabilidade de estar situado entre 7,37 e 7,65 (Tabela 3), caracterizando, portanto, condições próximas à neutralidade.

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, podem ser citados: Argaman & Weddle (1973), Jorgensen (1975), Andersson (1977a), Calmano (1988) e Gemert *et al.* (1988), que mostram que a forma de ocorrência e a solubilidade dos metais nos esgotos dependem diretamente do pH; que a capacidade de retenção de metais no solo está, também, ligada, diretamente, ao seu pH, e que a diminuição do pH aumenta a concentração de metais nas soluções que percolam os solos. Dos resultados obtidos na determinação do pH dos resíduos, ressaltam-se duas observações importantes:

1. O pH do resíduo fresco ini-

**Tabela 3** - Valores de pH's medidos no resíduo disposto.

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

cial era próximo a 12. Já no resíduo disposto no campo, o pH atinge valores próximos a 7,5. É evidente que ocorreu uma significativa diminuição nos valores do pH. Essa diminuição pode ser o resultado de reações químicas ocorridas em condições de anaerobiose, que poderiam resultar na formação de ácidos dentro do próprio corpo de resíduos, principalmente nas regiões mais próximas à base do pacote.

2. Na Figura 1, é possível observar a variação vertical dos valores de pH dentro do corpo de resíduo disposto. Nota-se

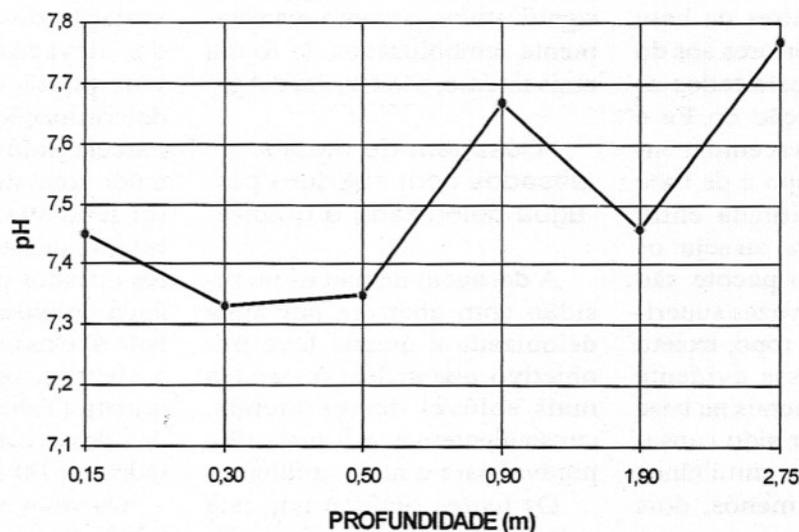
que há uma discreta tendência de diminuição no valor do pH na direção do topo do pacote. Tal comportamento sugere que a redução do pH pode ter sido influenciada por fatores externos ao pacote de resíduos, possivelmente, ligados às condições climático-ambientais. Campanella *et al.* (1986) afirmam que metais contidos em lodos de ETE's, expostos ao meio ambiente, podem ser solubilizados por chuvas ácidas.

É importante salientar que os valores mais baixos de pH foram encontrados nas camadas mais superficiais do pacote.

Este fato não coaduna com a formação de ácidos nas camadas basais em meio anaeróbio. É possível, portanto, que, no caso estudado, os fatores ambientais externos aos resíduos tenham preponderado sobre os fatores ambientais internos aos resíduos.

#### Dosagem de metais pesados com abertura por ácidos fortes a quente

A dosagem do conteúdo de metais pesados dos resíduos resultou nos valores contidos na Tabela 4. A variação vertical dos teores (Fig. 2) mostra, claramente, que há uma tendência de aumento dos teores de todos os metais, do topo para a base, do pacote de resíduos, exceto para **Fe** e **Mn**. O aumento generalizado dos teores na base do pacote sugere a ocorrência de uma remobilização de metais dentro dos resíduos, depois da sua disposição ao ar livre. Uma forma de se avaliar, objetivamente, a intensidade dessa remobilização é determinar algumas relações quantitativas entre os teores, do topo e da base do pacote, para os diver-

**Figura 1** - Variação do pH do resíduo disposto de acordo com a profundidade.

**Tabela 4** - Teores dos metais no resíduo disposto ( $T_d$ ) - Abertura: ácidos fortes a quente.

Amostra	Intervalo (m)	Ponto Médio (m)	Teor $T_d$ no Resíduo Disposto (mg/kg - base seca)								
			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

dos metais. Isso foi feito, primeiramente, através do cálculo da simples diferença  $DBT = (T_B - T_T)$ , entre os valores absolutos dos teores medidos, para cada metal, no topo ( $T_T$ ) e na base ( $T_B$ ) do pacote. Em seguida foi estabelecida a relação percentual entre essa diferença e o teor do topo. Essa relação percentual, aqui denominada **Fator de Concentração na Base ( $F_{CB}$ )** para cada metal, foi obtida através da expressão  $F_{CB} = 1 + (DBT / T_T)$ . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Através desses procedimentos, verificou-se que os teores dos metais nas amostras da base do pacote são superiores aos do topo ( $DBT > 0$ ) para todos os metais, com exceção do **Fe** e **Mn**. A variação percentual entre os teores do topo e da base do pacote 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 evidente concentração de metais na base do pacote pode ter sido causada pela ocorrência, simultânea ou não, de, pelo menos, dois mecanismos:

1. aumento relativo dos teores

da base do pacote: remoção de metais dos resíduos diretamente 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.

Independentemente dos mecanismos que possam ter ocasionado o aumento da concentração dos metais na base do pacote, verifica-se que há uma ordem para os Fatores de Concentração na Base ( $F_{CB}$ ): **Cr** > **Zn** = **Ag** > **Pb** > **Cd** = **Ni** = **Cu**. Os metais com  $F_{CB}$  mais significativos, portanto aparentemente remobilizados de forma mais intensa, são **Cr**, **Zn** e **Ag**.

**Dosagem de metais pesados com abertura por água deionizada a quente**

A dosagem de metais no resíduo com abertura por água deionizada a quente teve por objetivo quantificar a parcela mais solúvel desses metais, conseqüentemente a mais disponível para o meio ambiente.

Os teores obtidos por este método de dosagem são apresentados na Tabela 6. Verifica-

se, nessa tabela, que o procedimento utilizado detectou **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 naquelas coletadas na base do pacote.

É importante salientar que a simples obtenção de resultados mensuráveis com a utilização da abertura por água deionizada a quente prova que existe uma parcela dos metais que é solúvel em água. Infelizmente, a determinação dos valores médios dessa parcela ficou prejudicada, em função da grande variação dos teores obtidos e dos elevados valores dos desvios padrão. Apesar disto, a determinação da dimensão da Parcela Solúvel dentro do conteúdo total de cada metal pôde ser feita através do cálculo da relação percentual entre os teores dosados com a abertura por água deionizada a quente (Tabela 6) e os teores dosados com a abertura por ácidos fortes a quente (Tabela 4). Os resultados desse cálculo são apresentados na Tabela 7.

Os valores constantes nessa tabela foram calculados sem a utilização de tratamentos esta-

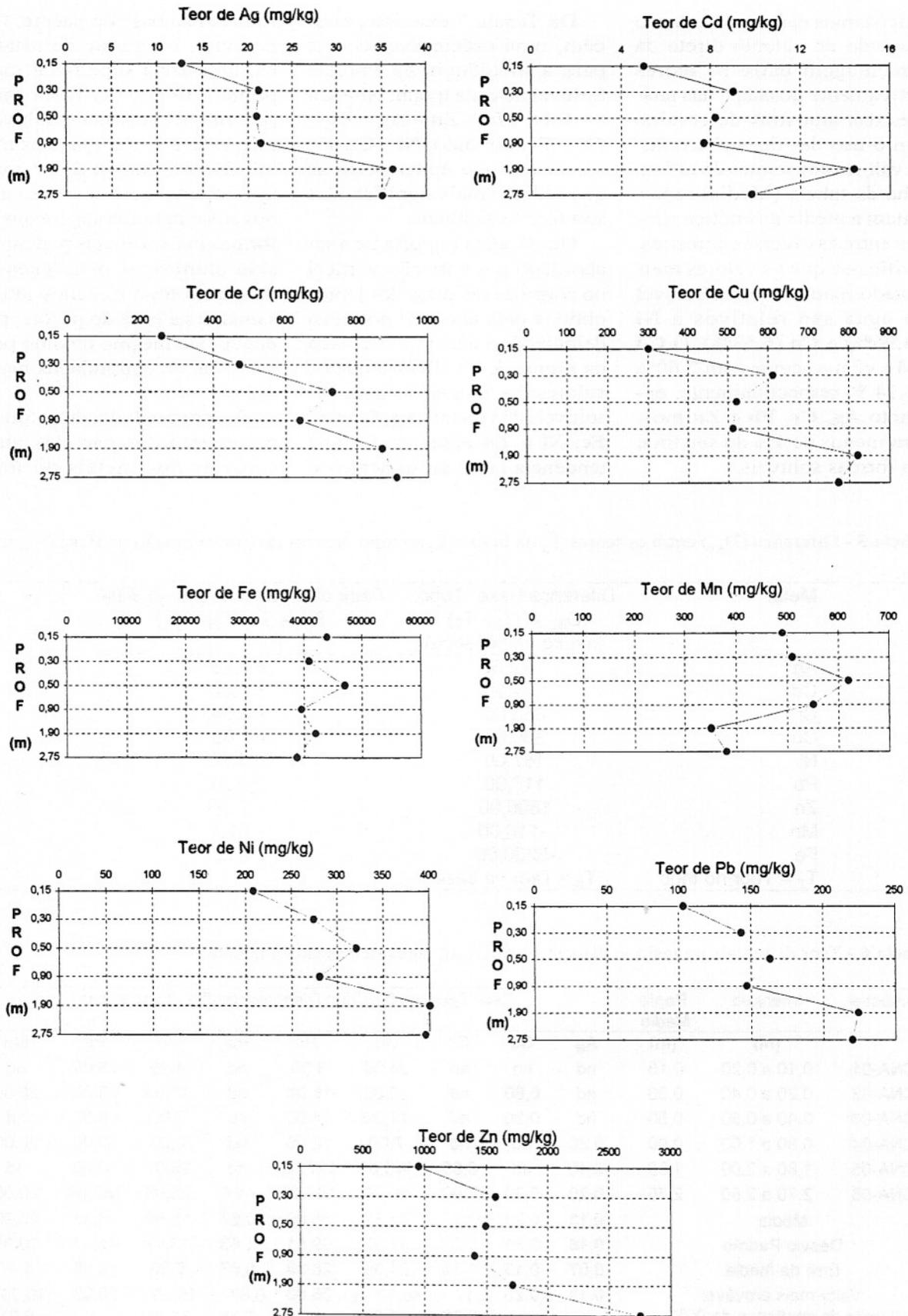


Figura 2 - Distribuição vertical dos teores dos metais pesados - Abertura por ácidos fortes a quente.

tísticos mais elaborados, sendo resultado do cálculo direto da porcentagem entre os teores efetivamente dosados nas análises 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 elevados para a Parcela Solúvel em água são relativos a **Ni** (14,96%) e **Cu** (6,63%). O **Cd** e **Mn** vêm a seguir com 2,60% e 2,14 % respectivamente, enquanto **Ag**, **Cr**, **Pb** e **Zn** mostram menos de 1% do seu total sob formas solúveis.

Da Tabela 7 extrai-se, também, uma ordem decrescente para a incidência da Parcela Solúvel de cada metal: **Ni > Cu >> Cd > Mn > Zn > Ag > Pb > Cr > Fe**. Portanto, **Ni** e **Cu** são os metais que apresentam as quantidades mais significativas sob formas solúveis.

Um aspecto importante a ser abordado é a variação vertical no corpo de resíduos dos teores obtidos pela abertura por água deionizada a quente, observada na Figura 3. Verifica-se que os valores dos teores das parcelas solúveis dos metais **Ag**, **Cr**, **Cu**, **Fe**, **Ni** e **Zn** apresentam uma tendência geral de aumento do

topo para a base do pacote. Há, portanto, no pacote de resíduos, uma zona superficial mais pobre e uma zona basal mais rica nas formas mais solúveis de, praticamente, todos os metais. Uma analogia desse comportamento com o observado nos solos naturais sugere que as formas mais solúveis podem ter sido eliminadas mais intensamente no topo e menos intensamente na base do pacote, podendo, até mesmo ter sido preservadas ou acumuladas nessa última zona.

Se, por um lado, detectou-se o aumento das parcelas mais solúveis dos metais do topo

**Tabela 5** - Diferença ( $D_{BT}$ ) entre os teores  $T_B$  na base e  $T_T$  no topo e Fator de Concentração na Base ( $F_{CB}$ ).

Metal	Diferença Base -Topo: $D_{BT} = (T_B - T_T)$ (mg/kg - base seca)	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	

**Tabela 6** - Teor de metais no resíduo disposto - Abertura: água deionizada a quente.

Amostra	Intervalo (m)	Ponto Médio (m)	Teor $T_{dH_2O}$ no Resíduo Disposto (mg/kg - base seca)								
			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	0,23	2,17 ±	46,67 ±	56,00	0,67 ±	15,50 ±	78,33	10,00 ±
			±	±	2,79	43,52	±	1,35	11,08	±	9,01
			3,14	0,26			57,19			37,39	

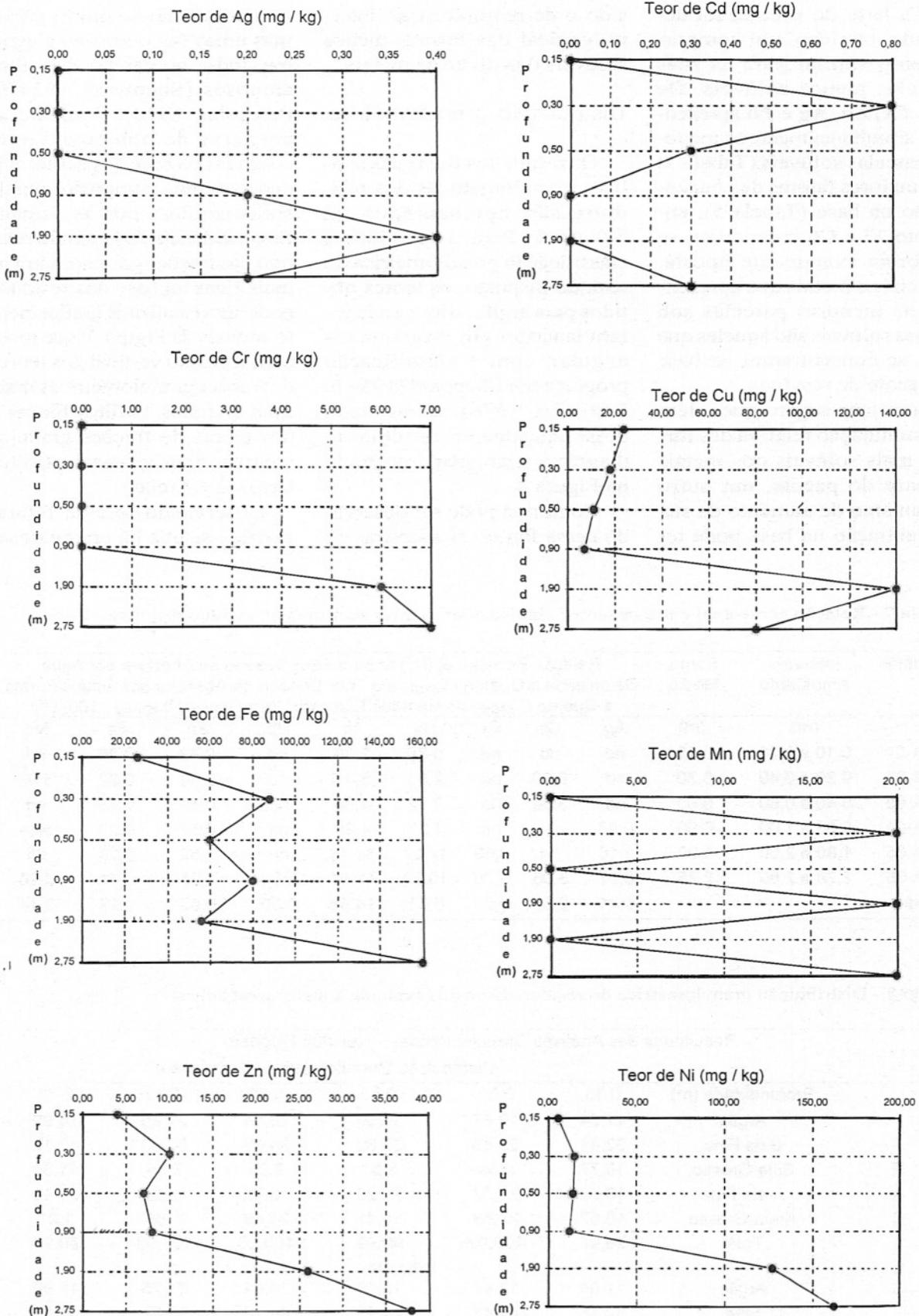


Figura 3 - Distribuição vertical dos teores dos metais pesados - Abertura por água deionizada a quente.

para a base do pacote, foi detectado, também, um comportamento similar para as suas parcelas menos solúveis. De fato, **Cr, Zn, Ag e Pb** apresentam, simultaneamente as menores parcelas solúveis (Tabela 7) e os maiores fatores de concentração na base (Tabela 5), enquanto **Ni e Cu** comportam-se de forma exatamente oposta. Ou seja, os metais que apresentam as menores parcelas sob formas solúveis são aqueles que mais se concentraram na base do pacote de resíduos.

Esse fato sugere que, além da acumulação relativa das formas mais solúveis dos metais na base do pacote, um outro mecanismo de aumento da sua concentração na base pode ter

sido o de remobilização interna vertical das formas menos solúveis dos diversos metais.

#### Distribuição granulométrica

Os resultados finais das análises granulométricas dos resíduos são apresentados na Tabela 8. 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 resultado desse lançamento resultou no diagrama triangular mostrado na Figura 4.

Conforme pode ser observado nessa figura, 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, evidenciam uma composição mais siltico-argilosa que as demais. Essa tendência de acúmulo relativo das frações granulométricas mais finas na base dos resíduos pode ser visualizada graficamente, através da Figura 5, que mostra a variação vertical dos teores de frações granulométricas mais finas (Argilas + Siltes Finos) e dos teores de frações granulométricas mais grosseiras (Siltes Grossos + Areias).

Observando-se essa figura, verifica-se que há um evidente

**Tabela 7** - Relação percentual entre os teores obtidos com as duas aberturas no resíduo disposto.

Amostra	Intervalo Amostrado (m)	Ponto Médio (m)	Relação Percentual (R <sub>p</sub> ) entre o Teor Dosado na Abertura por Água Deionizada a Quente (T <sub>dH2O</sub> ) e o Teor Dosado na Abertura por Ácidos Fortes a Quente (T <sub>dÁCID</sub> ) no Resíduo Disposto: R <sub>p</sub> = (T <sub>dH2O</sub> / T <sub>dÁCID</sub> ) . 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

**Tabela 8** - Distribuição granulométrica do resíduo disposto (excluída 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
	Argila	11,54	12,47	15,03	14,64	21,25	18,99
F	Silte Fino	32,41	33,83	35,82	34,79	50,63	47,17
R	Silte Grosso	19,77	9,59	8,53	9,39	7,04	11,34
A	Areia Fina	19,73	21,37	21,20	16,72	19,20	21,48
Ç	Areia Grossa	16,52	22,83	19,41	24,46	1,88	1,01
ð	Total	99,97	100,09	99,99	100,00	100,00	99,99
E				Resumo			
S	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

DIAGRAMA TRIANGULAR DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

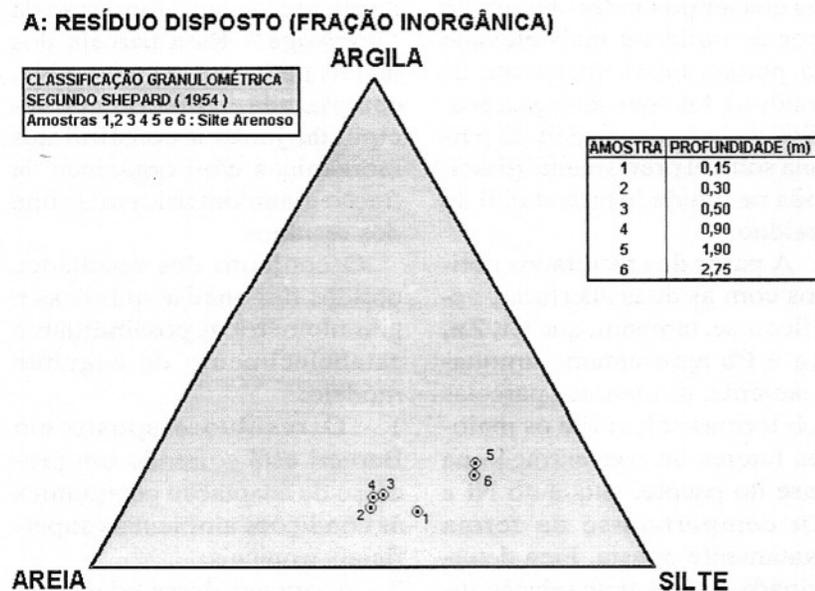


Figura 4 - Classificação granulométrica do resíduo disposto (eliminada a matéria orgânica).

aumento do teor das frações granulométricas mais finas (Argilas + Siltes Finos) do topo para a base do pacote de Resíduo Disposto. Esse fato poderia ser explicado pela ocorrência no interior do pacote de resíduos de um fenômeno similar à "lessivage" que ocorre nos solos naturais. É importante salientar que a ocorrência de "lessivage" dentro dos resíduos poderia explicar o acúmulo das formas menos solúveis dos metais na base do pacote de resíduos, fenômeno detectado a partir dos resultados das análises químicas. Nessa hipótese, uma parcela significativa dos metais acumular-se-ia na base do pacote de resíduos, associada à fase sólida, adsorvida, complexada ou precipitada junto a partículas de granulação muito fina, que migraram do topo para a base do pacote, através do mecanismo da "lessivage".

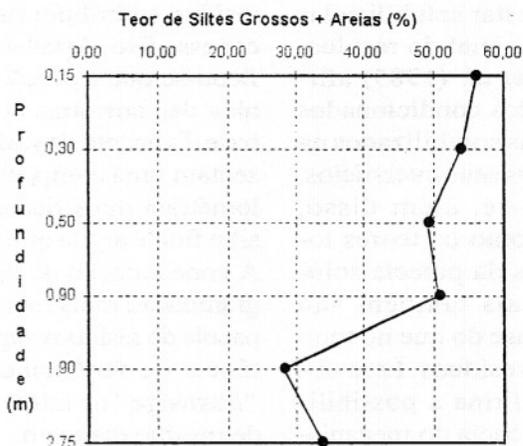
CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho verificou-se, primeiramente, que ocorreu uma significativa diminuição nos valores dos pH's dos resíduos após a sua disposição ao ar livre. A

diminuição do pH pode ter duas origens: origem endógena, pela ocorrência de reações químicas dentro do corpo de resíduos, que originariam ácidos em ambiente anaeróbico; origem exógena, pela influência de condições climático-ambientais (chuvas ácidas, p.ex.). A distribuição vertical dos valores de pH's dos resíduos, mais baixos no topo do pacote do que na sua base, sugere um predomínio dos fenômenos de origem externa.

A segunda conclusão do trabalho está ligada ao comportamento dos metais. Foi detectado o aumento nos teores dos metais, a partir do topo em direção à base do pacote de resíduos. Os teores dos metais dosados na base do pacote são de 1,9 a 3,5 vezes superiores aos teores dosados no topo. A ordem relativa da intensidade de concentração na base do pacote é: **Cr > Zn > Ag > Pb > Cd > Ni = Cu**. A observação desse fenômeno evidencia, por si só, que a reorganização geoquímica dos resíduos incluiu uma diferenciação vertical dos seus constituintes metálicos. Essa diferenciação pode estar associada à ocorrência, isolada ou

Figura 5 - Variação vertical dos teores das frações granulométricas mais finas e mais grosseiras nos resíduos.



simultânea, de, pelo menos, dois mecanismos:

1 - diminuição mais intensa dos teores dos metais no topo do pacote, em comparação à base (aumento relativo), provocada por remoção direta dos metais para o meio externo (lixiviação);

2 - diminuição dos teores dos metais no topo e aumento dos teores na base (aumento absoluto), causada por remobilização interna e migração vertical dos metais, do topo para a base. De qualquer maneira, independentemente do mecanismo ocorrido, fica provado que ocorreu uma reorganização dos constituintes metálicos dentro do pacote dos resíduos.

Contribuindo para a compreensão desse fenômeno, a dosagem de metais através da abertura por água deionizada a quente demonstrou, em primeiro lugar, que existe uma parcela dos metais contidos no resíduo disposto, que é, efetivamente, solúvel em água.

A ordem relativa observada para a incidência da parcela solúvel no teor total de cada metal é: **Ni>Cd>>Cd>Mn>Zn>Ag>Pb>Cr>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 condicionados 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 maiores na base do que no topo do pacote de resíduos. Essa observação confirma a possibilidade de ocorrência do mecanis-

mo nº 1, descrito na página anterior: a eliminação das formas mais solúveis do topo do pacote. Além disso, observações feitas no campo evidenciaram um teor de umidade mais elevado na porção basal do pacote de resíduos, fato que reforça a possibilidade da ocorrência da parcela solúvel previamente dissolvida na umidade intersticial do resíduo.

A partir dos resultados obtidos com as duas aberturas, 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** comportam-se de forma exatamente oposta. Fica determinada, assim, uma relação inversa entre o fator de concentração na base e o tamanho da parcela solúvel de cada metal, ou seja, as formas menos solúveis dos metais são as que mais se concentraram na base do pacote. Tal fato leva à conclusão de que o aumento da concentração dos metais na base do pacote de resíduos deve, também, estar ocorrendo em considerável medida através do mecanismo nº 2, citado na página anterior: o da remobilização interna e migração das formas menos solúveis em direção à base do pacote.

A análise granulométrica do resíduo contribuiu para esclarecer esse fato. Através dela, verificou-se que a porção não orgânica das amostras coletadas na base do pacote de resíduos apresentam uma composição granulométrica mais rica nas frações silte fino e argila que as do topo. A concentração de materiais de granulação mais fina na base do pacote de resíduos sugere a ocorrência de fenômeno similar à "lessivage" no interior do corpo de resíduo disposto.

Portanto, é possível concluir que a parcela menos solúvel dos metais concentrou-se na base do pacote de resíduos, através de um mecanismo similar ao da "lessivage". Essa parcela dos metais poderia estar adsorvida, complexada, retida ou co-precipitada junto a constituintes inorgânicos e/ou orgânicos da fração granulométrica mais fina dos resíduos.

O conjunto dos resultados obtidos das análises químicas e granulométricas possibilitam o estabelecimento do seguinte modelo:

1 - O resíduo disposto em Barueri está sofrendo um processo de adaptação geoquímica às condições ambientais superficiais tropicais;

2 - A origem dessa adaptação deve estar ligada à forte diminuição no valor do pH dos resíduos. Estes, quando ainda frescos, apresentavam pH's próximos a 12, portanto francamente alcalinos. Decorridos 15 meses de sua exposição ao ar livre, os valores caíram para 7,5;

3 - A drástica redução no valor do pH dos resíduos deve ter relação direta com a sua disposição ao ar livre, conforme sugere a discreta tendência de aumento no valor do pH, do topo (valores próximos a 7,3) para a base do pacote (valores próximos a 7,8). Aparentemente, o agente causador da redução do pH agiu a partir do meio externo, sendo, provavelmente, um fator ligado às condições climático-ambientais do local de disposição;

4 - Do ponto de vista dos metais pesados, o resíduo disposto em Barueri está sofrendo, no mínimo, dois processos geoquímicos simultâneos:

a. Remoção de metais para o meio externo, principalmente das formas mais solúveis, que pode ter ocorrido em toda es-

peçura do pacote, porém mais intensamente na porção mais superficial do pacote. As formas mais solúveis podem ter estado sob duas formas:

- Previamente dissolvidas na água intersticial do resíduo (fase líquida), sendo eliminadas quando essa água migrou dos resíduos para o meio ambiente (chorume),
- Ligadas a compostos orgânicos e/ou inorgânicos diversos (fase

sólida), sendo solubilizadas e removidas dos resíduos em função de fenômenos climáticos ambientais.

b. Remobilização interna das formas menos solúveis dos metais, ligadas a partículas sólidas muito finas, através de fenômeno similar à "lessivage", na qual as partículas migram para a base do pacote.

A conclusão mais importante deste trabalho é que os resíduos

estudados não são inertes. Ao contrário, eles são geoquimicamente ativos e estão passando por um processo de reorganização geoquímica interna, com movimentação de constituintes e liberação de metais para o meio externo. Tais fenômenos ocorreram após um intervalo de tempo, relativamente, curto de exposição dos resíduos ao clima tropical e pode ter implicado na contaminação do solo e da água do local.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALESII, B.A.; FULLER, W.H.; BOYLE, M.V. (1980) Effect of Leachate Flow Rate on Metal Migration Through Soil. *Journal of Environ. Quality*, 9(1):119-126.
- ANDERSSON, A. (1977a) Heavy Metals in Swedish Soils: On their Retention, Distribution and Amounts. *Swedish Journal Agric. Res.*, 7:7-20.
- ANDERSSON, A. (1977b) The distribution of Heavy Metals in Soils and Soil Material as Influenced by the Ionic Radius. *Swedish Journal Agric. Res.*, 7:79-83.
- ANDERSSON, A. (1979) On the Distribution of Heavy Metals as Compared to Some Other Elements Between Grains Size Fractions in Soils. *Swedish J. Agric. Res.*, 9:7-13.
- ANDERSSON, A. & NILSSON, K.O. (1972) Enrichment of Trace Elements from Sewage Sludge Fertilizers: Soils and Plants. *Ambio* 1:176-179.
- ARGAMAN, Y. & WEDDLE, C.L. (1973) Fate of Heavy Metals in Physical-Chemical Treatment Processes. *Water 1973, AIChE Symposium Series*, 70(136):400-414.
- ASSUNÇÃO, J.C.B. (1996) Análise Mineralógica, Geoquímica e Textural de Lodos Gerados e Dispostos pela ETE de Barueri, SP: Associações com Metais Pesados e seus Efeitos no Solo. Dissertação de Mestrado, Programa de Geoquímica e Geotectônica do Departamento de Geologia Geral do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 120p.
- BETTIOL, W. (1982) Utilização de Lodo de Esgoto como Fertilizante. *In: Colóquio Regional sobre Matéria Orgânica do Solo, Piracicaba, CENA/USP. Anais*, p.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; *Journal of Environ. Quality*, 4:207-211.
- CALMANO, W. (1988) Stabilization of Dredged Mud. *In: W. SALOMONS & U. FÖRSTNER (Eds.) Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mining Tailings. Springer Verlag*, 80p.
- CAMPANELLA, L.; CARDARELLI, E.; FERRI, T.; PETRÔNIO, B.M.; PUPELLA, A. (1985) Evaluation of Toxic Metals Leaching from Urban Sludge. *In: L. PAWLOWSKI; G. ALAERTS; W.J. LACY (Eds.) Chemistry for Protection of the Environment. Proceedings In: International Conference, 5, Leuven, Belgium. Amsterdam-Oxford-New York-Tóquio, Proceedings*, p.151:160.
- COTRIM, A.R. (1991) Metais Pesados na Agricultura: Conseqüências das Elevadas Concentrações de Mercúrio, Cádmiio e Chumbo nos Solos. *Produquímica Ind. e Com. Ltda., Relatório Interno*, 48p.
- DAMASCENO, S. (1996) Remoção de Metais Pesados em Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo de Lodos Ativados e por um Reator Compartmentado Anaeróbio. Dissertação de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 141p.
- ECKENFELDER Jr., W.W. (1991) *Principles of Water Quality Management, Malabar-Florida. Krieger Publishing Company*, 717p.
- 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*.

- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981) Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 432p.
- FULLER, W.H. & WARRICK, A.W. (1985) Soils in Waste Treatment and Utilization. Univ. Arizona, USA. CRC Press, Florida, 1/2.
- GARRIGAN, G.A. (1977) Land Applications Guidelines for Sludges Contaminated with Toxic Elements. Journal of Water Pollution Control Federation, **49**:2380-2389.
- GEMERT, W.J.Th.; QUAKERNAAT, J.; VAN VEEN, H.J. (1988) Methods for Treatment of Contaminated Dredged Sediments. In: W. SALOMONS & U. FÖRSTNER (Eds.) Chemistry and Biology of Solid Waste - Dredged Material and Mining Tailings. Springer Verlag, p.44-64.
- HANNAH, S.A.; JELUS, M.; COHEN, J.M. (1977) Removal of Uncommon Trace Metal by Physical and Chemical Treatment Processes. Journal of Water Pollution Control Federation, **49**:2297-2309.
- JOHN, M.K. & VAN LAERHOVEN, C.J. (1976) Effects of Sewage Sludge Composition, Application Rate and Lime Regime on Plant Availability of Heavy Metals. Journal of Environ. Quality, **5**:246-250.
- JORGENSEN, S.E. (1975) Do Heavy Metals Prevent the Agricultural use of Municipal Sludge? Water Research, Pergamon Press, Great Britain, **9**:163-170.
- 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. Journal of Environ. Quality, **6**:352-358.
- 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. Journal of Environ. Quality, **13**(2):175-183.
- LINSTEDT, K.D.; HOUCK, C.P.; O'CONNOR, J.T. (1971) Trace Elements Removal in Advanced Wastewater Treatment Processes. Journal of Water Pollution Control Federation, **43**:1507:1513.
- LINSTEDT, K.D. & BENNET, E.R. (1973) Evaluation of Treatment for Urban Wastewater Reuse. 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. J.A.W.W.A., **65**:554:558.
- MARUYAMA, T.; HANNAH, S.A.; COHEN, J.M. (1975) Metal removal by Physical and Chemical Treatment Processes. Journal of Water Pollution Control Federation, **47**:962- 975.
- MATTHEUS, P.J. (1982) Sewage Sludge Disposal and Utilisations. U.K. Water Serv., London, **86**(1037):324-326.
- NILSSON, R. (1971); Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water; Water Research, **5**, p.51-60.
- PAGE, A. L. (1974); Fate and Effects of Trace Elements in Sewage Sludge when Applied to Agricultural Lands. A Literature Review Study; J. Environm. Prot. Tech. Ser. EPA-670/2-27-005. 96p.
- 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, 12p.
- 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, 181p.
- 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.
- 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. Agrochimica, **24**:361-368.
- SCHALSCHA, E.B.; MORALES, M.; VERGARA, I.; CHANG, A.C. (1982) Chemical Fractionation of Heavy Metals in Wastewater - Affected Soils. Journal of Water Pollution Control Federation, **54**: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. Environ. Pollut., **85**(3):321-327.
- STRETT, J.J.; SABEY, B.R.; LINDSAY, W.L. (1978) Influences of pH, Cadmiun, Sewage Sludge and Incubation Time in the Solubility and Plant Uptake of Cadmium. Journal of Environ. Quality, **7**(2):286-290.