



**METAIS PESADOS E ELEMENTOS ASSOCIADOS DO LODO DE ESGOTO DA ETE BARUERI – REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO DIANTE DO FATOR SAZONALIDADE.**

Pinheiro, C.H.R.<sup>1</sup>, Sígolo, J.B.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda do Programa de Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências da USP  
Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP

<sup>2</sup>Professor Titular do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências da USP  
Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP  
Email: \*chhrpin@usp.br ; \*\*bsigolo@usp.br

Recebido em fevereiro de 2006; aprovado para publicação em junho de 2007

**ABSTRACT**

This paper intent to verify if the rainfall indices influence sewage sludge's heavy metals concentrations. So, it's possible to establish which period is suitable for the sewage sludge to agricultural use. The weekly collection has been done since November until Mars and since June until October, rainy and dry period respectively. It's been verified that some chemical elements concentrations have been changed, like nickel and zinc. They have become greater in dry period than in the rainy. The terrigenous material supply transported by rain is the responsible for the greater concentrations of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> in the rainy period. Statistical analyses have shown that there were not significant differences between iron, manganese, strontium, chromium, copper and lead concentration in both periods. These chemical elements seem to be in insoluble form or have been discarded in industrial effluent. However, the chromium and copper maximum and minimum concentrations have changed too much in the same period. The sewage sludge quality is linked to many climatic, chemical and industrial variables and may compromise its agricultural use without previous treatment.

**RESUMO**

Esta pesquisa analisa os teores de metais pesados em amostras de lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri (ETE), RMSB, com o propósito de verificar se há um padrão de alteração dessas concentrações em função da precipitação pluviométrica. Desta forma, seria possível estabelecer os períodos em que esse produto estaria apropriado à utilização agrícola e os períodos de alerta, ou melhor, aquele em que seria necessário um controle mais rigoroso dessas concentrações, quer nesse produto final, quer nas fontes geradoras. As coletas semanais de lodo de esgoto foram realizadas durante os meses de novembro a março e junho a outubro, respectivamente períodos chuvoso e seco. As variações das concentrações dos elementos de interesse para cada período foram comparadas para verificar se atendem às variações verificadas nos ciclos pluviométricos. Observou-se que o ciclo pluviométrico interfere nas concentrações de alguns dos elementos químicos estudados, dentre eles o níquel e o zinco, maiores no período seco. Para esses elementos ocorreram também variações relevantes de concentração no mesmo período climático. O aporte de material terrígeno carregado pelas chuvas se expressa nos teores mais elevados de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. O efeito da variação da precipitação pluviométrica não se fez presente para elementos como ferro, manganês, estrôncio, cromo, cobre e chumbo, cujas

igualdades das concentrações foram confirmadas por análise estatística. Possivelmente esse comportamento se explica pelo fato desses elementos químicos se encontrarem sob a forma menos solúvel ou pelo seu maior ou menor descarte em efluentes industriais em qualquer dos períodos climáticos. Porém, as concentrações máximas e mínimas para o cromo e o cobre no mesmo período sofreram alterações significativas. Verifica-se então, que a qualidade do lodo de esgoto está vinculada a um número considerável de variáveis climáticas, químicas e industriais que podem comprometer sua utilização para fins agrícolas sem prévio tratamento.

## INTRODUÇÃO

O aumento da produção de lodo decorrente do crescimento do volume de esgoto tratado e do número de estações de tratamento de esgotos no Brasil tem exigido a busca de alternativas para a sua disposição final. A utilização agrícola tem se apresentado viável uma vez que o lodo é rico em matéria orgânica, macronutrientes (N, P, S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo, Co, Se, B, Na e Cl) necessários à fertilidade dos solos (Alloway, 1995, European Commission, 2001, Melfi & Montes, 2002, Melo *et al.*, 2002, Melo & Marques, 2000, Poggiani *et al.*, 2000, Tsutiya, 2002). Entretanto, deve-se também levar em consideração a disponibilidade e acúmulo de quaisquer substâncias ou elemento tóxicos no solo, como é o caso dos metais pesados (Alloway, 1995, European Commission, 2001, Mattiazzo & Andrade, 2000, Melfi & Montes, 2002).

A Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Barueri localiza-se no município de Barueri, Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), Estado de São Paulo e está em operação desde 1988. Segundo a SABESP, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, a ETE Barueri atende uma população de 4.460.000 habitantes de grande parte da zona oeste, partes da zona norte, sul, centro e pequena parte da zona leste da cidade de São Paulo e os municípios de Jandira, Itapevi, Barueri, Carapicuíba, Osasco, Taboão da Serra e parcialmente Cotia e Embu. Projetada inicialmente para uma vazão máxima de 63 m<sup>3</sup>/s, apresenta atualmente esse valor reduzido para 24 m<sup>3</sup>/s, segundo a última revisão do Plano Diretor de 1999. Sua capacidade real atual é de 9,5 m<sup>3</sup>/s com a produção diária de 228 toneladas de lodo desidratado que é encaminhado para o Aterro Sanitário, às margens da Rodovia

dos Bandeirantes, km 26. Seus efluentes são lançados no rio Tietê que nesse trecho é classificado como corpo receptor de classe 4. O tipo da planta de tratamento é o de lodo ativado convencional com eficiência de 90% de remoção da carga orgânica medida em DBO. No ano de 2000 houve alteração os produtos químicos para o condicionamento do lodo de esgoto, mantendo o cloreto férrico, mas, passou-se a utilizar, ao invés de cal, um polímero orgânico catiônico sintético a base de acrilamida. Em ambos os casos o lodo resulta do tratamento anaeróbio e do desaguamento feito por filtro prensa de placas. Essa alteração resultou num menor percentual de sólidos do lodo final, passando de 38 para 33%, porém, segundo Tsutiya (2002), não parece ter alterado significativamente as concentrações dos metais pesados existentes no lodo de esgoto.

Para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) a presença de metais pesados é um dos principais aspectos poluidores dos lodos de esgoto. A sua presença depende da proporção de lançamentos industriais versus vazão coletada de origem doméstica, ou seja, quanto maior as vazões de origem doméstica, menores serão as concentrações de metais pesados nos lodos de esgoto.

As diferenças entre as concentrações dos metais podem ser também o reflexo da sazonalidade e da ocorrência de descargas industriais momentâneas. Essas mesmas diferenças foram observadas por outros estudos, em lodos de outros países, como é o caso descrito em El-Naim *et al.* (2004).

A Resolução CONAMA nº 359 (2006) considera que o lodo de esgoto é um resíduo

que pode conter elementos químicos e patogênicos danosos à saúde e ao meio ambiente. Ela representa um grande avanço na determinação de critérios e procedimentos para uso agrícola do lodo de esgoto, mas ainda há muito nesse campo de pesquisa a ser realizado para a realidade brasileira.

A CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, reconheceu a necessidade de rever a norma paulista de 1999, baseada na norte-americana, USEPA – 40 CFR Part 503 (EPA – Environmental Protection Agency), porque tem observado a sua inadequação quanto aos parâmetros inerentes aos solos, biota e clima de São Paulo.

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é verificar se os conteúdos de metais pesados e dos elementos associados, existentes no lodo de esgoto, sofrem alguma variação em função da precipitação pluviométrica, durante um ano de produção. Avaliar se o efeito da sazonalidade é fator preponderante para caracterizar esse lodo como resíduo e não como produto pronto para utilização agrícola. Essa análise é feita com base em amostragem detalhada, análises químicas e estatísticas variadas, associadas à interpretação geoquímica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### AMOSTRAGENS

As amostras de lodo de esgoto foram obtidas semanalmente na ETE Barueri, em dois períodos distintos: 16 amostras no período aqui denominado chuvoso (entre os dias 29/11/02 a 25/03/03), e 14 amostras no período de seca, (entre 17/06/03 a 12/10/03). Em cada uma das coletas foi obtida amostra da pilha existente no pátio da ETE no dia. Essa amostra era composta por pelo menos 20 subamostras, retiradas aleatoriamente ao redor da pilha de lodo, desde o topo até a base.

As amostras, coletadas com espátula, homogeneizadas e armazenadas em sacos

plásticos de polietileno, foram congeladas até seu encaminhamento para autoclavagem e caracterização química.

### TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Para a sua manipulação segura as amostras foram esterilizadas. O método disponível foi a autoclavagem, realizada pela EMBRAPA – Meio Ambiente/ Jaguariúna, parceiro desse projeto, com as amostras acondicionadas em sacos plásticos de polipropileno, a temperatura de 120°C, à pressão de 1 atm, pelo período de 1 hora, por duas vezes.

### SUBAMOSTRAGEM

Após a autoclavagem as amostras, em estado pastoso, foram homogeneizadas e separadas em 2 subamostras. Uma delas voltou a ser congelada para posteriores ensaios laboratoriais e a outra recebeu o tratamento descrito a seguir.

### SECAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras foram pesadas úmidas e colocadas para secar ao ar. A pesagem das amostras antes e depois de secas permitiu a determinação do percentual de umidade.

### MOAGEM

As amostras formaram agregados de difícil moagem. Depois de desagregadas em almofariz e pistilo de ágata, foram colocadas em moinho de anéis, também de ágata, por 15 min. O pó fino resultante da moagem foi utilizado nas análises químicas totais. Essa etapa foi efetuada no LTA – Laboratório de Tratamento de Amostras – IGc/USP.

### ANÁLISES QUÍMICAS TOTAIS

A análise química por fluorescência de raios-X (FRX) tem sido utilizada para lodo de esgoto (Moraes, 2003; West *et al.*, 1995) por ser uma técnica analítica rápida, confiável e com limites de detecção adequados à determinação de metais pesados (elementos traços). No caso das amostras de lodo de esgoto do presente estudo, na preparação das pastilhas fundidas observou-se o ataque da amostra às paredes do cadinho, razão pela qual se optou realizar somente a determinação

dos elementos traços por essa técnica, com a utilização de pastilhas prensadas. O equipamento de FRX utilizado foi da marca Philips, modelo PW2400, do Laboratório de Fluorescência de Raios - X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências – IGc/USP.

Os teores dos elementos maiores e menores foram obtidos por ICP-AES, modelo 3419 da ARL, no Laboratório de Química e ICP do IGc/USP. Utilizou-se o método da fusão alcalina com mistura de meta e tetraborato de lítio. Esse método oferece a vantagem sobre o ataque ácido nas análises de elementos maiores, pois mantém o Si em solução, garante a dissolução de minerais refratários como zircão, cromita, berilo, monazita, possibilitando a determinação quantitativa dos elementos traços como Zr, Cr e Be, além de atenuar os possíveis efeitos de matriz. (Janasi *et al.*, 1996)

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os elementos químicos em ambos os métodos encontram-se nas tabelas 1 e 2, juntamente com os resultados analíticos.

## RESULTADOS

As tabelas 1 e 2 exibem os resultados das análises químicas quantitativas obtidas por ICP-AES, para os elementos maiores, e FRX, para os elementos traços, das amostras de lodo de esgoto coletadas nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. A tabela 3 foi gerada a partir desses resultados, com o intuito de compará-los e analisá-los utilizando as concentrações máximas, mínimas, médias, medianas e desvio padrão.

Utilizando as médias das concentrações, verifica-se que os efeitos da sazonalidade são aparentemente significativos, principalmente para os elementos químicos Si, Al, Ti, Ca, Ba, Na, K, Co, La, S, Ni e Zn. Pode-se destacar que o Al, Si, K e Ti, que aparecem nas tabelas como óxidos, possuem concentrações mais elevadas no período chuvoso que no seco, enquanto que os teores encontrados para Ca,

Ni, S e Zn são maiores no período seco que no chuvoso. O percentual de perda ao fogo, que está relacionado ao teor de matéria orgânica, substâncias voláteis e água, também foi maior para o período seco.

A concentração máxima e mínima num mesmo período, como pode ser verificado, por exemplo, para o sódio, cobre e zinco, oscilou entre 40% e 50%. Essa variação para o lantânio e o zircônio ocorreu no intervalo entre 60 e 80%. O mesmo ocorreu para o potássio, fósforo, cálcio, cromo e cobalto, porém somente para o período seco e para o níquel e bário no chuvoso. Ainda para o cobalto (Co) a concentração máxima no período chuvoso foi o triplo da mínima.

Embora bastante elevadas, em ambos os períodos, as concentrações de enxofre no período chuvoso foram superiores ao período seco. Considerando-se somente o período seco, houve cerca de 40% de diferença entre os teores máximo e mínimo.

Os bloxplots da Figura 1 mostram a variabilidade das concentrações dos metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, sendo que para o cobre e níquel ela é maior para o período chuvoso enquanto que para o Cr, Pb e Zn ela é maior no período seco.

Testes estatísticos seguiram à análise descritiva dos dados com o propósito confirmar a hipótese desta pesquisa sobre o efeito da sazonalidade sobre as concentrações dos metais pesados em lodo de esgoto.

As séries temporais têm sido utilizadas para caracterizações climatológicas mensais de temperaturas e precipitações pluviométricas, importantes no planejamento de atividades agropecuárias (Ferraz *et al.*, 1999). A distribuição e o comportamento das precipitações pluviais para a cidade de São Paulo obedecem a uma periodicidade de ordem 12 que corresponde a sazonalidade de 12 meses, como pode ser observado na Figura 2, para o período de janeiro de 2000, a dezembro de 2005, segundo relatório do Instituto Astronômico e Geofísico da

**Tabela 1:** Análises químicas totais do lodo de esgoto ETE Barueri - ICP-AES e FRX período chuvoso (LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação).

Data	2002												2003												LD	LQ
	29/11	06/12	16/12	23/12	03/01	10/01	17/01	23/01	30/01	06/02	20/02	27/02	06/03	14/03	21/03	27/03	14/03	15 Q	16 Q	17 Q						
ETE	01 Q	02Q	04 Q	05 Q	06 Q	07 Q	08 Q	09 Q	10Q	11 Q	12 Q	13 Q	14 Q	15 Q	16 Q	17 Q	14 Q	15 Q	16 Q	17 Q						
SiO <sub>2</sub> (%)	17,62	18,86	17,48	17,61	17,29	17,05	18,52	17,84	19,46	18,72	18,83	18,21	17,94	16,29	16,02	16,08	16,02	16,02	16,02	16,02	16,08	0,01	0,03			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	8,79	9,43	8,76	9,05	9,06	8,76	9,31	9,13	9,78	9,38	9,11	9,03	8,98	8,48	8,44	8,64	8,44	8,48	8,44	8,44	8,64	0,01	0,03			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,74	6,40	5,71	5,93	5,66	6,09	6,06	5,79	5,83	5,67	6,73	6,41	6,82	6,39	6,77	6,64	6,39	6,39	6,77	6,64	6,64	0,002	0,007			
MgO(%)	0,90	0,95	0,81	0,87	0,87	0,77	0,83	0,75	0,85	0,96	0,82	0,79	0,80	0,79	0,77	0,78	0,79	0,80	0,79	0,77	0,78	0,01	0,03			
CaO(%)	3,63	3,57	3,07	3,05	3,05	2,75	2,82	2,72	2,98	3,18	2,79	2,84	2,95	2,79	2,72	2,76	2,95	2,79	2,72	2,76	2,76	0,01	0,03			
Na <sub>2</sub> O(%)	0,16	0,13	0,14	0,15	0,14	0,13	0,16	0,15	0,15	0,18	0,19	0,18	0,17	0,14	0,14	0,15	0,17	0,14	0,14	0,14	0,15	0,02	0,007			
K <sub>2</sub> O(%)	0,57	0,60	0,60	0,60	0,59	0,58	0,61	0,55	0,58	0,57	0,57	0,58	0,60	0,54	0,54	0,57	0,60	0,54	0,54	0,54	0,57	0,01	0,03			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	4,34	4,51	4,27	4,33	4,34	4,24	4,10	3,68	4,05	3,72	4,13	4,21	4,51	4,26	4,57	4,45	4,51	4,26	4,57	4,45	4,45	0,007	0,023			
MnO(%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,003	0,01			
TiO <sub>2</sub> (%)	0,78	0,79	0,74	0,75	0,76	0,74	0,75	0,73	0,80	0,77	0,78	0,76	0,77	0,72	0,74	0,71	0,77	0,72	0,74	0,71	0,71	0,01	0,03			
P.F.(%)	56,03	55,02	57,68	57,17	56,65	56,74	54,60	55,08	54,35	54,90	54,27	55,17	55,77	57,68	57,65	57,66	55,77	57,68	57,65	57,66	57,66	0,01	0,03			
Total(%)	98,58	100,30	99,30	99,55	98,45	97,88	97,81	96,46	98,88	98,10	98,26	98,23	99,35	98,13	98,39	98,50	99,35	98,13	98,39	98,39	98,50					
Cr (ppm)	990	974	970	967	979	887	874	824	881	863	809	835	885	865	894	916	885	865	894	894	916	2	7			
Cu (ppm)	962	913	903	905	937	986	1018	966	1049	1058	894	845	833	771	764	769	833	771	764	764	769	2	7			
Ni (ppm)	383	355	331	320	313	297	285	300	310	314	278	277	278	262	255	269	278	262	255	269	269	2	7			
Pb (ppm)	182	178	164	171	167	164	165	164	175	173	162	159	164	161	159	156	164	161	159	156	156	5	17			
S (ppm)	25222	22903	23341	23559	24005	23694	22490	22421	24853	21413	21717	23460	23016	22149	23940	22830	23016	22149	23940	22830	22830	100	330			
Zn (ppm)	3076	2837	2743	2799	3040	2746	2673	2496	2691	2715	2375	2429	2679	2580	2540	2577	2679	2580	2540	2577	2577	1	3			
Zr (ppm)	185	182	176	173	157	174	183	185	187	183	173	168	165	157	230	252	165	157	230	252	252	3	10			

Tabela 2: Análises químicas totais do lodo de esgoto ETE Barueri - ICP-AES e FRX período seco (LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação).

Data	2003														LQ	
	17/06	26/06	01/07	12/07	15/07	05/08	15/08	21/08	30/08	04/09	18/09	23/09	03/10	12/10		LD
ETE	01 iQ	02 iQ	03 iQ	04 iQ	05 iQ	06 iQ	07iQ	08 iQ	09 iQ	10i Q	11i Q	12 iQ	13i Q	14i Q		
SiO <sub>2</sub> (%)	13,69	13,85	13,78	13,88	13,94	14,09	13,90	13,34	14,36	15,76	17,19	26,74	16,26	15,87	0,01	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	7,57	7,75	7,67	7,59	7,52	7,44	7,40	7,15	7,18	7,50	7,71	6,14	7,04	6,80	0,01	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	6,25	5,67	6,05	6,16	6,08	5,80	6,05	5,88	5,60	5,77	5,71	5,07	5,82	6,35	0,002	0,007
MgO (%)	0,75	0,81	0,87	0,88	0,88	0,91	0,91	0,85	0,95	0,93	0,99	0,79	0,99	0,86	0,01	0,03
CaO (%)	3,03	3,44	3,58	3,50	3,52	3,51	3,67	3,48	3,77	3,73	3,83	2,74	3,57	3,44	0,01	0,03
Na <sub>2</sub> O (%)	0,11	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,10	0,12	0,14	0,12	0,11	0,15	0,13	0,15	0,02	0,007
K <sub>2</sub> O (%)	0,44	0,47	0,47	0,49	0,52	0,52	0,50	0,47	0,52	0,53	0,55	0,64	0,54	0,55	0,01	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	4,31	4,09	4,31	4,20	4,36	4,55	4,85	4,62	4,42	4,69	4,21	3,28	4,27	4,51	0,007	0,023
MnO (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,003	0,01
TiO <sub>2</sub> (%)	0,68	0,70	0,71	0,69	0,69	0,67	0,68	0,64	0,65	0,69	0,69	0,55	0,65	0,64	0,01	0,03
P.F. (%)	61,54	61,42	60,92	61,22	60,96	61,37	61,41	62,23	60,31	60,14	58,25	50,17	59,97	59,93	0,01	0,03
Total (%)	98,41	98,34	98,52	98,78	98,66	99,03	99,52	98,82	97,95	99,90	99,26	96,31	99,29	99,14		
Cr (ppm)	1046	1046	1079	1029	968	924	943	952	949	944	856	667	869	874	2	7
Cu (ppm)	877	861	884	867	853	826	921	987	994	1002	923	708	888	861	2	7
Ni (ppm)	366	383	387	376	363	344	393	398	400	398	405	382	395	370	2	7
Pb (ppm)	159	165	169	170	171	159	169	170	176	178	187	162	180	189	5	17
S (ppm)	26314	27906	29124	26281	25616	25342	25978	26494	25576	25820	26447	21068	23412	24016	100	330
Zn (ppm)	2915	3209	3327	3375	3504	3270	3416	3207	3417	3483	3550	2452	3065	2794	1	3
Zr (ppm)	165	168	158	159	159	152	142	170	231	237	235	204	192	185	3	10

**Tabela 3:** Comparação entre as médias, medianas, valores máximos, mínimos e desvios padrão das concentrações dos elementos químicos maiores e traços em lodo de esgoto - período chuvoso e seco.

	Média		Mediana		Mínimo		Máximo		Desvio padrão	
	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco
SiO <sub>2</sub> (%)	17,74	15,48	17,73	14,02	16,02	13,34	19,46	26,74	1,03	3,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	9,01	7,32	9,04	7,47	8,44	6,14	9,78	7,75	0,36	0,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	6,17	5,87	6,08	5,85	5,66	5,07	6,82	6,35	0,42	0,32
TiO <sub>2</sub> (%)	0,76	0,67	0,76	0,68	0,71	0,55	0,80	0,71	0,03	0,04
Na <sub>2</sub> O (%)	0,15	0,13	0,15	0,13	0,13	0,10	0,19	0,15	0,02	0,02
MgO (%)	0,83	0,88	0,82	0,88	0,75	0,75	0,96	0,99	0,06	0,07
K <sub>2</sub> O (%)	0,58	0,52	0,58	0,52	0,54	0,44	0,61	0,64	0,02	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	4,23	4,33	4,27	4,34	3,68	3,28	4,57	4,85	0,26	0,37
Ca (%)	2,98	3,49	2,90	3,52	2,72	2,74	3,63	3,83	0,28	0,29
MnO (%)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00
Ba (mg/kg)	882,94	695,77	874,50	697,50	783,00	650,00	1025,00	720,90	71,93	22,75
Co (mg/kg)	16,18	9,67	15,00	9,35	9,00	7,80	27,00	12,00	5,43	1,13
La (mg/kg)	60,91	40,59	60,00	41,30	46,00	29,00	80,00	50,00	9,85	5,84
Cr (mg/kg)	900,82	938,95	886,00	946,65	809,00	667,00	990,00	1079,00	58,76	104,53
Cu (mg/kg)	910,79	889,36	909,00	880,50	764,00	708,00	1058,00	1001,50	95,26	76,30
Ni (mg/kg)	301,71	382,91	298,50	385,00	255,00	344,00	383,00	405,30	34,51	17,37
Zn (mg/kg)	2687,24	3213,14	2684,90	3298,50	2375,00	2452,00	3076,00	3550,00	193,94	311,60
Pb (mg/kg)	166,49	171,71	164,00	170,00	155,80	159,00	182,00	189,40	7,40	9,47
Zr (mg/kg)	183,10	182,67	179,10	169,00	157,00	142,40	252,00	237,40	24,80	32,31
S (mg/kg)	23188,10	25670,94	23178,00	25898,88	21413,00	21068,00	25222,00	29124,00	1043,77	1926,52

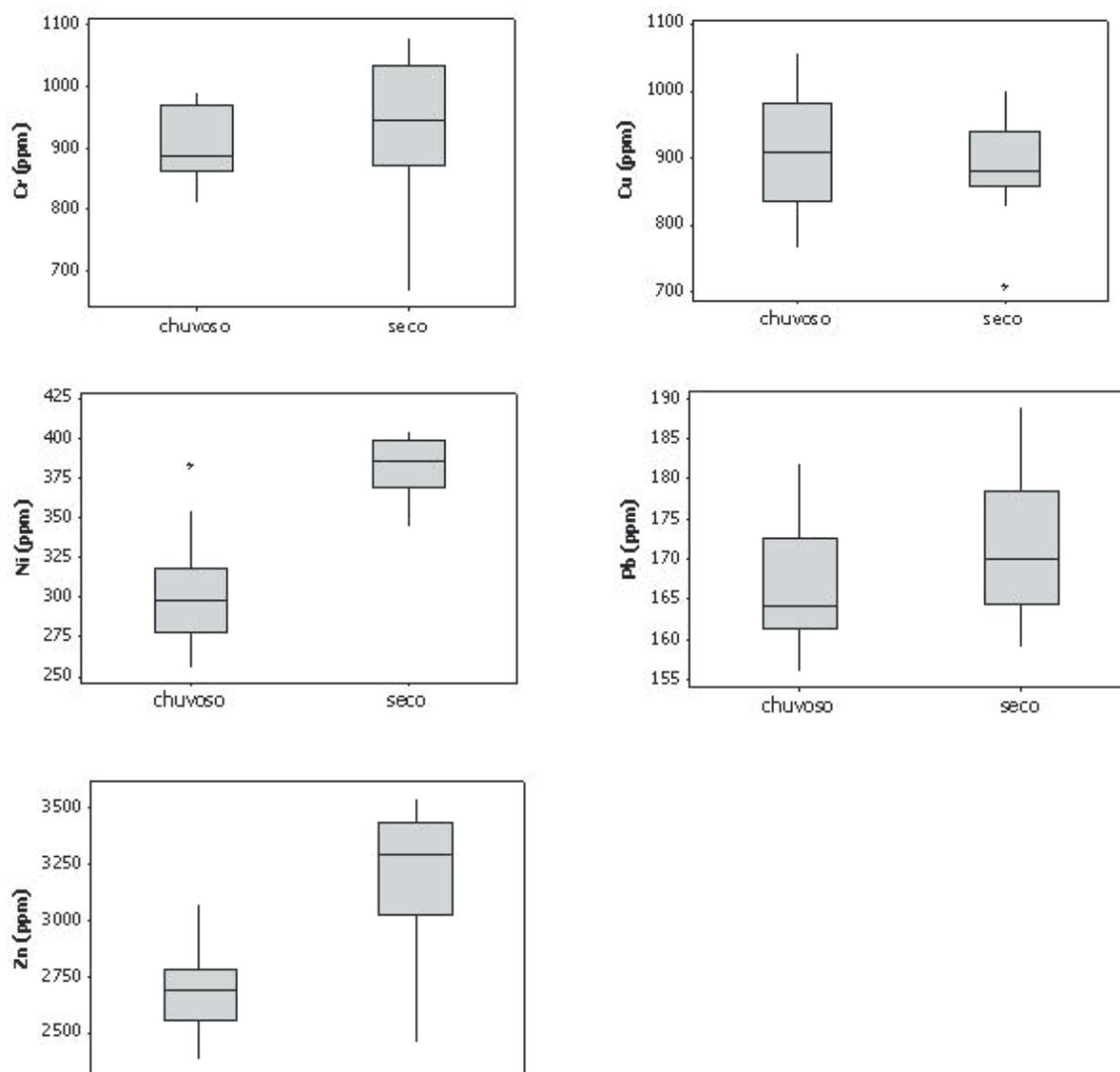


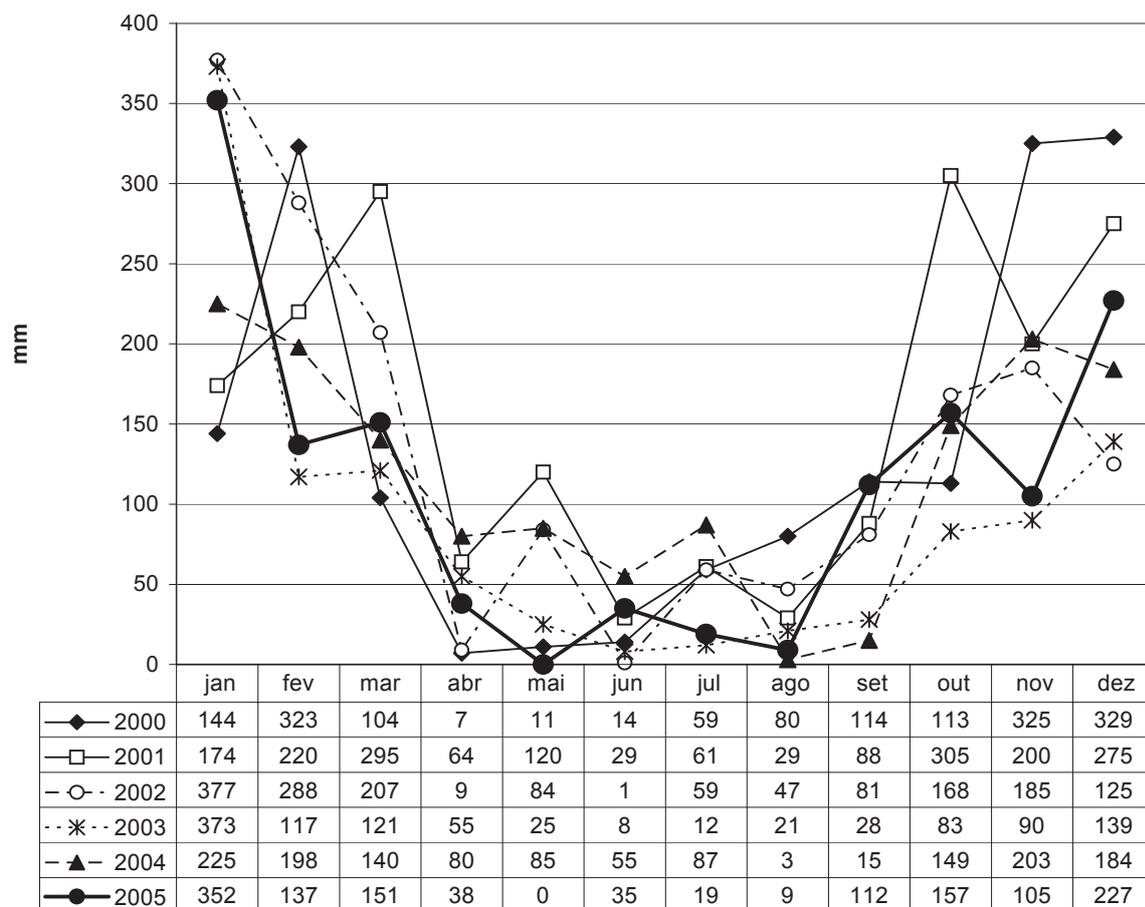
Figura 1: Boxplots das variáveis Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Universidade de São Paulo (IAG). Observa-se, de maneira geral, distinção entre os dois macro-períodos de chuva, um que compreende os meses de abril a setembro e outro de outubro a março, menor e maior precipitação, respectivamente, assinalados pelas curvas anuais. Ainda ocorrem durante esses macro-períodos variações eventuais como picos de precipitação nos meses de maio e julho de 2001 e 2002 e baixa pluviosidade nos meses de janeiro de 2000 e 2001, fevereiro, outubro e novembro de 2003.

As funções de autocorrelação estão entre as metodologias utilizadas para ajustar modelos de séries temporais. A autocorrelação é uma medida do nível de semelhança entre

uma variável e sua anterior num intervalo de tempo. Informa o quanto o valor de uma realização de uma variável aleatória é capaz de influenciar suas vizinhas ao longo do tempo. Seus valores variam entre 1 (correlação perfeita) e -1 (anticorrelação), sendo que o valor zero indica ausência de correlação.

Os gráficos de autocorrelação que aparecem nas Figuras 3, 4, 5 e 6, obtidos para os elementos químicos de interesse neste estudo, analisam a influência que uma amostra exerce sobre as suas vizinhas num mesmo período climático. Estes revelaram que possivelmente as variáveis  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Pb$ ,  $S$  e  $Zn$



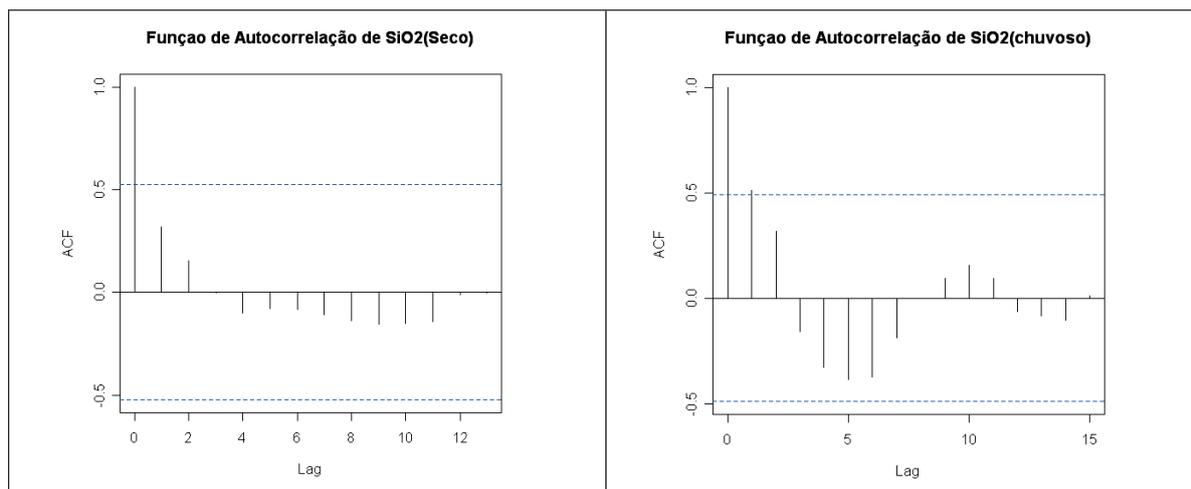
**Figura 2:** Variação da precipitação pluviométrica na cidade de São Paulo no período de jan/2000 a dez/2005 (fonte: IAG).

são independentes para ambos os períodos, enquanto que SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, % perda ao fogo (% P.F.), Cu e Ni possuem dependência linear de ordem 1 apenas para o período chuvoso. Isso significa que a 2<sup>a</sup> observação é linearmente relacionada com a observação da semana anterior. Essa dependência para o período seco ocorre somente para o Zr. Para o Cr a dependência linear de ordem 1 ocorre para ambos os períodos e de ordem 2 para o chuvoso.

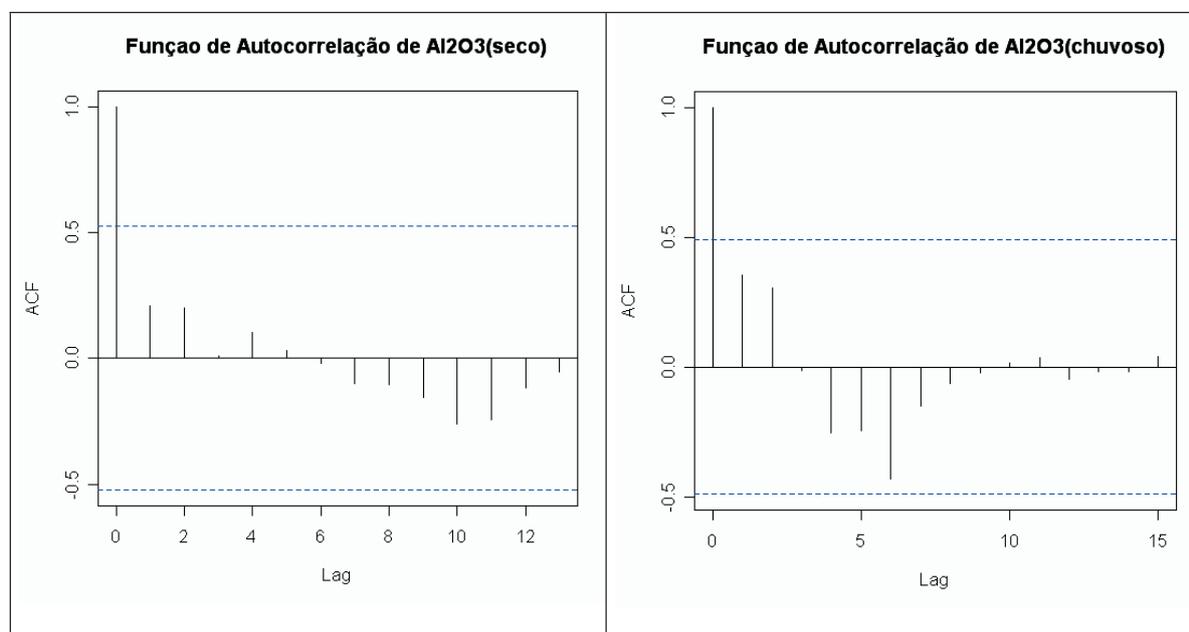
Como o número de coletas foi insuficiente para a aplicação de testes de comparação de médias, que necessita de distribuição normal ou grande número de observações (>50), a opção mais adequada foi utilizar teste não – paramétrico para comparar os resultados nos dois períodos climáticos. O teste de Wilcoxon (Conover, 2001) compara dois grupos emparelhados e foi utilizado para confirmar ou rejeitar a

igualdade entre as médias de cada espécie química de interesse. Este teste supõe que as amostras são independentes, o que já foi verificado nos testes de autocorrelação. Os resultados obtidos, tabela 4, sugerem que, ao nível de significância de 5%, as variáveis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, Cr, Cu, Pb e Zr parecem ter concentrações semelhantes em ambos os períodos. Por outro lado, todas as demais apresentaram variação significativa das concentrações relacionada ao fator sazonalidade, dentre elas encontram-se os metais Ni e Zn.

Os coeficientes de correlação amostral de Pearson foram utilizados para auxiliar na análise das associações entre os elementos químicos encontrados no lodo de esgoto. Considerou-se como correlação significativamente diferente de zero as que possuíam valores menores que -0,5 ou maiores que 0,5 para o período chuvoso e as



**Figura 3:** Gráficos de função de autocorrelação de SiO<sub>2</sub>; comportamento semelhante para o CaO, Na<sub>2</sub>O, Cu, Ni e % perda ao fogo.

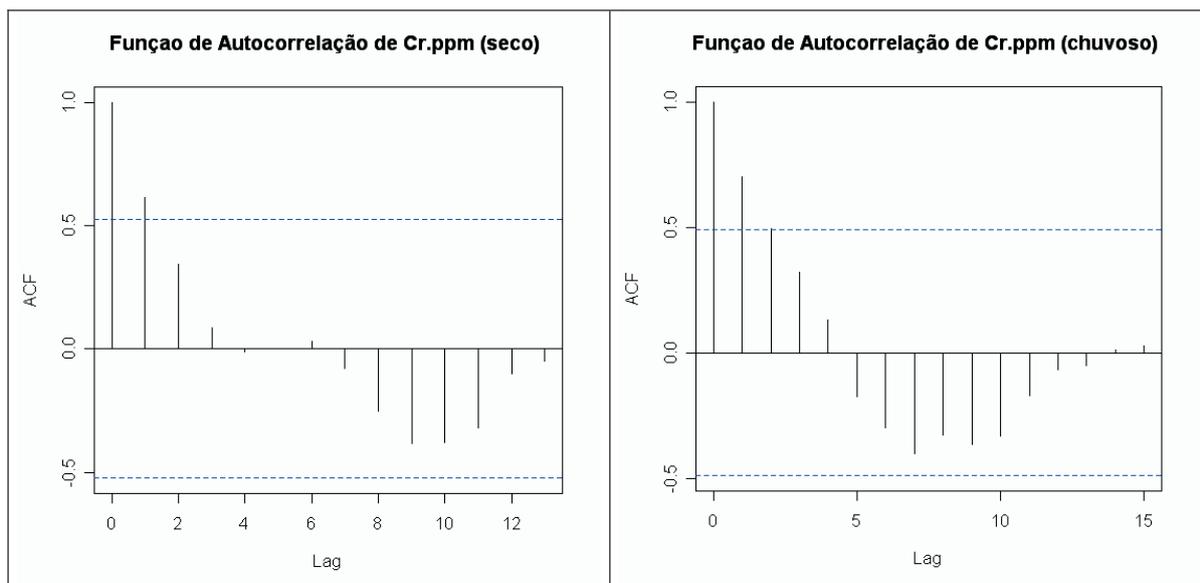


**Figura 4:** Gráficos de função de autocorrelação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; comportamento semelhante para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, TiO<sub>2</sub>, S, Pb e Zn.

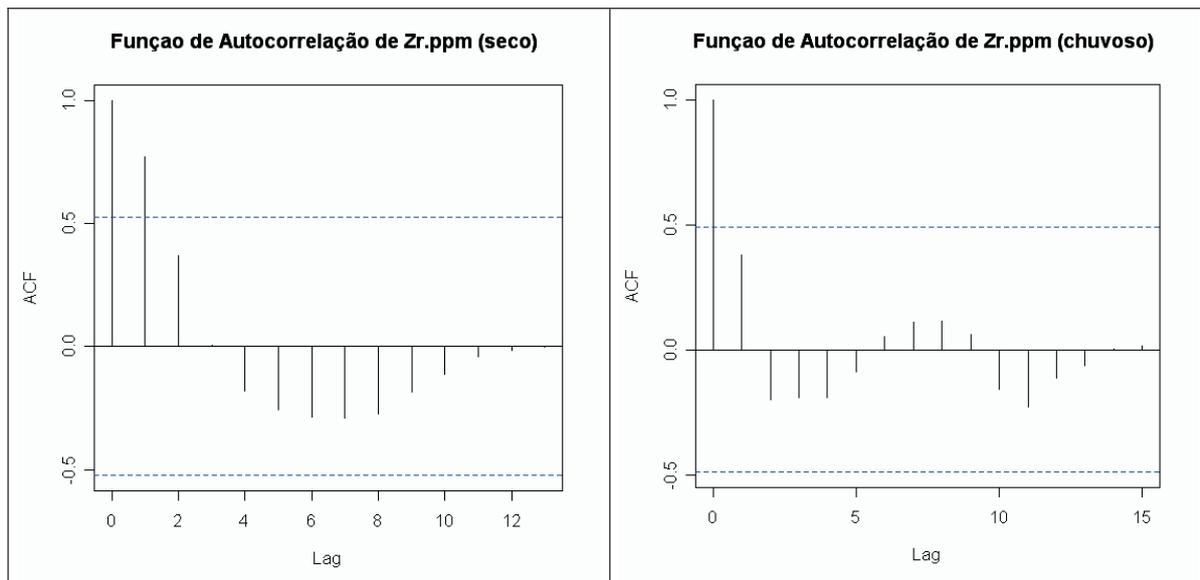
que possuíam valores menores que  $-0,53$  ou maiores que  $0,53$  para o período seco. Para a obtenção desses valores críticos levou-se em consideração o tamanho da amostra e a distribuição t-student, com um nível de significância de 5% (Bussab & Morettin, 2006). A tabela 5 destaca as correlações entre o período seco e chuvoso para os metais pesados e as demais variáveis. No período chuvoso, os metais Cu, Pb e Ni apresentaram correlações com maior número de outras variáveis quando comparado ao

seco. Contrariamente, para o Cr e o Zn as correlações com o maior número de variáveis ocorreram no período seco.

As correlações entre as concentrações dos metais pesados e a precipitação pluviométrica podem ser observadas na tabela 6. Verifica-se que no período seco, os metais zinco, cromo e chumbo são mais altamente correlacionados com a pluviosidade, e somente o cobre no chuvoso. Observa-se ainda o cobre é o único dos metais a



**Figura 5:** Gráficos de função de autocorrelação de cromo (Cr).



**Figura 6:** Gráficos de função de autocorrelação de zircônio (Zr).

apresentar correlação entre o aumento da sua concentração no lodo em função do aumento da precipitação pluviométrica.

### DISCUSSÃO

Verifica-se que, de maneira geral, as concentrações dos elementos químicos estudados não apresentaram autocorrelação significativa nos dois períodos, o que indica que as observações dessas séries podem ser consideradas não correlacionadas e independentes.

As oscilações observadas nas concentrações dos elementos analisados vêm corroborar a inadequada qualidade do lodo produzido para sua utilização como produto agrícola sem que seja feito um prévio tratamento. Esse fato fica evidenciado observando-se os teores de Cr na Figura 7, cujo valor máximo encontrado nas amostras analisadas (1079 mg/kg), no período seco, foi superior a 1000 mg/kg, proposto pela Resolução CONAMA nº 359 (2006), tabela 7. Numa mesma estação climática a concentração desse metal variou de 667 a

**Tabela 4:** Teste não – paramétrico aplicado aos dados obtidos para as concentrações dos elementos de interesse.

S	S	Pr> t	a 5%
Cr	249,5	0,1937	=
Cu	200,0	0,4982	=
Ni	321,5	0,0002	≠
Pb	254,0	0,1281	=
S	304,0	0,0012	≠
Zn	308,0	0,0008	≠
Zr	206,0	0,6654	=
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105,0	<0,0001	≠
CaO	294,5	0,0033	≠
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178,0	0,1202	=
K <sub>2</sub> O	127,0	0,0008	≠
MgO	266,0	0,0427	≠
MnO	209,0	0,3245	=
Na <sub>2</sub> O	136,0	0,0002	≠
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	246,0	0,2453	=
P.F.	313,0	0,0004	≠
SiO <sub>2</sub>	127,0	0,0008	≠
TiO <sub>2</sub>	105,5	0,0001	≠

1079 mg/kg. Na mesma Figura verifica-se que o mesmo aconteceu com o Zn, cujas concentrações máximas excederam, tanto no período chuvoso quanto no seco (3076 e 3550 mg/kg), às concentrações máximas propostas pela mesma resolução (2800 mg/kg). Também para o zinco, as variações num mesmo período climático são significativas, assim como para o cobre (Cu) e níquel (Ni). As concentrações de níquel no período seco estiveram muito próximas à máxima permitida pela legislação. As diferenças percentuais entre as concentrações máximas e mínimas são maiores para o período seco que para o chuvoso, exceto para o Ni, Ba e Co. Se a amostra ETE 12iQ fosse desconsiderada por ser anômala, então ocorre o contrário, essas diferenças e os desvios padrão serão pouco superiores para o período chuvoso para quase

todos os elementos, exceto para o silício, potássio, zircônio, enxofre, chumbo, cromo e magnésio. No entanto, essa anomalia vem corroborar a idéia de que na produção do lodo de esgoto não se podem controlar eventuais alterações acentuadas da sua composição.

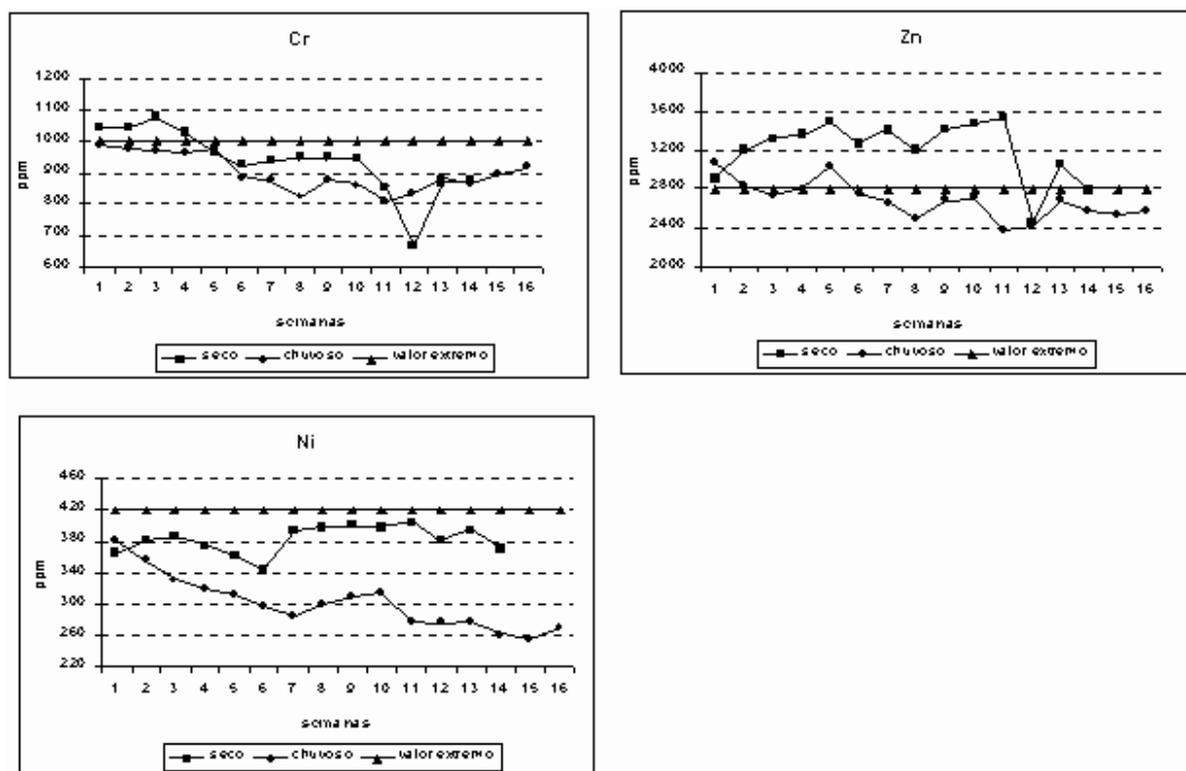
Na tabela 3 pode-se verificar que alguns dos elementos associados aos minerais clásticos, provenientes do maior arraste de solo e areia pelas chuvas, aparecem em concentrações maiores no período chuvoso. Assim, as concentrações maiores para o silício, alumínio, sódio e potássio podem estar associados à presença mais significativa de argilominerais do solo, bem como o zircônio (zircão) e o bário (barita, biotita, muscovita). Essa associação fica também evidente no gráfico da dispersão das variáveis SiO<sub>2</sub> x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no período chuvoso com a respectiva reta de regressão mediana ajustada, Figura 8. O ferro e titânio podem ser associados à presença de ilmenita e o lantânio à monazita. Os elementos S, Ca, Ni e principalmente o Zn têm suas concentrações reduzidas pelo efeito de diluição, diferentemente do cromo e do cobre. Estes últimos devem, portanto, estar presentes na forma menos solúvel. As concentrações do Co no período chuvoso também são superiores ao seco, talvez em decorrência do arraste pluvial de particulados atmosféricos originários em grande parte da queima de combustíveis fósseis, comumente encontrado em efluentes e esgotos de cidades mais industrializadas como Washington e Paris, como citado por Moore (1991).

Variações nas concentrações de metais pesados em amostras de lodo de esgoto da ETE Barueri também foram observadas por Tsutya (2000) no período de 1993, 1994, 1996 e 1997. Verifica-se, por exemplo, que as concentrações do cobre variaram entre 485 e 1706 mg/kg, base seca, e do níquel entre 211 e 600 mg/kg.

Relatório da SABESP, referente ao ano de 2002, para as concentrações de metais pesados em lodo de esgoto da ETE Barueri, também atesta a variação para os mesmos

**Tabela 5:** Comparação entre os coeficientes de correlação de Pearson para os períodos seco e chuvoso para os metais pesados e elementos associados.

Período	Cr (mg/Kg)		Cu (mg/Kg)		Pb (mg/Kg)		Zn (mg/Kg)		Ni (mg/Kg)	
	Seco	Chuvoso								
SiO <sub>2</sub> (%)	-0,88	-0,20	-0,61	0,70	-0,01	0,54	-0,66	0,01	0,12	0,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,83	-0,11	0,45	0,75	-0,05	0,55	0,79	0,10	-0,02	0,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,63	-0,35	0,26	-0,74	0,18	-0,55	0,25	-0,58	-0,31	-0,64
MgO (%)	-0,14	0,47	0,47	0,49	0,64	0,82	0,60	0,60	0,45	0,68
CaO (%)	0,35	0,69	0,75	0,32	0,57	0,87	0,87	0,74	0,41	0,90
Na <sub>2</sub> O (%)	-0,40	-0,54	-0,48	0,11	0,06	-0,08	-0,45	-0,41	-0,34	-0,19
K <sub>2</sub> O (%)	-0,94	0,42	-0,46	0,36	0,29	0,30	-0,42	0,40	0,09	0,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,50	0,55	0,74	-0,66	0,25	-0,11	0,61	0,25	0,04	-0,03
TiO <sub>2</sub> (%)	0,84	0,11	0,46	0,51	0,07	0,71	0,78	0,29	-0,01	0,48
P.F. (%)	0,84	0,46	0,61	-0,62	0,03	-0,37	0,62	0,18	-0,12	-0,16
Cr (mg/Kg)	1,00	1,00	0,43	0,00	-0,21	0,51	0,54	0,86	-0,13	0,68
Cu (mg/Kg)	0,43	0,00	1,00	1,00	0,42	0,63	0,66	0,36	0,58	0,53
Ni (mg/Kg)	-0,13	0,68	0,59	0,53	0,50	0,88	0,25	0,76	1,00	1,00
Pb (mg/Kg)	-0,21	0,51	0,42	0,63	1,00	1,00	0,22	0,71	0,50	0,88
S (mg/Kg)	0,88	0,56	0,49	0,08	-0,09	0,38	0,66	0,55	0,10	0,42
Zn (mg/Kg)	0,54	0,86	0,66	0,36	0,22	0,71	1,00	1,00	0,25	0,76
Zr (mg/Kg)	-0,45	0,03	0,33	-0,31	0,57	-0,26	0,04	-0,22	0,60	-0,22

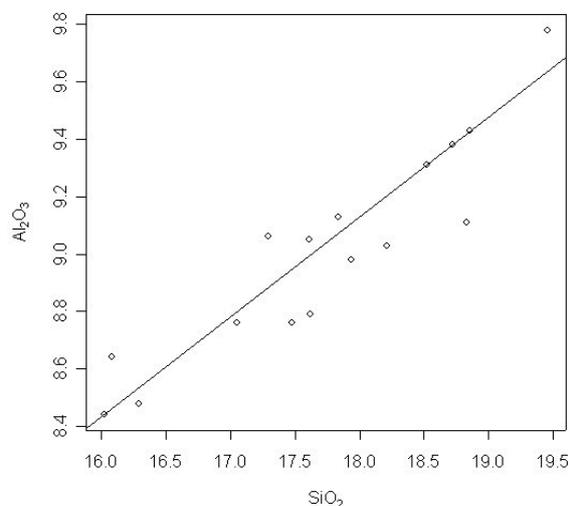


**Figura 7:** Séries semanais das concentrações de Cr, Zn e Ni comparadas aos valores extremos permitidos pela legislação CONAMA (2006).

elementos entre 479 e 787 mg/kg para o cobre e entre 232 e 441 mg/kg para o níquel. Os valores máximos encontrados para o níquel, tanto para os dados de Tsutya quanto da SABESP, encontram-se acima dos limites máximos vigentes. As concentrações deste metal encontradas nas amostras coletadas para a presente pesquisa variaram entre 344 e 405 mg/kg e encontram-se pouco abaixo dos referidos limites CONAMA para o período seco. No período chuvoso essas concentrações foram reduzidas, variando entre 255 e 383 mg/kg.

Além dos metais pesados, outros elementos químicos podem comprometer a qualidade do lodo de esgoto para disposição em solo. Esse pode ser o caso do enxofre. Bettiol *et al.* (2004) verificaram teores de enxofre que variaram entre 10,8 e 17,1 g/kg para três lotes de lodo de esgoto das ETE de Barueri e de Franca, interior do estado de São Paulo, respectivamente março/99, dezembro/99 e setembro/2000. Adubos orgânicos como cama de frango e esterco curtido de bovino

apresentam composição média de 4,20 e 3,47 g/kg, respectivamente (Teixeira *et al.*, 2002). Na tabela 3, as concentrações desse elemento no lodo de esgoto coletado entre outubro/2002 e setembro/2003, objeto do presente estudo, já haviam chamado a atenção por serem elevadas, variando entre



**Figura 8:** Dispersão das variáveis SiO<sub>2</sub> x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no período chuvoso com a respectiva reta de regressão mediana ajustada.

21000 e 29000 mg/kg. Algumas questões foram levantadas quanto à sua origem e provável associação com outros elementos químicos, principalmente metais pesados. É possível atribuir-se a origem desse enxofre ao tratamento das águas de abastecimento que utilizam sulfato de alumínio como floculante nas estações de tratamento de água para abastecimento ou à presença dos detergentes (Dodecil-alkil-benzil-sulfonato de sódio), descartados em grande quantidade nos esgotos domésticos.

### CONCLUSÕES

O presente estudo verificou haver variação significativa das concentrações dos metais Ni e Zn relacionada ao fator sazonalidade, dentre outros elementos químicos presentes no lodo de esgoto da ETE Barueri. Essa conclusão baseia-se no tratamento estatístico dos dados segundo teste estatístico não – paramétrico de Wilcoxon que verificou a igualdade entre as médias das concentrações dos elementos químicos dos períodos chuvoso e seco. Os resultados

indicam que este material não deve ser utilizado como produto pronto e apontam para a necessidade do seu pré-tratamento visando a utilização agrícola.

As relações estabelecidas entre as variáveis pluviométricas na cidade de São Paulo e os teores destes metais pesados e elementos associados podem contribuir para a melhor caracterização deste resíduo. A importância de estudos específicos sobre as diferenças climáticas, dentre outras variáveis, já foi apontada por MacBride (2003) como fundamental à utilização segura do lodo de esgoto na agricultura.

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Formação de Pesquisador de Doutorado. Processo 140998/2004-7, à EMBRAPA – Meio Ambiente/ Jaguariúna, parceiro desse projeto e ao CEA – Centro de Estatística Aplicada – Instituto de Matemática e Estatística – USP pela colaboração nas análises estatísticas dos dados.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. (1995) Soil processes and behaviour of metals. In: Heavy metals in soils. B.J. Alloway (ed.), London, Blackie Academic & Professional, 2nd edition, p. 11-37.
- BETTIOL, W. ; CAMARGO, O. A. (2004) Lodo de esgoto na agricultura: potencial de uso e problemas. Tec hoje (Boletim Técnico).
- BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. (2006) Estatística Básica. 5ª ed. São Paulo. Ed. Saraiva. 520 p.
- CONAMA (2006) Resolução nº 359 de 29 de agosto de 2006 - Regulamentação do uso agrícola de lodo de esgoto.
- CONOVER, W. J. (2001) Practical nonparametric statistics. 3 ed. Texas Tech University; John Wiley & Sons. 584 p.
- EL-NAIM MA, EL-HOUSSEINI M, NAEEM MH. (2004) Safety use of sewage sludge as soil conditioner. Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering 39 (2): 435-444.
- European Commission, 2001. Disposal and recycling routes for sewage sludge. Luxembourg: Office for official publication of the European Communities.
- FERRAZ, M.I.F.; SÁFADI, T.; LAGE, G. (1999) Uso de Modelos de séries temporais na previsão de séries de precipitação pluvial mensais no município de lavras – MG. Revista Brasileira de Agrometeorologia, Santa Maria, v. 7, n. 2, p. 259-267.

- IAG- Instituto de Astrologia e Geofísica da Universidade de São Paulo - [http://www.iag.usp.br/meteo/labmicro/tab\\_precip.htm](http://www.iag.usp.br/meteo/labmicro/tab_precip.htm)
- JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.H.G.J. (1996) A correção do drift instrumental em ICO-AES com espectrômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas. *Bol. IG-USP, Sér.Cient.*, 26:45-58.
- MATTIAZZO, M.E. & ANDRADE, C.A. (2000) Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: IV. Lixiviação do N inorgânico e toxicidade de metais pesados. In: W. Bettiol & O.A. Camargo (eds.) *Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, p.203-214.
- McBRIDE, M.B. (2003) Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Elservier Science Ltd Advances in Environmental Research* 8: 5-19.
- MELFI, A.J.; MONTES, C.R. (2002) Impacto dos biossólidos sobre o solo. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J. & MARQUES, M.O., eds. *Biossólidos na agricultura*. São Paulo, SABESP, 2001. p.243-272.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (2000) Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: W. Bettiol & O.A. Camargo (eds.) *Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, p.109-142.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; MELO, V.P. (2002) O uso do biossólido e as propriedades do solo. TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J. & MARQUES, M.O., eds. *Biossólidos na agricultura*. São Paulo, SABESP, 2001. p.243-272.
- MOORE, J.W. (1991) *Inorganic Contaminants of surface water: research and monitoring priorities*. Robert S. DeSanto (series Editor). Springer-Verlag, p. 266-277.
- MORAES, M.P.G. (2003) Determinação de metais pesados em lodo de esgoto por espectrometria de fluorescência de raios-X. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. Campinas. ;
- POGGIANI, F.; GUEDES, M.C.; BENEDETTI, V. (2000) Aplicabilidade de biossólido em plantações florestais: I. Reflexo no ciclo de nutrientes. In: W. Bettiol & O.A. Camargo (eds.) *Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, p.163- 178.
- TEIXEIRA, L.B.; OLIVEIRA, R.F.; FURLAN JUNIOR, J.; CHENG, S.S. (2002) Comparação de composto orgânico de Barcarena com adubos orgânicos tradicionais quanto às propriedades químicas. Comunicado Técnico 70. EMBRAPA Amazônia Oriental. Belém, PA.
- TSUTYA, M.T. (2000) Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: W. Bettiol & O.A. Camargo (eds.) *Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio Ambiente, p.69-105.
- TSUTYA, M.T. (2002) Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: TSUTIYA, M.T.; COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P.A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J. & MARQUES, M.O., eds. *Biossólidos na agricultura*. São Paulo, SABESP, 2001. p.89-131.
- WEST, H.M.; CAWLEY, J.; WILLS, R. (1995) Analysis and characterization of water treatment plant sludges by X-ray fluorescence spectrometry. *The Analyst*, 120:1267-1271.

(Footnotes)

<sup>1</sup>To whom the correspondence should be sent: [chhrpin@usp.br](mailto:chhrpin@usp.br)