



CONTAMINAÇÃO E ACÚMULO DE METAIS PESADOS PROVENIENTES DE LODO DE ESGOTO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DE LAGOA NA ETE DE BARUERI-SP

V. Guimarães¹ & J.B. Sígolo²

¹Pós graduanda – Programa de Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP, Rua do Lago, 562,
Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo

²Professor Doutor - Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, USP, Rua do Lago, 562,
Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo

Recebido em 6/02, aprovado para publicação em 8/03

ABSTRACT

For approximately six years, the Barueri Sewage Sludge Treatment plant has generated great quantities of solid sediments which were disposed around the plant. This product directly deposition (weathered granite, alluvial Tiete river sediments and others different soils) promoted a heavy metal soil contamination. One of the lakes was also contaminated as it was surrounded by sewage sludge. This contamination was proved by ICP/AES chemical total analyses in sediment samples and by the determination of contamination factor to each investigated heavy metal (chrome, cooper, nickel and zinc). This research was supported by other investigations like organic matter contents, pH and Eh values of the sediment sample cores.

The results show that the heavy metals in the sewage sludge deposited around the lake moved to the sediment's lake. In these conditions, heavy metals were adsorbed by these sediments in special physical-chemical conditions, such as neutral pH and reduction Eh. This investigation show a clear contamination of the lake sediments by all metals analyzed, except chrome.

RESUMO

Durante aproximadamente seis anos, a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri gerou grandes quantidades de resíduos sólidos (lodo de esgoto), os quais foram depositados diretamente sobre o solo, no próprio terreno desta estação. A deposição direta deste material acarretou na contaminação do solo por metais pesados provenientes de tal resíduo.

Além do solo, uma das lagoas, localizada no interior da ETE e cujo entorno é circundado por estes mesmos resíduos sólidos, também se apresentou contaminada por metais pesados.

A comprovação de tal contaminação foi possível a partir de resultados de análise química total sobre amostras de sedimento de fundo por ICP/AES e pela determinação do fator de contaminação para cada metal pesado investigado: Cromo (Cr), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). Paralelamente a estas análises, foram realizadas determinações de parâmetros físico-químicos (pH e Eh) e teor de matéria orgânica no sedimento de fundo, permitindo uma melhor delimitação da contaminação aqui descrita.

Os resultados obtidos demonstram que o Cr, o Cu, o Ni e o Zn migraram do resíduo sólido depositado no entorno da lagoa para o seu interior, e que estes metais sofreram precipitação e retenção nos sedimentos de fundo em virtude das condições físico-químicas do meio (no geral, o pH é neutro e o Eh é redutor, sendo estas condições favoráveis à precipitação). Dos quatro metais detectados, notou-se que somente o Cr não está em concentrações capazes de contaminar a lagoa.

INTRODUÇÃO

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) representa, atualmente, área urbana com altíssimo impacto ambiental, principalmente por concentrar o maior pólo industrial do país e por apresentar elevada densidade populacional (17,2 milhões de habitantes - EMPLASA, 2001). A RMSP gera elevadas quantidades de esgoto de origem doméstica e industrial, os quais estão sendo, hoje em dia, tratados e transformados em lodos, a partir de diferentes Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's). O lodo de esgoto representa, em princípio, fonte potencial poluidora, por conter elevados teores de metais pesados, patógenos e compostos orgânicos carcinogênicos.

Segundo Assunção (2002), a ETE de Barueri gerou, de 1988 até 1994, 335.000 toneladas de resíduos sólidos, contendo quanti-

dades significativas de Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Estes resíduos, desde o início das operações da ETE (por não ter sido tomada decisão menos comprometedora ambientalmente), foram depositados diretamente sobre diferentes porções de áreas livres da própria estação, cobrindo uma área de 76.000 m². Esta disposição induziu o desenvolvimento de diferentes investigações científicas, objetivando verificar se a deposição de espessas camadas de resíduos ao ar livre (diretamente sobre o solo, sedimentos aluvionares e rochas metamórficas intemperizadas) estavam contaminando o meio circundante (Assunção & Sígolo, 1997; Assunção & Sígolo, 1998; Sígolo & Assunção, 2000) e a água subterrânea (Penalosa, 2001; Sígolo & Assunção, 2000). A Tabela 1 exhibe os teores médios anuais de metais pesados dosados no resíduo fresco, referentes ao período de 1991 a 1994.

Tabela 1 – Teores médios anuais de metais (referentes aos períodos de 1991 a 1994) nos resíduos frescos de Barueri.

Ano	Ag mg.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Cr mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Ni mg.kg ⁻¹	Pb mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹
1991	63.20 ± 32.98	20.67± 7.29	1898.17± 403.10	1488.50± 601.46	749.83 ±347.39	506.67± 199.38	4042.50± 872.80
1992	83.00 ± 386.44	97.00± 0.00	1789.40± 270.19	2515.80± 946.03	2148.20± 634.78	576.00± 204.04	4384.00± 615.49
1993	50.00 ± 16.11	25.67± 13.19	805.45 ± 195.44	738.82 ± 216.77	478.00 ± 111.04	327.41± 92.36	2744.67± 535.27
1994	108.47± 24.85	21.67± 7.01	916.80 ± 166.64	869.93 ± 148.91	492.71 ± 83.27	327.41± 92.36	2744.67± 535.27
<i>Média</i>	76.16 ± 19.94	23.33± 7.18	1352.46± 201.16	1403.226± 263.70	967.19 ± 233.34	437.29± 78.24	3141.52± 607.92

Fonte: Assunção (1996). *Limite de confiança de 90%.

Em complemento às investigações anteriores, este trabalho teve por objetivo diagnosticar a existência de metais pesados (Cu, Cr, Ni e Zn) em sedimentos de fundo de uma lagoa, localizada no interior da ETE de Barueri, com o propósito de determinar se estes metais também migravam do lodo de esgoto para o interior desta lagoa e se as condições físico-químicas deste meio aquático estavam favorecendo a retenção destes metais.

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A lagoa estudada está situada entre as coordenadas 46°51'W e 23°30'S, no limite ocidental da área da ETE de Barueri, no município de

Barueri. Localmente, esta ETE encontra-se entre a margem esquerda do rio Tietê e o leito da estrada de ferro da FEPASA, nas proximidades do rio Cotia, ocupando área de aproximadamente 750.000 m², inserida na RMSP.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação da provável contaminação da lagoa investigada, coletaram-se amostras de sedimento de fundo em 13 estações de amostragem, a partir de uma malha de amostragem regular, cujas estações estão plotadas de 50 m em 50 m, conforme exhibe a Figura 1.

Estas amostras de sedimento de fundo (argiloso) foram obtidas através de amostrador de

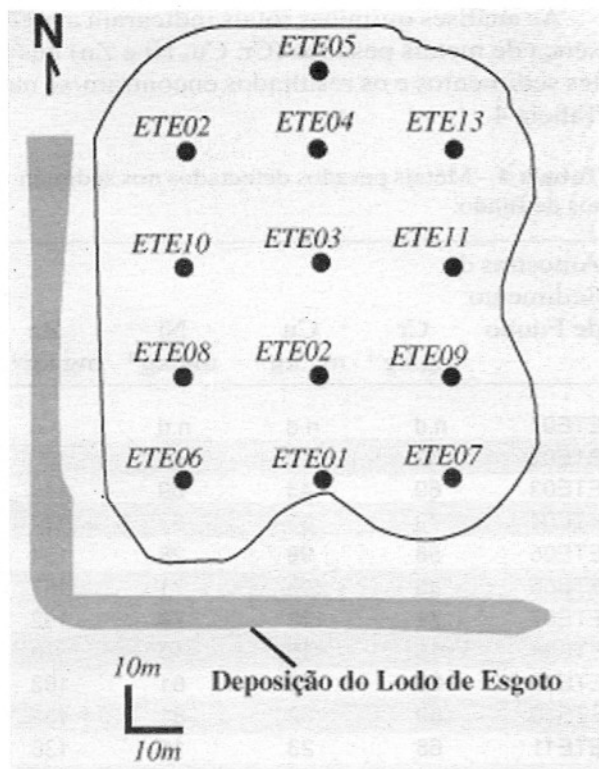


Figura 1 – Malha de amostragem regular, com as estações de coleta. Modificado de Guimarães (2001).

gravidade (*core*) modelo *Kajak-Brinkhust* modificado e tubos de PVC, conforme metodologia sugerida e adotada por Guimarães (2001). No campo, durante a amostragem, foram obtidas medidas de pH e Eh deste sedimento com o emprego de pHmetro portátil DIGMED e eletrodos de vidro (pH) e anel de platina (Eh).

Os 20 cm iniciais da amostra (*core*), quando obtidos, foram fatiados com espátula de polietileno, armazenados em sacos de polietileno, fechados a vácuo e estocados em caixa de isopor com gelo (temperatura de 4°C), seguindo procedimento de armazenamento sugerido por Mudroch & Macknight (1994); Baudo *et al.* (1990); Mudroch & Azcue (1995).

No Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências (IGc)-USP, secaram-se as amostras de sedimento de fundo em estufa com temperatura de 40°C. Nas amostras secas, determinou-se o teor de matéria orgânica presente e, posteriormente, realizou-se análise química total em Espectrômetro de Emissão Atômica (ICP/AES), modelo ARL-3410 seqüencial, com nebulizador convencional (tipo *MEINHARD*), no Laboratório de Química do IGc-USP. Para a determinação do conteúdo de matéria orgânica presente nas amostras, foi necessário atacá-las com água oxigenada a 100

volumes a quente (chapa com temperatura de 40 a 50°C) por período de tempo de duas a três semanas.

Para melhor visualização da distribuição química e provável influência do resíduo na contaminação desta lagoa, foram confeccionados mapas de isoconcentração química para Cr, Cu, Ni e Zn detectados nos sedimentos, a partir do emprego do aplicativo *SURFER* 6,0.

A determinação do grau de contaminação dos materiais analisados foi realizada a partir do emprego do critério do **Fator de Contaminação** (Equação 1).

$$C_f^i = \frac{C_{o-x}^i}{K_n^i}$$

Equação 1 – Fator de Contaminação, onde: C_f^i é o fator de contaminação para um dado elemento (i); C_{o-x}^i é a determinação empírica da concentração da substância em questão (i) para sedimento superficial (o - x), concentração obtida no sedimento analisado; K_n^i é a determinação empírica ou padrão natural do nível de *background* para um dado elemento, tendo sido utilizado os valores para *shales* proposto por Turekian & Wedepohl (1961).

Se: $C_f^i > K_n^i$ as amostras são consideradas contaminadas ou enriquecidas;

$C_f^i < K_n^i$ as amostras não são consideradas contaminadas ou enriquecidas.

Fonte: Hakanson & Jansson (1983).

Este método foi empregado em decorrência da ausência de valores de referência e intervenção para sedimentos e em função da impossibilidade de obtenção de valor natural de comparação (branco) na área estudada. Neste caso, empregaram-se as concentrações de Cr, Cu, Ni e Zn determinadas nos *shales*, por Turekian & Wedepohl (1961), uma vez que estes valores são usados com frequência, pela comunidade científica, como padrão de comparação, na ausência de valores mais apropriados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados, a seguir, os resultados relativos às análises químicas totais, parâmetros físico-químicos, teores de matéria orgânica e fator de contaminação, obtidos nos sedimentos coletados nas diferentes estações de amostragem. A amostra do ponto ETE01 não foi analisada, uma vez que se constatou não ser a mesma re-

representativa do sedimento em questão e sim resultado do aterramento da estação de tratamento durante sua construção (material de aterro).

O teor de matéria orgânica, detectado nos sedimentos analisados, variou de 4 a 18% (Tabela 2). Nas amostras ETE11, 12 e 13, a matéria orgânica não foi determinada, em decorrência da ausência de quantidades significativas de amostras para tal determinação.

Tabela 2 – Porcentagem de matéria orgânica obtida no sedimento de fundo.

Amostras de Sedimento de Fundo	Teor de Matéria Orgânica (%)
ETE01	n.d
ETE02	12
ETE03	4
ETE04	7
ETE05	8
ETE06	8
ETE07	4
ETE08	18
ETE09	5
ETE10	11
ETE11	n.d
ETE12	n.d
ETE13	n.d

n.d: Não determinado.

Com exceção da amostra ETE08, cujo pH é ácido, os sedimentos apresentaram pH neutro a alcalino (valores entre 7,42 a 8,12) e Eh reductor (valores entre -201mV a -347mV), conforme exibe a Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de pH e Eh determinados nos sedimentos de fundo.

Amostras de Sedimento de Fundo	pH	Eh mV
ETE02	7.42	-298.00
ETE03	7.72	-310.00
ETE04	7.74	-244.00
ETE05	8.06	-233.00
ETE06	7.86	-299.00
ETE07	8.12	-336.00
ETE08	5.08	-201.00
ETE09	7.98	-347.00
ETE10	7.43	-344.00
ETE11	7.80	-305.00
ETE12	7.42	-312.00
ETE13	7.47	-261.00

As análises químicas totais indicaram a presença de metais pesados (Cr, Cu, Ni e Zn) nestes sedimentos e os resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Metais pesados detectados nos sedimentos de fundo.

Amostras de Sedimento de Fundo	Cr mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Ni mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹
ETE01	n.d	n.d	n.d	n.d
ETE02	69	77	103	169
ETE03	69	43	89	148
ETE04	73	33	63	137
ETE05	58	98	28	134
ETE06	65	103	71	167
ETE07	71	128	79	192
ETE08	<15	<15	<15	70
ETE09	69	89	61	163
ETE10	69	32	81	154
ETE11	68	23	15	138
ETE12	65	25	81	141
ETE13	65	24	23	180

n.d: Não determinado.

O gráfico de distribuição destes elementos em cada uma das estações amostradas (Fig.2) exibe traçado relativamente similares para Cu, Ni e Zn, embora os teores obtidos para estes metais sejam distintos. O Cr apresentou traçado de distribuição próprio para as diferentes estações de coleta, tendendo à similaridade, em alguns pontos, com o traçado obtido para o Zn. Nas diferentes estações amostradas, verifica-se que os menores teores de metais são encontrados na ETE08 enquanto os maiores teores obtidos foram observados na ETE07.

A menor concentração química detectada para os quatro metais de estudo encontra-se na amostra da estação ETE08, cujo valor de pH obtido foi o mais ácido, na faixa de 5 (Tabela 3 e Fig. 2).

De um modo geral, o pH das diferentes amostras de sedimento analisadas é neutro a alcalino (Tabela 3). Este comportamento pode ser explicado pela adição de óxido de cálcio no tratamento do lodo de esgoto, como demonstrado em Assunção (2002). Acredita-se que boa parte deste material carbonatado esteja migrando do lodo para a lagoa e, assim, estabelecendo valores de pH que permanecem na alcalinidade. Na porção mais profunda da lagoa (ponto

ETE08), por haver maior atividade biológica (material fitoplantônico detectado em MEV por Guimarães, 2001) bem como sua degradação, estes valores alcalinos tendem à acidez. Tal acidez está, possivelmente, promovendo a mobilização dos metais pesados neste ponto específi-

co da lagoa. Como comprovação de tal interpretação, Salomons & Stigliani (1995) demonstraram que os metais tendem a migrar para a coluna d'água em pH ácido, o que pode explicar a baixa concentração de Cu, Cr, Ni e Zn nos sedimentos neste ponto da lagoa.

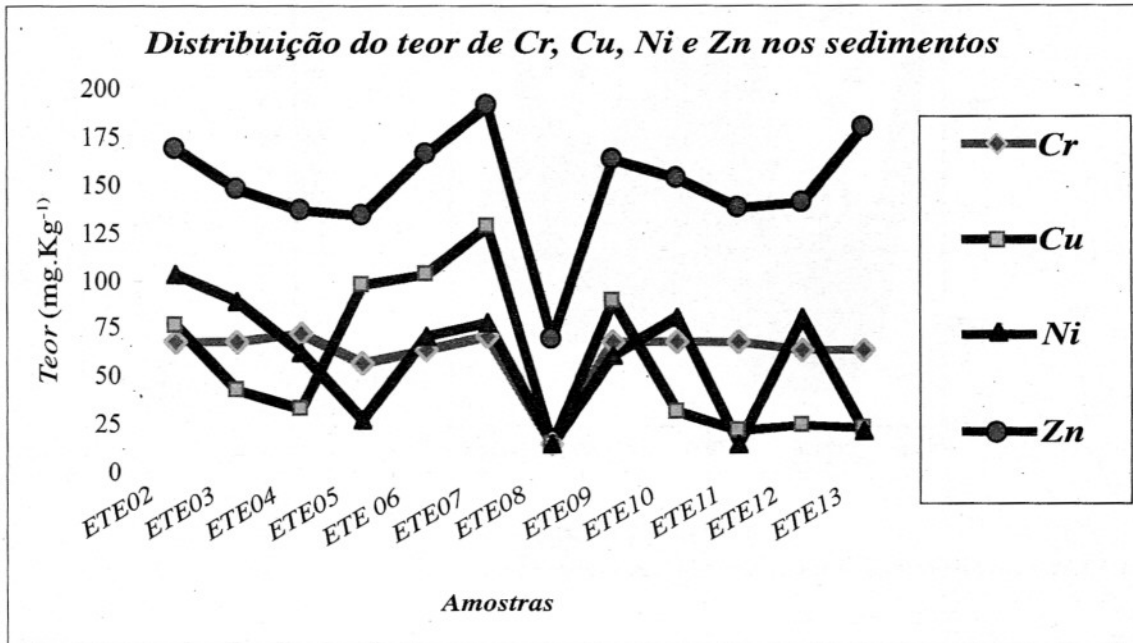


Figura 2 – Gráfico de distribuição de Cr, Cu, Ni e Zn nos sedimentos.

Por outro lado, os sedimentos coletados nas estações ETE06 e 07 exibem concentrações mais elevadas para os quatro metais estudados, exceto o Cr (Figs. 3, 4, 5 e 6). Esta maior concentração dos metais nestas duas estações de coleta está, provavelmente, relacionada ao potencial de óxido-redução dos sedimentos, que foram caracterizados como redutores, e ao pH, que é predominantemente neutro na maioria das estações amostradas. Segundo Salomons & Stigliani (*opus cit.*), estas condições físico-químicas do meio em questão são consideradas favoráveis para a precipitação e retenção dos metais pesados, o que pode explicar os elevados teores destes metais nas amostras coletadas nestas estações.

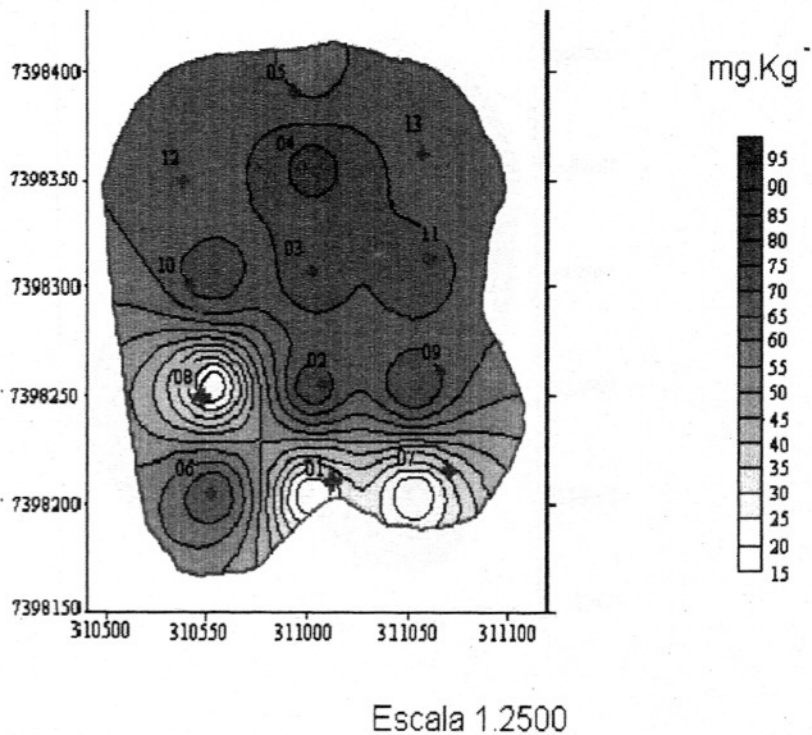
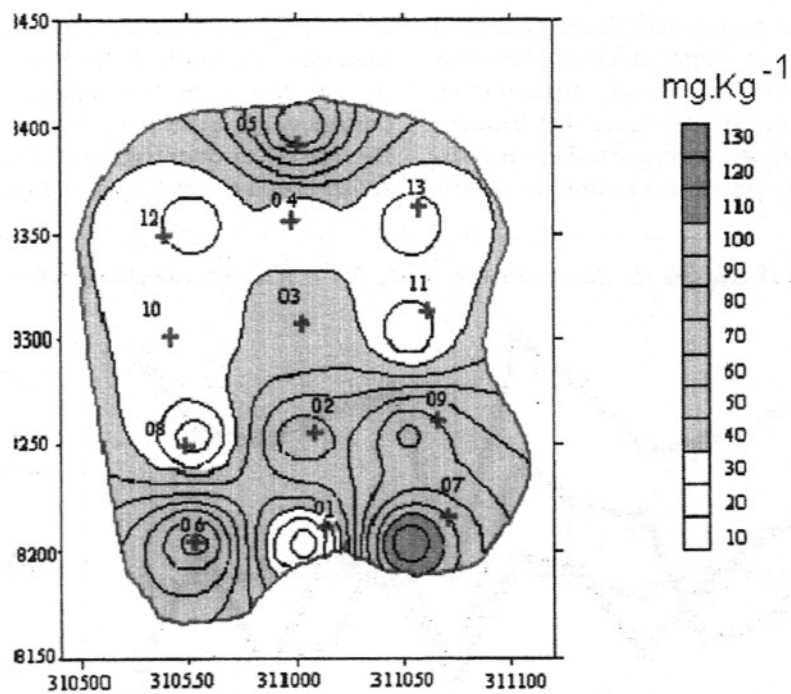
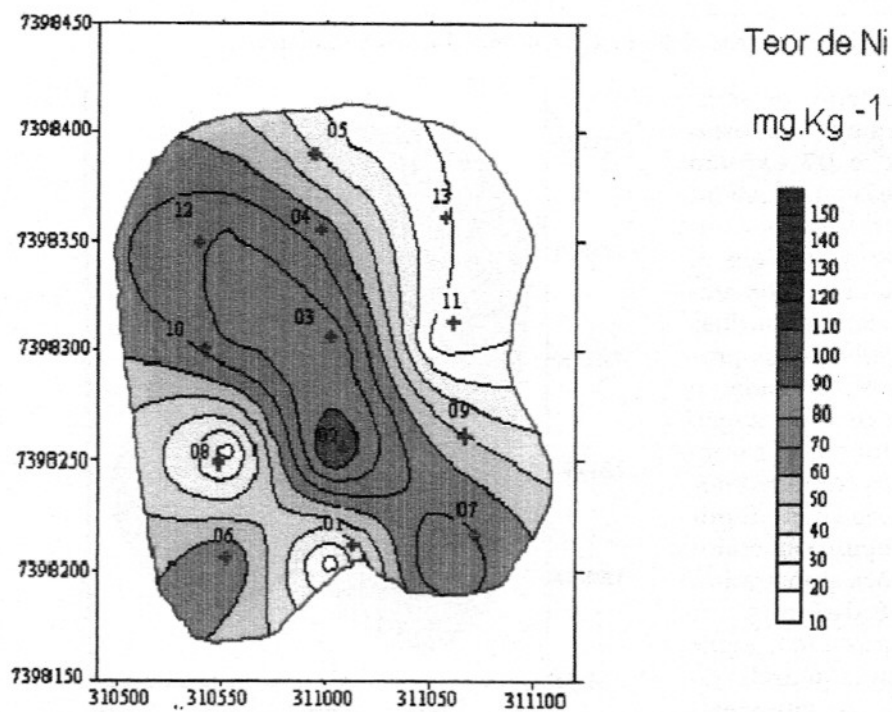


Figura 3 – Mapa de isotores químicos de Cr nos sedimentos.



Escala 1:2500

Figura 4 - Mapa de isotores químicos de Cu nos sedimentos.



Escala 1:2500

Figura 5 - Mapa de isotores químicos de Ni nos sedimentos.

A elevada concentração de Cu, Cr, Ni e Zn no ponto ETE06 deve-se, em parte, à influência do lodo de esgoto sobre os sedimentos, face à existência de sistema de captação de águas pluviais, lançado para o interior da lagoa, justamente na borda de deposição do lodo e próxima a esta estação (Fig.1).

A partir do emprego do critério Fator de Contaminação (Tabela 5), pode-se verificar que, em alguns pontos da lagoa, as concentrações destes metais são consideradas elevadas segundo este critério e conduzem a considerar estes locais e as amostras neles coletadas, contaminadas. Os sedimentos localizados nas estações ETE 02, 06 e 07 foram considerados contaminados, para Cu, Ni e Zn, pois o fator de contaminação obtido é superior a 1,0. Segundo Hakanson & Jansson (1983), uma amostra é considerada contaminada quando o fator de contaminação é maior ou igual a 1,0 e não é considerada contaminada quando este fator é menor que 1,0.

O Cr foi o único metal que apresentou fator de contaminação menor que 1,0, indicando que,

Tabela 5 – Fator de contaminação para os quatro metais estudados.

Amostras de Sedimento	Cr mg.kg ⁻¹	Cu mg.kg ⁻¹	Ni mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹
ETE01	nd	nd	nd	nd
ETE02	0.77	1.71	1.51	1.78
ETE03	0.77	0.96	1.31	1.56
ETE04	0.81	0.73	0.93	1.44
ETE05	0.64	2.18	0.41	1.41
ETE06	0.72	2.29	1.04	1.76
ETE07	0.79	2.84	1.16	2.02
ETE08	0.11	0.22	0.15	0.74
ETE09	0.77	1.98	0.90	1.72
ETE10	0.77	0.71	1.19	1.62
ETE11	0.76	0.51	0.22	1.45
ETE12	0.72	0.56	1.19	1.48
ETE13	0.72	0.53	0.34	1.89

n.d.: Não determinado.

Os teores em negrito significam que os sedimentos neste local estão contaminados por estes metais.

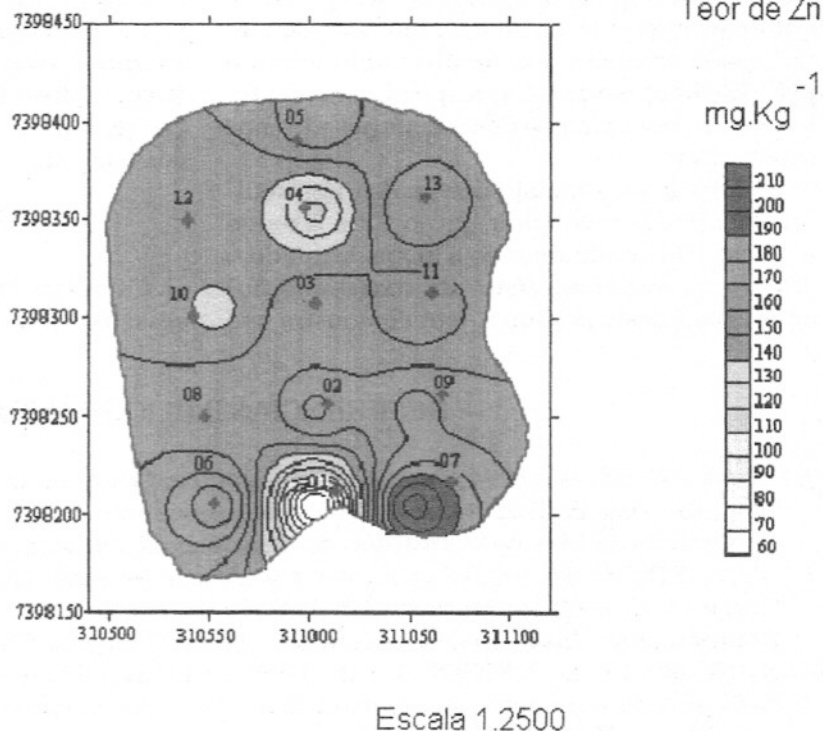


Figura 6 – Mapa de isoteores químicos de Zn nos sedimentos.

em todas as estações de amostragem, este metal pesado não está em concentrações capazes de contaminar o meio, segundo este critério de avaliação.

Por outro lado, o Zn exibiu fator de contaminação maior que 1,0 (em todos os pontos amostrados), indicando que este metal está contaminando o meio. Esta elevada concentração de Zn (Tabela 4) é proveniente do lodo circundante, que continha elevados teores deste metal quando de sua disposição neste local (Tabela 1).

CONCLUSÕES

Considerando os dados, resultados e discussões apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- O resíduo sólido depositado diretamente sobre o solo na área referente a ETE de Barueri contribui de forma efetiva para a contaminação dos sedimentos de fundo da lagoa, os quais atuam como reservatório destes metais pesados.

- Os metais pesados provenientes do resíduo sólido (Cu, Cr, Ni e Zn) estão sendo retidos pelos sedimentos de fundo. Tal retenção é controlada por fenômenos físico-químicos e pela presença de matéria orgânica nestes sedimentos.

- Quanto à importância dos fatores físico-químicos neste mecanismo de retenção de metais, pode-se notar que, de um modo geral, o pH e Eh, neutro e redutor, respectivamente, favorecem a precipitação dos metais pesados nos sedimentos.

- Dos quatro metais detectados nos sedimentos, pode-se concluir que o Cr é o único que não está contaminando a lagoa, segundo o critério de avaliação (fator de contaminação) empregado nesta pesquisa. Isto demonstra que

o resíduo sólido depositado no entorno desta lagoa contaminou seguramente os sedimentos e muito provavelmente a água deste meio aquático, a partir da migração e conseqüente retenção de Cu, Ni e Zn do resíduo para o interior desta lagoa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela concessão de bolsa (processo 98/15427-8).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 120p.
- ASSUNÇÃO, J.C.B. (2002) Avaliação Geoquímica, Mineralógica e Textural de Lodos Residuais Gerados na ETE de Barueri-SP: Influência no Solo e na Água Subterrânea. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 215p.
- ASSUNÇÃO, J.C.B. & SÍGOLO, J.B. (1997) Influência do ambiente tropical em lodos gerados na estação de tratamento de esgoto de Barueri – SP: Comportamento dos metais pesados. *Rev. Bras. Geoc.*, **27**:355-364.
- ASSUNÇÃO, J.C.B. & SÍGOLO, J.B. (1998) Evolução geoquímica de lodos gerados na ETE de Barueri, SP: Efeitos de sua exposição ao clima tropical. *Rev. Geoch. Brasil.*, **12**:001-016.
- BAUDO, R; GIESY, J.P.; MUNTAU, H. (1990) Sediments: chemistry and toxicity of in place pollutants. Lewis Publishers, Boston, Inc. Boca Raton, 405p.
- EMPLASA - Empresa Metropolitana do Planejamento de São Paulo (2001) Sumário de Dados da Grande São Paulo. Metrôpoles em Dados - Região Metropolitana de São Paulo. (<http://www.emplasa.sp.gov.br>). 16/10/01.
- GUIMARÃES, V. (2001) Distribuição de Metais Pesados Provenientes dos Resíduos de Lodo de Esgoto em Ambiente Lacustre. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 111p.
- HAKANSON, L. & JANSSON, M. (1983) Principles of lake sedimentology. Springer, Heidelberg New York, 316p.
- MUDROCH, A. & MACKNIGHT, S.D. (1994) Techniques for aquatic sediments sampling. Second Edition. Lewis Publishers, Boca Raton, 236p.
- MUDROCH, A. & AZCUE, J.M. (1995) Manual of aquatic sediment sampling. Lewis Publishers, Boca Raton Florida, 219p.
- PENALOZA, A. (2001) Avaliação do Impacto Causado na Zona Saturada Pelos Metais Pesados Provenientes da Deposição de Lodo Residual na ETE de Barueri - SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 90p.
- SALOMONS, W. & STIGLIANI, W. M. (1995) Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Springer, Berlin Heidelberg New York, 150p.
- SÍGOLO, J.B. & ASSUNÇÃO, J.C.B. (2000) Heavy metal behavior in sewage sludge in tropical conditions. *In: International Geological Congress*, 31, Rio de Janeiro. CD Room Abstracts and Poster Geociências Presentation, Session 14-5, Booth C55.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**:175-192.