

ESTUDO GEOQUÍMICO DA DISPOSIÇÃO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA EM ÁREA DEGRADADA

Ricardo Cosme Arraes Moreira*, Edi Mendes Guimarães e Geraldo Resende Boaventura

Instituto de Geociências, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília – DF, Brasil

Alessandra Morales Momesso e Gilmar Lopes de Lima

Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, 70620-000 Brasília – DF, Brasil

Recebido em 3/11/08; aceito em 27/4/09; publicado na web em 22/9/09

GEOCHEMISTRY OF THE FINAL DISPOSAL OF THE WATER TREATMENT RESIDUALS ON DEGRADED AREA. This survey determined the physical and chemical properties of the gravel place where urban sludge from Rio Descoberto's Water Treatment Plant is disposed. Physical, chemical and biological analysis of the soil samples (n=54), sludge samples (n=2), chemical coagulant (n=20) and samples from superficial waters (n=9) and water table (n=60) were performed. As results we can emphasize the horizontal distribution of mineral phases like gibbsite, organic material, exchanged Ca, available Mn and P on the soils are originated from the sludge. Some of these mobile elements could stimulate the growing of the vegetation, but they also could contaminate the water table.

Keywords: sludge from water treatment plant; degraded areas; environmental geochemistry.

INTRODUÇÃO

O lodo químico produzido pelas Estações de Tratamento de Água, LETA, é um resíduo gerado no processo de tratamento da água, principalmente nas etapas de decantação e lavagem dos filtros. Trata-se de um material extremamente gelatinoso, composto por hidróxidos de alumínio, partículas inorgânicas como argila e silte, colóides de cor e microrganismos, incluindo plâncton, além de outros materiais orgânicos e inorgânicos, que são removidos da água bruta ou, ainda, provenientes dos produtos químicos adicionados ao processo.^{1,2} Seu pH varia de 5 a 7, sendo insolúvel na faixa natural de pH da água.

Estima-se que no Brasil sejam despejadas 2.000 t/dia de LETA diretamente nos cursos d'água sem qualquer tratamento.³ Essa prática pode contribuir para o consumo de oxigênio dissolvido no curso d'água, levando a condições anaeróbicas, com produção de odores, crescimento excessivo de algas e mortandade de peixes.⁴ Alguns estudos mostraram a toxicidade crônica desse material para os organismos aquáticos, assim como a degradação da qualidade da água e dos sedimentos.^{5,6}

No entanto, dada a crescente preocupação com os aspectos negativos que a disposição inadequada do LETA possa trazer ao meio ambiente, outras práticas têm sido adotadas. Dentre elas, a utilização como insumo agrícola,^{4,7} a recuperação de áreas degradadas,^{2,4,8,9} a codisposição em aterros sanitários,^{1,10,11} a reciclagem de resíduos da construção civil,¹² o uso como coagulante para estações de tratamento de esgotos,¹³ a regeneração do coagulante,¹⁴ entre outras.

As características do LETA o tornam mais similar ao solo que os lodos de esgotos.¹⁵ Neste caso, o nitrogênio e a matéria orgânica contida no LETA são, em geral, mais estáveis, menos reativos e em menores concentrações.

Na Estação de Tratamento da Água Rio Descoberto, ETA-RD, o lodo proveniente da lavagem dos filtros é centrifugado e encaminhado para a cascalheira desativada, desde março de 1997, para ser utilizado na recuperação daquela área degradada.¹⁶ A ETA-RD tem capacidade nominal para 6.000 L/s, utiliza o coagulante sulfato de alumínio férrico no tratamento da água do Lago Descoberto e trabalha com um alto índice de automatização dos seus processos. A produção anual de LETA desta estação ultrapassa 2.000 t.

O uso de cascalheiras para a disposição final do lodo é uma prática adotada no Distrito Federal, mas ainda são poucos os estudos que atestem sobre os riscos que os componentes desse material possam trazer a essas áreas mineradas.

Neste trabalho procurou-se estabelecer os efeitos da disposição do LETA em uma área degradada pela extração da cobertura laterítica (cascalheira) e suas consequências no solo e nas águas superficial e subterrânea. Para tanto, pretendeu-se determinar a existência, a concentração e a mobilidade dos elementos e compostos químicos de origem antrópica, por meio de estudos mineralógicos e geoquímicos pela comparação do local de disposição do LETA com outras áreas adjacentes.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de estudo

O clima do Distrito Federal caracteriza-se por dois períodos distintos. O período seco estende-se de maio a setembro e caracteriza-se por baixas precipitações, alta taxa de evaporação e baixos valores de umidade relativa do ar, algumas vezes inferiores a 15%. O período chuvoso, de outubro a abril, teve o índice pluviométrico de 1450 mm (out/07 a abr/08, Estação ETE Melchior. Fonte: PHIM/CAESB). As temperaturas médias variam de um mínimo de 19 °C nos meses de junho e julho até ápices de 22 °C nos meses de março e setembro.¹⁷

A área de estudo, que corresponde a uma cascalheira desativada, está localizada nas proximidades da cidade de Ceilândia-DF (Figura 1S, material suplementar). Nesta área, o resíduo do tratamento da água do Lago Descoberto está sendo disposto diretamente sobre o regolito exposto após a extração da crosta laterítica. Constituem as chamadas "cascalheiras", couraças lateríticas ferruginosas, que ocorrem nas bordas das chapadas (altitude 1050-1150 m). A cascalheira utilizada, de acordo com o Mapa Geológico do DF, está posicionada sobre a Unidade R4 do Grupo Paranoá, de idade Meso/Neoproterozóica.¹⁸ A Unidade R4 é um metarritmito homogêneo formado por intercalações centimétricas regulares de metassiltitos argilosos, metapelitos e quartzitos finos que apresentam coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada, em função de diferentes condições de intemperismo.

*e-mail: ricardomoreira@caesb.df.gov.br

A área de disposição do LETA corresponde a um platô com cerca de 75.000 m², com declividade média de 3,5% em sua maior extensão (NE-SW). As linhas de drenagem têm preferencialmente o sentido sudeste, desembocando a cerca de 500 m no Córrego do Meio.

A profundidade da superfície freática é superior a 10 m em toda a área de estudo. Foram encontrados dois poços na região, sendo um poço profundo a jusante da área e um poço raso a montante (cisterna). Embora ambos estejam desativados, a cisterna está sendo utilizada como fossa séptica.

O local de disposição do LETA é circundado por estradas de acesso e pequenas propriedades rurais, ocorrendo áreas degradadas com baixo índice de revegetação. É hábito da comunidade local, a utilização de voçorocas e ravinhas como lixões, o que facilita o transporte de contaminantes do lixo para o lençol freático e drenagens.

Amostragem

As amostras de solo foram escolhidas de forma a abranger pontos na cascalheira propriamente dita e na área a montante, onde o cerrado é preservado. Na cascalheira duas áreas merecem destaque: uma onde houve a disposição de LETA e outra onde não houve.

A amostragem foi realizada por trado padrão AMS, construído com liga especial de aço carbono e extremidade em vídria de tungstênio. Em junho de 2006, 54 amostras foram extraídas do intervalo entre 10 e 20 cm de profundidade, segundo a malha regular de 50 m. Esta malha é formada por 9 e 6 linhas ortogonais, nomeadas, respectivamente, de A até F com direção (NW-SE) e de 2 a 10 (Figura 2S, material suplementar). Os pontos escolhidos foram localizados no campo com GPS, da marca Garmin, modelo 45XL.

Após a coleta, as amostras foram quarteadas, sendo retiradas alíquotas para as diversas análises. Posteriormente, a fração de interesse referente à granulometria menor ou igual a 2 mm foi separada, constituindo a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

Para a avaliação da qualidade da água na área impactada, foram obtidas amostras de superfície em drenagens e de água subterrânea por meio de poços de monitoramento (Figura 1S, material suplementar). Cinco poços foram perfurados em setembro e outubro de 2006. Para tanto, foi utilizada a sondagem por percussão com jato d'água. A água foi encontrada na camada correspondente ao metarritmito fresco nas profundidades de 25, 25, 21, 27 e 31 m para os poços P1, P2, P3, P4 e P5, respectivamente. A perfuração continuou por mais 1 m, após a água ter sido encontrada (zona saturada).

As amostras das drenagens próximas à área da cascalheira foram coletadas em três oportunidades durante o período de chuvas, a aproximadamente 30 cm de profundidade.¹⁹ O período chuvoso foi escolhido devido ao caráter intermitente ou efêmero de D2 e D3, que são as drenagens mais importantes para a avaliação ambiental.

As águas subterrâneas foram coletadas mensalmente, de janeiro a dezembro de 2007, com o auxílio de amostradores de polietileno para cada poço. O nível estático do poço foi medido antes da coleta das amostras de água. O branco de amostragem foi retirado para verificar se houve contaminações do material de coleta.

Os parâmetros pH, temperatura da água, condutividade e sólidos dissolvidos totais (SDT) foram medidos no campo.

As amostras de águas superficiais e subterrâneas foram acondicionadas sob refrigeração em frascos de polietileno (para análises físicas e químicas), acrescentando-se 1,5 mL de HNO₃/L de amostra (para análises de elementos traço) e em frascos esterilizados de vidro (para análise bacteriológica). O tempo entre a primeira coleta e o início das análises no laboratório foi sempre inferior a 4 h.

No laboratório foram analisadas turbidez, Cl⁻, K, Na, Al, Ca, nitrogênio de nitratos (NO₃⁻), nitrogênio de nitritos (NO₂⁻), nitrogênio amoniacal, CO₂ livre, SO₄²⁻, Se, Hg, Sb, Pb, Ag, Mg, Fe, As, Ni,

Cd, Cu, Cr, Mn, Ba, Co, Zn, Li, P, HCO₃⁻, CO₃²⁻, alcalinidade total, dureza total, oxigênio consumido, F⁻, coliformes totais e coliformes termotolerantes das amostras.²⁰

Análises químicas

As análises químicas foram executadas conforme EMBRAPA.²¹ O pH do solo foi determinado por medição eletroquímica da atividade dos íons H⁺ na solução do solo, utilizando-se eletrodo combinado imerso em suspensão solo:água na proporção 1:2,5. O carbono orgânico, COrg, foi determinado pelo método Walkley & Black, que consiste na oxidação da matéria orgânica a CO₂ por via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, sendo o excesso de dicromato, após a oxidação, titulado com uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal. A matéria orgânica, MO, foi estimada como sendo 1,724 x COrg. A capacidade de troca de cátions (CTC), definida como a soma total dos cátions que o solo pode reter na superfície coloidal prontamente disponível à assimilação pelas plantas, foi obtida pela soma da acidez potencial com os metais extraíveis (K⁺ + Na⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺). O Al³⁺ trocável foi extraído com solução de KCl e determinado, volumetricamente, com uma solução diluída de NaOH, na presença de azul de bromotimol como indicador. O Na⁺ e o K⁺ trocáveis foram extraídos com solução Carolina do Norte (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e dosados por espectrofotometria de emissão atômica; Ca²⁺ e Mg²⁺ trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e determinados por complexometria com EDTA; P, Pb, Zn, Cu e Mn disponíveis foram extraídos com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich⁻¹), sendo P determinado por colorimetria, utilizando-se ácido ascórbico como agente redutor e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica, com chama ou fonte eletrotérmica. A acidez potencial (H⁺+Al³⁺) foi determinada pela extração do solo com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ ajustado a pH 7,1 e titulação alcalimétrica do extrato; H⁺ foi calculado pela fórmula [(H⁺+Al³⁺)-Al³⁺]. As determinações das concentrações de Si, Al, Fe, Ca, Ti, Sr, Cu, Zn, Y, Be, Ba, Co, Ni, Mn, Cr e V foram feitas utilizando-se espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Spectroanalytical Instrumental GmbH, modelo Spectroflame FVM03, equipado com monocromador com rede holográfica de 2400 estrias/mm e policromadores no vácuo e no ar. Para tanto, as amostras foram preparadas por decomposição ácida HF/HNO₃/HClO₄/HCl ou fusão alcalina, dependendo do analito.²² As análises por espectrometria de absorção atômica com fonte eletrotérmica para o elemento Pb foram processadas em forno de grafite da marca GBC, modelo GF 3000, acoplado ao espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC, modelo 932 AA.

Outras duas amostras de lodo químico da ETA-RD e vinte do coagulante sulfato de alumínio férrico utilizado no tratamento da água foram analisadas para Cu, Mn, Pb e Zn disponíveis. O objetivo foi avaliar se havia ou não contribuição desses materiais como fonte desses elementos para o solo investigado.

Todas as análises químicas foram realizadas com o uso de água de alta pureza (resistividade de 18,2 M cm) e reagentes de grau analítico. O ácido nítrico foi purificado pelo processo de sub-ebulição em destilador de quartzo Marconi, modelo MA-075.

Para garantir a confiabilidade dos dados e avaliar as possíveis interferências foi utilizada a amostra de referência de solo 2709 - *Sain Joaquin Soil* do *National Institute of Standards and Technology* - NIST. Não foi considerado nenhum resultado em que o parâmetro analisado apresentasse concentrações abaixo do limite de quantificação para cada elemento ou erros maiores que 10% em relação à amostra de referência (Tabela 1).

Análise mineralógica

A caracterização mineralógica dos perfis de intemperismo e do lodo acumulado foi realizada em 23 amostras escolhidas aleatoriamente. A composição mineral foi definida por análises por difração de Raios-X. Após quarteadas as amostras foram peneiradas, sendo analisada a fração inferior a 0,4 mm, colocada – pela técnica de *back loading* – em lâmina de alumínio vazada.

As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X, do Instituto de Geociências/UnB. O aparelho usado foi o difratômetro Rigaku D-MAXB com radiação de $\text{CuK}\alpha$, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, intervalo de medida de 0,050, sendo a varredura de 2 a $70^\circ 2\theta$. As interpretações dos difratogramas e identificações dos minerais foram feitas com o software JADE 3.0 para Windows, XRD Pattern Processing for the PC, 1991-1995 Materials Data, Inc.

Análise dos dados

A análise estatística multivariada por classificação hierárquica foi utilizada para agrupar os dados obtidos nas amostras de solo e água, de acordo com o grau de “associação ou parentesco”. O método da árvore hierárquica, associado ao método de Ward, foi empregado adotando-se ainda a distância euclidiana e a normalização dos resultados por Z-Score. Esse método permitiu analisar as amostras de forma genérica e os parâmetros químicos de forma independente. A hierarquização no dendograma utilizou os parâmetros para as amostras de solo COrg, MO, CTC, Ca, Ca trocável, Mg trocável, Na trocável, K trocável, acidez potencial, Al, Al disponível, pH, P disponível, Zn, Zn disponível, Mn, Mn disponível, Cu, Cu disponível, Pb, Pb disponível, Be, Ti, V, Fe, Si, Co, Ni, Cr, Ba, Y e Sr. Para as amostras de água foram utilizados os resultados de oxigênio consumido, condutividade, SDT, Ca, HCO_3^- , Mg, Pb, Cu, Fe, Zn, turbidez, Al, Cl^- , coliformes totais, nitrogênio amoniacal, SO_4^{2-} , K, Ba, P, Na, coliformes termotolerantes, pH e nitrogênio de nitratos.

O teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov foi utilizado para verificar a aderência à normalidade de cada parâmetro pertencente aos grupos obtidos após a classificação hierárquica. Se o teste de Kolmogorov-Smirnov for estatisticamente significativo, rejeita-se a hipótese nula, na qual se estipula que os dados seguem a distribuição testada.²³

Os métodos estatísticos de estimação por triangulação foram utilizados para a elaboração das figuras de dispersão dos analitos na área de estudo. Para tanto, foi utilizado o software SURFER 6.04 da Golden Software Inc. A orientação espacial da área está baseada nas informações do Sistema Cartográfico do Distrito Federal (SICAD).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As 54 amostras coletadas abrangeram uma área a montante da cascalheira, onde o solo foi preservado, e a cascalheira propriamente dita. Na cascalheira duas áreas merecem destaque, uma onde houve a disposição de LETA e outra onde não houve. Nas regiões limítrofes há ocupação por pequenas propriedades rurais, por lixões, além da estrada de acesso.

Os resultados das análises químicas e mineralógicas dos solos são apresentados nas Tabelas 1 e 2, enquanto as características das áreas constam na Tabela 3.

Pela classificação hierárquica, foram discriminados os grupos de 1 a 4 (Tabela 1), correspondentes aos solos do cerrado preservado (1), da cascalheira com deposição do LETA (2), da cascalheira sem deposição (3) e das áreas limítrofes de uso antrópico – estradas e proximidade das residências rurais (4). Na Figura 1 fica evidente a maior afinidade das amostras das áreas de disposição do LETA com aquelas provenientes do cerrado, do que com as amostras da própria cascalheira sem o LETA.

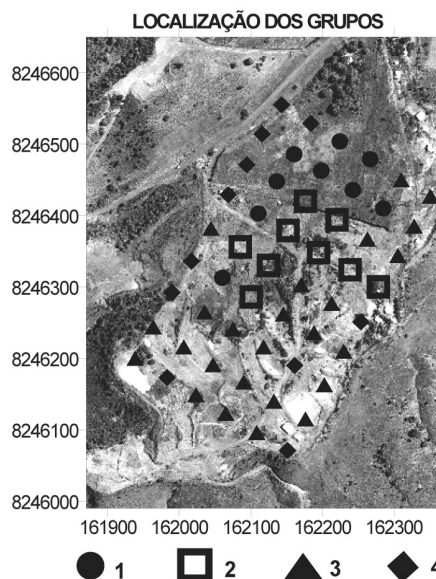


Figura 1. Localização espacial dos grupos estabelecidos na classificação hierárquica

A composição mineral dos solos da área mostrou uma variação do conteúdo de quartzo e de illita correspondente ao próprio litotipo – o metarritmito argiloso (R4) – formado pela intercalação de níveis arenosos e pelíticos. As intensidades dos picos de illita tendem a ser maiores nas amostras referentes aos níveis pelíticos, nos quais o quartzo é constituinte traço ou não foi identificado. Por outro lado, este é o constituinte menor nos níveis arenosos. A goethita corresponde ao nível laterítico formado pelo enriquecimento supergênico em ferro e está presente em toda a área de estudo.

Estudos anteriores mostraram que a distribuição geoquímica dos elementos químicos em subsuperfície está fortemente associada à variação da composição mineral e granulometria nos perfis lateríticos da cascalheira.²

No Grupo 1, que representa o solo original, predominam os minerais gibbsita, caolinita e goethita, enquanto o quartzo é constituinte menor ou traço. Tal composição explica as maiores concentrações de Si, Al e Fe neste grupo. A variscita, o rutilo e o anatásio, quando ocorrem, são constituintes traços, sendo a concentração elevada de Ti atribuída aos dois últimos.

O Grupo 2, associado à área de disposição do lodo, apresentou contribuição importante dos minerais gibbsita e caolinita. Ao contrário do Grupo 1, a goethita apresentou-se no Grupo 2 apenas em quantidades traço. O argilomineral illita foi considerado constituinte menor na metade das amostras, enquanto o quartzo e a variscita ocorrem ocasionalmente como traços.

Apesar da predominância da gibbsita e caolinita, dentre os grupos analisados, a concentração de Al trocável foi a mais baixa, da mesma forma que Pb. Resultado semelhante foi obtido pela aplicação do LETA na recuperação de área degradada por mineração de cassiterita,⁹ quando os autores atribuíram as baixas extrações de Pb ao aumento de pH. Entretanto, no presente estudo este não é o caso, já que o pH do substrato da área estudada é ligeiramente ácido (média de 5,24) e a acidez potencial (média 4,15) é considerada elevada em alguns pontos (Tabela 1), mas não é elevada a disponibilidade de Pb, tampouco de Al trocável na área de disposição do LETA.

Foram observadas elevação da CTC, maior disponibilidade da matéria orgânica e de alguns elementos químicos, tais como Ca, Cu, Al e Mn, bem como dos elementos disponíveis Ca, Zn, P e Mn. A elevação da CTC e as altas concentrações de matéria orgânica pare-

Tabela 1. Resultados das análises do solo, coletadas em malha regular 6x9 em junho de 2006, distribuídos no Grupo 1 (solo de cerrado), Grupo 2 (área de disposição do LETA), Grupo 3 (cascalheira isenta de LETA) e Grupo 4 (uso antrópico e áreas limítrofes). Foram adicionados os limites de detecção obtidos

Parâmetros	Unidade	Grupo 1 (n=9)		Grupo 2 (n=9)		Grupo 3 (n=25)		Grupo 4 (n=11)		San Joaquin Soil	L. D.
		média	Desvio padrão	média	Desvio padrão	média	Desvio padrão	média	Desvio padrão		
C Orgânico	mg/kg de TFSE	20132	5813	26313	12421	2917	3121	12364	7161		0,06
Mat. Orgânica	g/kg de TFSE	34,7	10	45,4	21,4	5,03	5,38	21,3	12,3		0,1
CTC	cmolc/kg TFSA	6,37	1,50	6,86	2,90	2,52	0,67	4,91	1,85		0,02
Ca trocável	cmolc/kg TFSA	0,13	0,16	2,11	2,60	0,54	0,66	1,17	1,01		0,01
Mg trocável	cmolc/kg TFSA	0,51	0,23	0,49	0,23	0,56	0,26	0,53	0,19		0,01
Na trocável	cmolc/kg TFSA	0,0111	0,0065	0,0277	0,0290	0,0173	0,0082	0,0452	0,0692		0,0004
K trocável	cmolc/kg TFSA	0,0572	0,0371	0,0797	0,0584	0,0441	0,0187	0,1070	0,1225		0,0004
Acidez pot.	cmolc/kg TFSA	5,66	1,29	4,15	0,59	1,35	0,73	3,05	2,34		0
Al trocável	cmolc/kg TFSA	0,55	0,35	0,07	0,05	0,53	0,42	0,18	0,18		0,05
pH		5,19	0,27	5,24	0,53	5,51	0,48	5,72	0,45		0,1
P disponível	mg de P/kg	0,25	0,17	14,4	24,4	0,48	0,56	1,20	1,95		0,002
Zn disponível	mg de Zn/kg	0,64	0,25	4,08	2,19	1,50	0,92	2,99	3,08		0,43
Mn disponível	mg de Mn/kg	6,00	2,56	84,3	40,2	5,16	5,91	11,1	7,19		0,03
Cu disponível	mg de Cu/kg	0,37	0,17	0,57	0,27	0,60	0,37	0,78	0,49		0,097
Pb disponível	mg de Pb/kg	1,75	0,52	0,52	0,00	1,25	0,34	2,34	2,86		0,01
Be	mg de Be/kg	1,44	0,16	1,55	0,42	2,38	0,33	2,38	0,78	43,04	0,74
Al	mg de Al/kg	114203	8104	124574	18495	105940	14367	108984	17858	73000	0,028
Ca	mg de Ca/kg	267	362	1182	1265	576	698	1141	1455	18600	0,008
Ti	mg de Ti/kg	10103	1109	6414	1149	8906	1026	9228	2383	3280	0,0017
V	mg de V/kg	326	30,5	198	86,2	254	68,2	226	186	106,69	0,58
Mn	mg de Mn/kg	63,2	13,0	335	20,7	119	69,3	220	374	485,12	0,03
Fe	mg de Fe/kg	119277	31505	89378	26562	118249	44483	157600	50580	35200	0,0029
Si	mg de Si/kg	141578	14989	113733	11531	167429	24102	138178	24562	287900	0,0079
Co	mg de Co/kg	9,36	2,23	5,02	2,38	14,2	5,28	22,0	10,2	14,01	1,1
Ni	mg de Ni/kg	2,95	2,08	5,17	2,76	12,7	9,06	28,8	20,4	88,11	2,26
Cu	mg de Cu/kg	8,87	3,29	22,7	3,94	22,6	5,15	20,8	6,84	37,86	0,097
Zn	mg de Zn/kg	25,5	5,83	39,2	6,40	45,0	13,9	62,5	30,4	97,58	0,43
Cr	mg de Cr/kg	226	36,1	112	28,0	161	47,0	265	108	141	1,76
Ba	mg de Ba/kg	87,7	16,9	132	20,7	187	53,8	111	19,1	923,85	0,13
Pb	mg de Pb/kg	27,4	3,56	24,9	5,09	41,3	13,8	27,5	5,28	18,3	0,01
Y	mg de Y/kg	18,4	2,77	17,0	2,73	25,8	3,04	21,1	3,20	17	0,22
Sr	mg de Sr/kg	54,2	3,87	32,7	12,2	66,9	32,2	73,7	30,9	220	0,99
Mn disp./Mn	%	9,5	3,6	24,4	8,1	4,3	4,8	10,0	6,7		
Cu disp./Cu	%	4,2	1,2	2,5	1,1	2,6	1,4	4,1	2,6		
Pb disp./Pb	%	6,4	1,8	2,2	0,5	3,3	1,4	7,8	6,9		

Tabela 1. Continuação

Parâmetros	Unidade	Grupo 1 (n=9)		Grupo 2 (n=9)		Grupo 3 (n=25)		Grupo 4 (n=11)		San Joaquin Soil	L. D.
		média	Desvio padrão	média	Desvio padrão	média	Desvio padrão	média	Desvio padrão		
Zn disp./Zn	%	2,6	1,0	10,4	5,4	3,4	2,1	6,1	7,0		
Quartzo		(m) ou (Tr)		(Tr) ou (Aus)		(Tr) ou (Aus)		(m) ou (Tr)			
Caolinita		(M)		(M)		(M)		(M)			
Gibbsita		(M)		(M) ou (m)		(m) ou (Aus)		(M)			
Goethita		(M) ou (m)		(Tr)		(m) ou (Tr)		(M) ou (m)			
Illita		(Aus)		(m) ou (Aus)		(M) ou (m)		(M) ou (Aus)			
Variscita		(Tr) ou (Aus)		(Tr) ou (Aus)		(Aus)		(Aus)			
Rutilo		(Tr) ou (Aus)		(Aus)		(Tr) ou (Aus)		(Aus)			
Anatásio		(Tr) ou (Aus)		(Aus)		(Aus)		(Aus)			

TFSE = terra fina seca em estufa; (M) constituinte maior, (m) constituinte menor; (Tr) traço; (Aus) ausente. Foram escolhidas aleatoriamente 5 amostras do Grupo 1, 4 do Grupo 2, 10 do Grupo 3 e 4 do Grupo 4, para a avaliação da composição mineralógica.

Tabela 2. Elementos químicos disponíveis no solo, lodo e coagulante

Parâmetro	Un.	Solo (n=54)		LETA (n=2)		Al ₂ (SO ₄) ₃ (n=20)	
		média	Desvio padrão	média	Desvio padrão	média	Desvio padrão
Zn Disp.	mg/kg	2,10	2,10	1,54	0,09	8,63	1,94
Mn Disp.	mg/kg	19,70	33,60	80,76	1,33	89,17	18,56
Cu Disp.	mg/kg	0,60	0,40	0,13	0,01	ND	ND
Pb Disp.	mg/kg	1,40	1,40	0,31	0,00	2,71	0,67

cem ter sido determinantes para a imobilização do Al e do Pb, haja vista que o Al total apresenta concentrações médias mais elevadas nas áreas de disposição do lodo (Figura 3S, material suplementar) e as concentrações de Pb total são bem semelhantes às encontradas nos grupos 1 e 4. A baixa mobilidade de metais catiônicos no solo pode ser atribuída à formação de complexos de esfera-interna (adsorção específica) com os minerais.²⁴ Esse comportamento é bem conhecido no caso do Pb e essa interação tende a se tornar cada vez mais forte com o tempo, tornando a biodisponibilidade desse elemento cada vez menor. Mesmo sob baixo pH e acidez potencial elevada, os baixos teores de Al trocável podem estar ligados à interação físico-química do Al com a matéria orgânica e com os minerais do solo, que geram condições para a complexação do Al, deixando-o, inclusive, em uma forma menos tóxica para as plantas.²⁵ Estudos anteriores já haviam constatado que os teores de saturação por Al no LETA da ETA-RD eram, de fato, muito baixos.²⁶ O Mn disponível no LETA indica a sua proveniência no coagulante sulfato de alumínio férrico (Tabela 2). A razão entre a concentração de Mn disponível e Mn total é a mais elevada entre os grupos e indica que o lodo apresentou percentuais elevados de Mn exatamente na forma mais facilmente assimilável pelas plantas (Tabela 1). Desta forma, a disposição do LETA na cascalheira contribuiu, de maneira significativa, não apenas com o aumento das concentrações de Mn das amostras de solo, mas com o aumento da mobilidade deste elemento. Di Bernardo *et al.*¹⁰ realizaram ensaios de lixiviação e solubilização do lodo de duas estações de tratamento de água, uma que utilizava cloreto férrico e outra que utilizava sulfato de alumínio como coagulante, segundo a Norma NBR 10004. Nestes ensaios já chamavam a atenção as concentrações elevadas de Mn obtidas nas duas ETAs, nos dois ensaios, e a baixa

solubilização de Al na estação que utilizava sulfato de alumínio. O mesmo comportamento para Mn total e disponível foi obtido ao se aumentar o percentual de aplicação do LETA da ETA de Araraquara (SP) ao solo degradado por mineração de cassiterita.⁹ Os valores elevados de matéria orgânica neste grupo podem ser considerados positivos, já que propiciam a melhoria da estrutura do solo. Este é um fator preponderante para a recuperação de cascalheiras por meio de revegetação.²⁷

O Grupo 3 representa as áreas onde houve a exploração do cascalho. As amostras que representam esse grupo apresentaram constituição importante dos argilominerais caolinita e illita. A goethita apresentou-se como constituinte menor ou traço. Gibbsita, quartzo e rutilo, quando presentes, apresentam-se em menores quantidades. Foram consideradas importantes as concentrações médias de Be, Si, Ba, Pb, Y e Mg trocável. Os resultados médios dos elementos químicos deste grupo foram utilizados para normalizar os resultados obtidos no Grupo 2 (Figura 2). Para tanto, foram calculadas as razões entre os valores das análises de solo dos elementos químicos dos pontos correspondentes ao Grupo 2 pelos valores médios das análises para o mesmo parâmetro do Grupo 3. Na Figura 2 pode-se ter uma idéia do grau de influência do LETA para a alteração da composição do substrato da cascalheira, sobretudo para a elevação dos teores de Mn e Ca.

As áreas próximas a residências, plantações, lixões e estradas foram reunidas no Grupo 4. A composição mineralógica ora se assemelha ao Grupo 1, ora ao Grupo 3. Apesar dos valores de pH terem sido os mais elevados dentre os grupos, as concentrações médias dos metais Fe, Co, Ni, Zn, Cr, Sr, Na e K trocáveis, além de Cu e Pb disponíveis são as mais altas. Essa aparente contradição pode ser atribuída às contribuições antrópicas associadas a esse grupo.

A gibbsita apresenta-se como constituinte maior nas amostras coletadas nas áreas de solo preservado (porção norte da área). No entanto, na cascalheira o seu predomínio se dá apenas nos locais de disposição do LETA, indicando que a origem desse mineral é o lodo da ETA-RD. Moreira *et al.*,²⁶ ao analisarem o LETA da ETA-RD, estimaram os percentuais de gibbsita entre 26,3 a 36% e os teores de caolinita entre 24,5 a 37,7%. Os autores atribuíram esses valores às áreas fonte, bastante intemperizadas e de baixa fertilidade, oriundas do Lago Descoberto-DF.

As análises de solo possibilitaram a elaboração de várias figuras de dispersão dos parâmetros investigados na área de estudo (Figura 3S, material suplementar). Analisando as Figuras 1 e 3S, em conjunto,

é possível notar que os resultados das determinações de CTC, Ca trocável, MO, P e Mn disponível se mostram fortemente relacionados à área de disposição do LETA, confirmando os resultados obtidos no dendograma.

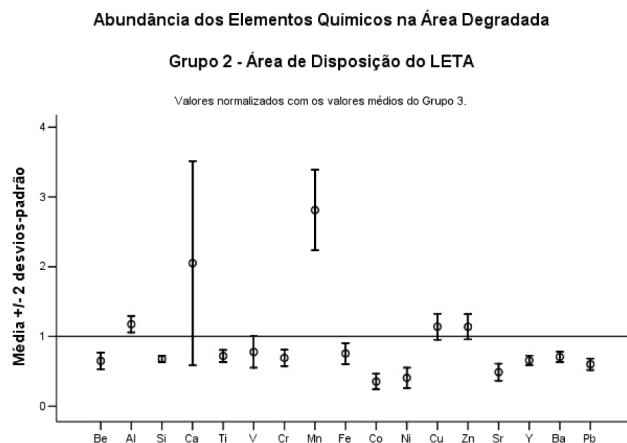
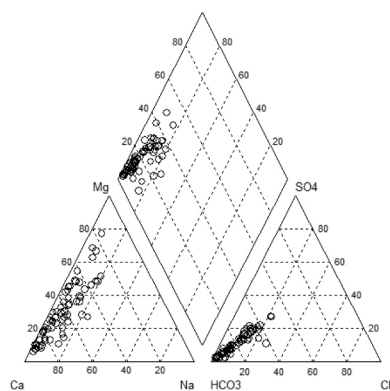


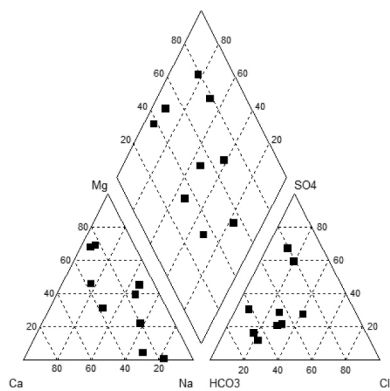
Figura 2. Abundância dos elementos químicos na área de disposição do LETA

Todas as amostras de água apresentaram fraca mineralização, com concentrações médias de SDT entre 21,5 e 58,2 mg/L. Os resultados das análises estão descritos na Tabela 3.

As águas dos poços de monitoramento têm fácies bicarbonatadas cálcicas e/ou magnesianas (Figura 3a). Por sua vez, as drenagens apresentaram extensa variação na sua composição (Figura 3b).



(a)



(b)

Figura 3. Diagramas de Piper referentes aos poços de investigação (a) e drenagens na área de estudo (b)

As medições dos níveis da água dos poços de investigação, de dezembro de 2006 a fevereiro de 2008, mostraram que a superfície freática varia sazonalmente e que P1 e P2 se encontram em cotas superiores à do poço P5 (local de disposição do LETA) que, por sua vez, estava acima dos níveis da água na zona saturada em P3 e P4 (Figura 4). No mesmo período foram analisados os SDT nos poços de monitoramento e foi constatada também a variação sazonal das concentrações desses sólidos (Figura 5). A elevação da superfície freática favoreceu a lixiviação das substâncias químicas contidas nos metarritmitos, aumentando as concentrações de SDT nas amostras.

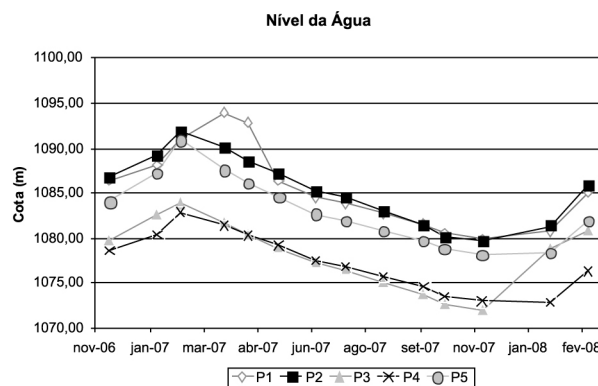


Figura 4. Variação dos níveis da água medidos nos poços de monitoramento

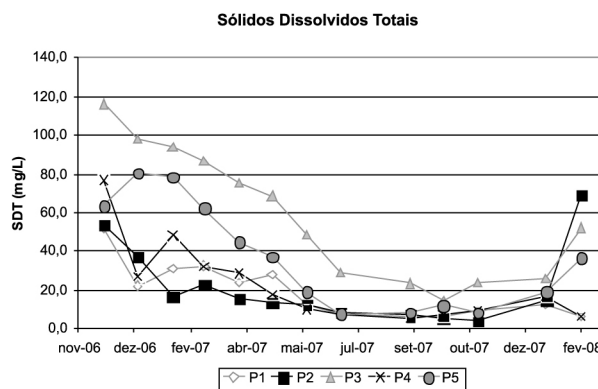


Figura 5. Variação mensal das concentrações de SDT das amostras de água dos poços de monitoramento

Pela classificação hierárquica dos pontos de coleta foi notada a separação em dois grupos. No primeiro grupo estão as amostras provenientes dos poços de monitoramento e no segundo, as amostras colhidas nas drenagens.

No primeiro grupo há grande similaridade entre as amostras P1 e P2, que são as amostras situadas a montante do local de disposição do LETA. Estas amostras são então agrupadas à P5 e em seguida à P4. O ponto P3 mostrou pouca semelhança com os demais poços de monitoramento. Em P3 está ocorrendo um intenso processo de erosão interna (*piping*), que provoca o carreamento de partículas do interior do solo pelo fluxo da água subsuperficial e gera “tubos” vazios que colapsam, formando voçorocas. Sendo assim, os resultados obtidos em P4 são mais adequados para a avaliação da água subterrânea a jusante da área de disposição do LETA que os de P3.

No segundo grupo há certa similaridade entre D2 e D3, que são drenagens a jusante da cascalheira. Essas amostras mostraram pouca semelhança com D1, que está situada a montante da área de disposição do LETA.

A classificação hierárquica obtida com os resultados analíticos também apresentou dois grupos. O primeiro está relacionado às características geoquímicas dos corpos d'água, enquanto o segundo grupo está associado aos parâmetros relacionados às contribuições antrópicas.

O primeiro grupo pode ser dividido em dois subgrupos. No primeiro, os elementos Ca, Mg, Pb e Cu foram agrupados ao oxiníon bicarbonato e aos SDT. A fase dissolvida das amostras pode estar sendo controlada pelo sistema ácido carbônico/bicarbonatos/carbonatos e, principalmente, pelo contato da água com a ocorrência mineral.²⁸ No entanto, como P5 apresentou as concentrações médias mais elevadas dessas variáveis que P1, P2 e P4, a contribuição do LETA não pode ser descartada. O segundo subgrupo relacionou Fe, Zn e Al à fase particulada das amostras (turbidez). O material particulado pode estar associado aos minerais da região, que estão em processo de alteração e, como tal, servir para o transporte de outros compostos nos sistemas aquáticos, conforme a capacidade de sorção desses minerais.

Parece contraditório que o LETA tenha imobilizado o Pb no solo e P5 ter sido o poço de monitoramento com a maior concentração desse metal dentre os corpos d'água investigados. Vale lembrar que as concentrações médias de Pb são elevadas em todos os poços monitorados, ou seja, mesmo nos poços a montante da área de disposição do LETA. Neste caso os teores elevados de Pb podem estar dissociados da atividade humana. Sabe-se que em certas condições a solubilidade do Pb pode ser aumentada. Entre o pH 6 e 8 a solubilidade do Pb é uma complexa função do pH e CO_2 livre.²⁹ Sob baixa alcalinidade e com pH abaixo de 6,5 a água pode apresentar aumento significativo na solubilidade do Pb, chegando a valores tão altos como centenas de $\mu\text{g/L}$.³⁰ Portanto, como os poços apresentaram essas condições, a explicação para os altos teores de Pb pode ser atribuída muito mais às características naturais da água subterrânea do que à disposição do LETA propriamente dita. No entanto, o aumento dos SDT pode estar associado à atividade humana, já que o LETA é fonte de bicarbonatos e Ca.

O segundo grupo é o mais importante para a avaliação de contaminação ambiental e também pode ser dividido em dois subgrupos. Esses dois subgrupos são encabeçados por bactérias do grupo coliforme e, por isso, a eles são atribuídas características antrópicas. O primeiro subgrupo é o subgrupo dos coliformes totais e está associado ao nitrogênio amoniacal, aos cátions K e Ba e aos ânions Cl^- e SO_4^{2-} . O nitrogênio amoniacal, SO_4^{2-} e Cl^- , pode ter como fonte o lançamento de esgotos.³¹ Os compostos nitrogenados podem ainda ser utilizados como indicadores da "idade" da carga poluidora (esgotos) e que os ânions nitrato e cloreto são bons indicativos de poluição e contaminação de origem antrópica (lixões, aterros sanitários, esgotos, fossas sépticas, dejetos animais etc).³¹ As mais altas concentrações de nitrogênio amoniacal, Cl^- e SO_4^{2-} e as mais elevadas densidades de coliformes totais foram encontradas nas drenagens D1, D2 e D3. Neste contexto, as concentrações de nitrogênio amoniacal nestes pontos podem indicar a ocorrência de contaminação recente. Já os cátions K e Ba, que podem ter sua fonte antrópica tanto em lixões como em insumos agrícolas, apresentaram as mais elevadas concentrações nas drenagens D2 e D3. Com relação aos poços de monitoramento, foi observado gradiente nas densidades de coliformes totais no sentido do fluxo das águas subterrâneas. No entanto, a presença de coliformes totais não é conclusiva para a avaliação da contaminação, uma vez que essas bactérias podem estar presentes, naturalmente em solos, material particulado, restos de folhas etc.

O subgrupo dos coliformes termotolerantes está associado aos parâmetros Na, pH, oxigênio consumido (matéria orgânica), além dos nutrientes P e NO_3^- . Os coliformes termotolerantes são utilizados como indicadores de contaminação microbiológica da água e foram encontrados nas drenagens D1, D2 e D3. Esses indivíduos não foram detectados nos poços de monitoramento. A presença dessas bactérias nas drenagens indica contaminação de origem fecal nessas águas,

provavelmente pelo lançamento de esgotos domésticos da vizinhança. Já os parâmetros oxigênio consumido (P4, D1 e D2), pH (P3, D1 e D2), P (P4 e D1) e NO_3^- (P4 e D2) apresentaram os valores mais elevados tanto nos poços quanto nas drenagens indicadas. O cátion Na é um bom indicador de contaminação por lixões e esteve presente em concentrações mais elevadas nas drenagens D1 e D2.

A contaminação das águas das drenagens por esgotos domésticos e lixões inviabilizou os estudos da mobilidade dos elementos contidos no LETA nas águas superficiais.

CONCLUSÕES

A distribuição de gibbsita na área onde houve exploração de laterita (cascalho laterítico) indica a proveniência do próprio lodo disposto na cascalheira.

A área utilizada para a disposição do LETA apresentou maior similaridade com as áreas de cerrado preservado do que com a cascalheira propriamente dita. A distribuição horizontal de matéria orgânica, Ca trocável, Mn e P disponíveis, nos locais de disposição do LETA, são evidências do caráter não-inerte do lodo. A remobilização desses elementos e compostos pode ter estimulado o aparecimento de vegetação sobre os substratos de cascalheiras.

As altas concentrações de Mn obtidas no LETA e que estão sendo transferidas para o regolito na área degradada são provenientes do coagulante químico utilizado no processo de tratamento da água.

Outro aspecto positivo evidenciado na área de estudo foi a imobilização de Al trocável e Pb disponível nas áreas de disposição do LETA.

As águas superficiais foram consideradas inadequadas para a avaliação ambiental, devido à contaminação bacteriológica pelo lançamento dos esgotos domésticos e disposição de resíduos sólidos pela comunidade local.

Apesar das águas subterrâneas investigadas serem consideradas fracamente mineralizadas, a lixiviação do LETA contribuiu com o aumento da concentração de sólidos dissolvidos para o lençol freático. No entanto, após 10 anos de disposição de LETA na cascalheira, o impacto ambiental nas águas subterrâneas pode ser considerado pequeno, pois não houve sequer alteração da fácies da água subterrânea.

Sendo assim, o LETA pode ser considerado um resíduo não-inerte e compatível com o uso em recuperação de áreas degradadas situadas em regiões com características geológicas e hidroquímicas semelhantes.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, estão apresentadas as Figuras 1S e 2S, referentes à localização da área de estudo e dos pontos de coleta de amostras de solo, respectivamente, assim como a Figura 3S que mostra a dispersão de diversos analitos no solo da área de estudo.

AGRADECIMENTOS

À colaboração da Água & Terra Consultoria e Planejamento Ambiental Ltda, em especial ao Geólogo A. M. Seidel, ao Prof. P. Seyler pelo apoio e ao CNPq e CAESB pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

1. Andreoli, C. V.; *Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final*, Projeto PROSAB, RiMa, ABES: Rio de Janeiro, 2001.
2. Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R.; Nascimento, C. T. C.; Guimarães, E. M.; Oliveira, R. P.; *Geochimica Brasiliensis* **2007**, 21, 22.

3. Cordeiro, J. S. Em *Noções Gerais de Tratamento de Disposição Final de Lodos de ETA*; Reali, M. A. P., coord.; ABES/PROSAB: Rio de Janeiro, 1999, p. 1-19.
4. Machado, L. C. G. T.; Ponte, M. X.; Lopes, L. N. A.; Pereira, J. A. R.; *CD-ROM dos Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Cuiabá, Brasil, 2005.
5. Barbosa, R. M.; Povinelli, J.; Rocha, O.; Espíndola, E. L. G.; *Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Alegre, Brasil, 2000.
6. Sotero-Santos, R. B.; Rocha, O.; Povinelli, J.; *Water Res.* **2005**, 39, 3909.
7. Hyde, J. E.; Morris, T. F.; *J. Environ. Qual.* **2000**, 29, 1896.
8. Lenzi, E.; Nogami, E. M.; Galli, D.; Morales, M. M.; *CD-ROM dos Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, Brasil, 2005.
9. Teixeira, S. T.; de Melo, W. J.; Silva, E. T.; *Scientia Agricola* **2005**, 62, 498.
10. Di Bernardo, L.; Di Bernardo A.; Centurione Filho, P. L.; *Ensaaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água*, RiMa: São Carlos, 2002, p. 189-190.
11. Guerra, R. C.; Angelis, D. F. D.; *Arquivos do Instituto Biológico* **2005**, 72, 87.
12. Hoppen, C.; Portella, K. F.; Joukoski, A.; Baron, O.; Franck, R.; Sales, A.; Andreoli, C. V.; Paulon, V. A.; *Cerâmica* **2005**, 51, 85.
13. Silva, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
14. Gonçalves, R. F.; Barreto, E.; Brandão, J.; Piotto, Z. Em ref. 3, p. 203-225.
15. AWWA – American Water Works Association; *An Assessment of crop-land application of water treatment residuals*; AWWARF: USA, 1995.
16. Barbosa, A. B. D.; *Anais em Cd-Rom do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Foz do Iguaçu, Brasil, 1997.
17. Barbosa, A. B. D.; Morato, M. A.; Borges, M. N.; Garrido, M. A.; Ferreira, M. F.; Moreira, R. C. A.; Santos, R. M. M.; *Plano de Monitoramento da Estação de Tratamento Rio Descoberto. Relatório Interno*, CAESB: Brasília, 2003.
18. Campos, J. E. G.; Freitas Silva, F. H.; *Inventário Hidrogeológico e dos Recursos Hídricos Superficiais do Distrito Federal. Relatório Técnico Hidrogeologia do Distrito Federal*, IEMA/UnB: Brasília, 1998, 4 v., p. 1-84.
19. CETESB; *Guia de coleta e preservação de amostras de água*, 1ª ed., CETESB: São Paulo, 1988.
20. APHA-AWWA-WPCF; *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20th ed., USA, 1998.
21. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos; *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 2ª ed., Ministério da Agricultura e do Abastecimento: Rio de Janeiro, 1997.
22. Boaventura, G. R.; *Resumos do III Congresso Brasileiro de Geoquímica*, São Paulo, Brasil, 1991.
23. Ferreira, A. M. P. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Aveiro, Portugal, 2000.
24. Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Pierangeli, M. A. P.; Zuliane, D. Q.; Campos, M. L.; Marchi, G.; *Tópicos em Ciência do Solo* **2005**, 4, 345.
25. Cambri, M. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
26. Moreira, A. A.; Silva, J. A.; Cardim, A. C. S.; Argolo, J. L.; Schiavetti, A.; Martins, E. S.; *Resumo Expandido em IX Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Belém, Brasil, 2003.
27. Leite, L. L.; Martin, C. R.; Haridasan, M.; *Anais do Simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas Degradadas*, Curitiba, Brasil, 1992.
28. Boaventura, G. R.; Freitas, A. L. S. *Water, Air, Soil Pollut.* **2006**, 171, 135.
29. Canadá; *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality*, Federal Provincial Advisory Committee on Environmental and Occupational Health and Welfare: Canadá, 1993.
30. Pitt, R.; Clark, S.; Parmer, K.; *Potential groundwater contamination from intentional and nonintentional stormwater infiltration*, USEPA: Cincinnati, 1994.
31. BRASIL; *Zoneamento Ecológico-Econômico da Região Integrada de Desenvolvimento do Distrito Federal e Entorno: Fase I*. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, EMBRAPA, MI/SCO: Rio de Janeiro, 2003.