



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS
ELEMENTOS DE INTERESSE EM SEDIMENTOS
LACUSTRES DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE
ESGOTO DE BARUERI, SÃO PAULO, POR ATIVAÇÃO
NEUTRÔNICA**

ANDREZA PORTELLA RIBEIRO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

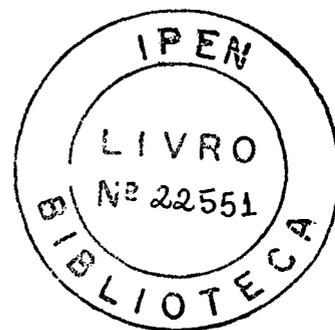
**Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo**

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS DE
INTERESSE EM SEDIMENTOS LACUSTRES DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO
DE ESGOTO DE BARUERI, SÃO PAULO, POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

ANDREZA PORTELLA RIBEIRO



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientadora:

Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

SÃO PAULO
2002

Dedico a minha avó:
Apesar da ausência, continuo te amando.
Sinto saudades...

AGRADECIMENTOS

"Tudo aquilo que sou e espero ser eu devo ao anjo que foi a minha mãe".

(Abraham Lincoln)

Obrigada mãe.

"Família alicerce da vida".

Ao meu pai que sempre exigiu de seus filhos dedicação nos estudos;

Ao meu avô, meu segundo pai;

Ao meu irmão, um exemplo de responsabilidade;

À tia Tiza e à Maria que sempre estiveram ao meu lado quando a saudades de casa me apertava...

"Toda a arte de ensinar é apenas a arte de acordar a curiosidade natural nas mentes jovens, com o propósito de serem satisfeitas mais tarde".

(Anatole France)

À "Aninha", que foi muito mais que uma orientadora, e ao Dr. Joel. Agradeço por despertarem a minha curiosidade.

"Talvez as melhores amizades sejam aquelas em que haja muita discussão, muita disputa e mesmo assim muito afeto".

(George Eliot)

À Luciana:

Agradeço pelo encorajamento, afinal, se não fosse pela sua insistência eu não estaria aqui.

E ao professor e amigo de longa data, Marco Aurélio, que acreditou em mim e também me encorajou para o mestrado.

"Há aqueles que lutam um dia; e por isso são muito bons; há aqueles que lutam muitos dias; e por isso são muito bons, há aqueles que lutam anos; e são melhores ainda. Porém há aqueles que lutam toda a vida; esses são os imprescindíveis".

(Bertold Brecht)

Ao Dr. Rubens pelo conhecimento compartilhado e, principalmente, ao "amigo" Rubens que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis.

Amigos:

...são aqueles cuja companhia é suficiente para que se estabeleça logo um perfeito "entrosamento de almas". São aqueles que aumentam a nossa capacidade, unindo a sua à nossa, e possibilitam-nos realizar coisas que nós próprios julgamos impossíveis de realizar.

(Ralph Waldo Emerson)

Aos amigos: Cláudio, Christiane e Roberto.

"O amigo novo é como um vinho novo. Deixe que envelheça um pouco. Então, beba-o com deleite".

Que eu sempre possa saborear a amizade de vocês...

Marcelo, Ricardo, Suzana e Fléna.

"Diante da vastidão do tempo e da imensidão do espaço é uma alegria para mim compartilhar uma época e um planeta com vocês".

(Carl Sagan)

Agradeço todos os dias felizes compartilhados com o "pessoal" da Radioquímica:

Dra. Marina, Dra. Mitiko, Dra. Déborah;

E a turminha nota 10: Carla, Claudia, Edson M., Edson A., Fábio, Marília, Regina, "Rose", "Tatinha" e "Verinha".

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), afinal sem o recurso financeiro dispensado a esta pesquisa, com certeza, a realização da mesma não seria possível.

E acima de tudo, agradeço a Deus por permitir que eu chegasse até aqui...

DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM SEDIMENTOS LACUSTRES DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE BARUERI, SÃO PAULO, POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Andreza Portella Ribeiro

RESUMO

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri processa uma parcela significativa dos esgotos gerados na Região Metropolitana de São Paulo. Em virtude de fatores de ordem técnica e econômica, todo o lodo produzido na ETE de Barueri desde 1988 até 1996, permaneceu acumulado no terreno da estação, resultando em um volume aproximado de 215.000 m³ de resíduos dispostos ao ar livre, sob a forma de pilhas depositadas diretamente sobre o solo. O terreno que compreende a ETE de Barueri possui duas lagoas artificiais, construídas apenas visando o paisagismo do local. O presente trabalho utilizou a técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) para determinação de teores de metais (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Mo, Rb, Sc, Ta, Zn), semi-metais (As, Sb, Se), actinídeos (U, Th) e terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) em sedimentos de fundo coletados em uma das lagoas pertencentes à estação, com o intuito de se verificar uma possível contaminação do local devido aos resíduos produzidos. Os resultados obtidos foram comparados aos teores encontrados em um perfil de solo e em um fragmento de rocha, *in natura*, representativa das litologias da região onde a ETE está situada. Os resultados obtidos demonstraram haver uma distribuição homogênea dos elementos ao longo de todos os pontos de coleta da lagoa e indicaram que somente As, Cr e Zn podem ter sua origem associada aos resíduos dispostos no entorno da lagoa.

**DETERMINATION OF HEAVY METALS AND OTHER ELEMENTS OF INTEREST
IN LACUSTRINE SEDIMENTS OF THE SEWAGE TREATMENT PLANT IN
BARUERI, SÃO PAULO, BRAZIL, BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS**

Andreza Portella Ribeiro

ABSTRACT

The Sewage Treatment Plant (STP) in Barueri, São Paulo, Brazil, processes a significant part of sewages generated in São Paulo city. Due to economic and technical problems, all the residual sludges produced in the STP in Barueri from 1988 to 1996 were cumulatively disposed over the land, in piles and in open areas, resulting in a quantity of about 215000 m³ of residues, deposited directly on the soil. The STP has two ponds, which were built to landscape the place. In the present work, instrumental neutron activation analysis (INAA) was used to determine metals (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Mo, Rb, Sc, Ta, Zn), semi-metals (As, Sb, Se), actinides (U, Th) and rare earth elements (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu) in bottom sediments from one of the ponds, in order to verify whether it was contaminated due to the wastes generated by the plant. The results obtained were compared to the concentration determined in a soil profile and in a sample of rock, *in natura*, representing the litologies of the region, and showed a homogeneous distribution of the elements all along the pond and indicated that only As, Cr and Zn can have their origin associated with the residues disposed around the pond.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
1.1 Sedimentos: origem e importância em estudos ambientais.....	06
1.2 Objetivos do trabalho.....	10
2 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	11
2.1 Princípios básicos.....	11
2.2 Vantagens e desvantagens do método.....	16
3 ÁREA DE ESTUDO	17
3.1 A Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri: localização e funcionamento...17	
3.2 Etapas de tratamento do esgoto que chega à ETE de Barueri.....	22
3.2.1 Área 1: poço distribuidor e elevatório final.....	23
3.2.2 Área 2: grades mecanizadas, caixa de areia e tanques de pré-aeração.....	24
3.2.3 Área 3: decantadores primários.....	25
3.2.4 Área 4: tanques de aeração e compressores.....	26
3.2.5 Área 5: decantadores secundários.....	27
3.2.6 Área 6: adensadores, digestores e gasômetro.....	28
3.2.7 Área 9: condicionamento químico do lodo e desidratação.....	30

4 PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 Trabalho de campo.....	33
4.1.1 Critérios para amostragem dos sedimentos de fundo.....	33
4.1.2 Amostragem do sedimento de fundo.....	34
4.1.3 Amostragem do perfil do solo e material residual.....	37
4.2 AANI.....	38
4.2.1 Validação da metodologia.....	38
4.2.2 Preparo dos padrões.....	39
4.2.3 Padrão multielementar de elementos terras raras.....	39
4.2.4 Padrão multielementar de Co, Cr, Fe, Rb e Zn.....	39
4.2.5 Padrão multielementar de Sb, As, Mo e Se.....	40
4.2.6 Amostras.....	41
4.2.7 Irradiação e medida da radiação gama induzida.....	41
4.2.8 Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares.....	42
4.2.9 Cálculo das concentrações.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Caracterização dos sedimentos e do perfil do solo amostrados.....	45
5.2 INAA.....	50
5.2.1 Resultados obtidos para o material de referência <i>Buffalo River Sediment</i> (NIST 2704).....	50
5.2.2 Resultados obtidos para amostras analisadas.....	54
5.2.2.1 Correlação de Pearson.....	57
5.2.2.2 Análise dos elementos Sb, Se, Mo, Ba, Rb, Th, Ce, Fe, U e Ta.....	58
5.2.2.3 Análise dos elementos As, Co, Cr e Zn.....	61
5.2.2.4 Normalização das concentrações de As, Co, Cr, Sb e Zn em relação às concentrações do Sc.....	65
5.2.2.5 Elementos Terras Raras (ETR): normalização em relação às concentrações nos condritos.....	66

6 CONCLUSÕES	69
APÊNDICE 1 – Tabelas com os valores de concentrações obtidos para o perfil do solo e para as amostras de sedimento coletadas nos dois períodos estudados.....	71
APÊNDICE 2 – Tratamento estatístico <i>Test t de Student</i>	75
APÊNDICE 3 – Valores normalizados de concentração para os elementos As, Co, Cr, Sb e Zn em relação aos valores de concentração de Sc nas estações de amostragem do sedimento.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Inegavelmente, podemos considerar o último século como sendo o das grandes descobertas científicas. Desde seu início, até nossos dias, temos experimentado tecnologias que cada vez mais proporcionam comodidade para nossas vidas. Como não podia deixar de ser, inerente a tais descobertas, presenciamos também o avanço da indústria mundial, o que é concebível, afinal não teria fundamento toda essa pesquisa não beneficiar, de alguma forma, a humanidade, seja na saúde, saneamento, educação, transporte e lazer, entre outros.

Entretanto, frente a um mundo capitalista, onde, algumas vezes, o objetivo final da pesquisa científica é a geração de lucros, o homem esqueceu de pensar que, em toda descoberta, além dos efeitos positivos, sempre existirão as conseqüências negativas, principalmente no que diz respeito às reservas naturais de matéria-prima. Dessa forma, concomitante ao progresso científico e industrial, o homem deveria também voltar sua atenção para os impactos ambientais que se pode gerar no planeta, quando não existe um equilíbrio entre o criar e o preservar.

Somente nos últimos trinta anos, problemas ambientais como a camada de ozônio, a poluição das águas ou o desmatamento das florestas tropicais, que até então eram praticamente desconhecidos para a maioria das pessoas, têm despertado nas autoridades a consciência do perigo que as gerações futuras estarão correndo, caso o homem não se conscientize que a interferência no meio ambiente deve ser antecedida de estudos prévios que impeçam a ocorrência de danos, em certos casos, irreversíveis; em outras palavras, o homem tomou consciência da importância de um desenvolvimento sustentável.

A partir daí, tem-se notado um grande esforço de governantes, de organizações não governamentais (ONG's), e do próprio cidadão comum, por meio de manifestações populares e outras campanhas, no que diz respeito à criação de leis e fiscalização para seu cumprimento. Nota-se, também, um maior incentivo à ciência, favorecendo a execução de projetos ambientais e o desenvolvimento de novas metodologias e tecnologias, com o objetivo principal de favorecer o progresso humano, contudo monitorando e controlando os impactos gerados.

Um dos problemas encontrados na monitoração ambiental está no conhecimento dos teores que podem ser considerados "normais" em amostras ambientais. Com o advento de técnicas analíticas sensíveis, como por exemplo, a espectrometria de massa associada ao plasma (ICP-MS), muitos elementos, antes não detectáveis no meio ambiente, puderam ser determinados e suas concentrações naturais conhecidas.

O Projeto Ecogeoquímico Kola (PEK), publicado recentemente (REIMANN e CARITAT, 1998), procurou reunir, em um único trabalho, as concentrações médias, ao redor do mundo, de mais de 70 elementos químicos, em diversas matrizes, como rochas, solos e sedimentos, águas, ar, plantas e até mesmo fluidos humanos.

O PEK preocupou-se, ainda, em fornecer, além dos teores médios, informações com relação às propriedades físico-químicas dos elementos, abundância na natureza, importância biológica, mobilidade no meio ambiente, entre outras. O principal objetivo desta pesquisa é fornecer aos estudiosos de áreas afins, uma excelente ferramenta de consulta e comparação de teores obtidos para vários elementos químicos, em pesquisas de diferentes áreas do conhecimento humano.

No Estado de São Paulo, por exemplo, estão estabelecidos procedimentos, critérios e padrões para a proteção da qualidade do ar e das águas superficiais, assim como critérios e normas para controle da poluição por resíduos sólidos. O mesmo não ocorre, entretanto, para solo e para águas subterrâneas. Dessa

forma, sendo a questão da qualidade do solo e das águas subterrâneas uma das atribuições da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), do Estado de São Paulo, houve a necessidade da adoção de valores de referência, valores de alerta e valores de intervenção para subsidiar decisões, não só visando a proteção do meio ambiente, mas também o controle da poluição nas áreas já contaminadas e/ou suspeitas de contaminação. Para tanto, desde 1996, a CETESB tem-se baseado em valores orientadores para solos e águas subterrâneas adotados em países, onde esta questão encontra-se mais desenvolvida. Assim, a metodologia adotada pela CETESB, no que diz respeito à qualidade dos solos e das águas subterrâneas, utiliza os valores orientadores adotados na Holanda (CETESB, 2001).

A CETESB, ainda, vem desenvolvendo um projeto temático, denominado QualiSed, em parceria com a Universidade Federal de São Carlos, a Universidade de Campinas e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, para implantação de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) através do estabelecimento de um banco de dados biogeoquímicos dos sedimentos. Este projeto gerará um conjunto de produtos, dentre os quais está o conhecimento sobre os níveis de contaminação dos sedimentos da bacia do Rio Tiête, o qual resultará num modelo conceitual e descritivo para aplicação em outras bacias hidrográficas do Estado de São Paulo, que sofrem problemas similares de degradação (MOZETO *et al.*, 1998).

Atualmente, tem-se observado um aumento considerável no número de trabalhos voltados ao estudo dos impactos causados no ambiente por atividades industriais e devidas à expansão urbana. Muitos destes trabalhos utilizam sedimentos marinhos, de rios e lagos, para estudos de monitoração ambiental.

Os sedimentos representam um dos melhores meios para concentrar metais nos ambientes aquáticos, podendo ser usados como indicadores de contaminação. Os elementos que despertam mais interesse, no que diz respeito aos estudos de contaminação ambiental, são metais como Cd, Cr, Co, Fe, Hg, Pb e Zn (também conhecidos como metais pesados), entre outros, e semi-metais, como é o caso do As.

O grande interesse nestes elementos se deve ao seu potencial tóxico e usual emprego em atividades industriais o que, de certa forma, vem contribuindo fortemente para o enriquecimento dos mesmos em ambientes naturais (solo, plantas, rios, lagos, oceanos...), causando impactos ecológicos extremamente negativos, pondo em risco não somente a fauna e a flora, mas também o ser humano.

Além do uso mais intenso dos metais, nos últimos anos, uma outra classe de elementos vem ganhando espaços nas atividades humanas, os elementos terras raras (ETR). A emissão destes elementos no meio ambiente pode estar relacionada a processos industriais que incluem desde a produção de tubos de raios catódicos, usados na confecção de eletrodomésticos, até fontes de raios laser. Os trabalhos mais relevantes que se baseiam nas concentrações de ETR no planeta são na área de geoquímica, e se devem ao fato de esses elementos serem sensíveis indicadores de diferenciação magmática, auxiliando portanto, nos estudos da evolução geoquímica da Terra.

Atualmente, já existe uma preocupação em determinar as concentrações dos ETR em amostras ambientais como plantas aquáticas, moluscos e sedimentos, como em um trabalho realizado recentemente na Holanda (WELTJE *et al.*, 2002).

Particularmente em relação aos metais pesados, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos quanto à análise de sedimentos para monitoração de poluição. Por exemplo, vários pesquisadores utilizaram a análise de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, como forma de verificar contaminações importantes de elementos como Zn e Cd, provenientes de resíduos industriais que atingem a baía tanto através dos rios que nela desembocam, como por deposição atmosférica (LACERDA *et al.*, 1987; BARCELLOS *et al.*, 1998; WASSERMANN *et al.*, 2001).

A crescente preocupação do homem com a preservação do meio em que vive, e a necessidade de se conhecer com exatidão os teores de elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente, têm contribuído para o

desenvolvimento de técnicas analíticas cada vez mais sensíveis no que diz respeito ao estudo de amostras ambientais. Dessa forma, dentre as técnicas desenvolvidas, as mais utilizadas para análise de amostras ambientais, como sedimentos, são a espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS), uma poderosa ferramenta para determinação de elemento traço (GÁLBACS *et al.*, 1998), a espectrometria de absorção atômica (AAS) (MIERZWA e DROWOLSKI, 1998) e a fluorescência de raios X (DEKOV *et al.*, 1998).

A análise por ativação com nêutrons, descoberta em 1936, apesar de ter tido, nos últimos anos, seu uso diminuído em virtude do fechamento, por questões de políticas ambientais, de vários reatores de pesquisa onde esta técnica era empregada, principalmente na Europa, continua a apresentar suas vantagens que a fazem, ainda hoje, uma opção atraente para análise de elementos traço em amostras ambientais. É uma técnica nuclear, reconhecidamente precisa e exata, que tem sido utilizada para a certificação de diversos materiais de referência (ESPTAIN *et al.*, 1989). A AAN também apresenta a vantagem de ser uma técnica não destrutiva, isto é, não requer a dissolução da amostra, o que, no caso de amostras geológicas, pode ser muito vantajoso, principalmente quando estão presentes minerais resistentes ao ataque químico. Além disso, é multielementar, e elimina o problema do branco analítico, pois uma vez irradiada, a amostra não está sujeita a contaminação por agentes externos.

Neste contexto, pode-se citar o trabalho de AL-JUNDI (2000) que utilizou a ativação com nêutrons instrumental (AANI) para analisar amostras de sedimentos provenientes de várias cidades, ao redor do rio Zarka (Jordânia). Foram determinadas as concentrações de muitos elementos, visto que, na região do rio Zarka existem muitas indústrias têxteis, além de algumas estações de tratamento de esgoto e água. O resultados obtidos por AL-JUNDI (2000) mostraram que os valores de concentração eram dependentes da cidade da qual a amostra analisada era proveniente. Assim, a maioria dos elementos que podem ser considerados tóxicos, dependendo do teor apresentado, tiveram altíssimas concentrações, o que sugeriu uma contribuição antrópica no aporte de sedimento, que vai para o rio Zarka.

DINESCU *et al.* (1998) utilizaram a ativação com nêutrons para analisar 24 elementos traços, dentre os quais se encontram As, Ba, Br, Co, Cr, Rb, Sb, Zn e os ETR, além dos elementos principais Na e Ca, em amostras de sedimentos coletadas do lago Matita, no delta Danúbio, com intuito de determinar uma possível contaminação do local devido a atividades humanas. De acordo com os resultados da pesquisa, os possíveis elementos que puderam ser considerados contaminantes foram As, Sb e Br.

Assim, o estudo sobre a distribuição dos metais em sedimentos é de grande importância, já que, de acordo com a literatura sobre sistemas aquáticos, os sedimentos podem funcionar como reservatório ou fonte de metais pesados (FÖRSTNER, 1984).

A seguir, será feita uma breve descrição dos processos geológicos envolvidos na formação dos sedimentos e de sua composição, bem como de sua importância como indicador de contaminação ambiental.

1.1. Sedimentos: origem e importância em estudos ambientais

O termo sedimento vem do latim e significa, de acordo com uma tradução etimológica literal, deposição ou aquilo que é passível de se depositar. A origem do sedimento tem início, de certa forma, no ciclo de transformação das rochas que começa pelo intemperismo (Figura 1.1), o qual é o conjunto de modificações de ordem física e química que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra.

Os produtos do intemperismo, rocha alterada e solo, estão sujeitos aos outros processos do ciclo supérgeno, ou seja, erosão, transporte e sedimentação. Entretanto, é importante ressaltar que os processos intempéricos não envolvem transporte mecânico significativo; dessa maneira, o resultado de uma rocha intemperizada não é ainda um sedimento, mas um manto de alteração *in situ*, no qual se inclui uma camada superior de solo, constituído por o que se pode chamar de “partículas” da rocha-mãe e do próprio solo. A partir do momento em que esta

partícula começa a sofrer transporte mecânico em superfície, ela passa a constituir uma partícula sedimentar (que em geologia é sinônimo de grão) (GIANNINI e RICCOMINI In: Decifrando a Terra, 2000).

A partir da formação dos sedimentos, estes poderão permanecer no local e dar origem aos sedimentos autóctones ou poderão ser transportados, por diferentes agentes da natureza, com modificação na forma e nas dimensões iniciais, originando os sedimentos alóctones. Durante esta movimentação, as partículas de maiores dimensões são depositadas a distâncias menores da origem e as partículas de dimensões menores são transportadas para locais mais distantes do seu local de origem; além disso, durante esta movimentação, será sempre possível que sedimentos formados, a partir de rochas diferentes, sejam englobados e depositados no mesmo conjunto, alterando assim a composição inicial do mesmo (NOGUEIRA, 1988).

Portanto, sedimentos são partículas de materiais pouco espessos que cobrem fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles normalmente são constituídos de uma mistura de minerais com dimensões granulométricas finas, médias e grossas, incluindo argilas, silte e areia, quando se trata de sedimentos de origem detrítica. Para os sedimentos de origem química há concentração elevada dos elementos na bacia de sedimentação, permitindo a precipitação dos mesmos, devido à saturação do meio. Sua composição pode variar entre sedimentos compostos exclusivamente de minerais, material orgânico ou de misturas salinas (evaporitos) em graus variados.

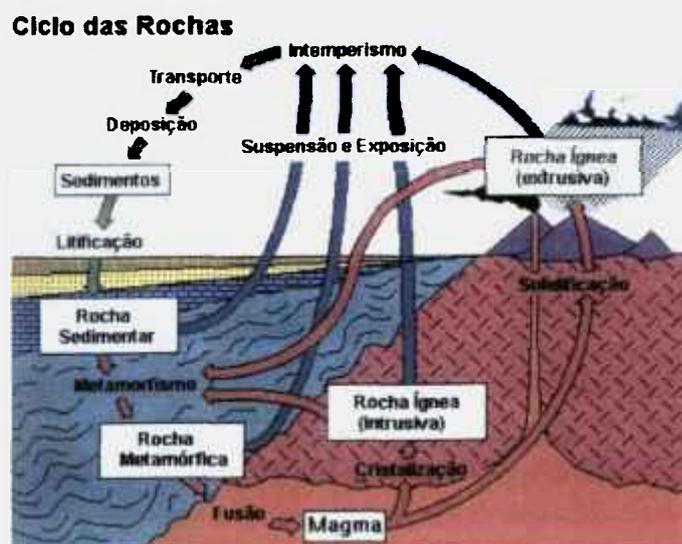


Figura 1.1: Processos envolvidos no ciclo de alteração das rochas e formação dos sedimentos (PELLEGATTI, 2000).

Nos sistemas aquáticos, os sedimentos são representados pelos materiais detríticos depositados no fundo dos corpos de água, denominados sedimentos de fundo, e pelos materiais insolúveis em suspensão, denominados materiais particulados. Além disso, conforme mencionado, tem sido demonstrado que os sedimentos são excelentes reservatórios ou fontes de metais.

Assim, no ambiente aquático, os metais estão distribuídos na fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), na fase sólida (suspensa e sedimentada) e nos organismos aquáticos. A troca entre estas fases é dinâmica e varia de um ecossistema para outro. O tempo de residência dos metais nesse ambiente depende de vários processos no meio, os quais promovem a sua fixação ou remobilização.

Os metais de origem natural ocorrem principalmente como componentes traço de minerais detríticos. Esses podem originar-se a partir da erosão das planícies aluvionares e do solo contendo metais pesados. Os metais de origem antrópica podem ser provenientes de esgotos domésticos, efluentes industriais, resíduos sólidos acondicionados de maneira inadequada, emissão de poluentes

atmosféricos, entre outros. Os metais de origem antrópica, uma vez descarregados em águas superficiais, são associados ao material particulado ou transportados nas formas dissolvidas e, eventualmente, coloidal.

Dependendo da forma com que o metal liga-se ao sedimento, é possível detectar se o mesmo acumula-se ou é liberado para o meio (FÖRSTNER, 1984). A fração metálica mais fortemente ligada ao retículo cristalino dos minerais no sedimento tem sido considerada como inerte, de forma que os metais não são solubilizados para o meio pelos processos físico-químicos comuns. Este caráter de fixação ou remobilização vai definir o tempo de residência dos metais no sedimento, dependendo do ecossistema considerado.

De acordo com a literatura (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983), superfícies sólidas finamente divididas tendem a ter um excesso de energia em sua superfície, devido ao desbalanceamento das forças químicas que ocorrem nas superfícies dos átomos, íons e moléculas. O valor desta energia superficial pode ser diminuído pela redução da área superficial que, normalmente, é acompanhada pela agregação de partículas ou por adsorção de espécies presentes no soluto. Conforme SALOMONS e SITIGLIANI (1995), os sedimentos retêm quantidades significativas de metais tóxicos, na forma precipitada ou complexada, a partir de condições físico-químicas apropriadas. Os metais retidos nos sedimentos de fundo geralmente estão associados à fração granulométrica fina, inferior a $63 \mu\text{m}$ (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983), em decorrência da grande área superficial destas partículas.

Assim, a maioria dos estudos ambientais a respeito da concentração de metais em sedimentos prioriza a utilização da fração mais fina dos mesmos. Sob esse ponto de vista, não é possível haver associação com os grãos de quartzo que constituem a fração areia (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). Trabalhos mais recentes mostraram, entretanto, que os metais podem formar filmes coloidais na superfície dos grãos de quartzo, que podem conter concentrações significantes de metais completamente desprezadas quando se utiliza apenas a fração fina. A análise total pode ser também efetuada, desde que se conheça a proporção de cada fração na amostra, de modo a ser possível fazer correções posteriores.

1.2. Objetivos do trabalho

Na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri, São Paulo, existem dois ambientes lacustres artificiais, sendo que um deles possui metade de seu entorno constituído de depósitos de resíduo do tratamento da ETE de Barueri (lodo de esgoto). A ETE de Barueri processa esgotos de uma parcela da região metropolitana do Estado de São Paulo. O resíduo final do processo de tratamento foi depositado no período compreendido entre 1988 e 1996 diretamente sobre o solo, ao ar livre (ASSUNÇÃO e SÍGOLO, 1997).

O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração de metais (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Mo, Rb, Sc, Ta, Zn), semi-metais (As, Sb, Se), actinídeos (U e Th) e terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) em sedimentos de fundo de uma das lagoas da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri.

A técnica analítica utilizada foi a análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI), que tem sido largamente utilizada para a análise de sedimentos, sendo possível a determinação da maioria dos elementos químicos como As, Br, Co, Cr, Sb, Sc, Se e Zn (DINESCU e DULIU, 2000).

Com base nos resultados das análises realizadas, foram estudadas as prováveis fontes dos elementos determinados, considerando os resíduos dispostos no entorno do lago como seus prováveis emissores, e verificando, por meio da análise de amostras da litologia circundante, possíveis fontes naturais dos elementos analisados.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

2.1. Princípios básicos:

A análise por ativação com nêutrons (AAN) é um método analítico que se diferencia da maior parte dos métodos analíticos usuais, em virtude de basear-se em reações que ocorrem com núcleos atômicos e não com elétrons orbitais (BODE, 1996).

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado altamente excitado. Este núcleo pode perder sua energia por vários processos de desintegração, que duram da ordem de 10^{-16} a 10^{-14} s. Esses processos normalmente envolvem emissões de partículas ou os chamados raios gama prontos. Na maioria dos casos, o núcleo formado é radioativo e irá decair emitindo raios gama (Figura 2.1). O método analítico consiste na medida desses raios gama característicos para identificação dos elementos e determinação dos seus teores. A concentração do radioinúclídeo na amostra é diretamente proporcional à intensidade da radiação gama emitida.

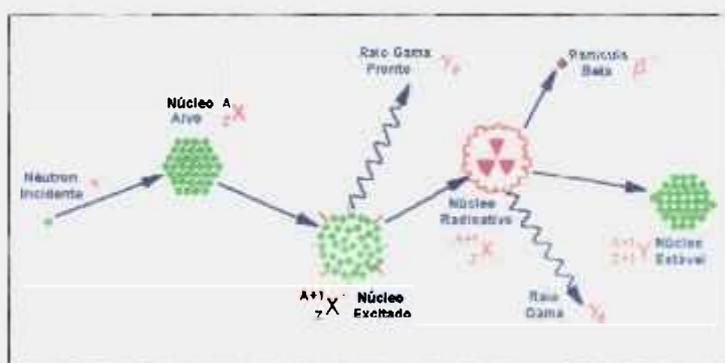


Figura 2.1: - Interação do nêutron com o núcleo alvo (in: PELLEGGATTI, 2000).

A sensibilidade da análise por ativação depende fundamentalmente do fluxo de nêutrons a que a amostra está submetida, da abundância isotópica do núcleo alvo e da seção de choque, que representa a probabilidade de um nêutron interagir com o núcleo do elemento de interesse. Quanto maior esses valores, maior será a atividade do radioisótopo produzido. Outros parâmetros, como a meia vida do nuclídeo formado, as energias e o tipo das radiações emitidas por esses nuclídeos, interferem na sensibilidade da análise.

Em consequência do fato de que a AAN baseia-se em reações que ocorrem com núcleos atômicos, o método permite realizar análise dos elementos presentes em uma dada amostra, nada dizendo-nos sobre a forma química em que eles se encontram.

A determinação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos formados é feita por detectores de alta resolução, constituídos por cristais de germânio-lítio ou germânio hiperpuro, acoplados a analisadores multicanais e eletrônica associada.

Os impulsos gerados na interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados e coletados na memória de analisadores de altura de pulso, na forma de espectros de energias. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam sua energia e calculam suas áreas.

A relação entre a radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características se referem à eficiência do detector, arranjo geométrico para contagem, efeitos de espalhamento e auto-absorção da radiação.

Quando uma amostra é irradiada em um fluxo de nêutrons, a atividade induzida, que pode ser medida num detector, é expressa pela equação geral da análise por ativação (DE SOETE *et al.*, 1972):

$$A = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f \left(1 - e^{-\frac{0.693 t_i}{t_{1/2}}} \right)}{M} \quad (\text{equação 2.1})$$

onde:

A - atividade medida, em contagens por segundo (cps)

z - eficiência do detector

σ - secção de choque de ativação isotópica (cm^2)

ϕ - fluxo de nêutrons ($\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

N_{av} - número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

m - massa do elemento irradiado

f - abundância isotópica do nuclídeo alvo

M - massa atômica do elemento irradiado

t_i - tempo de irradiação

$t_{1/2}$ - meia-vida do radionuclídeo formado

A concentração dos elementos em uma amostra pode ser calculada pela equação 2.1, aplicando-se o método de AAN absoluto, desde que todos os parâmetros (secção de choque, fluxo de nêutrons, tempo de irradiação, meia-vida dos radioisótopos formados) sejam precisamente conhecidos. Emprega-se, mais freqüentemente, o método de análise comparativa, que também é considerado um método exato para quantificar as concentrações elementares. Neste método, uma quantidade conhecida do elemento que se quer determinar é irradiada juntamente com a amostra, durante o mesmo tempo e sob o mesmo fluxo de partículas ativadoras. Após a irradiação, amostras e padrões são medidos sob condições geométricas idênticas com o mesmo detector. Este método elimina

incertezas nos parâmetros nucleares, eficiência do detector e reduz a equação 2.1 para uma equação mais simplificada (BODE, 1996).

Atualmente, para a análise multielementar de amostras do meio ambiente como rochas (MONTERO CABRERA *et al.*, 2000), sedimentos (DINESCU *et al.*, 1998; GRANINA *et al.*, 2000) vem sendo utilizada a análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI); neste caso a amostra é submetida à análise sem a necessidade de um pré-tratamento químico.

A partir da equação 2.1, tem-se (KELLER, 1988):

$$A_{amostra} = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f \left(1 - e^{-\frac{t_{amostra}}{T_{1/2}}} \right)}{M} \quad (\text{equação 2.2})$$

$$A_{padrão} = \frac{z \phi \sigma N_{av} m f \left(1 - e^{-\frac{-0,693 t_i}{T_{1/2}}} \right)}{M} \quad (\text{equação 2.3})$$

A relação entre as duas equações anteriores resulta em:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \text{ou} \quad m_a = \frac{A_a m_p}{A_p} \quad (\text{equação 2.4})$$

onde os índices a e p referem-se à amostra e padrão, respectivamente.

Como a amostra e padrão são medidos em diferentes tempos de decaimento e sendo:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{equação 2.5})$$

Substituindo a relação (2.5) em (2.4) tem-se a seguinte equação:

$$m_a = \frac{m_p \cdot A_a \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p} \quad (\text{equação 2.6})$$

onde:

λ - constante de decaimento $\left(\frac{0,693}{t_{1/2}} \right)$

$t_{1/2}$ - meia-vida do radioisótopo

t_a e t_p - tempo de decaimento da amostra e padrão, respectivamente

A_a e A_p - taxa de contagens da amostra e padrão, respectivamente

Chamando de C_a a concentração do elemento na amostra, tem-se a fórmula da concentração:

$$C_a = \frac{m_a}{M_a} \quad (\text{equação 2.7})$$

onde

M_a - massa total da amostra

Portanto, substituindo m_a da equação 2.7 pela equação 2.6, tem-se em termos de concentração:

$$C_a = \frac{A_a \cdot m_p \cdot e^{0,693(t_a - t_p) \cdot \frac{1}{T_{1/2}}}}{A_p \cdot M_a} \quad (\text{equação 2.8})$$

Utilizou-se a equação 2.8 no presente trabalho para o cálculo dos elementos analisados.

2.2. Vantagens e desvantagens do método

Como qualquer outra técnica analítica, existem desvantagens na AAN, sendo as principais: é um método caro, que necessita de um reator; a manipulação de amostras radioativas pelo analista, embora em baixas doses e com monitoração de técnicos especializados; e por último, a geração de lixo radioativo. Contudo, estas são superadas frente às vantagens que o método apresenta, dentre as quais pode-se destacar:

- Quantidade de amostra exigida (em torno de 100 a 200 mg);
- Não é uma técnica destrutiva;
- Alta especificidade baseada em características individuais dos radionuclídeos induzidos;
- A análise é multielementar;
- Não existe a necessidade de um branco analítico.

Dessa forma, a AAN tem sido extensivamente aplicada em diversos campos das ciências como saúde (TAKATA e SAIKI, 2000, VASCONCELLOS *et al.*, 2000), nutrição (FÁVARO *et al.*, 2000) arqueologia (MUNITA *et al.*, 2001), geologia (PELLEGATTI *et al.*, 2001), entre outros.

CAPÍTULO 3

ÁREA DE ESTUDO

3.1. A Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri: localização e funcionamento

O sistema principal de esgoto da região metropolitana de São Paulo (RMSP) é constituído por cinco estações tratamento de esgoto (ETE), dentre as quais se encontram a ETE do ABC, ETE do Parque Novo Mundo, ETE São Miguel, ETE Suzano e a ETE de Barueri (Figura 3.1), onde foram coletadas as amostras que foram analisadas neste trabalho.

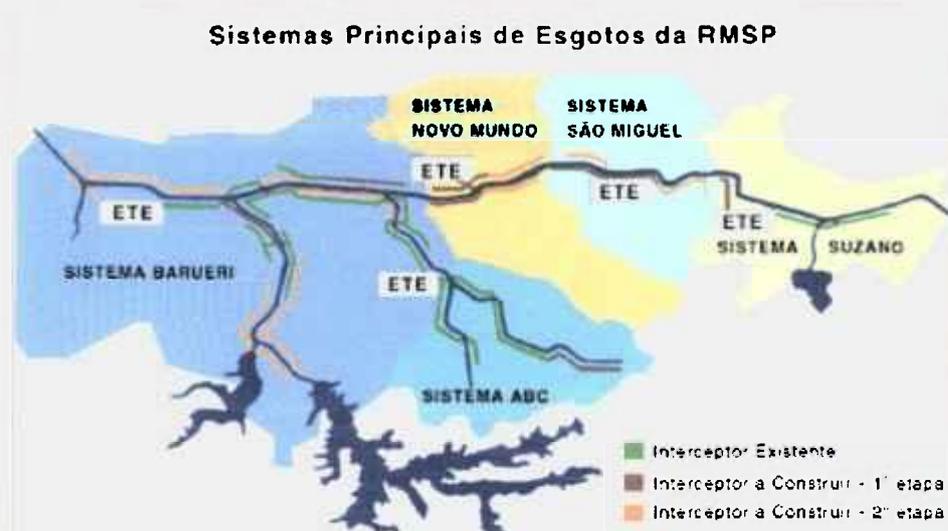


Figura 3.1: - Mapa da localização e distribuição das principais estações de tratamento de esgoto da RMSP.

A região metropolitana de São Paulo foi, ainda, dividida em duas grandes áreas para efeito de esgotamento sanitário, levando-se em conta o número de habitantes e indústrias dos locais. A área central é densamente urbanizada e comporta um sistema integrado, denominado “Sistema Principal”, que engloba as bacias drenantes aos rios Tietê, Pinheiros e Tamanduateí, além de algumas sub-bacias drenantes aos reservatórios Guarapiranga e Billings. As demais áreas, situadas em regiões periféricas, com menor grau de urbanização, são servidas por sistemas próprios, denominados “Sistemas Isolados” (MANUAL sobre o funcionamento, 2001)...

A ETE de Barueri (Figura 3.2) pertencente à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), opera desde 1988, tratando uma parcela significativa dos esgotos gerados na Região Metropolitana de São Paulo. Esta unidade atende uma população aproximada de 17,2 milhões de habitantes, processando uma vazão de $9,5 \text{ m}^3/\text{s}$ de esgotos (ASSUNÇÃO e SÍGOLO, 1997).

A ETE situa-se no município de Barueri (Figura 3.3), na margem esquerda do rio Tietê, em terreno limitado por este curso d’água e pela estrada de ferro da Companhia Paulista de Trens Metropolitanos (CPTM). Seu terreno ainda compreende duas lagoas artificiais, construídas com objetivo de paisagismo do local.



Figura 3.2: - Foto panorâmica das instalações da ETE de Barueri – SP.

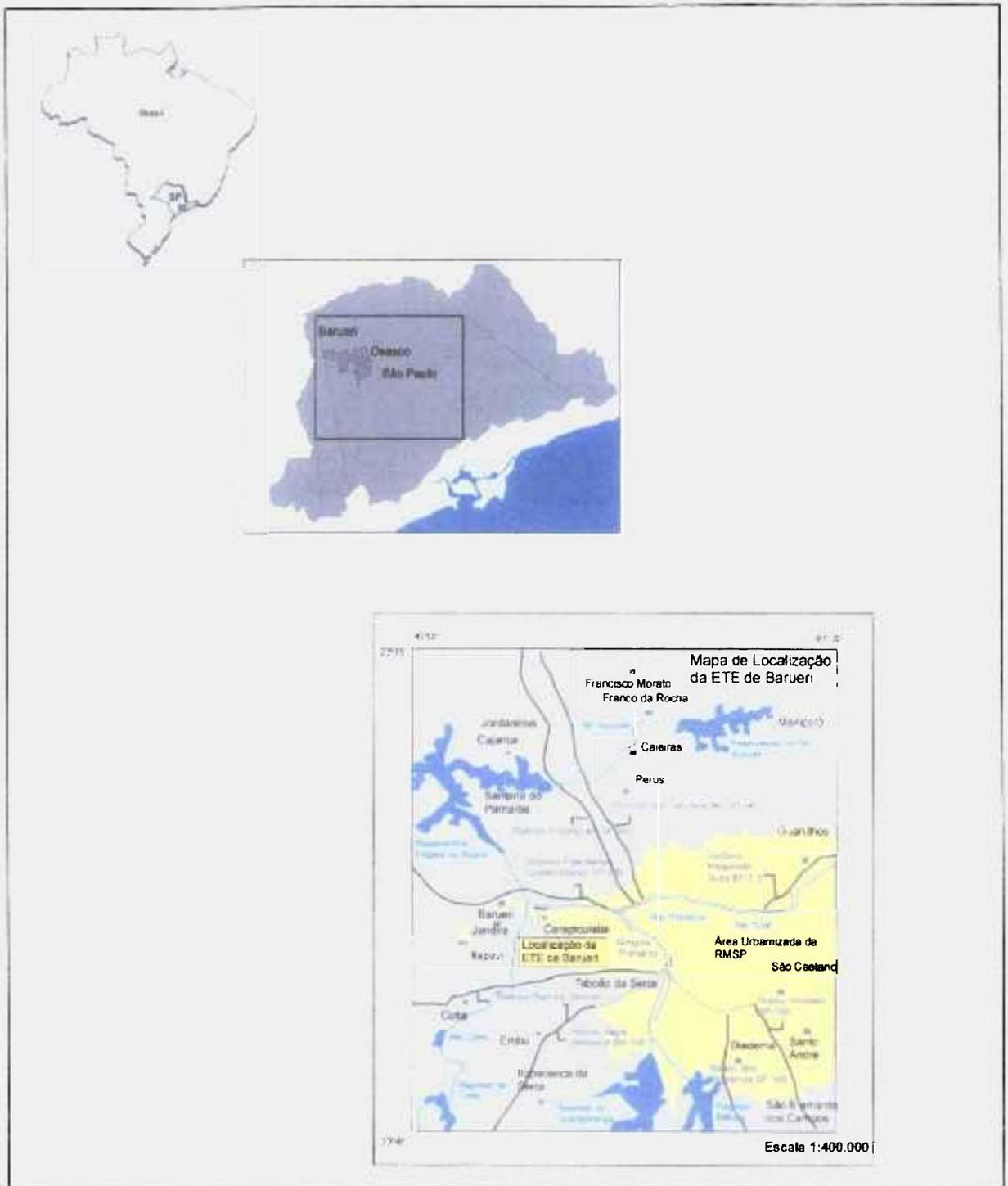


Figura 3.3: - Mapa da localização geográfica da ETE de Barueri (GUIMARÃES, 2001).

Além de servir a maior parte da capital paulista, a ETE de Barueri atende os municípios de Barueri, Carapicuíba, Cotia, Embu, Itapevi, Jandira, Osasco e Taboão da Serra.

A metodologia adotada para o tratamento do esgoto que chega na ETE de Barueri consiste no processo de lodo ativado, seguido pela digestão anaeróbia, condicionamento químico por FeCl_3 e Ca(OH)_2 e, finalmente, pela desidratação dos lodos em filtro prensa. As Figuras de 3.4 a 3.14, ilustram onde e como acontece o tratamento do esgoto que é recebido diariamente por esta estação.

Em função das características dos processos de tratamento, o lodo desidratado carrega consigo uma considerável parcela de potencial poluidor dos esgotos dos quais se originou, apresentado teores variáveis de diversas substâncias prejudiciais ao meio ambiente, principalmente metais como Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn que podem, em algumas situações, ser causadores de impactos ambientais extremamente negativos. De forma geral, os lodos produzidos nas estações de tratamento de esgotos contêm quantidades bastante significativas, e também variáveis, de praticamente todos esses elementos, além de outros também prejudiciais como é o caso do As, podendo trazer sérios riscos para solo, água e organismos com os quais possam vir a entrar em contato.

ASSUNÇÃO e SÍGOLO (1997) estudaram a influência do ambiente tropical em lodos gerados na ETE de Barueri, caracterizando o comportamento geoquímico dos metais pesados Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, a partir da comparação dos teores médios dos referidos metais contidos em lodos, produzidos naquela ETE. A investigação neste caso seguiu-se após à sua geração, com os respectivos teores dosados nos mesmos lodos após sua exposição às condições climáticas tropicais, por um período de 15 meses.

Esses autores concluíram que, após exposição dos resíduos ao clima natural da região, houve uma diminuição considerável de seu conteúdo inicial de metais pesados. O solo reteve quantidades consideráveis dos metais Ag, Cu e Pb, além de reter pequenas quantidades de Cr e Fe, Mn e Ni, nos níveis mais

superficiais do perfil, próximos aos resíduos. O Cd, metal extremamente tóxico, foi o mais intensamente removido dos lodos, não sendo retido pelo solo. A maior parcela dos metais removidos deve ter permanecido em solução, sendo incorporadas às águas superficiais e subterrâneas, tanto do local como do seu entorno, podendo inclusive ter atingido a biota.

Com base nas conclusões do trabalho desses autores, verificou-se a necessidade de um estudo voltado para a área ao redor dos depósitos dos lodos contidos no terreno da ETE de Barueri, com o intuito de monitorar ou até mesmo diagnosticar uma possível contaminação daquela região restrita.

A seguir serão descritas as etapas de tratamento do esgoto recebido pela ETE de Barueri. Esta descrição tem por objetivo dar uma noção da magnitude dos resíduos produzidos em uma estação de tratamento, bem como, mostrar a importância de estes estarem sendo depositados em locais adequados e seguros e não em áreas provisórias, onde não existe fiscalização e o acesso não é restrito, já que, devido ao seu potencial poluidor dos resíduos, os mesmos podem estar contaminando outras áreas pondo em risco toda a região onde se encontram.

3.2. Etapas de tratamento do esgoto que chega à ETE de Barueri (MANUAL sobre o funcionamento, 2001)...

Em virtude do volume de esgoto e da distância que este deve percorrer para que possa ser processado, o sistema de funcionamento da ETE de Barueri foi dividido em nove áreas, com seus respectivos painéis de controle, os quais foram distribuídos em locais estratégicos. A Figura 3.4 apresenta o fluxograma geral adotado pelas ETE, que demonstra todo o trajeto que o esgoto percorre para que possa ser tratado e então lançado no rio Tietê.

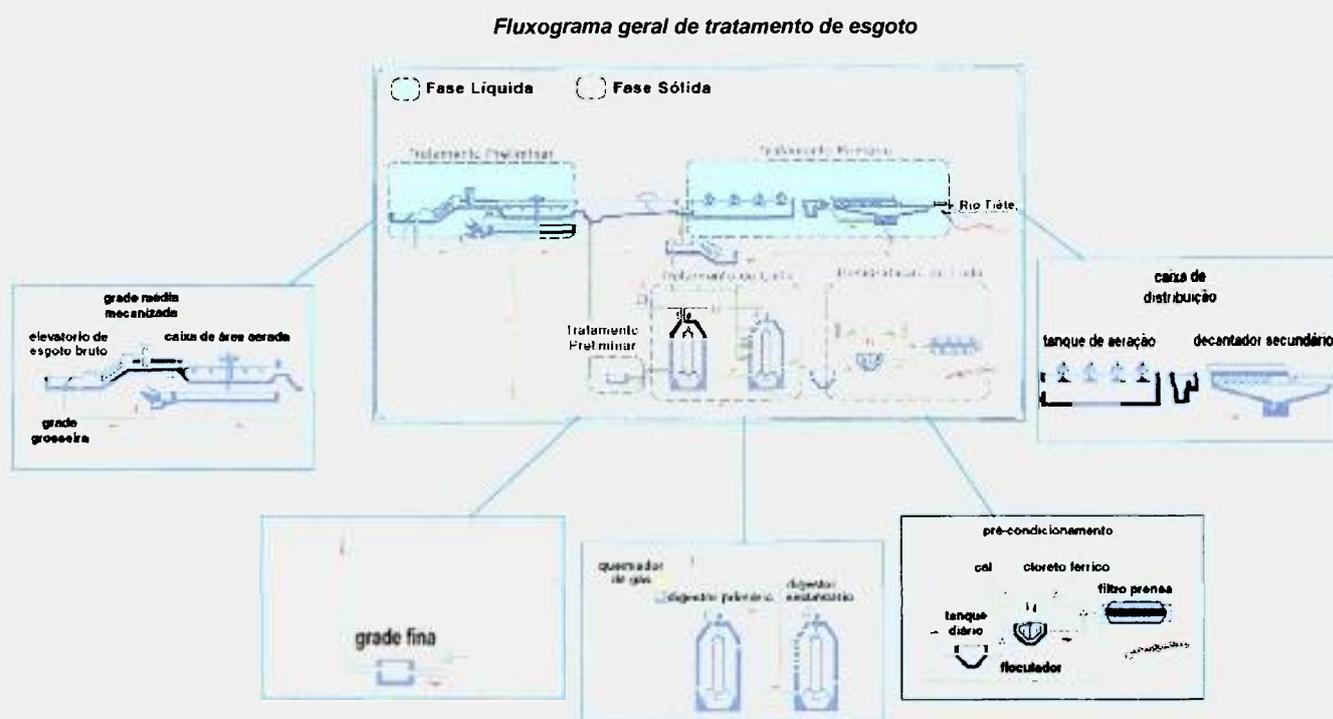


Figura 3.4: - Fluxograma geral das etapas de tratamento de esgoto, adotadas nas ETE.

As características básicas de cada unidade de tratamento do esgoto serão descritas a seguir:

3.2.1 Área 1: - Poço distribuidor e elevatório final

O poço distribuidor é o local de recebimento do esgoto bruto, resultado do acúmulo de agentes químicos, físicos e biológicos, que chega à ETE de Barueri. Por meio do interceptor Tiête Oeste Margem Sul, instalado a cerca de 30 m de profundidade, o fluxo de esgoto é encaminhado para este poço, onde, por bombeamento, é direcionado até o canal afluyente para que chegue nas grades mecanizadas (área 2). A área 1 possui um guindaste promovido de caçamba que remove os materiais grandes como latas, madeiras e a espuma. O esgoto restante é então encaminhado para área 2 com ajuda de quatro conjuntos de elevatórios, com vazões que variam de 3 a 6 m³/s. A Figura 3.5 ilustra esta etapa de tratamento do esgoto.

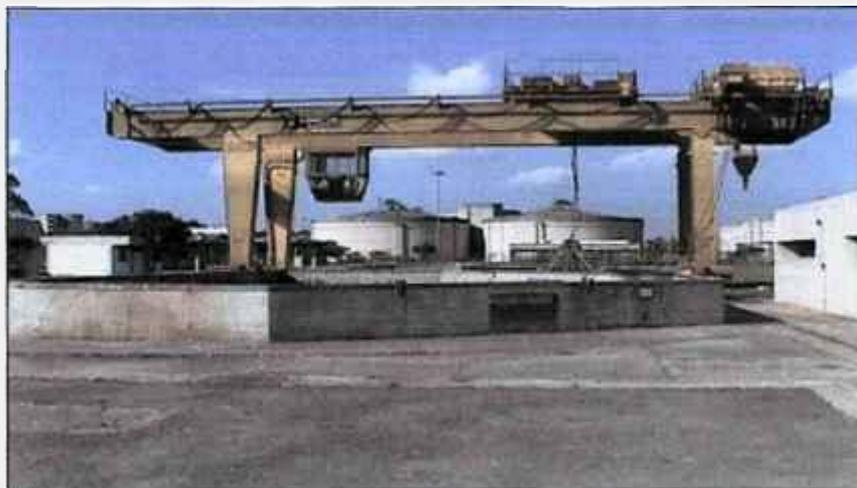


Figura 3.5: - Poço distribuidor e elevatório final da ETE de Barueri.

3.2.2 Área 2: - Grades mecanizadas, caixas de areia e tanques de pré-aeração:

A principal função das grades mecanizadas é receber o esgoto residuário, que foi bombeado do poço distribuidor. Quando chega às grades mecanizadas, este esgoto ainda possui sólidos de várias dimensões e outros materiais em suspensão, os quais devem ser removidos para evitar a sedimentação. Portanto, um conjunto de grades mecanizadas grossas e médias removem os sólidos maiores, com a ajuda de um sistema de rastelos que é acionado automaticamente. Concomitante ao sistema de rastelos, ocorre o acionamento de uma correia transportadora que encaminha o material removido para as caçambas especialmente destinadas a este fim.

Os sólidos suspensos de elevado peso específico, que ainda se encontram na água residuária, são retidos em duas caixas de areia. Estas unidades são do tipo aerada de fluxo orbital e sua principal característica é a remoção do material com baixo teor de matéria orgânica, eliminando assim a necessidade de dispositivo de lavagem. A área 2 ainda é composta por tanques de pré-aeração, cuja função é introduzir o ar à massa líquida com intuito de controlar os odores. A segunda etapa de tratamento do esgoto é ilustrada na Figura 3.6.

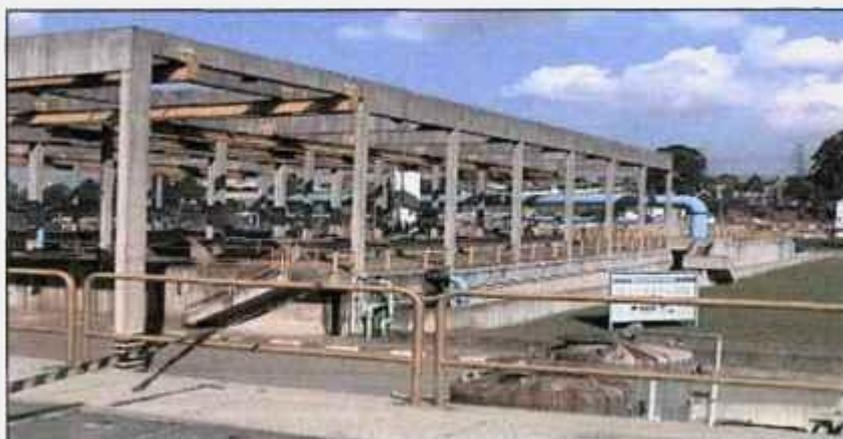


Figura 3.6: - Sistema referente às grades mecanizadas, caixas de areia e tanques de pré-aeração, pertencente a ETE de Barueri.

Área 3.2.3: - Decantadores primários:

Embora a função da etapa 2 seja a remoção de sólidos, na etapa 3 também são removidos os materiais em suspensão. Todo o material sedimentado nesta etapa é conduzido para o tratamento sólido que ocorre na área 6. A Figura 3.7 apresenta as unidades de decantação primária.



Figura 3.7: - Conjunto de decantadores primários da ETE de Barueri.

3.2.4 Área 4: - Tanques de aeração e compressores:

O esgoto decantado ainda é rico em matéria orgânica, portanto este é conduzido aos tanques de aeração, com suprimento de ar feito por quatro compressores, o esgoto é agitado, o que facilita o desenvolvimento de uma massa líquida de microorganismos denominada "lodo ativado", que degrada o material orgânico. Esta unidade do tratamento é apresentada na figura 3.8.



Figura 3.8: - Tanque de aeração da ETE de Barueri.

3.2.5 Área 5: - Decantadores secundários:

A separação da massa biológica (lodo ativado) é realizada com a ajuda de classificadores circulares e acontece nos decantadores secundários. Os flocos de lodo que se encontram no fundo do tanque são extraídos por dispositivos de sucção, esse sistema reduz os riscos de anaerobiose. O lodo recolhido nesta etapa é direcionado para os adensadores, enquanto que a parte líquida retorna para o Tietê. A Figura 3.9 ilustra onde acontece esta etapa de tratamento.



Figura 3.9: - Sistema de decantação secundária da ETE de Barueri.

3.2.6 Área 6: - Adensadores, digestores e gasômetro:

Os classificadores situados nas etapas anteriores separam o lodo proveniente do tratamento biológico do lodo primário. Este é adensado por gravidade, enquanto adensadores por flotação são empregados para o lodo ativado (Figuras 3.10 A e B).

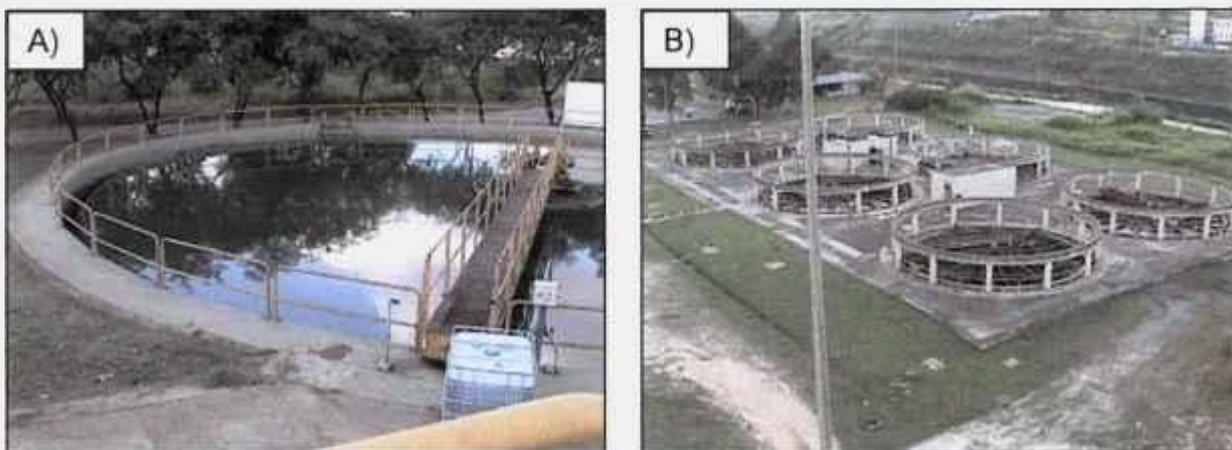


Figura 3.10: - A) adensadores por gravidade; B) adensadores por flotação pertencentes à ETE de Barueri.

Tanto o lodo adensado por gravidade, quanto o lodo adensado por flotação, são estabilizados por digestores. A mistura do conteúdo dos digestores é efetuada com a recirculação, por meio de compressores, de parte do gás produzido.

O gás resultante da decomposição biológica é encaminhado para o gasômetro e deste para os queimadores. Em dezembro de 2001, a ETE de Barueri apresentou um projeto para a comunidade que deverá estar em funcionamento nos próximos anos, de reutilização do gás para a produção de energia e consumo da própria ETE de Barueri. As Figuras 3.11 C e D, ilustram os dois sistemas.

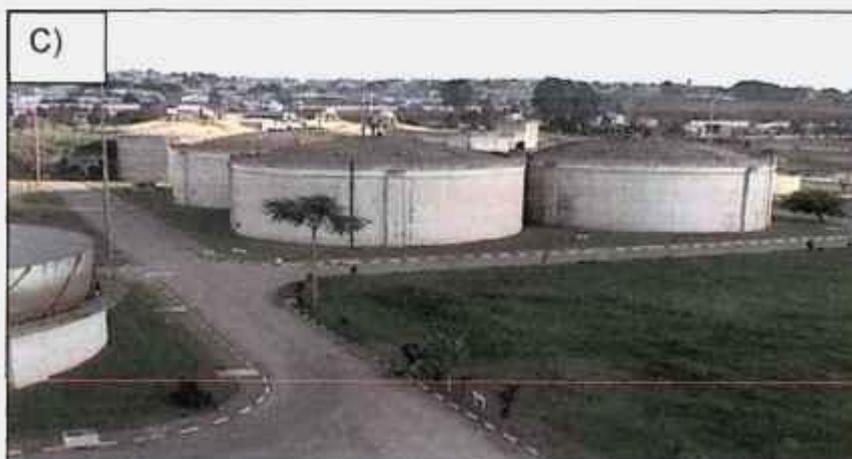


Figura 3.11: - C) digestores do lodo produzido na ETE de Barueri; D) gasômetro.

As etapas referentes às áreas 7 e 8 são de controle operacional e acontecem no edifício administrativo da ETE de Barueri.

3.2.7 Área 9: - Condicionamento químico do lodo e desidratação :

A última etapa do processo de tratamento do esgoto gerado na RMSP, se desenvolve na área 9 da ETE de Barueri.

O lodo digerido é enviado por bombeamento ou gravidade ao tanque de acumulação e posteriormente é direcionado com ajuda de bombas parafuso, às células de condicionamento químico, onde é feita a adição de cloreto férrico e polímero catiônico. Em seguida este lodo vai alimentar o filtro prensa, onde é desidratado quase que totalmente.

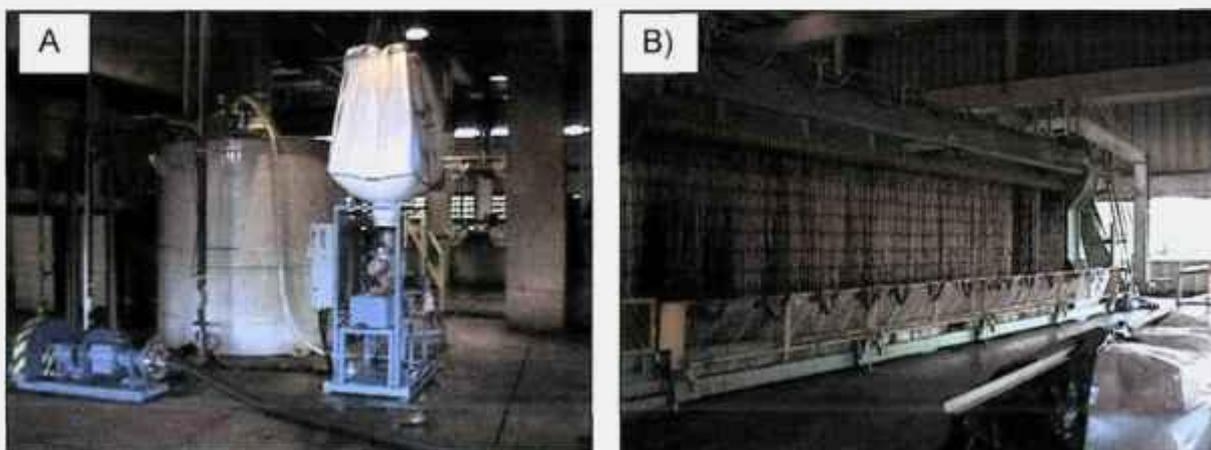


Figura 3.12: - A) unidade de condicionamento químico do lodo; B) filtro prensa.

Existe gasto de um enorme volume de água para a operação de uma estação de tratamento, em virtude disso, a ETE de Barueri conta com um sistema de reutilização do efluente final. Parte da água que sai do decantador secundário é lançada no rio Tietê (conforme visto anteriormente) e a outra parte, após tratamento adicional, é utilizada nas dependências da própria ETE de Barueri como água de lavagem, onde não existe a necessidade de água potável.

O bom desempenho da ETE de Barueri tem reflexo nos resultados da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do efluente final. Este teste padroniza a

medida de grau de poluição e se refere ao oxigênio disponível por litro de despejo. No caso da ETE de Barueri a DBO é > 90%.

O funcionamento da ETE de Barueri, descrito anteriormente, resulta na geração de resíduos que totalizam um volume diário aproximado de 127 m³ (São Paulo (Estado) SABESP, 1994). A produção de grandes volumes de lodos residuais torna obrigatória a existência de um local adequado para recebê-los e armazená-los seguramente. No entanto, fatores de ordem técnica e econômica impossibilitaram a definição desse lugar, como consequência, a disposição dos resíduos a céu aberto, em áreas livres do terreno da própria estação, foi adotada em caráter provisório e precário, até que a SABESP dispusesse de um ambiente adequado para recebê-los definitivamente. Em razão disto, praticamente todo lodo produzido pela ETE desde 1988 até 1996, permaneceu acumulado no terreno da estação, resultando num volume aproximado de 215.000 m³ de resíduos dispostos ao ar livre, sob a forma de pilhas e camadas tabulares depositadas diretamente sobre o solo.

As amostras de sedimento de fundo analisadas foram coletadas de uma das lagoas situadas no terreno da estação. Com uma área aproximada de 29.000 m², esta lagoa possuiu metade de seu contorno constituído de depósitos do resíduos gerados na ETE de Barueri. A Figura 3.13 apresenta uma visão geral das instalações da ETE de Barueria, enquanto que, a Figura 3.14 apresenta uma foto da área de estudo.

É importante ressaltar que a partir de 1996 todo o lodo, produzido na ETE de Barueri, tem sido encaminhado para aterros devidamente preparados para recebê-los, sendo que, atualmente, os mesmos estão sendo depositados no aterro Bandeirantes, situado no km 26 da Rodovia dos Bandeirantes em São Paulo.



Figura 3.13: - Mapa das instalações da ETE de Barueri, com a respectiva localização da lagoa estudada (FERRREIRA, 1996).



Figura 3.14:- Vista da lagoa estudada.z

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Trabalho de campo (Esta seção foi modificada de GUIMARÃES, 2001)

Este projeto de mestrado foi desenvolvido em parceria com o Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc/USP), por meio do Dr Joel B. Sígolo e sua aluna Valéria Guimarães (outro trabalho de mestrado) os quais foram responsáveis pelas coletas das amostras (embora os autores deste projeto também tenham participado da campanha de amostragem dos sedimentos), por algumas análises químicas e pelas análises sedimentares e microestruturais.

O trabalho de campo iniciou-se pelo reconhecimento das instalações da ETE de Barueri, bem como de seu funcionamento. A etapa seguinte constituiu-se na caracterização e delimitação da área em torno da lagoa. Em seguida, foram realizadas várias medidas das dimensões da lagoa, visando a construção do contorno desta e, finalmente, foram coletadas as amostras de sedimento de fundo analisadas neste estudo.

4.1.1 Critérios para amostragem dos sedimentos de fundo

De acordo com MUDROCH e ACZUE (1995), o número de estações de amostragem, para determinação de metais pesados em ambientes lacustres, deve ser suficiente para cobrir toda a área pesquisada; desta forma, construiu-se a malha de amostragem regular a partir dos dados referentes à profundidade e dimensões da lagoa. Essa malha é composta por treze estações de amostragem traçadas de 50 em 50 m, exceto no ponto ETE 05, cuja distância é de 30 m em

relação ao ponto anterior, em virtude de este último estar localizado próximo à borda da lagoa (Figura 4.1).

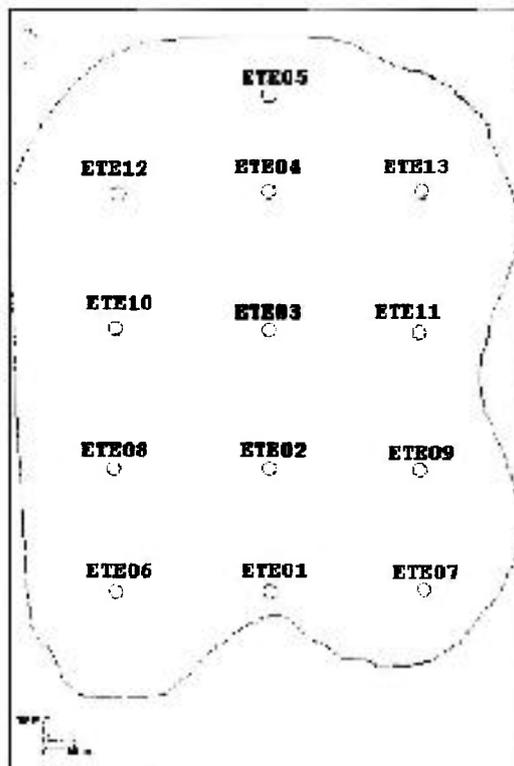


Figura 4.1: - Malha de amostragem da lagoa com os respectivos pontos de coleta dos sedimentos (GUIMARÃES, 2001).

4.1.2 Amostragem do sedimento de fundo

Durante a campanha de coleta das amostras de sedimentos de fundo, foi utilizado um barco inflável com motor. A posição da estação de coleta foi precisamente determinada com ajuda de um GPS (*Geographic Positioning System*). O GPS é um sistema de radionavegação, baseado em satélite e operado pelo *U.S. Department of Defense*. O uso desse equipamento permite determinar a latitude, longitude, bem como altitude, velocidade e horário, 24 horas por dia, em qualquer condição meteorológica e lugar do mundo.

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de um amostrador de gravidade modelo Kajak-Brinkhust (MUDROCH e MACKNIGHT, 1994; MUDROCH e ACZUE, 1995) modificado. Esse equipamento é ideal para o uso em pequenas embarcações, além de fornecer baixo grau de contaminação ao sedimento, por ser composto principalmente de polietileno (material pouco contaminante). A este coletor de gravidade adaptou-se hastes de trado (Figura 4.2), visando facilitar seu manuseio a cada coleta de sedimento em ambiente lacustre raso. Este equipamento foi empregado para a coleta das amostras nas estações ETE 01, ETE 02, ETE 05, ETE 06, ETE 07, ETE 08, ETE 09, ETE 11, ETE 12 e ETE 13.



Figura 4.2: - Sedimento coletado com amostrador de gravidade adaptado.

Para coleta de sedimentos compactos (em algumas estações de amostragem: ETE 03, ETE 04 e ETE 10), utilizou-se tubos de polietileno com aproximadamente 2 m de comprimento, marreta e serra metálica. Os primeiros 2 cm das amostras de topo coletadas foram descartadas devido ao contato com a serra, para evitar a contaminação das amostras.

Os sedimentos coletados foram subamostrados em topo (intervalos de 0 a 3 cm ou 0 a 5 cm) e base (intervalo de subamostragem variado devido à profundidade do testemunho recuperado).

As amostras coletadas foram armazenadas em sacos de polietileno, com auxílio de uma espátula, feita do mesmo material que as embalagens adotadas. Os materiais a base de polietileno e teflon são os mais recomendados para coleta e armazenamento de amostras, quando se deseja determinar metais pesados, pois este tipo de material não contamina as amostras (MUDROCH e AZCUE, 1995; MUDROCH e MACKNIGHT, 1994).

As embalagens de polietileno foram acondicionadas em caixa de isopor, com temperatura aproximada de 4° C, evitando assim alterações físico-químicas muito acentuadas (MUDROCH e AZCUE, 1995).

A primeira amostragem de sedimento foi realizada em período de alta pluviosidade (março e abril de 2000). Uma outra coleta foi realizada no período mais seco do mesmo ano (agosto e setembro).

4.1.3 Amostragem do Perfil de Solo e Material Residual

Na margem oeste da lagoa, próximo à localidade onde foram depositados os resíduos sólidos gerados na ETE de Barueri, coletou-se o perfil de solo, com uma profundidade de 4 m, fracionado a intervalos de 20 cm (Figura 4.3).



Figura 4.3: - Perfil de solo referente à margem oeste da lagoa da ETE de Barueri.

A análise de testemunhos tem um papel fundamental para se traçar um histórico da poluição em uma área particular (DINESCU *et al.*, 1998).

Na amostragem do solo buscou-se coletar amostras representativas dos diferentes horizontes pedológicos encontrados no perfil, incluindo material residual, as quais também foram armazenadas em embalagens de polietileno e encaminhadas para o Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geologia Mineralogia e Geotectônica (DGMG) do IGc/USP.

Além do testemunho, foi coletada uma amostra de rocha (*in natura*) dos arredores da ETE de Barueri.

Logo após o trabalho de campo, todas as amostras coletadas foram mantidas sob refrigeração no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (DGSA) do IGc/USP. Em seguida, as amostras de sedimento, solo e rocha foram divididas em duas alíquotas, uma permaneceu no IGc e a outra foi encaminhada para a Supervisão de Radioquímica, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), para realização da análise química utilizando a técnica de AANI.

4.2. AANI

4.2.1 Validação da metodologia

Materiais de referência são materiais bem caracterizados, estáveis e homogêneos que possuem uma ou mais propriedades químicas ou físicas determinadas com seus respectivos valores de incerteza (OKAMOTO, 1982). Estas propriedades são suficientemente bem estabelecidas para serem utilizadas na calibração de um aparelho ou na avaliação de um método de medida (SEWARD, 1987).

Antes da análise das amostras de sedimento de fundo, foi efetuado um estudo com o material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 2704), para verificação da precisão e da exatidão da técnica analítica (AANI).

Por se tratar de um método analítico comparativo, conhecendo-se os valores de concentração dos padrões, foi possível calcular os valores de concentração para o *Buffalo River Sediment*, comparando os resultados obtidos com os valores certificados. Alguns resultados obtidos serviram como uma contribuição ao conhecimento do teor de alguns elementos presentes no material

de referência *Buffalo River Sediment*, já que, para certos elementos, este material de referência apresenta apenas valores de informação.

4.2.2 Preparo dos padrões

Alíquotas convenientes das soluções padrão dos elementos (todas soluções multielementares) foram pipetadas em pedaços de 1 cm² de papel de filtro Whatman 40 e evaporadas à secura sob lâmpadas de raios infravermelhos. Os papéis de filtro assim preparados foram acondicionados em envelopes de polietileno e selados a quente para posterior análise.

Com relação aos elementos Ba, Cs, Hf, U, Th e Ta utilizou-se como padrão o próprio material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), além do material de referência BE-N.

4.2.3 Padrão multielementar de elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc).

Pipetou-se diretamente no papel de filtro 0,1 mL de uma solução padrão da marca SPEX CERTIPREP contendo os elementos terras raras (ETR), na concentração de 10 µg g⁻¹, de modo a se obter uma massa 1 µg de cada ETR no papel de filtro.

4.2.4 Padrão multielementar de Co, Cr, Fe, Rb e Zn

Em um balão volumétrico (10 mL) foram pipetados 0,25 mL de uma solução padrão de Co, da marca SPEX CERTIPREP, cuja concentração era 999

$\mu\text{g mL}^{-1}$, além de 1 mL de uma solução padrão de Cr, também da marca SPEX, com concentração de $998 \mu\text{g mL}^{-1}$ e por último, 1 mL de uma solução padrão de Rb, da mesma marca, com concentração de $997 \mu\text{g mL}^{-1}$. O volume do balão foi completado com água destilada.

Dessa solução, pipetou-se 0,1 mL em um pedaço de papel de filtro, neste mesmo papel foram pipetados 0,025 mL de uma solução padrão de Fe, cuja concentração era $10.050 \mu\text{g mL}^{-1}$ e 0,05 mL de uma solução padrão de Zn, com concentração $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Estas duas soluções foram também da marca SPEX CERTIPREP. O padrão assim preparado apresentou a seguinte composição final $2,53 \mu\text{g}$ de Co, $10,10 \mu\text{g}$ de Cr, $10,09 \mu\text{g}$ de Rb, $247,3305 \mu\text{g}$ de Fe e $49,93 \mu\text{g}$ de Zn.

4.2.5 Padrão multielementar de Sb, As, Mo e Se

Em um balão volumétrico (25 mL) foi pipetado 1 mL de uma solução padrão de As, cuja concentração era $1005 \mu\text{g mL}^{-1}$; o volume do balão foi completado com água destilada. Em um balão volumétrico, de 50 mL, pipetou-se 1 mL de uma solução padrão de Mo, cuja concentração era $999 \mu\text{g mL}^{-1}$, o volume do balão foi completado com água destilada. Em um outro balão, de 100 mL, pipetou-se 1 mL de uma solução padrão de Sb, cuja concentração era $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$, o volume do balão também foi completado com água destilada. Pipetou-se 1 mL de uma solução padrão de Se, cuja concentração era $1002 \mu\text{g mL}^{-1}$, em um balão volumétrico de 10 mL; completou-se o volume do balão com água destilada. Todas as soluções padrão utilizadas foram da marca SPEX CERTIPREP.

A partir das soluções preparadas, pipetou-se 0,05 mL das respectivas soluções de As, Mo e Sb em um papel de filtro (1 g). Neste mesmo papel também foi pipetado 0,01 mL da solução preparada de Se, de modo que a concentração final obtida foi: $2 \mu\text{g}$ de As, $1 \mu\text{g}$ de Mo, $0,5 \mu\text{g}$ de Sb e $10 \mu\text{g}$ de Se.

4.2.6 Amostras

As amostras, que estavam sob refrigeração, foram secas a 40° C em estufa, durante 72 horas, homogeneizadas em almofariz de ágata e estocadas em sacos de polietileno. Cerca de 100 mg das amostras foram pesadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído e selados a quente. Em seguida, estas amostras, juntamente com os padrões preparados e materiais de referência, foram submetidas à AANI, para determinação dos elementos de interesse.

4.2.7 Irradiação e medida da radiação gama induzida

Amostras e padrões foram inseridos em recipiente de alumínio e irradiados no reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP, operando com uma potência de 2MW e sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹, durante 16 horas.

Após a irradiação, os materiais de referência, amostras e os padrões passaram por um período de decaimento de aproximadamente 5 dias e, após a abertura dos recipientes de alumínio, foram acondicionados em pequenos discos de aço inoxidável com 1 mm de espessura, 3 cm de diâmetro e 2 mm de rebordo, para que fosse realizada a espectrometria gama.

As medidas de radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detector de germânio hiperpuro modelo GMX2020 (CANBERRA), ligado a uma placa multicanal 8192 CANBERRA S-100 em um microcomputador. A resolução do sistema foi de 1,90 keV para o pico de 1332 Kev do ⁶⁰Co. Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira cerca de 5 dias e a segunda cerca de 15 dias após a irradiação. Os espectros foram processados por meio do programa VISPECT, que localiza os picos e calcula sua áreas e energias.

4.2.8 Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares

Na análise das amostras de sedimento de fundo foram analisados 24 elementos: As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mo, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn.

Na Tabela 1, encontram-se os radioisótopos utilizados para as medidas e suas principais características nucleares.

TABELA 4.1: - Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares:

<i>Elemento</i>	<i>Radioisótopo</i>	<i>Meia-Vida</i>	<i>Energia (keV)</i>
As	⁷⁶ As	26,3 h	559,2
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,3
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Co	⁶⁰ Co	5,24 a	1332,2
Cr	⁵¹ Cr	27,8 d	320,0
Cs	¹³⁷ Cs	2,7 a	795,8
Eu	¹⁵² Eu	12,2 a	1407,5
Fe	⁵⁶ Fe	45,1 d	1098,6
Hf	¹⁸¹ Hf	44,6 d	482,2
La	¹⁴⁰ La	47,27 h	1595,4
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,75 d	208,4
Mo	⁹⁹ Mo	66 h	140,6
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,1 d	91,1
			531,0
Sb	¹²² Sb	2,7 d	564,2
Sc	⁴⁶ Sc	83,9 d	889,4
Se	⁷⁵ Se	119,8 d	136,0
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,2
Rb	⁸⁶ Rb	18,66 d	1076,9
Ta	¹⁸² Ta	115,1 d	1221,6
Tb	¹⁶⁰ Tb	73 d	879,4
Th	²³³ Pa	27 d	311,8
U	²³⁹ Np	2,35 d	277,5
Yb	¹⁷⁵ Yb	101 h	396,1
	¹⁶⁹ Yb	30,6 d	197,8
Zn	⁷⁵ Zn	245 d	1115,4

4.2.9 Cálculo das concentrações

O cálculo da concentração dos elementos analisados baseia-se na Equação 2.8 e utiliza o programa ESPECTRO, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica do IPEN. Uma vez que amostras e padrões e/ou materiais de referência são irradiados juntos, fornecendo-se as concentrações dos elementos de interesse (conhecidas nos padrões e materiais de referência), atividade das amostras, padrões e materiais de referência, e suas respectivas massas, o programa fornece a concentração do elemento de interesse na amostra. Também o tempo exato de contagem é fornecido ao programa, de modo que este corrige automaticamente o decaimento que ocorre para cada elemento na amostra, padrão e material de referência.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na AANI para o material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST 2704), bem como os valores de concentração dos elementos analisados, determinados nas amostras de sedimento de fundo, no perfil de solo e na rocha sã, coletados na ETE de Barueri.

Além dos teores obtidos na AANI, serão apresentados os resultados encontrados para a distribuição granulométrica dos sedimentos amostrados.

5.1. Caracterização dos sedimentos e do perfil de solo amostrados

Em termos gerais, as amostras referentes ao topo do testemunho foram subamostradas nos primeiros 3 ou 5 cm, enquanto que houve variação na subamostragem basal, devido à profundidade do testemunho recuperado (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: – Intervalos de subamostragem do sedimento de fundo em topo e base nos períodos chuvoso e seco:

Ponto de Amostragem	Período Chuvoso		Período Seco	
	Intervalo Topo	Intervalo Base	Intervalo Topo	Intervalo Base
ETE 01	0 – 3 cm	15 – 20 cm	0 – 3 cm	13 – 16 cm
ETE 02	0 – 3 cm	30 – 35 cm	5 – 10 cm	20 – 25 cm
ETE 03	0 – 3 cm	17 – 20 cm	0 – 3 cm	10 – 18 cm
ETE 04	0 – 3 cm	17 – 20 cm	0 – 5 cm	5 – 20 cm
ETE 05	0 – 5 cm	20 – 26 cm	0 – 3 cm	10 – 14 cm
ETE 06	0 – 5 cm	20 – 25 cm	0 – 3 cm	15 – 23 cm
ETE 07	0 – 5 cm	40 – 45 cm	0 – 5 cm	35 – 40 cm
ETE 08	0 – 5 cm	5 – 10 cm	0 – 15 cm	25 – 30 cm
ETE 09	0 – 5 cm	26 – 31 cm	0 – 5 cm	10 – 19 cm
ETE 10	0 – 3 cm	30 – 35 cm	0 – 3 cm	30 – 35 cm
ETE 11	0 – 5 cm	17 – 20 cm	Não coletado	Não coletado
ETE 12	0 – 5 cm	15 – 20 cm	0 – 3 cm	10 – 16 cm
ETE 13	0 – 5 cm	25 – 30 cm	Não coletado	Não coletado

Com relação aos pontos de coleta 01 (topo e base do período chuvoso), 08 (base do período chuvoso), 09 (base do período seco) 11 (base do período chuvoso) e 13 (topo e base do período chuvoso), devido a problemas técnicos não houve amostra suficiente de sedimento que pudesse ser encaminhada ao laboratório do IPEN para a realização da análise, portanto foram submetidas à ativação neutrônica 41 amostras de sedimento (além do perfil e da rocha).

De acordo com GUIMARÃES (2001), a subamostragem em topo e base permitiu identificar a heterogeneidade existente entre o material que compõe o sedimento de fundo da lagoa. A caracterização macroscópica permitiu agrupar esses materiais em grupos distintos (Tabela 5.2).

Com exceção da ETE 01 (sedimento aluvionar), todos os outros pontos de coleta foram classificados como prováveis sedimentos argilosos com matéria orgânica, para a fração referente ao topo do testemunho.

A porção basal do testemunho para os pontos de amostragem ETE 01, ETE 02, ETE 04 (além da porção superficial para o ponto ETE 01), foi classificada como sedimento aluvionar devido à presença de seixos, coloração amarronzada, textura arenosa e grau médio de compactação .

As amostras das estações ETE 03, ETE 05, ETE 06, ETE 07, ETE 08, ETE 09, ETE 10, ETE 11, ETE 12 e ETE 13 (porção basal), foram classificadas como material de aterro, em virtude do elevado grau de compactação, textura arenosiltosa e coloração avermelhada (GUIMARÃES, 2001).

TABELA 5.2: – Distribuição dos grupos de Materiais que compõem o sedimento de fundo com relação à porção superficial e basal:

Sedimento Argiloso	Material de Aterro	Sedimento Aluvionar
ETE 02 (topo)	ETE 03 (base)	ETE 01 (topo)
ETE 03 (topo)	ETE 05 (base)	ETE 01 (base)
ETE 04 (topo)	ETE 06 (base)	ETE 02 (base)
ETE 05 (topo)	ETE 07 (base)	ETE 04 (base)
ETE 06 (topo)	ETE 08 (base)	
ETE 07 (topo)	ETE 09 (base)	
ETE 08 (topo)	ETE 10 (base)	
ETE 09 (topo)	ETE 11 (base)	
ETE 10 (topo)	ETE 12 (base)	
ETE 11 (topo)	ETE 13 (base)	
ETE 12 (topo)		
ETE 13 (topo)		

A Tabela 5.3 apresenta a distribuição granulométrica (realizada no Instituto de Geociências) obtida para as amostras de sedimentos (GUIMARÃES, 2001). A distribuição granulométrica é uma importante ferramenta para que se possa estabelecer uma correlação entre os teores de concentração dos elementos e a porcentagem de finos existentes nas amostras, uma vez que a literatura sobre estudos de contaminação tem demonstrado a forte tendência da fração mais fina do sedimento em adsorver as espécies químicas presentes na água.

TABELA 5.3 - Distribuição granulométrica dos sedimentos (GUIMARÃES, 2001):

<i>Amostras</i>	<i>Fração</i>	<i>Fração</i>	<i>Fração</i>	<i>Fração maior que</i>
<i>Período seco</i>	<i>Argila(%)</i>	<i>Silte(%)</i>	<i>Areia (%)</i>	<i>Areia (> 1mm) (%)</i>
ETE 01 – topo	15	45	22	18
ETE01 – base	16	38	41	5
ETE02 – base	12	33	47	8
ETE03 – topo	22	67	11	0
ETE03 – base	14	55	21	9
ETE04 – topo	19	68	11	2
ETE04 – base	12	42	39	7
ETE05 – topo	13	73	13	1
ETE06 – topo	16	77	5	2
ETE06 – base	14	45	39	2
ETE07 – topo	13	75	12	0
ETE07 – base	10	56	32	2
ETE09 – topo	16	75	8	1
ETE09 – base	19	66	14	1
ETE10 – topo	22	72	6	0
ETE10 – base	22	71	6	1
ETE11 – topo	11	62	21	6
ETE11 – base	12	57	29	2
ETE12 – topo	18	76	3	3

Na margem oeste da lagoa, próximo à localidade onde foram depositados os resíduos sólidos gerados na ETE de Barueri, coletou-se o perfil de solo. Este perfil mediu 4 m de profundidade, sendo fracionado a intervalos de 20 cm, totalizando 20 amostras. Entretanto, foram submetidas à AANI apenas uma alíquota representativa de cada 100 cm amostrados (ou quando havia mudança no horizonte pedológico). Dessa forma, foram analisadas apenas 6 amostras representativas do perfil do solo coletado.

A partir da análise macroscópica, foi possível classificar cinco grupos distintos de materiais pedológicos (Figura 5.1). O horizonte superficial do solo foi classificado como material de aterro (primeiros 70 cm), sendo proveniente do aterramento do porto de areia existente na área que compreende a ETE de Barueri, apresentando coloração avermelhada e textura areno-siltosa. Já o material encontrado logo abaixo do aterro foi classificado como sedimento aluvionar, devido à sua coloração alaranjada, textura arenosa e presença de seixos. Este material também foi encontrado no interior da lagoa. A amostra coletada a partir da profundidade de 1,60 a 2,80 m foi classificada como sedimento argiloso, apresentando elevada plasticidade e coloração vermelha. A uma profundidade de 2,40 m, verificou-se a presença de grãos resistentes, indicando a transição de solo argiloso para saprolito.

O saprolito (3 a 4 m de profundidade) caracteriza-se pela presença de minerais resistentes (quartzo) e porções esbranquiçadas (caolinita) envoltos por matriz vermelha (goethita).

A rocha sã foi amostrada nos arredores da lagoa. Trata-se de blastomilonito.

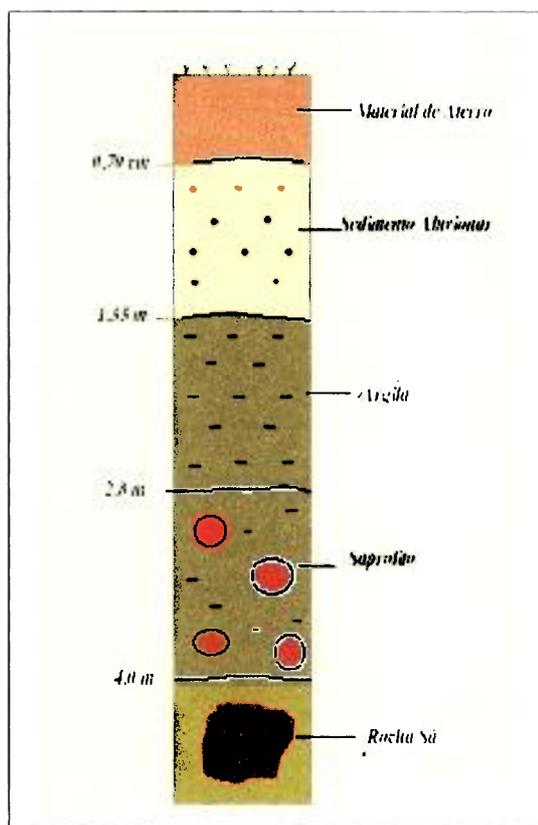


Figura 5.1: - Classificação dos grupos distintos encontrados no perfil do solo.

5.2. INAA

5.2.1. Resultados obtidos para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704)

A exatidão e precisão do método, neste estudo e com respeito a alguns dos elementos determinados, foi verificada pela análise do material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 2704). Na Tabela 5.4, encontram-se os resultados obtidos para esse material de referência, bem como os valores certificados e os respectivos limites de detecção (3σ). Este limite foi calculado conforme a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), apresentado por LONG e WINEFORDNER (1983). Neste caso, o limite é um número expresso em unidades de concentração que considera a

menor concentração do elemento que pode ser detectada como aquela que difere estatisticamente do branco analítico. Em se tratando de medida de radioatividade, esse valor corresponde a 3 vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama. Os valores apresentados correspondem à média de seis replicatas e os erros associados aos dados representam um desvio padrão. De acordo com os resultados obtidos, pode-se verificar que os erros relativos foram menores que 5%, exceto para os elementos Co, Fe, Rb e Zn que apresentaram erros relativos entre 8 e 10%.

TABELA 5.4: Resultados obtidos para o material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 2704) em $\mu\text{g g}^{-1}$:

Elemento	<i>Buffalo River Sediment</i>	Valores Certificados	LD (3σ)
As	$23,2 \pm 0,8$	$23,4 \pm 0,8$	0,6
Ba	408 ± 14	414 ± 12	23
Co	$12,5 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,6$	0,02
Cr	135 ± 1	135 ± 5	1,9
Cs	$5,8 \pm 0,1$	(6)	0,2
Fe(%)	$3,76 \pm 0,07$	$4,11 \pm 0,10$	7
Hf	$8,06 \pm 0,08$	(8)	0,069
Rb	91 ± 4	(100)	5,9
Sb	$3,77 \pm 0,06$	$3,79 \pm 0,15$	0,082
Sc	$11,4 \pm 0,2$	(12)	0,012
U	$3,0 \pm 0,2$	$3,13 \pm 0,13$	0,15
Zn	476 ± 5	438 ± 12	0,3
La	$23,4 \pm 0,3$	(29)	0,06
Ce	66 ± 1	(72)	0,3
Nd	$20,0 \pm 0,9$	///	6
Sm	$4,9 \pm 0,1$	(6,7)	0,014
Eu	$1,25 \pm 0,01$	(1,3)	0,097
Tb	$0,90 \pm 0,02$	///	0,23
Yb	$2,91 \pm 0,03$	(2,8)	0,15
Lu	$0,58 \pm 0,01$	(0,6)	0,015

/// Não possui valor certificado

Valores entre parênteses são valores de informação

A Figura 5.2 mostra os valores de z score obtidos para os elementos analisados e que têm valores de concentração certificados no material de referência *Buffalo River Sediment* (NIST SRM 2704), calculado conforme descrito por BODE (1996).

O valor de z para um determinado resultado é dado por:

$$z_i = \frac{C_i - C_{refi}}{\sqrt{\sigma_i^2 + \sigma_{refi}^2}} \quad (\text{equação 5.1})$$

onde:

C_i - concentração obtida para o elemento i no material de referência

C_{refi} - valor de concentração certificado ou de consenso para o elemento i

σ_i - incerteza da concentração obtida para o elemento i no material de referência

$\sigma_{ref,i}$ - incerteza do valor certificado ou de consenso para o elemento i

Se $|z| < 3$, o valor concentração obtido deve estar no intervalo de confiança de 99% do valor de concentração certificado.

A reprodutibilidade das análises foi boa, mostrando desvios padrão relativos de 0,7 a 4%.

Com relação os elementos Cs, Hf, Rb, Sc, La, Ce, Sm, Eu, Yb e Lu, que não possuem valores certificados, os valores de concentração obtidos foram normalizados em relação aos valores recomendados para o material de referência *Buffalo River Sediment*, conforme apresentado na Figura 5.3. Pode-se observar uma concordância muito boa com os valores recomendados. Não se nota, também, qualquer tendência sistemática, isto é, foram obtidos tanto valores acima como abaixo dos valores de informação.

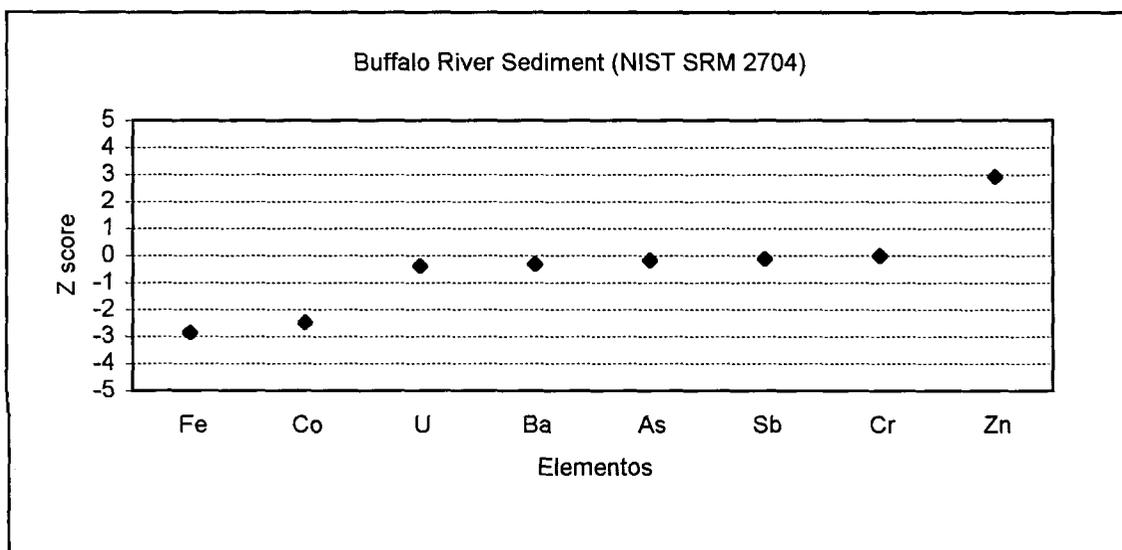


Figura 5.2: - Carta de controle (valores de z) para as concentrações normalizadas em relação aos valores certificados do material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704).

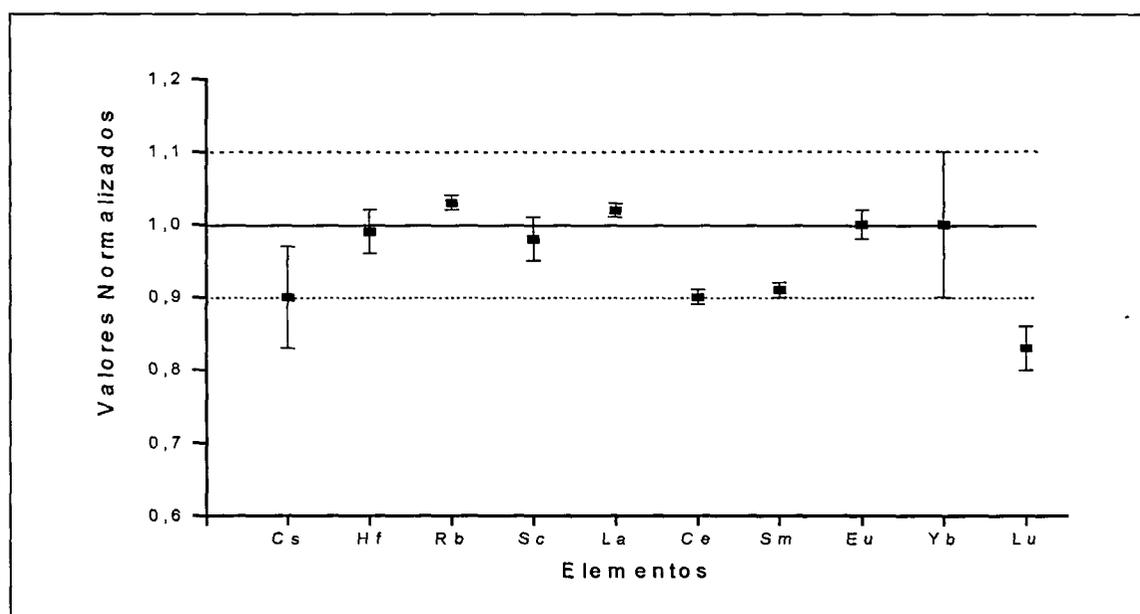


Figura 5.3: Normalização da concentração obtida para os elementos em relação aos valores recomendados para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704).

5.2.2. Resultados obtidos para amostras analisadas

Foram determinadas as concentrações de 24 elementos químicos, dos quais apenas o As, Co, Cr e Zn receberam uma atenção especial no que diz respeito ao tratamento dos dados, já que os mesmos são frequentemente utilizados em processos industriais, são potencialmente tóxicos. As tabelas com todos os resultados para as amostras de sedimento, perfil do solo e rocha se encontram no Apêndice 1.

Os valores apresentados correspondem a uma determinação e os erros associados são devidos à estatística de contagem das amostras e padrões. É importante lembrar que, as amostras coletadas das estações de amostragem 01 (topo e base do período chuvoso), 08 (base do período chuvoso), 09 (base do período seco) e 11 (base do período chuvoso) não foram submetidas à AAN, além de não terem sido coletadas amostras de sedimento da estação 11 e 13 (período seco).

A Tabela 5.5 apresenta as faixas de concentração para a fração superficial dos sedimentos analisados, além da concentração média obtida para os mesmos. Também são apresentados os valores médios obtidos para o perfil do solo (considerando-se que não houve variação do solo amostrado dentro das faixas de profundidade, conforme descrito na Tabela 5.5.1 – Apêndice 1), com intuito de facilitar a comparação dos resultados obtidos para o sedimento com os teores encontrados no perfil do solo e na rocha sã, além da comparação com os valores de concentrações médias da crosta terrestre para as rochas sedimentares, o *shale* ou xisto (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961). A comparação com os valores de concentração no xisto é um critério usualmente adotado para verificar se o teor de um elemento pode ser considerado “natural”. Este critério apresenta suas restrições, já que adota teores de rochas sedimentares que podem ser muito distintas das encontradas em países tropicais. A comparação com os valores obtidos no perfil de solo e na rocha sã nos dá um parâmetro mais real do ambiente estudado, pois podemos associar a concentração encontrada nos sedimento às litologias da região.

Considerando como indicador de contaminação a obtenção de teores superiores ao do xisto, somente os elementos Ba, Hf, Mo, Th, Zn e ETR podem sugerir uma contaminação. Já a comparação com os teores no solo e na rocha são capazes de nos levar a outras conclusões, dependendo se ocorre, ou não, um enriquecimento do elemento ao longo do perfil.

Elementos como Cs, Hf, Rb demonstraram ser originários das litologias circundantes se observarmos os valores obtidos no solo e na rocha. Os elevados valores encontrados para os ETR sugerem que a fonte original desses elementos está associada às rochas graníticas e granitóides do Complexo de Itaqui, encontrado nas vizinhanças do ambiente lacustre (FERREIRA, 1996). Por outro lado, deve-se considerar que os elementos Mo, Sb e Se, devido às dificuldades na determinação em amostras geológicas, apresentam erros analíticos altos, gerando dúvidas a respeito da origem natural dos mesmos.

TABELA 5.5: Teores de concentração obtidos para as amostras de sedimento, perfil do solo e rocha são em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Elemento	Faixa de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Média das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Shale	Média das concentrações no perfil do solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Rocha <i>in natura</i>
	Topo seco	Topo chuvoso	Topo seco	Topo chuvoso		Aluvionar	Argila	Saprolito	
As	2,4 – 8,3	0,5 – 2,7	4 ± 1	3 ± 1	13	---	---	---	8,5 ± 0,4
Ba	585 – 1024	318 – 1257	726 ± 136	732 ± 254	580	952 ± 53	920 ± 106	655 ± 47	592 ± 6
Co	13 – 54	13,7 – 31	17 ± 3	21 ± 13	19	7,2 ± 0,2	14 ± 4	10 ± 1	4,9 ± 0,3
Cr	58 – 89	40 – 90	77 ± 10	76 ± 13	90	186 ± 0,5	42 ± 4	40 ± 11	12 ± 1
Cs	4,4 – 9,0	3,7 – 7,5	6 ± 1	5 ± 1	5	3,0 ± 0,4	7 ± 10,1	3,3 ± 0,4	2,8 ± 0,4
Fe (%)	3,6 – 5,2	3,7 – 5,5	4,7 ± 0,4	5 ± 1	4,7	1,7 ± 0,3	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,4	1,80 ± 0,03
Hf	2,8 – 13,0	2,8 – 11,0	7 ± 3	7 ± 3	2,8	10 ± 1	13 ± 1	15 ± 1	7,0 ± 0,4
Mo	2,5 – 11,6	7,2 – 9,0	5 ± 3	9 ± 1	2,6	4 ± 1	---	3 ± 1	4,6 ± 0,8
Rb	88 – 189	48 – 232	143 ± 33	159 ± 41	140	138 ± 1	223 ± 43	132 ± 45	251 ± 10
Sb	0,21 – 1,4	0,08 – 1,49	0,95 ± 0,39	0,8 ± 0,3	1,5	0,082	0,14 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,30 ± 0,03
Sc	12 – 16	7,6 – 16,4	15 ± 1	15 ± 3	13	4,3 ± 0,2	9,5 ± 0,2	10,4 ± 0,4	10,7 ± 0,4
Se	0,34 – 1,6	0,4 – 2,0	0,9 ± 0,6	0,8 ± 0,6	0,6	1,07 ± 0,04	1,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Ta	1,3 – 2,9	1,7 – 2,9	1,7 ± 0,4	1,5 ± 0,3	1,8	1,20 ± 0,04	1,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	0,48 ± 0,03
Th	25 – 32	19,6 – 31,1	31 ± 8	29 ± 7	12	51 ± 1	40 ± 2	37 ± 6	27 ± 1
U	2,8 – 7,0	2,7 – 7,9	6 ± 1	4 ± 2	3,7	4,1 ± 0,5	4,4 ± 0,6	4 ± 1	7 ± 1
Zn	95 – 174	68 – 170	134 ± 29	128 ± 28	95	55 ± 5	115 ± 25	58 ± 20	59 ± 4
La	138 – 227	105 – 190	192 ± 34	181 ± 25	92	177 ± 9	262 ± 50	249 ± 71	55 ± 3
Ce	133 – 257	60 – 265	184 ± 36	196 ± 21	80	288 ± 21	217 ± 6	374 ± 60	86 ± 1
Nd	96 – 188	50 – 199	125 ± 29	105 ± 31	24	109 ± 9	179 ± 20	162 ± 27	43 ± 3
Sm	16 – 31	17,0 – 25,1	24 ± 4	19 ± 7	6,4	20 ± 0,4	29 ± 7	29 ± 6	11,9 ± 0,3
Eu	2,7 – 5,0	2,8 – 3,9	4 ± 1	4 ± 1	1,0	2,3 ± 0,1	4,8 ± 0,4	4,4 ± 0,4	1,10 ± 0,02
Tb	1,4 – 2,1	1,60 – 2,7	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,0	1,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1	3 ± 1	1,0 ± 0,1
Yb	2,9 – 5,5	2,4 – 4,7	4 ± 1	3,5 ± 0,8	2,6	2,3 ± 0,2	4,4 ± 0,8	5 ± 1	4,6 ± 0,1
Lu	0,50 – 0,70	0,44 – 0,95	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,7	0,1 ± 0,04	0,65 ± 0,05	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1

5.2.2.1. Correlação de Pearson

A estatística aplicada à análise de dados ambientais é uma boa ferramenta no auxílio de sua interpretação, em vista ao grande número de amostras e variáveis que geralmente se encontram nestes estudos. Entre os procedimentos estatísticos utilizados no caso de estudos de sedimentos, pode-se citar o emprego de dendrogramas e matriz de correlação.

Pode-se verificar na Tabela 5.3, a similaridade dos sedimentos no que diz respeito à porcentagem de finos, entre 80 e 100% para a maioria das amostras na fração topo; dessa forma, não se justificaria a aplicação de um tratamento estatístico para os dados de granulometria, já que o mesmo não traria informações relevantes.

Empregou-se a correlação de Pearson para as diferentes estações de amostragem no lago, com relação aos teores encontrados para os elementos no período seco de coleta, com intuito de verificar se alguns dos elementos analisados estavam se concentrando preferencialmente nos pontos de coleta próximos à margem, onde os resíduos do tratamento do esgoto foram depositados

Os princípios básicos que regem este tipo de correlação são:

- O coeficiente de correlação r é uma medida da força da associação linear entre duas variáveis quantitativas;
- Quanto mais próximo de zero for o valor do coeficiente, mais fraca será a associação linear;
- Quanto mais próximo o valor de r estiver de -1 ou $+1$, mais forte será a associação linear, sendo que o sinal negativo indicará um decréscimo e o sinal positivo indicará um aumento da associação linear (MASON *et al.*, 1989)

Em seguida à determinação do valor de r , a constatação da significância ou não, ou seja, se o seu valor indica uma variação correlacionada entre as séries de

variáveis, é feita por meio da comparação dos valores calculados de r com os valores de uma tabela de significância.

De acordo com os resultados obtidos para r ($r > 0,9997$), não se observou um ponto preferencial onde qualquer um dos elementos pudesse concentrar-se, ao contrário, observou-se uma distribuição uniforme de todos os elementos ao longo de todas as estações de amostragem da lagoa. Tais resultados não puderam fornecer informações suficientes que permitissem afirmar se existe, ou não, uma fonte antrópica para os elementos estudados.

Além disso, a correlação de Pearson, considerando as concentrações obtidas para os elementos em função dos pontos de coleta, demonstrou que os sedimentos apresentam as mesmas características em todas as estações de amostragem, independentemente de alguns pontos de coleta concentrarem mais metais que outros, como é observado na Tabela 5.5 e nas Figuras 5.4 a 5.10 (que serão apresentadas na seção 5.2.2.2). Entretanto, de acordo com os critérios adotados como indicadores de contaminação (comparação aos teores no xisto, no perfil do solo e na rocha sã), a maioria dos elementos determinados pode ser considerada de origem natural.

5.2.2.2. Análise dos elementos Sb, Se, Mo, Ba, Rb, Th, Cs, Fe, U e Ta

Os teores obtidos para alguns elementos analisados puderam ser confirmados no trabalho de GUIMARÃES (2001), que determinou a concentração de metais em amostras de sedimentos de fundo, coletadas da mesma lagoa (objeto deste estudo) da ETE de Barueri, utilizando a técnica analítica de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES). GUIMARÃES, ainda, determinou a concentração de outros metais pesados (não estudados aqui), como é o caso do Ni e do Cu, além de analisar a água e o material particulado em suspensão.

O trabalho feito por GUIMARÃES também tinha por objetivo detectar uma possível contaminação do lago devido ao lodo depositado ao seu redor. Assim, de acordo com os resultados obtidos para os elementos analisados pela autora, fazendo-se uma média daqueles valores, pode-se observar um teor médio para o Ba da ordem de $660 \pm 74 \mu\text{g g}^{-1}$. O elemento Co apresentou como teor médio $23 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1}$; a concentração média obtida para o Cr foi de $76 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ e, com relação ao Zn, a autora obteve uma concentração média de $163 \pm 27 \mu\text{g g}^{-1}$. Estes valores estão em concordância com a concentração média obtida, para os mesmos elementos estudados, o que, de certa forma, contribuiu significativamente para se chegar às conclusões que serão apresentadas neste trabalho.

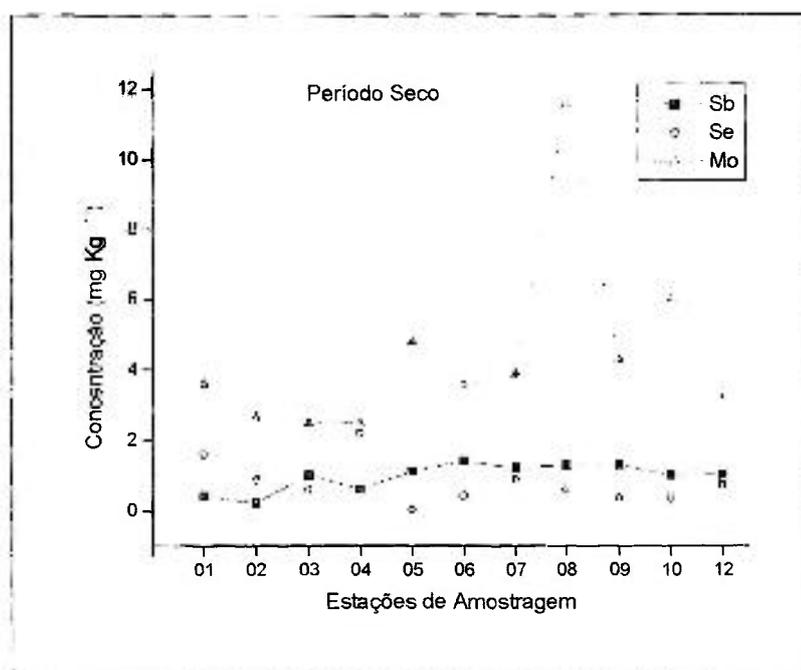


Figura 5.4: - Distribuição da concentração dos elementos Sb, Se e Mo para a fração superficial do sedimento.

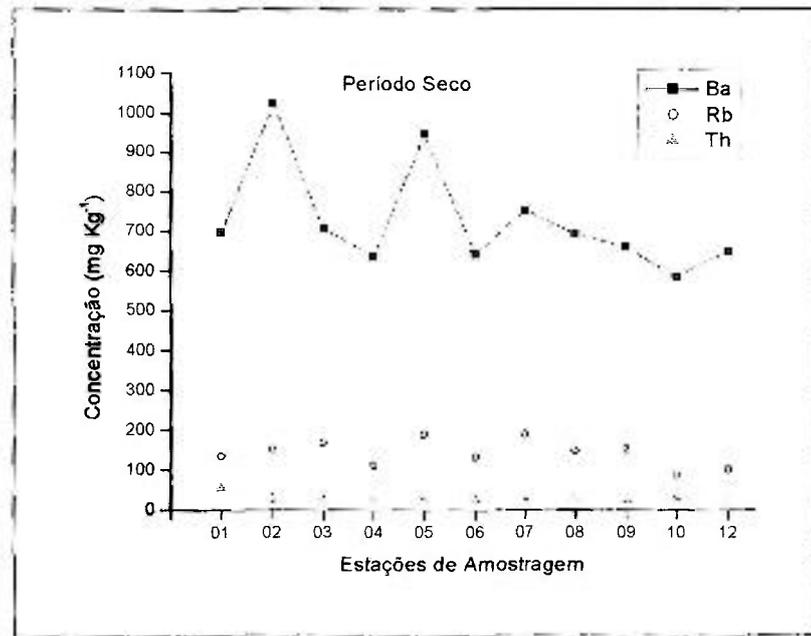


Figura 5.5: - Distribuição da concentração dos elementos Ba, Rb e Th para a fração superficial do sedimento.

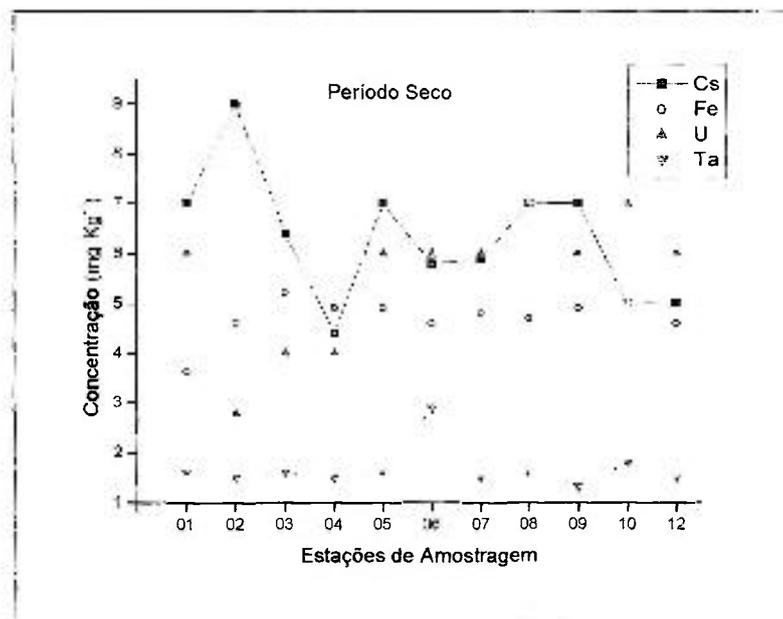


Figura 5.6: - Distribuição da concentração dos elementos Cs, Fe, U e Th para a fração superficial do sedimento.

Os teores de concentração observados para o As estão em concordância com os teores do xisto. Contudo, o fato de se encontrar valores significativos de As no sedimento, parece mostrar uma forte tendência de a origem desse elemento estar atribuída a processos antrópicos, visto que, embora o mesmo tenha sido encontrado na rocha sã, a análise do solo demonstrou que ele não é remobilizado ao longo do perfil estudado.

5.2.2.3. Análise dos elementos As, Co, Cr e Zn

Por meio do teste estatístico *t de Student* (VIEIRA, 1997) - ao nível de significância de 0,05, conforme mostrado no Apêndice 2, verificou-se que os teores obtidos para os elementos analisados não diferem significativamente de um período para o outro, com exceção do As. Isto era esperado, em se tratando de um ambiente lacustre, onde a variação do volume d'água, do período chuvoso para o seco, não foi suficiente para causar modificações drásticas das condições físico-químicas do meio (como pH e Eh) que pudessem causar alterações acentuadas na concentração dos elementos nos sedimentos de fundo.

A Figura 5.7 apresenta a distribuição da concentração do As por estação de amostragem, para as frações superficiais das amostras de sedimentos. Considerando-se que o único (ou pelo menos mais importante) agente de aporte de sedimento para o lago é a água proveniente da chuva, notou-se que, no período de maior pluviosidade, a concentração de As foi menor que no período mais seco, sugerindo que o mesmo é remobilizado para o lago no período chuvoso, ficando em suspensão, e no período mais seco, deposita-se no sedimento de fundo. Tal fato permite associar a origem do As com o lodo disposto no entorno da lagoa. Para facilitar a comparação dos resultados, nas Figuras 5.7 a 5.10 constam apenas os dados das estações de amostragem que puderam ser analisadas nos dois períodos estudados.

Não se pode deixar de considerar que, por tratar-se de um ambiente lacustre, não existe uma dinâmica de fluxo, portanto seria de se esperar que os resultados obtidos no período seco fossem praticamente os mesmos que para o período chuvoso. Entretanto, de acordo com GUIMARÃES (2001), que também

observou diferenças nos valores de concentração dos elementos, nos diferentes períodos estudados, este fato pode estar relacionado com os valores de pH e Eh (básico e redutor), determinados no sedimento de fundo. Assim, ambientes lacustres, mesmo não sendo a área investigada de origem natural, representam meios extremamente sensíveis às modificações climáticas, no que diz respeito aos seus parâmetros físico-químicos.

Portanto, a ligeira alteração dos valores de pH e Eh, de uma estação climática chuvosa (pH variou de 7,42 a 8,12; Eh variou de -201 a -347 mV) para uma estação de baixo índice de pluviosidade ((pH variou de 6,97 a 7,48; Eh variou de -228 a -307 mV) pode ter contribuído para a redistribuição dos elementos, como é o caso do As. A afirmação de GUIMARÃES encontrou apoio no trabalho de HAKANSON e JANSSON (1983) que apresentaram os valores ideais de pH e Eh, para a retenção e concentração de metais em sedimentos.

Com relação ao elemento Co, as discrepâncias obtidas nas estações 04, podem ser consideradas como resultados anômalos, já que os mesmos concordam com os observados nos indicadores de contaminação adotados neste estudo (Figura 5.8).

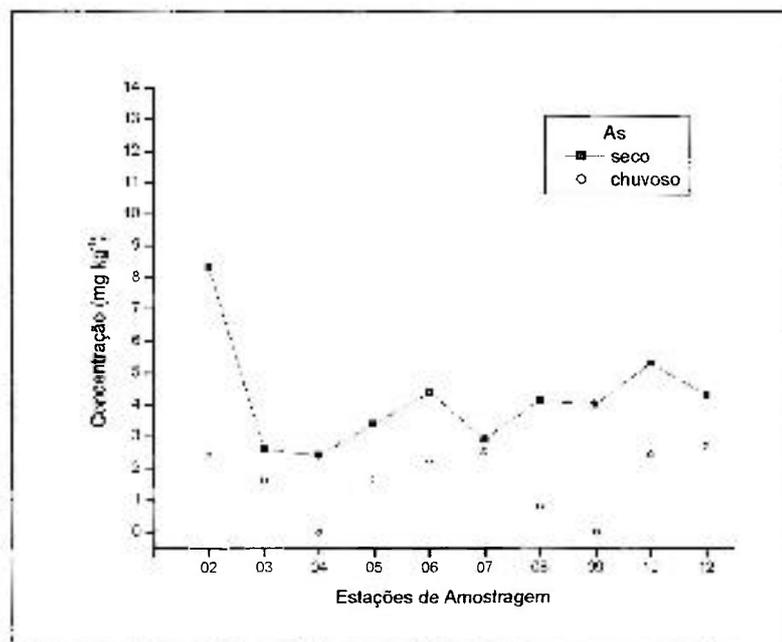


Figura 5.7: - Distribuição das concentrações de As na fração superficial de sedimento nas estações de amostragem da lagoa.

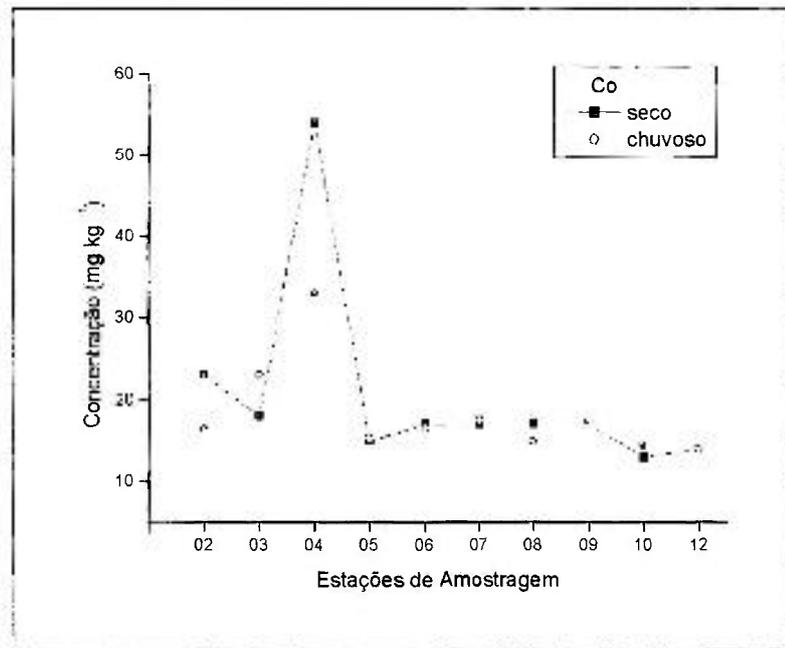


Figura 5.8: - Distribuição da concentração do Co para a fração superficial do sedimento.

Os resultados obtidos para o Zn (Figura 5.9), na fração superficial de sedimento, em praticamente todas as estações de amostragem, apresentam valores superiores ao xisto, sugerindo também uma contaminação pelo lodo residual (o mesmo teor foi encontrado por GUIMARÃES, 2001). Entretanto, observa-se que o Zn tende a se concentrar ao longo do perfil solo, já que sua concentração na rocha é da ordem $60 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que no solo argiloso a concentração média encontrada é de $115 \mu\text{g g}^{-1}$. Além disso, de acordo com o estudo feito por ASSUNÇÃO e SÍGOLO (1998) a respeito da evolução geoquímica dos lodos gerados na ETE de Barueri, verificou-se que o Zn e o Cr mostraram concentrações de até 910 mg kg^{-1} (base seca), para o Cr e 2750 mg kg^{-1} (base seca) para o Zn, no resíduo disposto no entorno da lagoa. Neste mesmo estudo, os autores verificaram que, tanto o Cr como o Zn foram remobilizados, de forma mais intensa, para a base do pacote de resíduos. Ainda segundo esses autores, este comportamento pode sugerir uma remoção dos metais do resíduo para o meio externo, de forma mais acentuada no topo do pacote. Por outro lado, Cr e Zn foram os metais que apresentaram as menores

parcelas solúveis em uma extração com água deionizada a quente (< 1% do seu total), que seriam as formas mais disponíveis para o meio ambiente. Portanto, o padrão de distribuição apresentado pelo Zn permite associar sua origem tanto a uma fonte natural, quanto a um processo antrópico. (Figura 5.9).

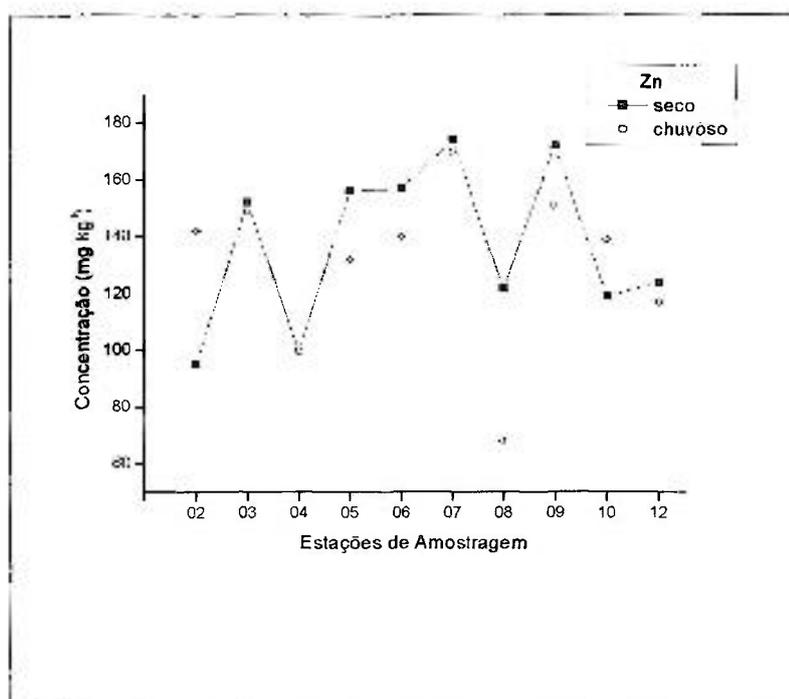


Figura 5.9: - Distribuição da concentração de Zn para a fração superficial do sedimento.

O elemento Cr (Figura 5.10), da mesma forma que o As, apresenta teores concordando com os valores do xisto, porém a sua concentração no sedimento de topo mostrou-se consideravelmente acima do teor observado na rocha e no perfil do solo, sugerindo que sua origem está associada ao depósito do lodo residual. Além disso, conforme já mencionado, de acordo com ASSUNÇÃO e SÍGOLO (1998), o Cr contido no resíduo apresentou o mesmo comportamento descrito para o Zn, o que pode indicar, ser sua origem antrópica.

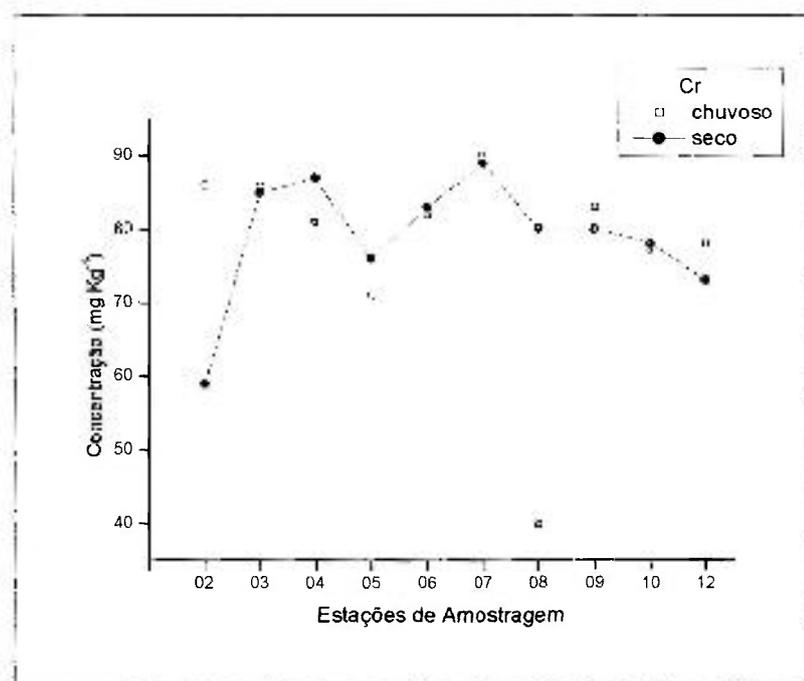


Figura 5.10: - Distribuição da concentração de Cr para a fração superficial do sedimento.

5.2.2.4 Normalização das concentrações de As, Co, Cr, Sb e Zn em relação às concentrações do Sc

De acordo com a literatura, tem-se observado a utilização de elementos denominados conservativos como parâmetros para estudos de concentração de metais ao longo de um perfil. Um elemento conservativo é aquele cuja origem não pode ser atribuída a qualquer processo antrópico (DINESCU e DULIU, 2000). Dentre estes elementos se encontram o Li, Al, Cs, Sc e Fe (ALOUPI e ANGELIDIS, 2001).

Os valores de concentração dos elementos (As, Co, Cr, Sb e Zn) tanto na fração superficial quanto basal foram normalizados pelos valores de concentração obtidos para o Sc, em cada ponto de amostragem de sedimento, referentes ao período seco. O Sc foi utilizado como elemento conservativo em virtude de suas características nucleares serem altamente favoráveis para a determinação pela

AAN. O Al, que é muito utilizado neste tipo de estudo, apresenta uma interferência espectral importante na sua determinação por AANI, devido a radioisótopos formados pelo Si e Mg, elementos geralmente presentes na ordem de porcentagem em materiais geológicos.

Pode-se verificar pelos valores obtidos (Tabela 5.7 – Apêndice 3) que a razão Co/Sc, Cr/Sc e Sb/Sc manteve um valor praticamente constante ao longo de todos os testemunhos coletados. As razões obtidas indicam uma origem natural para estes elementos. Já no caso do Zn, observa-se que a razão Zn/Sc obtida para a fração superficial, em praticamente todos os testemunhos coletados, é mais alta do que na fração basal, sugerindo uma contaminação por este metal. Com relação aos valores obtidos para a razão As/Sc, estes não são conclusivos e não permitem atribuir a origem do As ao lodo residual.

5.2.2.5 Elementos Terras Raras (ETR): normalização em relação às concentrações nos condritos

Com relação aos ETR, os valores de concentração obtidos, tanto para as amostras de sedimento, quanto para o perfil do solo e para a rocha sã, foram normalizados em relação às concentrações nos condritos (MASUDA, 1962).

De acordo com estudos cosmoquímicos, os corpos celestes, mais precisamente os meteoritos, que ultrapassam a atmosfera terrestre e caem sobre o planeta, são as melhores amostras representativas do sistema solar primitivo.

Estes meteoritos, particularmente os condritos, parecem ter escapado de processos ígneos, fornecendo assim, fortes evidências dos primeiros eventos responsáveis pela formação do sistema solar. Dessa forma, a composição do sistema solar foi estimada com base na concentração dos elementos encontrados nos condritos.

Os ETR, embora apresentando propriedades químicas e físicas bastante semelhantes, têm a capacidade de fracionarem-se uns dos outros, por meio de vários processos petrológicos e mineralógicos, fornecendo importantes informações sobre estes processos. A observação do grau de fracionamento dos ETR, em rochas ou minerais, pode ser um indicativo da origem dessas rochas e minerais.

O estudo de problemas petrogenéticos, baseados nas abundâncias dos ETR, tem-se centrado na evolução de rochas ígneas, onde estão envolvidos processos como fusão parcial de materiais da crosta ou do manto, cristalização fracionada e ou mistura de magmas. Nestes estudos, a combinação da abundância dos ETR observada com modelos teóricos de processos petrogenéticos tem ajudado consideravelmente a restringir o número de hipóteses possíveis para a gênese de uma rocha ou conjunto de minerais (HENDERSON, 1984).

As concentrações dos ETR podem ser apresentadas de várias maneiras, além da simples tabulação. O método mais comumente utilizado é o gráfico, e envolve a normalização das concentrações na amostra em relação a um dado material de referência, isto é, a concentração de cada ETR na amostra dividida pela concentração do mesmo ETR no material de referência. O gráfico é dado geralmente como logaritmo da abundância normalizada versus o número atômico.

As concentrações usadas como referência podem ser tanto as concentrações nos meteoritos condriticos, como em uma rocha sedimentar "média" ou aquela estimada na crosta da Terra. A normalização em relação às abundâncias nos condritos é mais utilizada e o gráfico resultante é chamado Massuda-Coryell (MASUDA, 1962).

Neste trabalho, os resultados obtidos para os ETR foram normalizados em relação aos condritos. O padrão de distribuição obtido para estes elementos (no sedimento de topo), apresentou maior concentração dos ETR leves em relação aos ETR pesados, mostrando uma assinatura de rochas graníticas (HENDERSON, 1984), semelhante ao encontrado por FERREIRA (1996) em

rochas do Complexo de Itaqui (Figura 5.11) O mesmo padrão de distribuição dos ETR foi observado para o perfil de solo coletado, como mostra a Figura 5.12. Esses resultados confirmam a hipótese de que a origem desses elementos está associada à litologia da região e não a um enriquecimento devido à contribuição antrópica. Os teores de U, Th também podem estar relacionados à fonte granítica do Complexo de Itaqui.

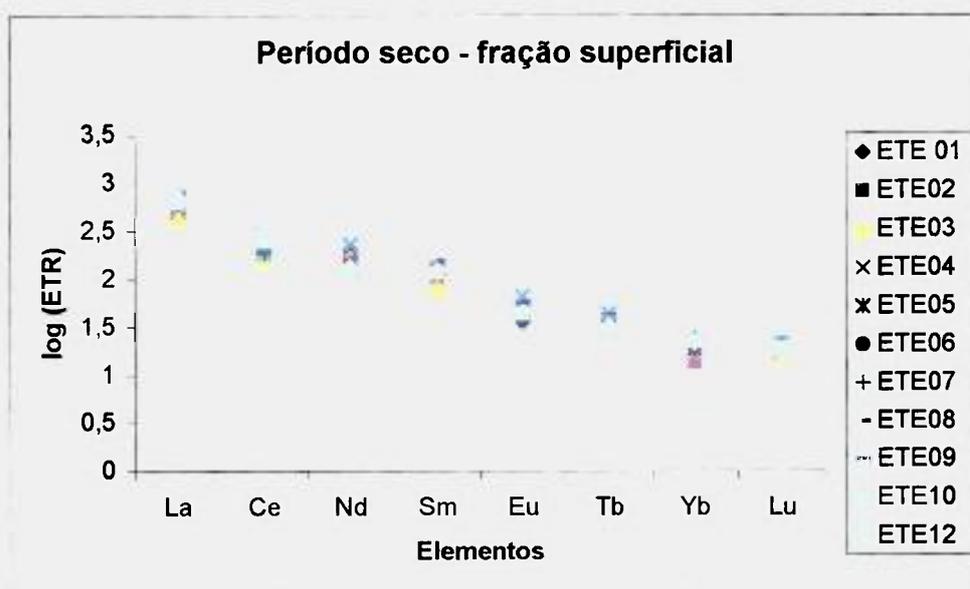


Figura 5.11: - Valores dos ETR normalizados para os valores de condritos, referentes à fração topo dos sedimentos amostrados (sedimento argiloso).

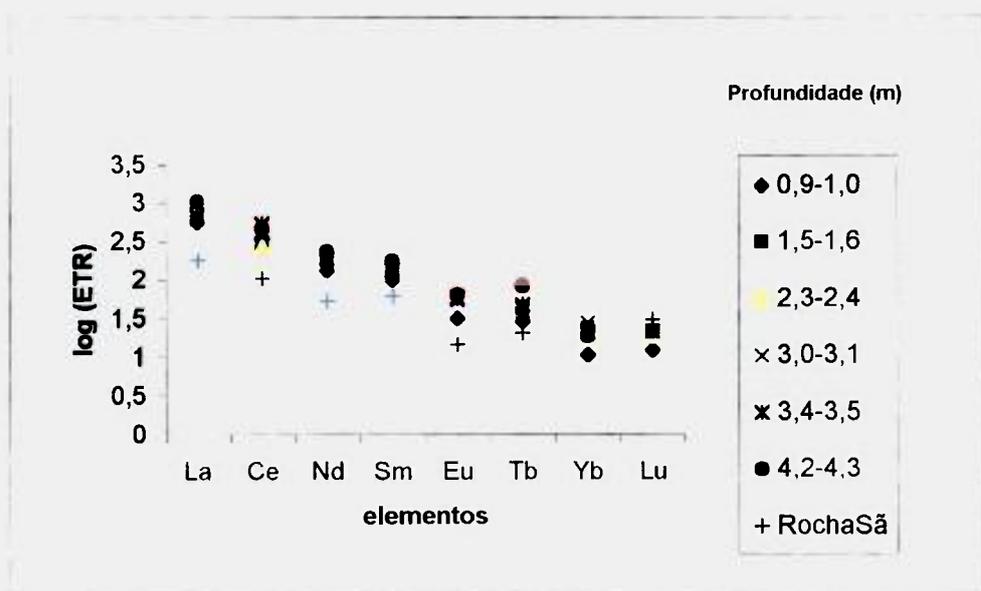


Figura 5.12: - Valores dos ETR normalizados para os valores de condritos, para o perfil de solo coletado à margem oeste da lagoa da ETE de Barueri.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Considerando-se que as amostras analisadas eram provenientes de uma estação de tratamento de esgoto, cujos resíduos (os quais carregam consigo um grande potencial poluidor) foram acumulados durante dez anos no entorno do lago, objeto deste estudo, esperava-se que a concentração da maioria dos elementos estudados superasse significativamente os teores encontrados no xisto (*shale*), ou mesmo as concentrações encontradas para o perfil do solo e para a rocha sã.

Entretanto, os resultados mostraram que, dos 24 elementos estudados, somente o As, Cr e o Zn mereceram uma maior atenção, já que se pode observar que os resultados obtidos para os elementos Sb, Se, Mo, Ba, Rb, Th, Cs, Fe, U, Th, Hf e Sc, embora apresentando variações ao longo das estações de amostragem, não sugeriram uma origem antrópica, considerando-se os critérios adotados como indicadores de contaminação.

Os valores de concentração obtidos para o Cr permitem associar sua origem, por um lado, a processos antrópicos, quando se comparam os teores obtidos no sedimento superficial com os valores observados na rocha e no perfil do solo. Por outro lado, pode-se dizer que este elemento tem sua origem associada à litologia da região, levando-se em conta que os teores encontrados foram iguais ou abaixo dos valores encontrados no xisto. Para esta segunda hipótese, colaboram os resultados obtidos nos tratamentos estatísticos utilizados e os dados obtidos no trabalho de GUIMARÃES (2001), que também levam à mesma conclusão.

Para o elemento Zn, os resultados obtidos, considerando os critérios utilizados para o estudo de sua origem no sedimento (correlação de Pearson e valores encontrados no perfil do solo), aparentemente demonstram ser sua origem natural. Contudo, pode-se sugerir uma fonte antrópica de Zn, visto que os valores obtidos foram superiores aos valores do xisto e que as razões obtidas para a normalização dos resultados, referentes ao topo do testemunho, com relação à concentração do Sc, foram maiores que as razões obtidas para os da base, em praticamente todas as amostras. Deve-se considerar que foram encontradas elevadas concentrações deste elemento no resíduo disposto no terreno da ETE de Barueri (ASSUNÇÃO e SÍGOLO, 1998). A mesma constatação foi encontrada por GUIMARÃES (2001) em seu trabalho.

Com relação ao As, as concentrações obtidas foram da ordem ou inferiores aos teores no xisto, da mesma forma que o Cr. Porém, os teores encontrados no perfil do solo e na rocha são, e os valores de pH e Eh (GUIMARÃES, 2001), permitem associar, de uma forma mais intensa que o Cr e o Zn, a sua origem ao lodo residual. Outros elementos que aparentemente têm sua origem devido a um enriquecimento antrópico são o Ni e o Cu, já que os valores de concentração encontrados nos sedimentos permitem associar como fonte emissora dos mesmos o lodo disposto no terreno da ETE de Barueri (GUIMARÃES, 2001).

Com respeito aos ETR, o estudo feito com os teores obtidos mostraram terem os mesmos sua origem associada à da litologia da região, onde a ETE de Barueri está situada.

Portanto, mais uma vez ficou demonstrado o quão importante é a AAN em estudos ambientais, principalmente no contexto de poluição ambiental, já que, por meio da técnica pode-se atingir o objetivo proposto pelo trabalho. Entretanto, é importante ressaltar que, para se afirmar precisamente sobre uma possível contaminação do sedimento do lago, são necessários estudos mais detalhados no que diz respeito ao comportamento dos elementos, considerando-se suas interações com a água e os organismos que ali se encontram, a forma química como se apresentam, entre outros parâmetros físico-químicos.

APÊNDICE 1

TABELA 5.5.1: - Valores de concentrações obtidos em $\mu\text{g g}^{-1}$, para o perfil do solo coletado da margem oeste da ETE de Barueri:

Elemento	Sed. Arenoso c/ seixo (0,9 – 1,0 m)	argila (1,5 – 1,6 m)	argila (2,3 – 2,4 m)	saprolito (3,0 m)	saprolito (3,4 m)	saprolito (4,2 m)	Rocha
As	0,5 ± 0,1	---	---	---	---	---	8,5 ± 0,4
Ba	953 ± 53	845 ± 54	995 ± 49	606 ± 34	701 ± 27	657 ± 29	592 ± 6
Co	7,2 ± 0,2	17,3 ± 0,4	11,2 ± 0,3	8,2 ± 0,2	8,8 ± 0,2	9,1 ± 0,2	4,9 ± 0,3
Cr	18,6 ± 0,5	45 ± 1	39 ± 1	45 ± 1	62 ± 2	41 ± 1	12 ± 1
Cs	3,0 ± 0,4	6 ± 1	8 ± 1	3,0 ± 0,4	3,2 ± 0,4	38 ± 1	2,8 ± 0,4
Fe (%)	1,7 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,7 ± 0,2	4,1 ± 0,2	3,8 ± 0,2	1,80 ± 0,03
Hf	10 ± 1	12 ± 1	13 ± 1	15 ± 1	14 ± 1	16 ± 1	7,0 ± 0,4
Mo	4 ± 1	---	---	3 ± 1	---	---	4,6 ± 0,8
Rb	138 ± 1	193 ± 8	254 ± 10	105 ± 4	106 ± 4	184 ± 2	251 ± 10
Sb	0,82	0,14 ± 0,01	0,82	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,82	0,30 ± 0,03
Sc	4,3 ± 0,2	9,7 ± 0,4	9,4 ± 0,4	10,7 ± 0,4	10,5 ± 0,4	10,0 ± 0,4	10,7 ± 0,4
Se	1,07 ± 0,04	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Ta	1,20 ± 0,04	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,2 ± 0,1	0,48 ± 0,03
Th	51 ± 1	38,8 ± 0,5	42 ± 1	32,0 ± 0,4	35,5 ± 0,4	43 ± 1	27 ± 1
U	4,1 ± 0,5	4 ± 1	4,8 ± 0,4	3,9 ± 0,5	4,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	7 ± 1
Zn	55 ± 5	97 ± 8	133 ± 11	46 ± 4	46 ± 4	81 ± 7	59 ± 4
La	177 ± 9	227 ± 17	298 ± 5	196 ± 6	222 ± 16	330 ± 14	55 ± 3
Ce	288 ± 21	213 ± 16	221 ± 16	304 ± 22	436 ± 32	383 ± 13	86 ± 1
Nd	109 ± 9	164 ± 13	193 ± 16	139 ± 11	154 ± 13	192 ± 15	43 ± 3
Sm	20 ± 0,4	24 ± 2	34 ± 2	24 ± 1	27 ± 1	35 ± 2	11,9 ± 0,3
Eu	2,4 ± 0,1	4,5 ± 0,2	5,0 ± 0,2	4,1 ± 0,2	4,3 ± 0,2	4,8 ± 0,2	1,10 ± 0,02
Tb	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,3	2,3 ± 0,3	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0,3	4,0 ± 0,4	1,0 ± 0,1
Yb	2,3 ± 0,2	5 ± 1	3,8 ± 0,4	6 ± 1	4,4 ± 0,4	4,0 ± 0,4	4,6 ± 0,1
Lu	0,4 ± 0,04	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1

--- Valores não detectados

TABELA 5.5: Teores de concentração obtidos para as amostras de sedimento, perfil do solo e rocha são em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Elemento	Faixa de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Média das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Média das concentrações no perfil do solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	Topo-seco	Topo-chuvoso	Topo-seco	Topo-chuvoso	Shale	Aluvionar	Argila	Saprolito	Rocha <i>in natura</i>
As	2,4 – 8,3	0,5 – 2,7	4 ± 1	2 ± 1	13	---	---	---	8,5 ± 0,4
Ba	585 – 1024	318 – 1357	726 ± 136	732 ± 254	580	953 ± 53	920 ± 106	655 ± 47	592 ± 6
Co	13 – 54	13,7 – 31	17 ± 3	21 ± 13	19	7,2 ± 0,2	14 ± 4	9 ± 1	4,9 ± 0,3
Cr	58 – 89	40 – 90	77 ± 10	76 ± 13	90	18,6 ± 0,5	42 ± 4	49 ± 11	12 ± 1
Cs	4,4 – 9,0	3,7 – 7,5	6 ± 1	5 ± 1	5	3,0 ± 0,4	7 ± 10,1	3,3 ± 0,4	2,8 ± 0,4
Fe (%)	3,6 – 5,2	2,7 – 5,5	4,7 ± 0,4	5 ± 1	4,7	1,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,4	1,80 ± 0,03
Hf	2,8 – 13,0	2,8 – 11,9	7 ± 3	7 ± 3	2,8	10 ± 1	13 ± 1	15 ± 1	7,0 ± 0,4
Mo	2,5 – 11,6	7,9 – 9,9	5 ± 3	9 ± 1	2,6	4 ± 1	---	3 ± 1	4,6 ± 0,8
Rb	88 – 189	98 – 232	143 ± 33	159 ± 41	140	138 ± 1	223 ± 43	132 ± 45	251 ± 10
Sb	0,21 – 1,4	0,08 – 1,49	0,95 ± 0,39	0,8 ± 0,3	1,5	0,082	0,14 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,30 ± 0,03
Sc	12 – 16	7,6 – 16,4	15 ± 1	15 ± 3	13	4,3 ± 0,2	9,5 ± 0,2	10,4 ± 0,4	10,7 ± 0,4
Se	0,34 – 1,6	0,4 – 2,0	0,9 ± 0,6	0,8 ± 0,6	0,6	1,07 ± 0,04	1,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Ta	1,3 – 2,9	1,0 – 2,0	1,7 ± 0,4	1,5 ± 0,3	1,8	1,20 ± 0,04	1,6 ± 0,1	2,5 ± 0,2	0,48 ± 0,03
Th	25 – 32	19,6 – 31,1	31 ± 8	29 ± 3	12	51 ± 1	40 ± 2	37 ± 6	27 ± 1
U	2,8 – 7,0	2,1 – 7,9	6 ± 1	4 ± 2	3,7	4,1 ± 0,5	4,4 ± 0,6	4 ± 1	7 ± 1
Zn	95 – 174	68 – 170	134 ± 29	128 ± 28	95	55 ± 5	115 ± 25	58 ± 20	59 ± 4
La	138 – 227	105 – 199	192 ± 34	151 ± 25	92	177 ± 9	262 ± 50	249 ± 71	55 ± 3
Ce	133 – 257	60 – 265	184 ± 36	190 ± 50	80	288 ± 21	217 ± 6	374 ± 66	86 ± 1
Nd	96 – 188	56 – 160	125 ± 29	100 ± 31	24	109 ± 9	179 ± 20	162 ± 27	43 ± 3
Sm	16 – 31	17,0 – 25,1	24 ± 4	19 ± 3	6,4	20 ± 0,4	29 ± 7	29 ± 6	11,9 ± 0,3
Eu	2,7 – 5,0	2,8 – 5,0	4 ± 1	4 ± 1	1,0	2,4 ± 0,1	4,8 ± 0,4	4,4 ± 0,4	1,10 ± 0,02
Tb	1,4 – 2,1	1,60 – 2,7	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,0	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,1	3 ± 1	1,0 ± 0,1
Yb	2,9 – 5,5	2,4 – 4,7	4 ± 1	3,5 ± 0,8	2,6	2,3 ± 0,2	4,4 ± 0,8	5 ± 1	4,6 ± 0,1
Lu	0,50 – 0,70	0,44 – 0,93	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,7	0,4 ± 0,04	0,65 ± 0,05	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1

TABELA 5.5.1 – Apêndice 1: - Valores de concentrações obtidos em $\mu\text{g mg}^{-1}$, para os sedimentos coletados nas estações de amostragem da ETE de Barueri nos períodos seco e chuvoso:

Elemento	ETE01 (0-3cm)	ETE01 (13-16cm)	ETE02 (5-16cm)	ETE02 (20-25cm)			ETE03 (0-3cm)	ETE03 (10-18cm)			ETE04 (0-3cm)	ETE04 (5-20cm)			Shale
As	2,6 ± 0,1	3,0 ± 0,2	8,3 ± 1,3	1,3 ± 0,1			2,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1			2,4 ± 0,1	7 ± 1			13
Ba	697 ± 7	516 ± 42	1024 ± 60	790 ± 60			706 ± 6	595 ± 48			635 ± 6	574 ± 34			580
Co	14 ± 1	9,5 ± 0,3	23 ± 2	20 ± 1			18 ± 1	37 ± 1			54 ± 2	38 ± 3			19
Cr	58,0 ± 0,2	49,8 ± 0,2	59 ± 5	85,0 ± 0,3			85 ± 7	80,0 ± 0,3			87,0 ± 0,3	83 ± 5			90
Cs	7,0 ± 0,2	6,3 ± 0,2	9 ± 3	6,1 ± 0,2			6,4 ± 0,2	4,1 ± 0,2			4,4 ± 0,2	1,7 ± 0,1			5
Fe (‰)	3,60 ± 0,04	2,30 ± 0,02	4,6 ± 0,1	5,4 ± 0,1			5,20 ± 0,01	4,80 ± 0,04			4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1			4,7
Hf	13,0 ± 0,2	20,0 ± 0,2	6,01 ± 0,02	4,5 ± 0,1			7,5 ± 0,1	10,1 ± 0,1			13,0 ± 0,2	13,10 ± 0,03			2,8
Mo	3,6 ± 0,6	2,9 ± 0,5	2,62 ± 0,04	---			2,5 ± 0,4	2,6 ± 0,5			2,5 ± 0,5	3,6 ± 0,2			2,6
Rb	134 ± 5	91 ± 4	151 ± 4	165 ± 7			169 ± 7	106 ± 4			113 ± 4	46 ± 1			140
Sb	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,21 ± 0,02	0,3 ± 0,01			1,0 ± 0,1	0,50 ± 0,05			0,6 ± 0,1	0,08 ± 0,02			1,5
Sc	12 ± 1	10,0 ± 0,4	12,2 ± 0,4	17 ± 1			16 ± 1	15 ± 1			15 ± 1	13,5 ± 0,2			13
Se	1,6 ± 0,3	3,2 ± 0,6	0,87 ± 0,01	---			0,6 ± 0,1	1,5 ± 0,2			2,2 ± 0,2	1,70 ± 0,01			0,6
Ta	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1			1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1			1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1			1,8
Th	55 ± 1	23,2 ± 0,2	26 ± 1	33 ± 0,3			30 ± 1	32,0 ± 0,2			29 ± 1	23 ± 1			12
U	6 ± 1	6,1 ± 0,4	2,80 ± 0,02	4,4 ± 0,4			4,0 ± 0,4	4,4 ± 0,4			4,0 ± 0,4	2,62 ± 0,03			3,7
Zn	105 ± 9	51 ± 4	95 ± 1	88 ± 7			152 ± 13	79 ± 7			100 ± 8	69 ± 5			95
La	152 ± 12	86 ± 1	155 ± 3	212 ± 3			138 ± 10	193 ± 2			180 ± 14	194 ± 3			92
Ce	181 ± 4	100 ± 2	233 ± 5	133 ± 3			133 ± 3	132 ± 3			151 ± 3	146 ± 3			80
Nd	162 ± 9	88 ± 4	127 ± 6	216 ± 6			136 ± 6	186 ± 5			188 ± 5	181 ± 4			24
Sm	23 ± 2	11 ± 1	20,4 ± 1,4	28 ± 2			16 ± 2	25 ± 2			25 ± 2	27 ± 2			6,4
Eu	2,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1	3,90 ± 0,04	5,8 ± 0,1			3,6 ± 0,1	4,8 ± 0,1			5,0 ± 0,1	5,1 ± 0,1			1,0
Tb	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,6	1,80 ± 0,03	2,6 ± 0,1			1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1			2,1 ± 0,1	2,20 ± 0,03			1,0
Yb	3,3 ± 0,2	3,5 ± 0,5	2,9 ± 0,2	5,0 ± 0,3			3,7 ± 0,3	3,6 ± 0,1			3,5 ± 0,2	5,4 ± 0,4			2,6
Lu	0,60 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,70 ± 0,01			0,50 ± 0,01	0,60 ± 0,01			0,70 ± 0,01	0,65 ± 0,02			0,7

(---) Valores não determinados.

Valores apresentados em preto são correspondentes ao período seco, enquanto que os valores apresentados em vermelho correspondem ao período chuvoso.

TABELA 5.5.1 – Apêndice 1: Continuação:

Elemento	ETE05 (0-3cm)	ETE05 (10-14cm)			ETE06 (0-3cm)	ETE06 (15-23cm)			ETE07 (0-5cm)	ETE07 (35-40cm)			Shale
As	3,4 ± 0,2	9 ± 1			4,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2			2,9 ± 0,1	13 ± 2			13
Ba	945 ± 9	1370 ± 80			641 ± 7	798 ± 47			754 ± 8	956 ± 56			580
Co	15 ± 1	18 ± 2			17 ± 1	16 ± 1			17 ± 1	32 ± 3			19
Cr	76 ± 2	65 ± 4			83 ± 7	57 ± 3			89 ± 8	52 ± 3			90
Cs	7 ± 1	8,9 ± 0,2			5,8 ± 0,1	4,6 ± 0,1			5,9 ± 0,3	4,2 ± 0,2			5
Fe (‰)	4,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1			4,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1			4,8 ± 0,1	5,6 ± 0,1			4,7
Hf	7,3 ± 0,4	9,10 ± 0,03			4,5 ± 0,3	9,94 ± 0,03			5,9 ± 0,3	7,00 ± 0,02			2,8
Mo	4,8 ± 0,8	3,4 ± 0,2			3,6 ± 0,6	1,5 ± 0,1			3,9 ± 0,7	2,97 ± 0,04			2,6
Rb	189 ± 2	280 ± 21			133 ± 5	139 ± 3			189 ± 7	152 ± 4			140
Sb	1,1 ± 0,1	0,36 ± 0,04			1,4 ± 0,2	0,25 ± 0,04			1,2 ± 0,1	0,18 ± 0,02			1,5
Sc	15 ± 1	13,5 ± 0,4			15 ± 1	11,5 ± 0,4			15 ± 1	13,8 ± 0,5			13
Se	0,35 ± 0,04	1,05 ± 0,02			0,40 ± 0,02	1,25 ± 0,01			0,9 ± 0,1	0,70 ± 0,04			0,6
Ta	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1			2,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1			1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1			1,8
Th	28 ± 1	25 ± 1			28 ± 1	35 ± 1			25 ± 1	24 ± 1			12
U	6 ± 1	3,04 ± 0,02			6 ± 1	3,90 ± 0,03			6 ± 1	3,9 ± 0,04			3,7
Zn	156 ± 10	157 ± 11			157 ± 9	102 ± 7			174 ± 10	87 ± 1			95
La	201 ± 9	125 ± 2			212 ± 12	143 ± 3			187 ± 11	298 ± 5			92
Ce	180 ± 1	116 ± 3			185 ± 1	225 ± 17			149 ± 1	185 ± 14			80
Nd	101 ± 6	104 ± 11			115 ± 6	107 ± 12			101 ± 6	246 ± 28			24
Sm	25 ± 1	14 ± 1			25 ± 1	19 ± 1			24 ± 1	42 ± 1			6,4
Eu	3,5 ± 0,1	3,20 ± 0,03			3,5 ± 0,1	2,96 ± 0,03			3,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1			1,0
Tb	1,5 ± 0,1	1,52 ± 0,02			1,6 ± 0,1	1,70 ± 0,02			1,7 ± 0,1	3,6 ± 0,1			1,0
Yb	4 ± 1	3,6 ± 0,3			4,3 ± 0,2	4,1 ± 0,3			5 ± 1	4,6 ± 0,2			2,6
Lu	0,60 ± 0,02	0,54 ± 0,02			0,60 ± 0,02	0,59 ± 0,02			0,70 ± 0,03	0,90 ± 0,03			0,7

(---) Valores não determinados;

Valores apresentados em preto são correspondentes ao período seco, enquanto que os valores apresentados em vermelho correspondem ao período chuvoso.

TABELA 5.5.1 – Apêndice 1: Continuação:

Elemento	ETE08 (0-15cm)	ETE08 (25-30cm)	ETE09 (0-5cm)	ETE10 (0-3cm)	ETE10 (30-35cm)	ETE12 (0-3cm)	ETE12 (10-16cm)	Shale
As	4,1 ± 0,2	14 ± 2	4,0 ± 0,2	5,3 ± 0,2	13 ± 2	4,3 ± 0,2	13 ± 2	13
Ba	695 ± 7	771 ± 45	659 ± 7	585 ± 6	1518 ± 19	650 ± 7	402 ± 24	580
Co	17 ± 1	15 ± 1	17 ± 1	13 ± 1	17 ± 2	14 ± 1	31 ± 3	19
Cr	80 ± 7	73 ± 4	80 ± 7	78 ± 7	57 ± 3	73 ± 7	76 ± 5	90
Cs	7 ± 1	6,7 ± 0,2	7 ± 1	5 ± 1	8,6 ± 0,2	5 ± 1	1,4 ± 0,1	5
Fe (‰)	4,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,7
Hf	2,8 ± 0,2	4,60 ± 0,01	3,8 ± 0,2	4,7 ± 0,3	11,80 ± 0,03	6,3 ± 0,4	9,80 ± 0,02	2,8
Mo	11,6 ± 1,8	3,15 ± 0,04	4,3 ± 0,8	6 ± 1	2,80 ± 0,04	3,2 ± 0,6	2,80 ± 0,4	2,6
Rb	150 ± 6	161 ± 12	153 ± 6	88 ± 3	275 ± 7	103 ± 4	37 ± 1	140
Sb	1,3 ± 0,2	0,50 ± 0,03	1,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,19 ± 0,01	1,0 ± 0,1	0,80 ± 0,04	1,5
Sc	15 ± 1	15,3 ± 0,5	15 ± 1	16 ± 1	10,6 ± 0,2	14 ± 1	13,0 ± 0,4	13
Se	0,60 ± 0,04	0,49 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,34 ± 0,02	1,37 ± 0,02	0,7 ± 0,1	1,17 ± 0,01	0,6
Ta	1,6 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,8
Th	30 ± 1	41 ± 1	27 ± 1	32 ± 1	31 ± 1	27 ± 1	28 ± 1	12
U	7 ± 1	3,70 ± 0,04	6 ± 1	7 ± 1	3,10 ± 0,03	6 ± 1	2,50 ± 0,02	3,7
Zn	122 ± 8	124 ± 2	172 ± 11	119 ± 7	130 ± 2	124 ± 8	41 ± 3	95
La	250 ± 15	208 ± 4	210 ± 13	227 ± 14	166 ± 3	196 ± 12	113 ± 2	92
Ce	192 ± 1	244 ± 19	167 ± 1	257 ± 1	270 ± 20	201 ± 1	186 ± 28	80
Nd	138 ± 7	153 ± 17	104 ± 6	111 ± 6	114 ± 12	96 ± 5	84 ± 9	24
Sm	31 ± 1	27 ± 2	26 ± 3	25 ± 1	19 ± 1	23 ± 1	14 ± 1	6,4
Eu	4,3 ± 0,1	4,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,30 ± 0,03	3,2 ± 0,1	2,40 ± 0,03	1,0
Tb	2,0 ± 0,1	2,30 ± 0,02	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,80 ± 0,02	1,4 ± 0,1	1,10 ± 0,01	1,0
Yb	4,6 ± 0,2	4,9 ± 0,4	5,5 ± 0,2	4,6 ± 0,2	3,2 ± 0,2	4,7 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,6
Lu	0,60 ± 0,01	0,64 ± 0,02	0,60 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,46 ± 0,02	0,60 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,7

(---) Valores não determinados;

Valores apresentados em preto são correspondentes ao período seco, enquanto que os valores apresentados em vermelho correspondem ao período chuvoso.

APÊNDICE 2

TABELA 5.6: Tratamento estatístico (*Test t de Student*) aplicado para os resultados de concentração obtidos para as amostras de sedimentos coletados nos períodos seco e chuvoso:

Data	Mean	Variance	N
Assec	4,54545	4,17473	11
Aschuv	1,68455	0,98273	11

$$t = -4,17814$$

$$p = 4,63833E-4$$

At the 0,05 level,
the two means are significantly different.

[4/4/2002 12:10 "/Data1" (2452368)]
Independent t-Test on Data1 col(Cosec) and col(Cochuv):

Data	Mean	Variance	N
Cosec	20,72727	131,81818	11
Cochuv	17,8	25,078	11

$$t = -0,77509$$

$$p = 0,44735$$

At the 0,05 level,
the two means are NOT significantly different.

[4/4/2002 12:21 "/Data1" (2452368)]
Independent t-Test on Data1 col(Crsec) and col(Crchuv):

Data	Mean	Variance	N
Crsec	77,18182	102,76364	11
Crchuv	77,63636	184,65455	11

$$t = 0,08892$$

$$p = 0,93003$$

At the 0,05 level,
the two means are NOT significantly different.

TABELA 5.6 - Apêndice 2: Continuação:

[4/4/2002 12:21 "/Data1" (2452368)]
Independent t-Test on Data1 col(Sbsec) and col(Sbchuv):

Data	Mean	Variance	N
Sbsec	1,011	0,13032	10
Sbchuv	0,68	0,17658	10

$t = -1,88943$

$p = 0,07505$

At the 0,05 level,
the two means are NOT significantly different.

[4/4/2002 12:21 "/Data1" (2452368)]
Independent t-Test on Data1 col(Znsec) and col(Znchuv):

Data	Mean	Variance	N
Znsec	137,1	825,65556	10
Znchuv	130,3	839,12222	10

$t = -0,52702$

$p = 0,60461$

At the 0,05 level,
the two means are NOT significantly different.

Os dados acima foram apresentados em inglês porque foram calculados pelo aplicativo *Origin 6.0* e copiados para a Tabela 5.6.

APÊNDICE 3

TABELA 5.7 : Valores normalizados de concentração para os elementos As, Co, Cr, Sb e Zn em relação as concentrações de Sc nas estações de amostragem do sedimento:

<i>Estações de amostragem</i>	<i>[As]/[Sc] nos pontos de coleta de sedimento (período seco)</i>	
	<i>Topo</i>	<i>Base</i>
01	0,22 ± 0,01	0,30 ± 0,02
02	0,7 ± 0,1	0,08 ± 0,01
03	0,16 ± 0,01	0,09 ± 0,01
04	0,16 ± 0,01	0,5 ± 0,1
06	0,29 ± 0,01	0,09 ± 0,02
12	0,31 ± 0,01	1,0 ± 0,2
05	0,23 ± 0,01	0,7 ± 0,1
07	0,19 ± 0,01	0,9 ± 0,2
08	0,27 ± 0,01	0,9 ± 0,1
10	0,33 ± 0,01	1,2 ± 0,2

<i>Estações de amostragem</i>	<i>[Co]/[Sc] nos pontos de coleta de sedimento (período seco)</i>	
	<i>Topo</i>	<i>Base</i>
01	1,2 ± 0,1	0,95 ± 0,03
02	1,9 ± 0,2	1,2 ± 0,1
03	1,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1
04	3,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2
06	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1
12	1,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2
05	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,1
07	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,3
08	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1
10	0,8 ± 0,1	1,6 ± 0,2

<i>Estações de amostragem</i>	<i>[Cr]/[Sc] nos pontos de coleta de sedimento (período seco)</i>	
	<i>Topo</i>	<i>Base</i>
01	4,83 ± 0,02	5,00 ± 0,02
02	4,8 ± 0,4	5,00 ± 0,02
03	5,3 ± 0,4	5,33 ± 0,02
04	5,80 ± 0,02	6,1 ± 0,4
06	5,5 ± 0,5	5,0 ± 0,3
12	5,2 ± 0,5	6,0 ± 0,4
05	5,1 ± 0,1	5,0 ± 0,3
07	6,0 ± 0,5	4,0 ± 0,3
08	5,3 ± 0,5	5,0 ± 0,3
10	5,0 ± 0,4	5,3 ± 0,3

TABELA 5.7 – Apêndice 3: Continuação:

<i>Estações de amostragem</i>	<i>[Sb]/[Sc] nos pontos de coleta de sedimento (período seco)</i>	
	<i>Topo</i>	<i>Base</i>
01	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01
02	0,017 ± 0,001	0,018 ± 0,001
03	0,063 ± 0,001	0,033 ± 0,003
04	0,040 ± 0,001	0,006 ± 0,001
06	0,09 ± 0,01	0,022 ± 0,003
12	0,07 ± 0,01	0,062 ± 0,003
05	0,07 ± 0,01	0,027 ± 0,003
07	0,08 ± 0,01	0,013 ± 0,002
08	0,09 ± 0,01	0,033 ± 0,002
10	0,06 ± 0,01	0,018 ± 0,001

<i>Estações de amostragem</i>	<i>[Zn]/[Sc] nos pontos de coleta de sedimento (período seco)</i>	
	<i>Topo</i>	<i>Base</i>
01	9 ± 1	5,1 ± 0,4
02	7,8 ± 0,1	5,2 ± 0,4
03	9 ± 1	5,3 ± 0,4
04	6,7 ± 0,5	5,1 ± 0,4
06	10 ± 1	9 ± 1
12	9 ± 1	3,2 ± 0,2
05	10 ± 1	12 ± 1
07	12 ± 1	6,3 ± 0,1
08	8,1 ± 0,5	8,1 ± 0,1
10	7,4 ± 0,4	12,3 ± 0,2

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-JUNDI, J. Determination of trace elements and heavy metals in Zarka River sediments by instrumental neutron activation analysis. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Res.***, Sector B, 170 (1-2), p. 180-186, 2000.

ALOUPI, M. e ANGELIDIS, M.O. Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. ***Marine Environmental Research***, v. 52, p 1-12, 2001.

ASSUNÇÃO, J.C. e SÍGOLO, J.B. Influência do ambiente tropical em lodos gerados na estação de tratamento de esgoto de Barueri – SP: comportamento dos metais pesados. ***Revista Brasileira de Geociências***, v. 27, p. 355-364, 1997.

ASSUNÇÃO, J.C. e SÍGOLO, J.B. Evolução geoquímica de lodo gerados na ETE de Barueri, SP: efeitos da sua exposição ao clima tropical. ***Geochim. Bras.***, v. 12, p. 001-016, 1998.

BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D.; CERADINI, S. Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region. In: WASSERMAN, J. C.; SILVA-FILHO, E. V.; VILLAS-BOAS, R. (Eds.). ***Environmental Geochemistry in the Tropics. Lecture Notes in Earth Sciences***, Berlin: Springer-Verlag, Heidelberg p. 157-169, 1998.

BODE, P. ***Instrumental organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory***. Delft University of Technology, Delft: The Netherlands, p. 147, 1996.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP **Manual sobre o funcionamento da estação de tratamento de esgoto de Barueri**. São Paulo, 18p., 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo, 73p., 2001.

DE SOETE, D.; GIGBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron Activation Analysis**. London: Wiley-Interscience, 1972.

DEKOV, V.M.; ARAUJO, F.; VAN GRIEKEN, R. Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). **The Science of the Total Environment**, v. 212, p. 89-105, 1998.

DINESCU, L.C.; DULIU, O.G.; BADEA, M.; MIHĂILESCU, N.G.; VANGHELIE, I.M. Investigation of vertical distribution of major and trace elements in Matita Lake (Danube Delta) sediments by activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 238, n.1/2, p. 75-8, 1998.

DINESCU, L.C. e DULIU, O.G. Heavy metal pollution of some Danube Delta lacustrine sediments studied by neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 54, p. 853-859, 2000.

EPSTEIN, M.S.; DIAMONDSTONE, B.I.; GILLS, T.E. A new river sediment standard reference material. **Talanta**, v. 36, n1/2, p. 141-150, 1989.

FÁVARO, D.I.T.; MAIHARA, V.A.; MAFRA, D.; SOUZA, S.A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; CORDEIRO, M.B.C.; COZZOLINO, S.M.F. Application of NAA to the determination of mineral and trace elements in Brazilian diets at IPEN/CNEN/SP. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 244, n. 1, p. 241-245, 2000.

FERREIRA, C.J. *Geoquímica e análise da deformação do Complexo Itaquí, SP: evolução de granitos cálcio-alcálinos poli-intrusivos*. 1996. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado de São Paulo, Rio Claro.

FIGUEIREDO, A.M.G.; FÁVARO, D.I.T; GONÇALVES, C.; PAIVA, R.P. Neutron activation analysis applied to the determination of trace elements in environmental samples. In: 2nd SYMPOSIUM ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, 1996, Cartagena, Colômbia. *Proceedings...* Cartagena (em CD-ROM).

FIGUEIREDO, A.M.G.; FÁVARO, D.I.T; WASSERMAN, J.C. Aplicação de estatística a resultados de análises multielementares na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6, 1997, Salvador, Bahia, *Anais...* Salvador, SBGq, v. 1, p. 342-345.

FÖRSTNER, U. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. *Hydrobiology*, v. 91, p. 269-284, 1984.

FÖRSTNER, U. e WITTMANN, G.T.W. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 486p., 1983.

GÁLBACS, G.; KÁNTOR, T.; MOENS, L.; DAMS, R. Mass spectrometric studies of thermal decomposition products of reference materials for use in solid sampling atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta*, v. 53B, p. 1335-1346, 1998.

GIANNINI, P.C.F. e RICCOMINI, C. Sedimentos e Processos Sedimentares In: *DECIFRANDO a Terra*. Oficina de Textos, cap. 9, p. 167-179, 2000.

GRANINA, L.; TOMZA, U.; ARIMOTO, R.; GRACHEV, A.; GRANIN, M. A study of the chemical budget of Lake Baikal using neutron activation and synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 448A, p. 419-424, 2000.

GUIMARÃES, V. ***Distribuição de metais pesados provenientes dos resíduos de lodo de esgoto em ambiente lacustre.*** 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

HAKANSON, L. e JANSSON, M. ***Principles of lake sedimentology.*** Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, p. 316, 1983.

HENDERSON, P. ***Rare earth element geochemistry.*** Elsevier, The Netherlands, p. 510, 1984.

KELLER, C. ***Radiochemistry.*** Chichester: Ellis Horwood Limited, 1988.

LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; SILVA, C.A.R.; WASSERMAN, J.C. Metallic composition of sediments from mangroves of the SE Brazilian coast. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT. 1987b, San Francisco, ***Proceedings...*** San Francisco, p. 464-466.

LARIZZATTI, F.E. ***Determinação de metais pesados e outros elementos de interesse por ativação neutrônica, em amostras de sedimentos da laguna Mar Chiquita (Córdoba, Argentina).*** 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

LONG, G.L.; WINEFORDER, J.D. Limite of detection – A closer look at IUPAC definition. ***J. Anal. Chem.***, v. 55, n. 7, p.712-724, 1983.

MASON, R.L.; GUNST, R.F.; HESS, J.L. ***Statistical design and analysis of experiments with applications to engineering and science.*** New York: John Wiley, 1989.

MASUDA, A. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. ***J. Earth. Sci. Nagoya Univ.***, v. 10, p. 173-187, 1962.

MIERZWA, J. e DOBROWOLSKI, R. Slurry sampling hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of extractable/soluble As in sediment samples. ***Spectrochimica Acta***, v. 53B, p. 177-122, 1998.

MONTERO CABRERA, M.E.; HERRERA HERNÁNDEZ, H.; HERRERA PERAZA, E.; RODRÍGUEZ MARTINEZ, N.; LÓPEZ REYES, M.C. Instrumental neutron activation analysis of rocks from Cayajabos petroleum ore. ***Applied and Radiation Isotopes***, v. 52, p. 143-146, 2000.

MOZETO, A.A.; JARDIM, W.F.; VALENT, G.U. ***Projeto QUALISED: Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos (CQS): Experimentos de campo e laboratório***. São Paulo, FAPESP, 61p., 1998.

MUDROCH, A. e MACKNIGHT, S.D. ***Techniques for aquatic sediments sampling***. Lewis Publishers, 236p., 1994.

MUDROCH, A. e AZCUE, J.M. ***Manual of aquatic sediment sampling***. Lewis Publishers, 219p., 1995.

MUNITA C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A.; OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. Major and trace element characterization of prehistoric ceramic from Rezende archeological site. ***J. Radioanal. Nucl. Chem.***, v. 248, n. 1, p. 93-96, 2001.

NOGUEIRA, J.B. ***Mecânica dos solos***. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos-USP, 197p., 1988.

OKAMOTO, K. ***Preparation, analysis and certification of pond sediment certified reference material***. Japan: Division of Chemistry and Physics, The National Institute for Environmental Studies, Research Report n. 38, 1982.

PELLEGATI, F. Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da Baía de Sepetiba (RJ), por ativação neutrônica. 2000. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PELLEGATTI, F.; FIGUEIREDO, A.M.G.; WASSERMAN, J.C.; Neutron activation analysis applied to determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. **Geostandards Newsletter – The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v. 25, n. 2, 2001.

REIMANN, C. e DE CARITAT, P. **Chemical elements in the environment: Factsheets for the geochemist and environmental scientist**, Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1998.

SALOMONS, W. e STIGLIANI, W.M. **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediment**. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 412p., 1995.

SEWARD, R. W. **NIST Standard Reference Materials Catalog. Gaithersburg**. MD: National Institute of Standards and Technology. (NIST Special Publication n. 260), 1987.

TAKATA, M.K.; SAIKI, M. Análise por ativação com nêutrons de tecidos ósseos medular e cortical de animais. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5, 15-20 out., 2000. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2000, (em CD-ROM).

TUREKIAN, K.K. e WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Geol. Soc. Am. Bull.**, v. 72, p. 175-191, 1961.

VASCONCELLOS, M.B.A.; BODE, P.; PALETTI, G.; CATHARINO, M.G.M.; AMMERLANN, A. K.; SAIKI, M.; FÁVARO, D.I.T.; BYRNE, A.R.; BARUZZI, R.; RODRIGUES, D.A. Determination of mercury and selenium in hair samples of Brazilian Indian populations living in the Amazonic region by NAA. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 244, n. 1, p. 81-85, 2000.

VIEIRA, S., **Introdução à Bioestatística**. Campus, Rio Janeiro, 1997.

WASSERMAN, J.C.; FIGUEIREDO, A.M.G.; PELLEGATTI, F.; SILVA-FILHO, E.V. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geochem. Expl.*, v. 72, p. 129-146, 2001.

WELTJE, L.; HEIDENREICH, H.; ZHU, W.; WOLTERBEEK, H.Th.; KORHAMMER, S.; GOEJI, J.J.M.; MARKERT, B. Lanthanide concentrations in freshwater plants and mollusks, related to those in surface water, pore water and sediment. A case study in The Netherlands. *The Science of the Total Environment*, v. 286, p. 191-214, 2002.