

ATIVACÃO NEUTRÔNICA APLICADA À ANÁLISE DE SEDIMENTOS LACUSTRES DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE BARUERI - SÃO PAULO - BRASIL

A. P. Ribeiro¹, A. M. G. Figueiredo¹ & J. B. Sígolo²

¹Laboratório de Análise por Ativação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, CP. 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP, BRASIL, grafigue@curiango.ipen.br

²Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, BRASIL, jbsigolo@usp.br

ABSTRACT

The Wastewater Treatment Plant (WTP) of Barueri, São Paulo, processes sewage from São Paulo Metropolitan region. The operation of the WTP results in the generation of residual sludge, which have been cumulatively disposed over the land in open areas of the plant. In this work, Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was applied to the determination of metals (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn), semi-metals (As, Sb), rare earth elements (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu) and actinides (U, Th), in surface sediments from one of the lagoons of the WTP of Barueri, in order to characterise the geochemical behaviour of these elements in the sediments. Results obtained for the analysis of 10 surface sediment samples collected at different sites of the lagoon are presented. These results indicate that the neighbouring lithologies of the lagoon are the main source of the analysed elements.

RESUMO

A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri, São Paulo, processa esgotos da região metropolitana de São Paulo. A operação da ETE de Barueri resulta na geração de resíduos, na forma de lodos, que vêm sendo dispostos a céu aberto em áreas livres da estação. Neste trabalho, a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) foi aplicada à determinação de metais, semi-metals, elementos terras raras e actinídeos em sedimentos de uma das lagoas da ETE de Barueri, para caracterizar o comportamento geoquímico desses elementos nos sedimentos. Apresentam-se os resultados obtidos para 10 amostras de sedimentos de superfície coletados em diferentes pontos da lagoa. Os resultados indicam serem as litologias circundantes à lagoa as principais fontes dos elementos analisados.

INTRODUÇÃO

Os sedimentos de fundo têm sido utilizados como monitores de contaminação por representarem um dos melhores meios para concentrar metais nos ambientes aquáticos (MOORE & RAMAMOORTHY, 1993). Os sedimentos lacustres são um dos compartimentos mais importantes dos sistemas aquáticos continentais. A Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri trata uma parcela significativa dos esgotos gerados na região metropolitana de São Paulo; atende a uma população aproximada de 2,5 milhões de habitantes, processando uma vazão de 4,5 m³/s de esgotos (ASSUNÇÃO & SÍGOLO, 1997). Devido a problemas de ordem técnica e econômica, praticamente todo o lodo produzido pela ETE de Barueri desde 1988 até 1996 permaneceu acumulado no terreno da própria estação, na forma de resíduos dispostos na forma de pilhas e camadas tabulares depositadas diretamente sobre o solo. Na ETE de Barueri, existem dois ambientes lacustres, sendo que um deles possui metade de seu contorno constituído de depósitos de resíduo do tratamento da estação (lodo de esgoto). O lodo de esgoto apresenta teores variáveis de diversos elementos, como As, Cr, Fe, Mo, Co, Zn e outros, que podem trazer riscos para o solo, água e organismos vivos com os quais possam entrar em contacto. A lagoa, objeto deste estudo, insere-se na área de deposição dos resíduos.

A ativação neutrônica tem sido largamente utilizada para a análise de sedimentos, permitindo a determinação de elementos como As, Ba, Br, Cd, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Mn, Ta, Th, U, Zn e terras raras: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu (GOLCHERT *et al.*, 1991). Neste trabalho, a ativação neutrônica foi aplicada à determinação de metais (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn), semi-metals (As, Sb e Se), actinídeos (U, Th) e terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu), em sedimentos de superfície da lagoa da ETE de Barueri, com o objetivo de caracterizar o comportamento geoquímico desses elementos nos sedimentos, e de verificar se são os resíduos dispostos em torno do lago os seus principais emissores.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo situa-se no município de Barueri, São Paulo, e insere-se na região metropolitana de São Paulo. O ambiente lacustre em estudo está dentro da área da ETE de Barueri e possui aproximadamente 8000 m². Os sedimentos de fundo foram coletados manualmente, por meio de coletor de gravidade, modelo Kajak-Brinkhust modificado. Os pontos de amostragem foram escolhidos de modo a construir-se uma malha de amostragem regular (Fig. 1), conforme recomendações de MUDROCH & MACKNIGHT (1994).

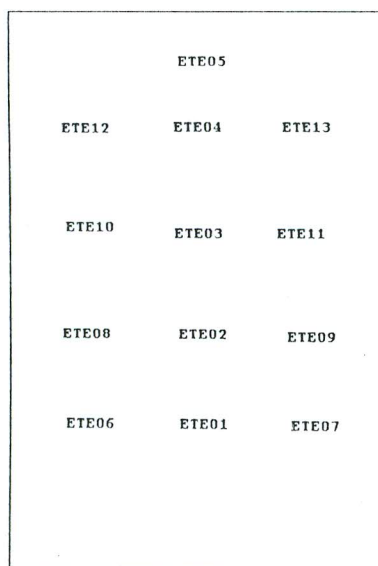


Figura 1 - Estações de amostragem dos sedimentos

O material coletado corresponde aos primeiros 3 a 5 cm do *core* de amostragem dos sedimentos. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno, conforme recomendações encontradas em MUDROCK & AZCUE (1995) e levadas sob refrigeração (aproximadamente 4°C) para o laboratório. O material coletado foi dividido em duas partes. Uma destinou-se à análise granulométrica (fração menor que 63 µm). A outra parte foi seca a 40°C em estufa, moída em almofariz de ágata e armazenada em saco de polietileno até a análise.

Para a ativação neutrônica, cerca de 100 mg das amostras e padrões, constituídos dos materiais geológicos de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), GS-N e BE-N (IWG) e de alíquotas de concentração conhecida dos elementos analisados, pipetados sobre papel de filtro Whatman 40, foram acondicionados em envelopes de polietileno selados a quente. Amostras e padrões foram inseridos em recipientes de alumínio e irradiados no reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP, em um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10^{13} n cm⁻²s⁻¹, por 16 horas. As medidas da radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama consistindo de um detector de Ge 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 após a irradiação e a segunda após cerca de 15 dias. Os espectros de raios gama foram processados por meio do programa VISPECT, que localiza os picos e calcula suas áreas e energias.

As amostras foram classificadas como prováveis sedimentos argilosos com matéria orgânica. As análises granulométricas determinaram constituição de 87% de grãos inferiores ou iguais a 63 µm (fração silte-argila). Os sedimentos de fundo são utilizados para monitorar a concentração de metais pesados em águas naturais, sendo que o tamanho dos grãos e o teor de matéria orgânica afetam fortemente os resultados das investigações sobre a deposição desses metais pesados (MUDROCH & MACKNIGHT, 1994). Estudos de correlação entre metais e partículas de sedimentos mostram que a acumulação de metais ocorre preferencialmente nos sedimentos finos (< 63 µm).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A incerteza do método foi verificada pela análise de seis replicatas do material de referência Buffalo River Sediment, mostrando precisão e exatidão melhores que 10% para a maioria dos elementos. A Figura 2 mostra os valores de z score, calculados de acordo com BODE (1996). Segundo este autor, se $|z| < 3$, o valor obtido deve estar no intervalo de confiança de 99% do valor recomendado.

Apresentam-se, na Tabela 1, os resultados preliminares obtidos para as estações ET02, ET03, ET04, ET05, ET07, ET08, ET09, ET10 e ET11, bem como as concentrações médias da crosta terrestre para rochas sedimentares (*shale*) (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

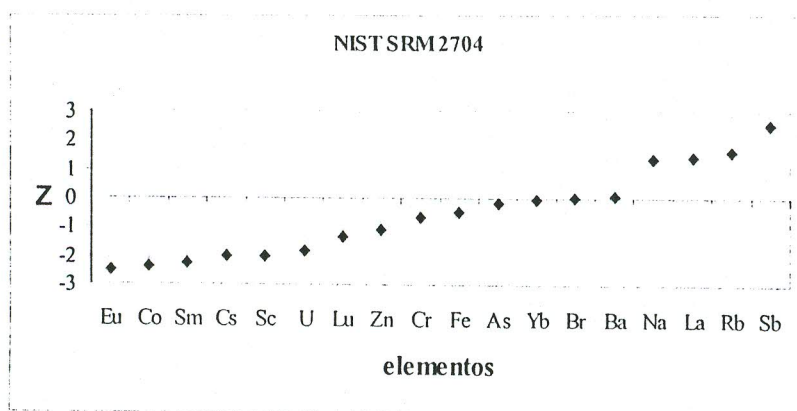


Figura 2 - Carta de controle (valores de z) para as concentrações normalizadas em relação aos valores recomendados do material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704).

Tabela 1 - Resultados obtidos para amostras de sedimentos da lagoa da ETE de Barueri ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Elemento	ETE02	ETE03	ETE04	ETE05	ETE07	ETE08	ETE09	ETE10	ETE11	ETE12	Shale
As	2,35±0,10	1,59±0,11	---	1,63±0,09	2,5±0,3	0,8±0,2	---	2,4±0,3	---	1,42±0,10	13
Ba	902±88	318±42	662±34	731±34	726±51	1357±74	769±37	608±44	576±34	401±37	580
Co	16,5±0,9	23±1	31±2	15,4±0,5	17,6±0,3	14,9±0,4	16,3±0,1	14,5±0,4	61±4	22,4±0,2	19
Cr	86±3	86±3	79±4	71±2	90±2	40±2	79±4	77±4	73±4	82±1	90
Cs	4,6±0,3	4,9±0,3	4,9±0,2	6,1±0,7	7,5±0,2	3,7±0,1	6,5±0,3	4,7±0,2	4,5±0,2	1,5±0,3	5
Fe(%)	5,2±0,3	5,4±0,3	4,9±0,7	4,9±0,2	5,2±0,3	2,7±0,2	5,5±0,3	5,0±0,4	5,3±0,3	5,7±1,2	4,7
Hf	2,8±0,1	6,5±0,4	7,9±0,2	5,3±0,1	6,0±0,2	10,5±0,3	4,0±0,1	8,6±0,2	11,9±0,3	9,5±0,2	2,8
Rb	123±10	143±12	171±11	187±12	196±7	157±9	232±15	99±7	180±1	47±2	140
Sb	1,19±0,08	0,46±0,07	0,82±0,13	0,51±0,02	0,73±0,03	---	1,49±0,17	1,0±0,1	0,60±0,15	0,20±0,03	1,5
Sc	16,2±0,8	16,4±0,9	14,4±0,01	15,1±0,3	16,3±0,1	7,6±0,1	16,0±0,1	15,5±0,1	16,2±0,1	14,4±0,5	13
Ta	1,2±0,2	1,3±0,3	1,3±0,1	1,6±0,1	1,7±0,1	1,5±0,1	1,8±0,1	2,0±0,1	1,4±0,15	1,7±0,1	1,8
Th	31,1±0,9	30,3±0,9	29,3±0,6	27±1	27,7±0,4	30,6±0,4	28,1±0,6	30,5±0,4	19,6±0,4	24,7±0,2	12
U	4,0±1,1	4,0±1,2	7,9±0,2	4,0±0,2	3,7±0,6	4,7±0,8	---	3,3±0,6	---	2,6±0,3	3,7
Zn	142±7	149±8	---	---	170±5	68±7	147±6	139±14	105±5	50±3	95
La	162±4	179±5	199±2	130±6	138±5	158±6	136±2	150±5	105±1	143±3	92
Ce	219±2	181±2	172±1	102±2	162±1	251±1	60±1	230±1	265±1	138±4	80
Nd	56±2	75±2	160±3	70±3	110±5	124±6	103±2	109±5	95±2	106±5	24
Sm	19,0±0,2	22,5±0,2	25,1±0,3	18±1	17,8±0,4	19,4±0,5	18,1±0,3	17,1±0,4	17,0±0,2	18,3±0,5	6,4
Eu	3,9±0,3	4,6±0,3	5,04±0,05	3,63±0,08	3,73±0,08	2,8±0,1	3,69±0,04	3,6±0,1	3,68±0,04	3,5±0,2	1,0
Tb	2,1±0,2	2,0±0,2	2,7±0,3	1,8±0,1	1,71±0,03	1,6±0,03	1,72±0,02	1,7±0,03	1,93±0,02	1,8±0,2	1,0
Yb	3,46±0,07	3,9±0,1	4,5±0,5	3,1±0,2	3,2±0,4	2,4±0,2	3,4±0,4	2,5±0,2	4,7±0,6	2,5±0,2	2,6
Lu	0,80±0,05	0,93±0,01	0,70±0,01	0,60±0,01	0,64±0,01	0,44±0,01	0,53±0,01	0,5±0,1	0,72±0,01	0,50±0,03	0,7

(---) valores não determinados

Os resultados da Tabela 1 mostram que os teores obtidos para os elementos As, Cr, Cs, Fe, Sb e Ta concordam com os valores do *shale* para rochas sedimentares, o que indica que não há contribuição antropogênica para esses elementos, segundo este critério. Os elementos Co, Sc e Rb apresentam valores um pouco acima dos valores do *shale*, em algumas estações, o que não chega a caracterizar uma contribuição antropogênica. No caso do Hf, valores bem maiores que os do *shale* foram obtidos em todas as estações, com exceção da ETE02. Neste caso, é difícil afirmar que haja uma contaminação desse elemento pelo lodo de esgoto, uma vez que a geoquímica do Hf não é muito bem conhecida e um estudo mais detalhado da litologia da região

seria necessário. Por outro lado, os resultados obtidos para o Zn sugerem uma contaminação, visto que as concentrações obtidas nas estações de amostragem ETE02, ETE 03, ETE07, ETE09, ETE10 e ETE11 apresentaram valores superiores ao *shale*. Este excedente de Zn pode ser proveniente dos resíduos dispostos em torno da lagoa, uma vez que este elemento é amplamente utilizado em atividades industriais e domésticas.

Os valores obtidos para os elementos terras raras (ETR) foram maiores que os valores do *shale*. Para se compreender melhor o comportamento desses elementos, os valores obtidos foram normalizados em relação às concentrações nos condritos (MASUDA, 1962) (Fig. 3). Os padrões de distribuição obtidos apresentaram maior concentração dos ETR leves em relação aos ETR pesados. Essa assinatura concorda com o fracionamento de ETR a partir de rochas graníticas e granitóides (HENDERSON, 1984). No entanto, não foi observada a anomalia de Eu comum nestes casos. FERREIRA (1996), analisando rochas graníticas e granitóides do Complexo de Itaquí, situado nas vizinhanças da lagoa, encontrou padrões de distribuição semelhantes para os ETR. Isso sugere que a origem desses sedimentos esteja associada às rochas graníticas da região que, após alteração intempérica, fracionaram os ETR e permitiram esta contribuição nos sedimentos analisados. Os teores de Ba, Cr, Rb e Th também podem estar relacionados à fonte granítica do Complexo de Itaquí. Esta hipótese deverá ser verificada pela análise de perfis de solo coletados próximo ao meio lacustre.

O estudo será estendido às outras estações vistas na Fig. 1. Os sedimentos foram sub-amostrados em topo e base (até no máximo 20 cm) e análises da parte basal do sedimento também poderão trazer maiores informações sobre a origem dos elementos em questão.

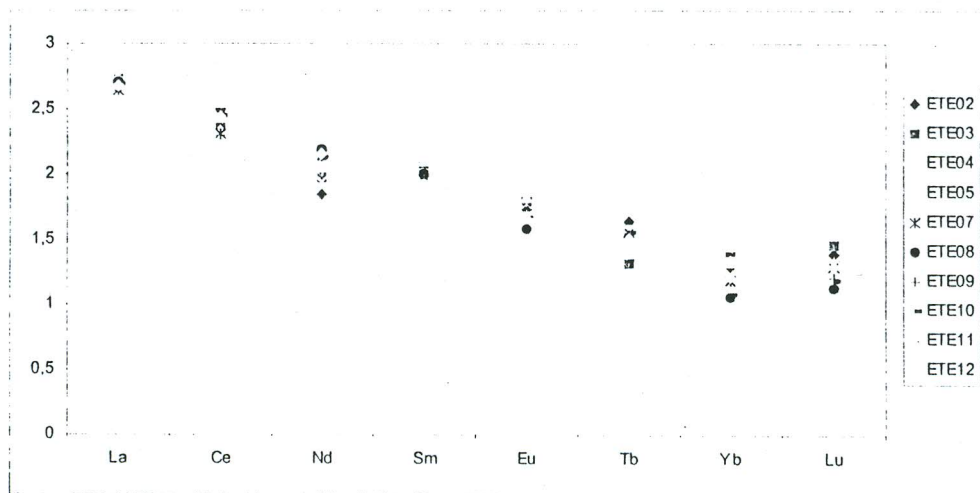


Figura 3 - Valores dos ETR normalizados para os valores dos condritos.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro (Processo No. 00/00546-3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSUNÇÃO, J.C.B. & SÍGOLO, J.B. (1997) - Influência do ambiente tropical em lodos gerados na Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri - SP; comportamento dos metais pesados. *Revista Brasileira de Geociências*, 27: 335-364.
- BODE, P. (1996) - Instrumental organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory. *Delft University of Technology*, Delft, The Netherlands, 147 pp.
- FERREIRA, C.J. (1996) - Gequímica e análise da deformação do Complexo Itaquí, SP: evolução de granitos cálcio-alcálicos polintrusivos. *Dissert. Doutorado*, Univ. Estado de São Paulo, 210 pp.
- GOLCHERT, B.; LANDSBERGER, S. & HOPKE, P.K. (1991) - Determination of heavy metals in the Rock River (Illinois) through the analysis of sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 148 (2), pp. 319-337.
- HENDERSON, P. (1984) - Rare earth element geochemistry. *Elsevier*, The Netherlands, 510 pp.
- MASUDA, A. (1962) - Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth. Sci. Nagoya Univ.*, 10: 173-187.
- MOORE, J.H. & RAMAMOORTHY, S. (1993) - Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment. *Springer-Verlag Inc.*, New York, 271 pp.
- MUDROCH, A. & AZCUE, J.M. (1995) - Manual of aquatic sediment sampling. *Lewis Publishers*, 219 pp.

- MUDROCH, A. & MACKNIGHT, S.D. (1994) – Techniques for aquatic sediments sampling. 2nd edition, *Lewis Publishers*, 236 pp.
TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. (1961) – Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72: 175-191.