

## ANÁLISE DE SEDIMENTOS DE FUNDO COLETADOS EM UM DOS LAGOS PERTENCENTES À ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DE BARUERI POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Andreza P. Ribeiro\*, Ana M. G. Figueiredo\*, Joel B. Sígolo\*\*

\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049 CEP 05422-970, São Paulo – SP

\*\*Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (IGc/USP)

Caixa Postal 11348 CEP 05422-970, São Paulo – SP

### ABSTRACT

The Wastewater Treatment Plant (WTP) of Barueri, São Paulo, Brazil, processes sewages from São Paulo metropolitan region, generating residual sludges, which have been cumulatively disposed over the land in open areas of the plant. In the present work, the distribution of 22 elements, including As, Co, Cr, Sb and Zn, the rare earth elements, U and Th, in bottom sediment samples from one of the lakes of the WTP of Barueri, were studied, in order to understand their geochemical behavior and identify the possible sources of these elements in the sediments. A vertical soil profile and the *in natura* rock, collected at the west side of lake, were also analyzed. The analytical technique employed was instrumental neutron activation analysis (INAA). The results obtained indicate an antropic origin to Zn in the lake sediments; on the other hand, the concentration to the other elements analyzed suggest that they derive from the lithologies of the Barueri region.

### INTRODUÇÃO

Com o aumento do interesse pelas questões ambientais, nas últimas décadas, a análise química de sedimentos passou a ser uma ferramenta importante em estudos ambientais, já que os sedimentos representam um dos melhores meios para concentrar metais nos ambientes aquático, podendo ser usados como indicadores de contaminação (FORSTNER & WITTMANN, 1983). Para este fim, a necessidade de se desenvolver e utilizar técnicas analíticas capazes de determinar concentrações da ordem de partes por milhão e até partes por trilhão, também tornou-se importante.

O objetivo principal deste trabalho é aplicar a análise por ativação com nêutrons (AAN), à determinação de metais (bário, cobalto, crômio, céso, ferro, háfnio, rubídio e zinco), semimetais (arsênio, antimônio e selênio), actínideos (urânio e tório) e terras-raras (lantânio, cério, neodímio, samário, európio, térbio, itérbio, lutécio e escândio) em sedimentos de fundo de uma das lagoas da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri-SP, visando o conhecimento do mecanismo de migração desses elementos para a lagoa a partir de resíduos dispostos no seu entorno ou de processos de degradação das rochas locais.

### MATERIAIS e MÉTODOS

#### ÁREA DE ESTUDO

A ETE de Barueri-SP, 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, atendendo a uma população aproximada de 2,5 milhões de habitantes.

A ETE de Barueri gera um volume diário aproximado de 127 m<sup>3</sup> de resíduos sob forma de lodo. Estes resíduos são portadores de uma parcela considerável do potencial poluidor

dos esgotos dos quais se originou. O lodo residual gerado deveria ser armazenado de forma adequada; entretanto, devido a fatores de ordem econômica, todo o lodo residual, gerado desde 1988 até 1996, ficou disposto em áreas livres do terreno da própria estação. Na ETE de Barueri existem dois ambientes lacustres artificiais, sendo que um deles, objeto deste estudo, possui metade de seu contorno constituído dos depósitos de lodo residual.

### AMOSTRAGEM e PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os sedimentos de fundo foram coletados manualmente por meio de um coletor de gravidade, modelo Kajak modificado. Em termos gerais, as amostras referentes ao topo do *core* foram subamostradas nos primeiros 3 ou 5 cm, enquanto que houve variação na subamostragem basal devido à profundidade do *core* recuperado. Os pontos de amostragem encontram-se na Figura 1. Um perfil de solo, com profundidade de 4 m, fracionado a intervalos de 20 cm, e a rocha sã, também foram coletados da margem oeste da lagoa. Todas as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno, conforme recomendações encontradas em Mudrock e Aczue (1995) e encaminhadas ao laboratório. As amostras de sedimento de fundo e solo foram secas a 40° C em estufa, moídas em almofariz de ágata e armazenadas em sacos de polietileno até a análise. A rocha sã, primeiramente foi fracionada e pulverizada, sendo também acondicionada em sacos de polietileno. As amostras de sedimento também foram submetidas à análise granulométrica.

### AAN

Alíquotas convenientes de soluções de concentração conhecida, dos elementos analisados, foram pipetadas em pedaços de 1 cm<sup>2</sup> de papel de filtro Whatman 40 e evaporadas à secura sob lâmpadas de raios infravermelhos. Os padrões, assim preparados, foram então acondicionados em envelopes de polietileno e selados a quente. Cerca de 100 mg das amostras (sedimento de fundo, solo e rocha) e dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) e BE-N (IWG) foram pesados e acondicionados da mesma forma que os padrões.

Amostras, padrões e materiais de referência foram inseridos em recipientes de alumínio e irradiados no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, em fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 10<sup>13</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, durante 16 horas. As medidas da radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama, consistindo de um detector de Ge hiperpuro, modelo GX 2020 (CANBERRA) e eletrônica associada.

### RESULTADOS

Foram coletadas amostras de sedimentos de fundo em dois períodos distintos do ano (baixa e alta pluviosidade). Os resultados apresentados na Tabela 1 referem-se apenas à fração superficial do período seco, já que não foram observadas variações significativas nas concentrações dos elementos estudados nos dois períodos. Os valores de concentração obtidos para os elementos foram comparados aos valores obtidos para a rocha sã (coletada da margem oeste da lagoa) e aos valores de concentrações médias da crosta terrestre para as rochas sedimentares (*shale*) (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961). De acordo com os resultados obtidos (Tabela 1) observa-se que a maioria dos elementos determinados apresentou valores de concentração concordando com os valores do *shale*, como é o caso do Co, Cr e Sb; além disso, o elemento As, assim como o Rb, apresentaram valores de concentração menores do que os valores encontrados na rocha sã. Com relação aos elementos terras raras (ETR), embora os valores de concentração determinados sejam significativamente mais altos que os valores do *shale*, estes valores concordam com os teores de ETR encontrados no perfil de solo analisado (Tabela 2), o que é observado

também para os elementos U e Th, que apresentaram valores de concentração concordando com a rocha sã. Estes teores encontrados indicam que a fonte emissora desses elementos não está associada a uma contribuição antrópica.

Por outro lado, os resultados obtidos para o Zn, em todas as estações de amostragem, superam consideravelmente o teor determinado na rocha sã, ficando acima também do valor de concentração encontrado no *shale*, sugerindo uma possível contaminação deste elemento devido aos resíduos dispostos em torno do lago. Tal afirmação pode ser fundamentada pelo estudo feito por ASSUNÇÃO e SÍGOLO (1998) sobre a evolução geoquímica de lodos gerados na ETE de Barueri. O material analisado apresentou altos teores de Zn, além disso, estes pesquisadores verificaram que este metal, juntamente com Cr e Ag, é remobilizado de uma forma mais intensa do que os outros elementos analisados no estudo.

De acordo com DINESCU e DULIU (2001), a investigação da concentração de alguns elementos, principalmente metais, em perfis verticais de solo ou sedimento pode ser relacionada aos valores de concentração do Sc no perfil vertical analisado, com o objetivo de verificar se a origem desses elementos pode ser considerada antrópica. A escolha do Sc se deve ao fato de ele ser considerado, na maioria dos casos, um elemento de origem natural em estudos ambientais e a sua presença não ser atribuída a qualquer processo de origem antrópica. Este tipo de estudo foi aplicado a alguns elementos (Co, Cr, Sb e Zn) determinados nas amostras de coletadas.

Os resultados obtidos para as razões Co/Sc e Cr/Sc não apresentaram variações significativas, nas amostras de topo e base. Com relação à razão Sb/Sc, foram observadas algumas variações entre topo e base, entretanto, tais variações devem ser consideradas com cautela, devido a alguns valores de concentração determinados estarem muito próximos ao limite de detecção (LD) do método analítico (LD para Sb =  $0,082\mu\text{g g}^{-1}$ ). Já para a razão Zn/Sc os valores obtidos para a fração superficial do *core* (variando entre 7 e 10), em praticamente todas as estações de amostragem, superaram os valores obtidos para a razão Zn/Sc referente à base do *core*, que variou entre 4 e 6, reforçando a idéia de uma possível contaminação do local por esse elemento.

Os resultados obtidos na análise granulométrica mostraram que a fração silte, juntamente com a fração argila, para o topo do *core*, apresentaram valores compreendidos entre 85 e 95%, mostrando que as variações de concentrações dos elementos analisados, nas estações estudadas, não são devidas às diferenças na porcentagem de finos nas amostras.

Os valores de concentrações obtidos para os ETR, tanto para as amostras de sedimento (Tabela 1), quanto para o perfil de solo (Tabela 2) e para a rocha sã, foram normalizados em relação às concentrações nos condritos (MASUDA, 1962). O padrão de distribuição obtido para os ETR nos sedimentos (Figura 2), apresentando maior concentração dos ETR leves em relação aos ETR pesados, mostra uma assinatura de rochas graníticas (HENDERSON, 1984), semelhante ao encontrado por FERREIRA (1996) em rochas do Complexo de Itaqui. O mesmo padrão de distribuição dos ETR é observado para o perfil de solo e para a rocha sã (Figura 2), confirmando que a origem desses elementos está associada à litologia da região e não a um enriquecimento devido a uma contribuição antrópica.

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que somente o Zn encontrado nos sedimentos é proveniente dos resíduos dispostos em torno da lagoa estudada. Os teores dos ETR, U e Th estão relacionados à fonte granítica do Complexo de Itaqui.

### 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. 1998. Evolução Geoquímica de lodos gerados na ETE de Barueri, SP: Efeitos da sua exposição ao clima tropical. *Geochim. Brasil.*, **12**(1/2): 001-016.
- DINESCU, L.C.& DULIU, O.G. 2001. Heavy metal pollution of some Danube Delta lacustrine sediments studied by neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, **54**: 853-859.
- FERREIRA, C.J. 1996. *Geoquímica e análise da deformação do Complexo Itaqui, SP: evolução de granitos cálcio-alcálicos poli-intrusivos*. Tese de. Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Estado de São Paulo, 210pgs.
- HENDERSON, P. 1984. *Rare earth element geochemistry*. Vol. 2. Elsevier Scient. Publ. Co, New York, p.: 510.
- FORSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Heidelberg, Springer Verlag, p.:486.
- MASUDA, A. (1962) Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and attempt to analyze separation-index patterns of some minerals. *J. Earth. Sci. Nagoya Univ.* **10**: 173-187.
- 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.

### ANEXOS

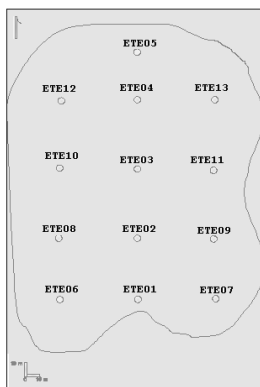


Figura 1: Malha de amostragem regular com as respectivas estações de coleta

Tabela 1: - Valores de concentrações obtidos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para as amostras de sedimento referentes à fração superficial do core, coletadas nas estações de amostragem da ETE de Barueri, no período seco.

Elemento	ETE01 (0-3cm)	ETE02 (5-10cm)	ETE03 (0-3cm)	ETE04 (0-3cm)	ETE05 (0-3cm)	ETE06 (0-3cm)	ETE07 (0-5cm)	ETE08 (0-15cm)	ETE09 (0-5cm)	ETE10 (0-3cm)	ETE12 (0-3cm)	Rocha sã	Shale
As	2,6 ± 0,1	8,3 ± 1,3	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	3,4 ± 0,2	4,4 ± 0,2	2,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2	4,0 ± 0,2	5,3 ± 0,2	4,3 ± 0,2	8,5 ± 0,4	13
Ba	697 ± 7	1024 ± 60	706 ± 6	635 ± 6	945 ± 9	641 ± 7	754 ± 8	695 ± 7	659 ± 7	585 ± 6	650 ± 7	592 ± 6	580
Co	14 ± 1	23 ± 2	18 ± 1	54 ± 2	15 ± 1	17 ± 1	17 ± 1	17 ± 1	17 ± 1	13 ± 1	14 ± 1	4,9 ± 0,3	19
Cr	58,0 ± 0,2	59 ± 5	85 ± 7	87,0 ± 0,3	76 ± 2	83 ± 7	89 ± 8	80 ± 7	80 ± 7	78 ± 7	73 ± 7	12 ± 1	90
Cs	7,0 ± 0,2	9 ± 3	6,4 ± 0,2	4,4 ± 0,2	7 ± 1	5,8 ± 0,1	5,9 ± 0,3	7 ± 1	7 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	2,8 ± 0,4	5
Fe (%)	3,60 ± 0,04	4,6 ± 0,1	5,20 ± 0,01	4,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,8 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,6 ± 0,1	1,80 ± 0,03	4,7
Hf	13,0 ± 0,2	6,01 ± 0,02	7,5 ± 0,1	13,0 ± 0,2	7,3 ± 0,4	4,5 ± 0,3	5,9 ± 0,3	2,8 ± 0,2	3,8 ± 0,2	4,7 ± 0,3	6,3 ± 0,4	7,0 ± 0,4	2,8
Mo	3,6 ± 0,6	2,62 ± 0,04	2,5 ± 0,4	2,5 ± 0,5	4,8 ± 0,8	3,6 ± 0,6	3,9 ± 0,7	11,6 ± 1,8	4,3 ± 0,8	6 ± 1	3,2 ± 0,6	4,6 ± 0,8	2,6
Rb	134 ± 5	151 ± 4	169 ± 7	113 ± 4	189 ± 2	133 ± 5	189 ± 7	150 ± 6	153 ± 6	88 ± 3	103 ± 4	251 ± 10	140
Sb	0,4 ± 0,1	0,21 ± 0,02	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,30 ± 0,03	1,5
Sc	12 ± 1	12,2 ± 0,4	16 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	15 ± 1	16 ± 1	14 ± 1	10,7 ± 0,4	13
Se	1,6 ± 0,3	0,87 ± 0,01	0,6 ± 0,1	2,2 ± 0,2	---	0,40 ± 0,02	0,9 ± 0,1	0,60 ± 0,04	0,35 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,6
Ta	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,48 ± 0,03	1,8
Th	55 ± 1	26 ± 1	30 ± 1	29 ± 1	28 ± 1	28 ± 1	25 ± 1	30 ± 1	27 ± 1	32 ± 1	27 ± 1	27 ± 1	12
U	6 ± 1	2,80 ± 0,02	4,0 ± 0,4	4,0 ± 0,4	6 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	6 ± 1	7 ± 1	3,7
Zn	105 ± 9	95 ± 1	152 ± 13	100 ± 8	156 ± 10	157 ± 9	174 ± 10	122 ± 8	172 ± 11	119 ± 7	124 ± 8	59 ± 4	95
La	152 ± 12	155 ± 3	138 ± 10	180 ± 14	201 ± 9	212 ± 12	187 ± 11	250 ± 15	210 ± 13	227 ± 14	196 ± 12	55 ± 3	92
Ce	181 ± 4	233 ± 5	133 ± 3	151 ± 3	180 ± 1	185 ± 1	149 ± 1	192 ± 1	167 ± 1	257 ± 1	201 ± 1	86 ± 1	80
Nd	162 ± 9	127 ± 6	136 ± 6	188 ± 5	101 ± 6	115 ± 6	101 ± 6	138 ± 7	104 ± 6	111 ± 6	96 ± 5	43 ± 3	24
Sm	23 ± 2	20,4 ± 1,4	16 ± 2	25 ± 2	25 ± 1	25 ± 1	24 ± 1	31 ± 1	26 ± 3	25 ± 1	23 ± 1	11,9 ± 0,3	6,4
Eu	2,7 ± 0,1	3,90 ± 0,04	3,6 ± 0,1	5,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1	3,8 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1	1,10 ± 0,02	1,0
Tb	1,8 ± 0,1	1,80 ± 0,03	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0
Yb	3,3 ± 0,2	2,9 ± 0,2	3,7 ± 0,3	3,5 ± 0,2	4 ± 1	4,3 ± 0,2	5 ± 1	4,6 ± 0,2	5,5 ± 0,2	4,6 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,6 ± 0,1	2,6



**Sociedade Brasileira de Geoquímica - SBGq**  
**VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**  
**I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul**  
*21 a 26 de outubro de 2001*  
*Curitiba – Paraná – Brasil*

045

Lu	0,60 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,60 ± 0,02	0,60 ± 0,02	0,70 ± 0,03	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,60 ± 0,02	1,0 ± 0,1	0,7
----	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-----------	-----

(---) Valores não determinados

Tabela 2: Valores de concentrações obtidos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para o perfil de solo coletado à margem oeste da lagoa 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)
As	0,5 ± 0,1	---	---	---	---	---
Ba	953 ± 53	845 ± 54	995 ± 49	606 ± 34	701 ± 27	657 ± 29
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
Cr	18,6 ± 0,5	45 ± 1	39 ± 1	45 ± 1	62 ± 2	41 ± 1
Cs	3,0 ± 0,4	6 ± 1	8 ± 1	3,0 ± 0,4	3,2 ± 0,4	38 ± 1
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
Hf	10 ± 1	12 ± 1	13 ± 1	15 ± 1	14 ± 1	16 ± 1
Rb	138 ± 1	193 ± 8	254 ± 10	105 ± 4	106 ± 4	184 ± 2
Sb	---	0,14 ± 0,01	---	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	---
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
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
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
Th	51 ± 1	38,8 ± 0,5	42 ± 1	32,0 ± 0,4	35,5 ± 0,4	43 ± 1
U	4,1 ± 0,5	4 ± 1	4,8 ± 0,4	3,9 ± 0,5	4,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2
Zn	55 ± 5	97 ± 8	133 ± 11	46 ± 4	46 ± 4	81 ± 7
La	177 ± 9	227 ± 17	298 ± 5	196 ± 6	222 ± 16	330 ± 14
Ce	288 ± 21	213 ± 16	221 ± 16	304 ± 22	436 ± 32	383 ± 13
Nd	109 ± 9	164 ± 13	193 ± 16	139 ± 11	154 ± 13	192 ± 15
Sm	20 ± 0,4	24 ± 2	34 ± 2	24 ± 1	27 ± 1	35 ± 2
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
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
Yb	2,3 ± 0,2	5 ± 1	3,8 ± 0,4	6 ± 1	4,4 ± 0,4	4,0 ± 0,4
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

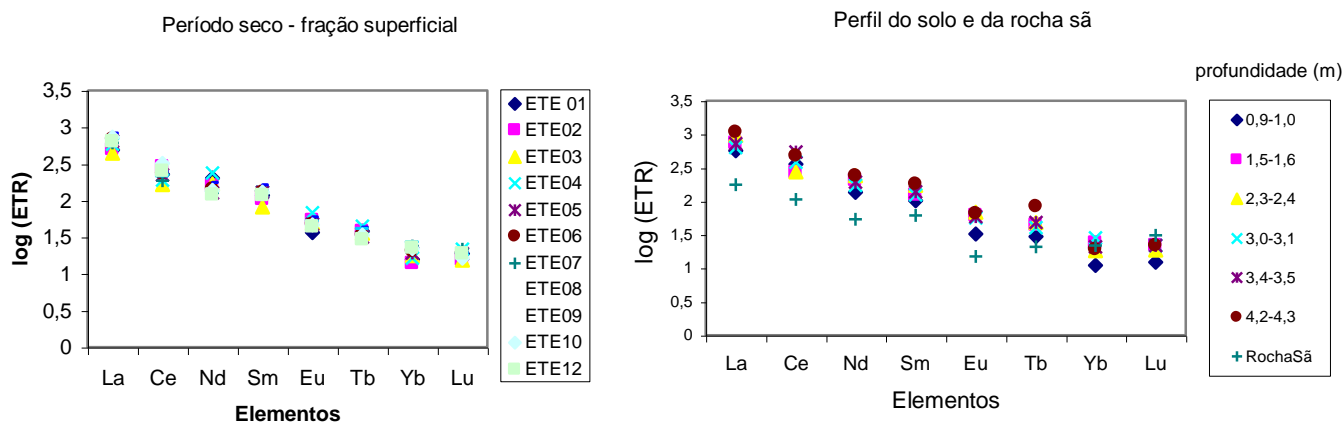


Figura 2: Valores dos ETR normalizados para os valores dos condritos