



Avaliação da concentração de metais em sedimentos do Reservatório Guarapiranga, São Paulo, por ICP OES

Guilherme M. GUIMARÃES¹, Robson. L. FRANKLIN², Deborah I. T. FÁVARO¹

1-Laboratório de Ativação Neutrônica (LAN), Centro do Reator de Pesquisas, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) – gui.tato@terra.com.br, defavaro@ipen.br; 2-Laboratório de Química Inorgânica, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) – robsonf@cetesbnet.sp.gov.br

Resumo

O reservatório Guarapiranga, localizado na Região Metropolitana São Paulo, tem apresentado uma degradação significativa na qualidade da água devido ao despejo de esgoto doméstico sem tratamento e de efluentes industriais. Neste estudo, amostras de sedimento desse reservatório foram coletadas e analisadas por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e os metais Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn foram determinados. Os resultados obtidos foram comparados com os valores orientadores TEL e PEL estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME). Os sedimentos apresentaram elevadas concentrações dos metais Cr, Cu, Pb e Zn para a maioria dos pontos amostrados, excedendo os limites TEL. Para os demais metais analisados não existem valores orientadores para comparação. O fator de enriquecimento (FE) foi também calculado.

Palavras-chave: sedimentos, metais, ICP OES, reservatório Guarapiranga

Abstract

The Guarapiranga Reservoir, located in São Paulo Metropolitan Region, is responsible for supplying about 20% of the entire population's water needs of this region. However, this system has shown significant degradation in water quality, due to untreated domestic sewage and industrial effluents. In this study sediment samples were collected from Guarapiranga Reservoir and analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP OES) for Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V and Zn determination. The data obtained were compared to the TEL and PEL oriented values established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Samples showed high concentration values mainly for the elements Cr, Cu, Pb and Zn exceeding TEL values for most sampling sites. For the other metals analyzed there is no oriented value for comparison. The Enrichment Factor (EF) was also calculated.

Keywords: sediments, metals, ICP OES, Guarapiranga reservoir

1. INTRODUÇÃO

A Bacia Hidrográfica da Represa Guarapiranga é uma sub-bacia da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê e está totalmente situada no Estado de São Paulo (CAMPAGNOLI, 2002; MATEUS, 2006). Esse reservatório apresenta um quadro populacional caracterizado por desequilíbrios e impactos ambientais, devido à crescente ocupação urbana irregular, gerando distribuição insuficiente de água para abastecimento público, contaminação do solo e da água (CAMPAGNOLI, 2002).

No presente estudo avaliou-se a concentração dos metais Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn em amostras de sedimentos superficiais coletadas em cinco pontos desse reservatório, utilizando-se a técnica de ICP OES. Os valores obtidos de concentração foram comparados com os valores orientadores TEL e PEL, visando obter um diagnóstico do nível de contaminação por metais nesse reservatório. O fator de enriquecimento (EF) foi também calculado.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostragem e preparação das amostras

As amostras de sedimento do Reservatório Guarapiranga foram coletadas em abril de 2009, por amostragem direta dos sedimentos de fundo, até a camada de 20 cm de profundidade no substrato, utilizando-se o amostrador de mandíbula *Van Veen*. A localização dos pontos de coleta é descrita abaixo:

SG-1: Braço do rio Embu-Mirim a cerca de 300 metros a jusante da estrada de Cumbica. (S 23°42'375" e W 046°46'026" – Profundidade: 3,5 metros); **SG-2:** Braço do rio Embu-Guaçu a cerca de 1 km a montante da ponte do rodanel. (S 23°46'153" e W 46°46'564" – Profundidade: 6,0 metros); **SG-3:** Braço do Rio Parelheiros – a cerca de 1 km a montante da Ilha dos Eucaliptos. (S 23°45'107" e W 46°43'318" – Profundidade 4,1 metros); **SG-4:** No meio do Corpo Central em frente ao clube de campo Castelo. (S 23°43'021" e W 46°43'213" – Profundidade: 8,5 metros); **SG-5:** No meio do corpo central, em frente ao Parque Guarapiranga, cerca de 500 metros a montante da captação da SABESP. (S 23°40'351" e W 46°43'434").

As amostras de sedimentos (fração < 2mm) foram secas em estufa ventilada a 45°C até peso constante, trituradas e peneiradas em peneira de 200 mesh.

2.2 Digestão e determinação dos metais em sedimentos por ICP OES

As amostras e os materiais de referência foram previamente submetidos à digestão ácida assistida por microondas, método SW-846 3051A (USEPA, 2007). Após a digestão, amostras, materiais de referência e branco foram filtrados em balão volumétrico (50 mL) e o volume completado com água Milli-Q. As amostras digeridas foram lidas no equipamento de ICP OES, SPECTRO Flame ModulaS, do Laboratório de Química Inorgânica da CETESB. Todas as determinações foram feitas em duplicata. Para controle de qualidade dos resultados, foram utilizados os materiais de referência certificados Contaminated Soil SS-1 e Contaminated Soil SS-2 (EnviroMAT), que possuem valores certificados de concentração total e valores obtidos quando se utiliza esse método de digestão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram considerados bons, os resultados para os elementos que apresentaram valores de erro relativo < 25%. Para o material SS-1, os elementos Al, Cr, Li, Na, Ti e V e Be para o material SS-2, apresentaram valores de E.R> 25%. Para os demais elementos analisados, os valores encontrados foram considerados satisfatórios, comprovando a exatidão da metodologia analítica empregada.



A Tabela 1 apresenta os resultados de concentração obtidos para as amostras de sedimentos obtidos por ICP OES e também os valores de TEL e PEL. A seguir, são comparados os valores de concentração obtidos com os valores orientadores TEL e PEL, nos diferentes pontos amostrados.

O ponto **SG-1** apresentou concentrações de Cr, Ni e Zn abaixo dos valores orientadores TEL. Contudo, os elementos Cu e Pb apresentaram concentrações que excederam esses limites, com o Cu apresentando valores acima do limite PEL. Esse ponto está localizado na entrada do rio Embu Mirim, que traz esgotos não tratados provenientes do município de Itapecerica da Serra. De acordo com a CETESB (2007), não há histórico de contaminações por metais nas águas deste rio e nem de grandes indústrias em seu percurso. O ponto **SG-2** apresentou valores acima de TEL somente para os metais Cr e Zn e o ponto **SG3**, para os elementos Cr, Cu, Pb e Zn. O rio Embu Guaçu (**SG-2**) traz os esgotos tratados da cidade de Embu Guaçu e também esgotos clandestinos. Aqui também não há histórico de poluição de metais em suas águas e indústrias. O rio Parelheiros (**SG-3**), corta a zona sul de SP, carrega esgotos não tratados para o reservatório e recebe transposição de águas do reservatório Billings do braço do Taquacetuba. Há algumas pequenas indústrias em seu entorno. (CETESB, 2007) Os pontos **SG-4** e **SG-5** ultrapassaram os limites de TEL para os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e excederam o limite PEL para o Cu. O ponto **SG-4** (meio do reservatório) apresenta histórico de contaminação por metais em programas de monitoramento desenvolvidos pela CETESB. O ponto **SG-5** é situado próximo ao local de captação de água para tratamento e posterior distribuição para a população da Região Metropolitana de São Paulo. A concentração de Cu neste ponto é a maior, devido ao lançamento contínuo de enormes quantidades de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para combate à proliferação de algas na represa.

A Tabela 2 apresenta os valores de FE para todos os elementos em relação ao UCC (Upper Continental Crust) (WEDEPOHL, 1995) como valores de background e Sc como elemento normalizador. Os valores de Sc foram retirados do estudo de Guimarães (2009). Um $\text{FE} > 1,5$ indica contribuições antropogênicas. Ponto **SG-01** ultrapassou esse valor para Cu e Zn; **SG-02** para Cu, Fe e Zn; **SG-03**, Cu e Zn; **SG-04**, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn; **SG-05**, Cu, Mn e Zn.

4. CONCLUSÕES

Os valores de concentração para os elementos Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Ti, V e Zn, determinados por ICP OES, nas amostras de sedimento, mostraram-se um importante instrumento para avaliação do nível de



contaminação do sedimento desse reservatório por metais. Em geral, as concentrações dos metais Cr, Cu, Pb e Zn excederam os limites TEL na maioria dos pontos amostrados e as altas concentrações de Cu encontradas, comprovam a necessidade de monitoramento contínuo deste sistema e evidenciam a ação antrópica direta nas condições do reservatório.

Tabela 1 – Resultados de concentração (mg kg^{-1}) nas amostras de sedimento, obtidas por ICP OES.

	SG1	SG2	SG3	SG4	SG5	TEL*	PEL*
Al	76882 ± 999	30036 ± 352	42538 ± 812	62463 ± 647	62135 ± 845		
Ba	180 ± 6	90 ± 2	108 ± 4	113,7 ± 0,3	131 ± 3		
Be	1,71 ± 0,02	1,079 ± 0,007	1,67 ± 0,03	1,05 ± 0,018	1,081 ± 0,008		
Ca	2384 ± 42	760 ± 16	1543 ± 48	1544 ± 39	1166 ± 5		
Co	7,8 ± 0,4	7,62 ± 0,06	6,1 ± 0,2	6,4 ± 0,3	7,3 ± 0,4		
Cr	35,6 ± 0,9	41,9 ± 0,8	50,73 ± 0,4	65,1 ± 1,6	57,2 ± 0,9	37,3	90
Cu	267 ± 3	20,6 ± 0,4	90,0 ± 0,2	1956 ± 31	3361 ± 29	35,7	197
Fe	28384 ± 51	36608 ± 472	29416 ± 788	58111 ± 797	52493 ± 714		
Li	22,6 ± 0,6	17,6 ± 0,7	24,2 ± 0,8	13,8 ± 0,7	28,2 ± 0,9		
K	1948 ± 179	1424 ± 130	1577 ± 294	1544 ± 302	1498 ± 183		
Mg	1058 ± 8	674 ± 6	952 ± 24	946 ± 12	858 ± 15		
Mn	203 ± 10	303 ± 15	195 ± 13	772 ± 37	1081 ± 35		
Na	161,6 ± 1,2	72 ± 0,8	83 ± 1,3	155 ± 0,4	140,2 ± 0,6		
Ni	14,5 ± 0,2	11,6 ± 0,6	16,1 ± 0,3	19,5 ± 0,7	24,8 ± 0,4	18	35,9
Pb	61 ± 9	35 ± 5	43 ± 8	69 ± 8	62 ± 8	35	91,3
Ti	465 ± 3	167 ± 4	192 ± 4	315 ± 6	281,4 ± 1,7		
V	74 ± 0,7	46,1 ± 1,5	46,0 ± 1,1	87,5 ± 1,1	82 ± 3		
Zn	112,8 ± 0,7	142 ± 3	163,5 ± 0,5	188 ± 4	131 ± 4	123	315

* Valores orientadores do Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)

Tabela 2 – Valores de Fator de Enriquecimento (FE) para as amostras de sedimentos.

	Al	Ba	Be	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Li	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	V	Zn
SG-01	0,97	0,26	0,54	0,08	0,65	0,99	18,2	0,90	1,00	0,07	0,08	0,38	0,01	0,76	0,51	0,15	1,36	2,12
SG-02	0,48	0,17	0,43	0,03	0,82	1,50	1,8	1,48	1,00	0,06	0,06	0,72	0,00	0,78	0,37	0,07	1,09	3,42
SG-03	0,50	0,15	0,49	0,05	0,48	1,32	5,7	0,87	1,00	0,05	0,06	0,34	0,00	0,79	0,33	0,06	0,79	2,86
SG-04	1,29	0,27	0,54	0,08	0,88	2,97	219	3,01	1,00	0,09	0,11	2,34	0,01	1,67	0,95	0,16	2,64	5,78
SG-05	0,63	0,15	0,27	0,03	0,49	1,27	183	1,32	1,00	0,04	0,05	1,60	0,00	1,04	0,41	0,07	1,21	1,96

5. REFERÊNCIAS

- CAMPAGNOLI, F. A. Aplicação do assoreamento na definição de Geoindicadores Ambientais em áreas urbanas: exemplo na Bacia do Alto Tietê. 2006. 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CCME- CCME, 2001 - Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables- <http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/ceqg/sediment/default.cfm>
- CETESB – Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado De São Paulo 2006 – São Paulo, Brasil, 2007.
- Guimarães, G.M., Fávaro, D. I.T., Franklin, R.L., Ferreira, F.J., Bevilacqua, J.E. Metal and Trace Element Assessment of Sediments From Guarapiranga Reservoir, São Paulo State, by Neutron Activation Analysis. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009, CR Rom*
- MATEUS, R. S. Modelo Hidrológico da Bacia Hidrográfica da Represa Guarapiranga – São Paulo (SP). 2006. 154 p. Tese (Mestrado em Geografia Física) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- US EPA - Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts 1994 (1). 12p. Disponível em <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3015.pdf> Acessado em 23.11.2007.
- WEDEPOHL, K.H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(7), 1217-1232, 1995.