

# DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS EM SEDIMENTOS LACUSTRES DA 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  
05422-970, São Paulo, Brasil

\*\* Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo,  
Caixa Postal 11348  
05422-970, São Paulo, Brasil

## ABSTRACT

A Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri (ETE), São Paulo, processa esgotos da região metropolitana de São Paulo. A operação da ETE resulta na geração de resíduos sob forma de lodos, os quais vêm sendo dispostos a céu aberto em áreas livres do terreno da própria estação. O presente trabalho tem por finalidade aplicar a técnica de análise por ativação com nêutrons (AAN) para determinação de metais (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn), semi-metais (As, Sb) e terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, e Lu) em sedimentos de fundo de uma das lagoas da ETE de Barueri, com o objetivo de caracterizar o seu comportamento geoquímico nos sedimentos. Os resultados preliminares obtidos sugerem serem as litologias circundantes à lagoa as principais fontes de emissão dos elementos analisados.

## I. INTRODUÇÃO

Nos sistemas aquáticos, sedimentos representados por materiais detríticos depositados no fundo dos corpos d'água são denominados sedimentos de fundo. A literatura sobre tais sistemas demonstra que os sedimentos atuam como reservatório ou fonte de metais pesados, aspecto que tem despertado interesse em diferentes investigações científicas neste campo[1,2]. Os metais pesados nos sedimentos podem ter origem natural e/ou antrópica. O tempo de residência dos metais nesse ambiente depende de vários processos no meio, os quais promovem sua fixação ou remobilização.

Os sedimentos lacustres podem ser considerados como o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um sistema aquático, sendo um dos compartimentos mais importantes dos sistemas aquáticos continentais.

No contexto da poluição ambiental, o estudo sobre a distribuição de metais em sedimentos é de grande importância. Tem-se demonstrado que os sedimentos representam um dos melhores meios para concentrar metais nos ambientes aquáticos, podendo ser usados como monitores de contaminação.

A análise de sedimentos tem sido largamente utilizada para avaliar a qualidade de sistemas aquáticos em

relação ao teor de metais pesados [1]. Por exemplo, um dos objetivos dos estudos de poluição com metais em sedimentos de estuários são a compreensão dos fenômenos de transporte nesses complexos ecossistemas e o conhecimento do histórico da poluição.

A necessidade de métodos analíticos sensíveis e exatos para a determinação de traços em concentrações quase sempre da ordem de partes por milhão ou partes por bilhão torna-se, portanto, muito importante. A análise por ativação com nêutrons (AAN) tem sido largamente utilizada para a análise de sedimentos, sendo possível 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 [3,4].

Na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri, São Paulo, existem dois ambientes lacustres artificiais, sendo que um deles possui metade de seu contorno constituído de depósitos de resíduo do tratamento da ETE de Barueri (lodo de esgoto). Este lodo, em função das características do processo de tratamento, é portador de uma parcela considerável do potencial poluidor dos esgotos dos quais se originou, apresentando teores variáveis de diversas substâncias prejudiciais ao meio ambiente, principalmente de metais pesados. Muitos desses metais, principalmente As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pb e Zn podem, em algumas situações, ser causadores de impactos ambientais extremamente negativos. De modo geral, os

lodos produzidos nas ETE's contêm quantidades bastante significativas – e também variáveis – de praticamente todos esses elementos e assim podem trazer sérios riscos para a solo, água e organismos com os quais possa vir a entrar em contacto. Apesar de não ser permitido o acesso à ETE de Barueri, a população vizinha, de baixa renda, vem utilizando esta lagoa para pesca e consumo de pescado.

A finalidade deste trabalho, é aplicar a técnica de AAN para a determinação de metais (Ba, Ca, Co Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn), semi-metais (As, Br, Sb e Se) actínídeos (U, Th) e terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu), em sedimentos de fundo desta lagoa da Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri, com o objetivo de caracterizar o comportamento geoquímico desses elementos nos sedimentos. Com base nos resultados das análises químicas, pretende-se definir a fonte de contaminação, tendo como hipótese central que os resíduos dispostos em torno do lago possam ser os emissores principais desses metais.

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo. A Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de Barueri, 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. A ETE de Barueri atende a uma população aproximada de 2,5 milhões de habitantes, processando uma vazão de 4,5 m<sup>3</sup>/s de esgotos [5]. A área de estudo situa-se no município de Barueri e insere-se na região metropolitana de São Paulo, tendo sua localização específica nos limites do terreno da ETE de Barueri, entre a margem esquerda do rio Tietê e o leito da estrada de ferro da FEPASA. A operação da ETE de Barueri resulta na geração de resíduos sob a forma de lodos, que totalizam um volume diário médio aproximado de 127 m<sup>3</sup> [6]. O fato de a ETE de Barueri produzir grandes volumes de lodos residuais torna obrigatória a existência de um local adequado para recebê-los e armazená-los de forma adequada. No entanto, fatores de ordem técnica e econômica impossibilitaram a definição desse local e, assim, 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 local adequado para recebê-los em caráter definitivo. Por causa disto, praticamente todo o lodo produzido pela ETE de Barueri desde 1988 até 1996 permaneceu acumulado no terreno da própria estação, resultando num volume aproximado de 215.000 m<sup>3</sup> de resíduos dispostos ao ar livre, sob a forma de pilhas e camadas tabulares depositadas diretamente sobre o solo. Esses resíduos originaram quatro grandes corpos, localizados em setores diferentes do terreno da ETE, ocupando uma área total de cerca de 76.000 m<sup>2</sup>. O ambiente lacustre, objeto deste projeto, encontra-se inserido nesta área e possui aproximadamente 8000 m<sup>2</sup>.

Amostragem. Os sedimentos de fundo foram coletados manualmente, por meio de coletor de gravidade (*corer*), modelo Kajak modificado. Os pontos de amostragem encontram-se na Figura 1. Neste trabalho, serão apresentados os resultados preliminares obtidos para as estações ETE02, ETE03, ETE08 e ETE12, por

representarem pontos do centro da lagoa (ETE02 e ETE03) e pontos da borda da lagoa (ETE08 e ETE12), mais próximos dos depósitos de resíduos de lodo de esgoto. Foram coletados os primeiros 3 a 5 cm das amostras de sedimento nas 4 estações e de 15 a 20 cm nas estações ETE03 e ETE12. As amostras foram colocadas em sacos de polietileno, conforme recomendações encontradas em Mudrock & Aczue [7] e levadas sob refrigeração para o laboratório. As amostras foram secas a 40°C em estufa, moídas em almofariz de ágata e armazenadas em sacos de polietileno até a análise.

Preparação das amostras e padrões. Foram preparadas soluções de concentração conhecida dos elementos analisados, usando reagentes de pureza analítica. Alíquotas convenientes de cada solução foram pipetadas em pedaços de 1 cm<sup>2</sup> de papel de filtro Whatman 40 e evaporadas à secura sob lâmpada de raios infra-vermelhos. Os papéis de filtro assim preparados foram acondicionados em envelopes de polietileno. Cerca de 100 mg das amostras e dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), GS-N e BE-N (IWG) foram pesados em envelopes de polietileno previamente limpos com solução de ácido nítrico diluído e selados a quente.

Irradiação e Contagem. 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<sup>13</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, 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 <sup>60</sup>Co. 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.

## III. RESULTADOS

Para verificação da precisão e exatidão da técnica analítica, o material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) foi tomado como amostra.

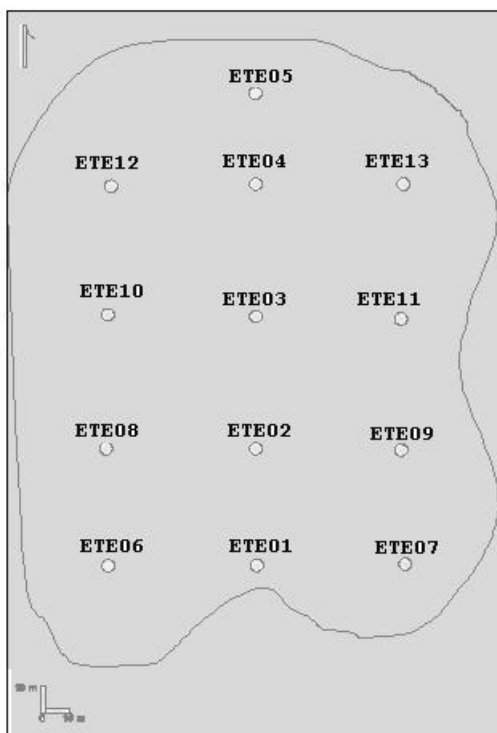


Fig. 1. Pontos de amostragem

TABELA 1. Resultados obtidos para o material de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704)

Elementos	Concentração Obtida ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Valores certificados
As	$20,3 \pm 0,3$	$23,4 \pm 0,8$
Ba	$450,2 \pm 2,3$	$414 \pm 12$
Co	$13,4 \pm 0,3$	$14,0 \pm 0,6$
Cr	$139,83 \pm 2,32$	$135 \pm 5$
Cs	$5,6 \pm 0,4$	(6)*
Fe (%)	$4,3 \pm 0,2$	$4,11 \pm 0,10$
Hf	$7,9 \pm 0,2$	(8)*
Mo	$11,2 \pm 0,3$	---
Rb	$102,6 \pm 1,1$	(100)*
Sb	$3,70 \pm 0,03$	$3,79 \pm 0,15$
Ta	$1,20 \pm 0,03$	---
Th	$8,90 \pm 0,06$	(9,2)*
U	$2,5 \pm 0,3$	$3,13 \pm 0,13$
Zn	$443,9 \pm 2,6$	$438 \pm 12$
La	$29,7 \pm 0,3$	(29)*
Ce	$64,8 \pm 0,2$	(72)
Nd	$30,5 \pm 0,6$	---
Sm	$6,1 \pm 0,1$	(6,7)*
Eu	$1,30 \pm 0,03$	(1,3)*
Tb	$1,20 \pm 0,04$	---
Yb	$2,8 \pm 0,2$	(2,8)*
Lu	$0,50 \pm 0,02$	(0,6)*
Sc	$11,7 \pm 0,3$	(12)*

\* Valores de informação

Na Tabela 1, encontram-se os resultados obtidos para esse material de referência, bem como os valores certificados. Os dados apresentados na Tabela 1 concordaram com os valores certificados mostrando, para a maior parte dos elementos analisados, erros relativos entre 0 e 10%. Estes resultados mostram que a AAN é uma técnica exata e precisa para a determinação da concentração de um grande número de elementos traço em sedimentos, na faixa de concentração de  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Os resultados preliminares obtidos para as amostras de sedimento de fundo coletadas na lagoa da ETE de Barueri, assim como as concentrações médias na crosta terrestre para rochas sedimentares (*shale*)[8], encontram-se na Tabela 2. Os valores da Tabela 2 mostram que os teores obtidos para os elementos As, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, Sc, Ta e U concordam com os valores do *shale*, o que aparentemente indica um não enriquecimento devido à contribuição antropogênica. Mesmo quando há variações consideráveis na concentração, como para o As entre as estações 2 e 8 a (0-3cm) de profundidade, esses valores ainda estão muito abaixo do valor de referência.

Os valores de concentração encontrados para os ETR leves e intermediários (La a Tb) sugerem que a fonte original desses elementos encontra-se associada às rochas graníticas e granitóides do Complexo de Itaquí, encontrado nas vizinhanças do ambiente lacustre [9]. Essas rochas granitóides, após alteração intempérica, fracionaram os ETR e permitiram esta contribuição nos sedimentos analisados. O padrão de distribuição obtido para os elementos terras raras, apresentando maior concentração dos ETR leves em relação aos ETR pesados, mostra uma assinatura de rochas graníticas [10], semelhante ao observado por Ferreira [9] em rochas do Complexo de Itaquí, o que contribui para essa afirmação. O teor de cerca de 2,5 vezes o valor do *shale* obtido para o Th, assim como para o Ba, pode também estar relacionado à fonte granítica/granitóide do Complexo de Itaquí.

A diferença dos resultados obtidos para o Zn, entre as amostras ETE03 e ETE12 em diferentes profundidades (Tab. 2), pode sugerir uma possível contaminação de Zn devido aos resíduos dispostos em torno da lagoa, uma vez que os sedimentos mais superficiais (0-3cm) representam os sedimentos mais recentes, que poderiam ser oriundos dos depósitos de lodo no entorno da lagoa.

Esse estudo deverá ser continuado, em amostras coletadas nas outras estações mostradas na Fig. 1, completando a malha proposta da cobertura integral da lagoa. Além disso, serão coletadas amostras das litologias circundantes ao meio lacustre, no pressuposto de também serem fontes de emissão dos elementos investigados.

Tabela 2. Resultados obtidos para amostras de sedimentos de fundo da lagoa da ETE de Barueri ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Elemento	ETE02 (0-3cm)	ETE03 (0-3cm)	ETE03 (17-20cm)	ETE08 (0-3cm)	ETE12 (0-5cm)	ETE12 (15-20cm)	Shale
As	2,35 ± 0,10	1,59 ± 0,11	0,95 ± 0,09	0,8 ± 0,2	2,7 ± 0,2	1,42 ± 0,10	13
Ba	902 ± 88	318 ± 42	281 ± 32	1357 ± 74	652 ± 32	401 ± 37	580
Co	16,5 ± 0,9	23,3 ± 1,3	25,0 ± 0,3	14,9 ± 0,4	13,7 ± 0,5	22,4 ± 0,2	19
Cr	86 ± 3	86 ± 3	80 ± 1	40 ± 2	78 ± 3	82 ± 1	90
Cs	4,6 ± 0,3	4,9 ± 0,3	1,2 ± 0,2	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,4	1,5 ± 0,3	5
Fe (%)	5,2 ±	5,4 ± 0,3	5,6 ± 1,2	2,70 ± 0,04	4,9 ± 0,2	5,7 ± 1,2	4,7
Hf	2,8 ± 0,1	6,5 ± 0,4	9,4 ± 0,2	10,5 ± 0,3	5,14 ± 0,06	9,5 ± 0,2	2,8
Rb	123 ± 10	143 ± 12	33 ± 2	157 ± 9	98 ± 6	47 ± 2	140
Sb	1,19 ± 0,08	0,46 ± 0,07	---	---	0,81 ± 0,02	0,20 ± 0,03	1,5
Sc	16,2 ± 0,8	16,4 ± 0,9	17,0 ± 0,6	7,6 ± 0,1	14,9 ± 0,3	14,4 ± 0,5	13
Ta	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,02 ± 0,04	1,7 ± 0,1	1,8
Th	31,1 ± 0,9	30,3 ± 0,9	18,5 ± 0,2	30,6 ± 0,4	29 ± 1	24,7 ± 0,2	12
U	4,0 ± 1,1	4,0 ± 1,2	2,2 ± 0,3	4,7 ± 0,8	4,7 ± 0,4	2,6 ± 0,3	3,7
Zn	142 ± 7	149 ± 8	55 ± 3	68 ± 7	118 ± 3	50 ± 3	95
La	162 ± 4	179 ± 5	93 ± 2	158 ± 6	146 ± 7	143 ± 3	92
Ce	219 ± 2	181 ± 2	124 ± 4	251 ± 1	225 ± 1	138 ± 4	80
Nd	22 ± 2	19 ± 2	104 ± 5	124 ± 6	116 ± 1	106 ± 5	24
Sm	19,0 ± 0,2	22,5 ± 0,2	11,7 ± 0,4	19,4 ± 0,5	16 ± 1	18,3 ± 0,5	6,4
Eu	3,9 ± 0,3	4,6 ± 0,3	2,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,2	1,0
Tb	2,1 ± 0,2	2,0 ± 0,2	0,98 ± 0,01	1,60 ± 0,03	1,56 ± 0,01	1,8 ± 0,2	1,0
Yb	3,46 ± 0,07	3,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2	3,4 ± 0,4	2,5 ± 0,2	2,6
Lu	0,80 ± 0,05	0,93 ± 0,01	0,40 ± 0,02	0,44 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,50 ± 0,03	0,7

(---) Não detectado

#### AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo suporte financeiro (Processo No. 00/00546-3).

#### REFERÊNCIAS

[1] MOORE, J.W. and RAMAMOORTHY, S., **Heavy metals in natural waters; applied monitoring and impact assessment**, Springer-Verlag Inc., New York, 271p., 1993.

[2] FOSTER, I.D.L. and CHARLESWORTH, S.M., **Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation**, Hydrological process, vol. 10, No. 2, p. 227-261, 1996.

[3] FONG, B.B. and CHATT, A., **Characterization of deep sea sediments by INAA for radioactive waste management purposes**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, vol. 110, No. 1, p. 135-139, 1987.

[4] PELLEGATTI, F.; FIGUEIREDO, A.M.G.; WASSERMAN, J.C. **Estudo de alguns metais pesados e**

**outros elementos de interesse em testemunhos de sedimento na baía de Sepetiba, RJ (Brasil) por ativação neutrônica**, V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Seguro, Bahia, 1999, Anais, SBGq, p. 226-228, 1999.

[5] ASSUNÇÃO, J.C.B. and SÍGOLO, J.B., **Influência do ambiente tropical em lodos gerados na Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri-SP; comportamento dos metais pesados**. Revista Brasileira de Geociências, vol. 27, p. 335-364, 1997.

[6] SÃO PAULO (ESTADO) SABESP – CIA. DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO, ETE-BARUERI, **Manual sobre o funcionamento da ETE de Barueri**, 18p, 1994.

[7] MUDROCH, A. and AZCUE, J.M., **Manual of aquatic sediment sampling**. Lewis Publishers, 219p., 1995.

[8] TUREKIAN, K.K. and WEDEPOHL, K.H., **Distribution of the elements in some major units of the**

**Earth's crust.** Geol. Soc. Am. Bull. vol.72, p. 175-191, 1961.

[9] FERREIRA, C.J., **Geoquímica e análise da deformação do Complexo Itaqui, SP: evolução de granitos cálcio-alcálicos poli-intrusivos.** Tese de Doutorado, IG-UNESP, 1996.

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

### **ABSTRACT**

The Wastewater Treatment Plant (WTP) of Barueri, SP, processes sewage from São Paulo Metropolitan Region. The operation of the WTP results in the generation of residual sludges, which have been cumulatively disposed over the land in open areas of the plant. The present work aims the application of neutron activation analysis (NAA) to determine metals (Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn), semi-metals (As, Sb) and rare earth elements (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu) in bottom sediments from one of the lagoons of WTP of Barueri., in order to characterize their geochemical behavior in the sediments. The preliminary results obtained suggest that the neighboring lithology is the main source of the analysed elements.