

DISTRIBUIÇÃO DO CONTEÚDO DE Cu, Cr, Zn E Ni EM SEDIMENTOS LACUSTRES DA ETE DE BARUERI – SP

J. B. Sígolo¹ & V. Guimarães²

¹Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Universidade de São Paulo, jbsigolo@usp.br

²Pós graduanda do Programa de Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, valguima@usp.br

ABSTRACT

This work exhibits the concentration of heavy metals (Cu, Cr, Zn and Ni) in samples of bottom and suspended sediment. The samples of bottom sediment were sub samples in the field in top sub samples and base, by this way it is possible verify the heterogeneity and heavy metal contents in this materials. In sub samples were made macroscopic analyses, determination of the physical-chemical parameters (pH, Eh and temperature) and total chemical analyses. Those analyses indicated the existence of three bottom sediment types (clay sediment, liner and alluvial sediment), where the clay sediment presented larger concentration of the metals. The qualitative punctual chemical analyses in suspended sediment indicated the presence of Cr, Zn and Ni. The analyses in bottom sediment and in suspended sediment they showed that the metal are probably coming of the sewage sludge around the lake.

RESUMO

Esse trabalho aborda a concentração de metais pesados (Cu, Cr, Zn e Ni) em amostras de sedimento de fundo e particulado em suspensão. Os sedimentos de fundo foram subdivididos em: porção do topo e porção da base, permitindo desta forma verificar a heterogeneidade e o conteúdo de metais pesados entre estes materiais. Nestas amostras, foram realizadas análises macroscópicas, determinação dos parâmetros físico-químicos (pH, Eh, temperatura) e análises químicas totais. Estas determinações permitiram separar as amostras coletadas e estudadas dos sedimento em três grupos distintos: A) Sedimento Argiloso, B) Material de Aterro e C) Sedimento Aluvionar. As análises químicas totais indicaram que dentre esses três tipos de sedimento, o sedimento argiloso (coletado no topo do "core") concentra maiores teores de Cu, Cr, Zn e Ni. Os sedimentos particulados em suspensão também exibem a existência de Cr, Ni e Zn, indicando a possível contaminação desta lagoa pelos metais contidos no lodo de esgoto disposto em parte do seu entorno, e a retenção parcial destes pela fase sólida (suspensa e sedimentada).

INTRODUÇÃO

Nos sistemas aquáticos, os metais pesados podem estar distribuídos na fase aquosa (água da interface ou coluna d'água e água intersticial), na fase sólida suspensa ou sedimentada e nos organismos aquáticos. A fase sólida, representada pelo sedimento de fundo e sedimento particulado em suspensão, atua como reservatório de metais pesados, sendo utilizada como indicador de contaminação ambiental.

No caso em questão, analisou-se os sedimentos de fundo (compreendendo o topo e base do "core") e o sedimento particulado em suspensão de meio lacustre localizado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Barueri - SP, cuja parte do entorno é constituída por lodos de esgoto gerados no tratamento. A intenção deste procedimento era identificar os teores de metais contidos no sedimento, estabelecendo assim a influência do lodo depositado no entorno, sob a composição dos sedimentos do lago, tanto na fase sólida suspensa como na sedimentada.

MATERIAIS E MÉTODOS

A execução deste trabalho norteou-se pela coleta de amostras de sedimento de fundo e sedimento particulado em suspensão em treze estações de amostragem traçadas de 50 em 50 m (Fig. 01). O sedimento de fundo foi coletado a partir do emprego de amostrador de gravidade modelo Kajak-Brinkhust (MUDROCH & AZCUE, 1995; MUDROCHK & MACKNIGHT, 1994) modificado e tubo de PVC. O sedimento particulado em suspensão foi obtido a partir da filtragem da água da interface amostrada juntamente com o sedimento de fundo (através do coletor de gravidade). Para essa amostragem, foram utilizadas seringas de polietileno esterilizadas e filtros de estér de celulose de 0,8 µm e 0,22 µm da Millipore. Os sedimentos de fundo foram subamostrados em amostras de topo e base do "core" de sedimento, cujo intervalo de subamostragem para as amostras superficiais foi de aproximadamente 5 cm e as basais

variaram devido a profundidade do “core” recuperado. Nessas subamostras mediu-se o pH e o potencial de oxi-redução (Eh), com emprego de pHmetro portátil DIGIMED.

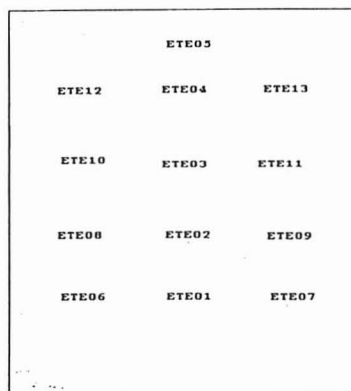


Figura 01 – Malha de amostragem regular usada na coleta das amostras.

Nas subamostras de sedimento de fundo foram realizadas análises químicas totais por Espectrometria de Emissão Atômica (ICP/AES). Os sedimentos particulados em suspensão foram investigados em Microscópio Eletrônico de Varredura com Energy Dispersive Spectrum (MEV/EDS), com determinação de análises químicas pontuais qualitativas.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir dos resultados das análises macroscópicas, dos parâmetros físico-químicos e das análises químicas totais, permitiu-se agrupar os sedimentos de fundo em três conjuntos distintos: A) Sedimento Argiloso, B) Material de Aterro e C) Sedimento Aluvionar.

O sedimento argiloso foi coletado na porção superficial do “core” (exceto na estação ETE 01). Este, caracteriza-se pelo elevado grau de plasticidade, coloração acinzentada e Eh redutor (no geral - 300 mV). As amostras de sedimento argiloso coletadas nas estações ETE 05, ETE 06, ETE 07 e ETE 09 (Fig. 01) apresentaram cobertura de oxidação, e a ETE 08 apresentou indícios de H₂S, por exalação, provavelmente resultante do meio redutor em que o material se encontra. A tabelas 01 e os gráficos 01 e 02 exibem, respectivamente os valores de pH e os teores de Cu, Cr, Ni e Zn nesse sedimento.

Tabela 01 – Valores de pH e Concentração de Cu, Cr, Ni e Zn (ppm) no Sedimento Argiloso.

Amostras	pH do sedimento argiloso	Concentração de Cu (ppm)	Concentração de Cr (ppm)	Concentração de Zn (ppm)	Concentração de Ni (ppm)
ETE 02	7,42	77,00	69,00	169,00	103,00
ETE 03	7,72	43,00	69,00	148,00	89,00
ETE 04	7,74	33,00	73,00	137,00	63,00
ETE 05	8,06	98,00	58,00	134,00	28,00
ETE 06	7,86	103,00	65,00	167,00	71,00
ETE 07	8,12	128,00	71,00	192,00	79,00
ETE 08	5,08	15,00	15,00	70,00	15,00
ETE 09	7,98	92,00	70,00	163,00	61,00
ETE 10	7,42	nd	nd	nd	nd
ETE 11	7,80	22,00	115,00	138,00	15,00
ETE 12	7,42	15,00	41,00	71,00	15,00
ETE 13	7,47		nd	nd	nd

Nd - corresponde a não determinado ou a valores inferiores ao limite de detecção do equipamento utilizado.

A partir da Tabela 01 e dos Gráficos 01 e 02, verifica-se que a concentração de Cu, Cr, Ni e Zn varia conforme os valores de pH. Nota-se que o teor destes quatro metais para a amostra coletada na ETE 08 é menor que nas restantes (gráfico 02), provavelmente em decorrência das condições físico-químicas deste sedimento (ácido e altamente redutor). Segundo ESTEVES (1988) e FÖRTNER & WITTMANN (1981), condições de acidez podem favorecer a solubilidade de alguns metais. Por outro lado, as amostras com maiores concentrações de Cu, Ni e Zn embora apresentassem cobertura de oxidação (no geral) foram as que exibiram pH mais básico (amostras coletadas nas ETE 07 e ETE 09). Estas condições provavelmente estão contribuindo

para a precipitação e acumulação destes metais neste sedimento. De modo geral, as concentrações químicas do Zn, Cu e Ni no sedimento argiloso são similares e exibem assinaturas equivalentes (gráfico 02), exceto para o Cu na amostra ETE 05 que exhibe tendência inversamente proporcional se comparado com as curvas de Zn e Ni.

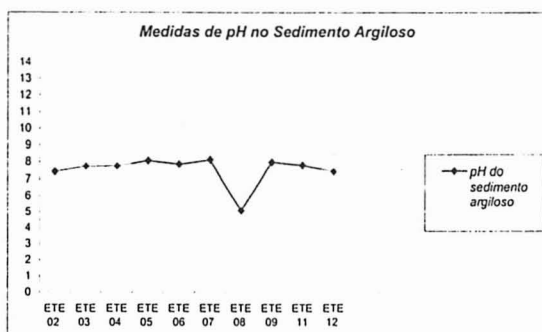


Gráfico 01 – Medidas de pH no Sedimento Argiloso.

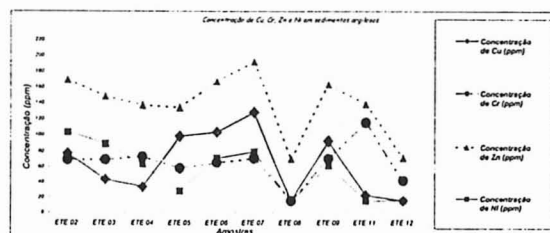


Gráfico 02 – Concentração de Cu, Cr, Ni e Zn em ppm no Sedimento Argiloso (topo).

O material de aterro foi coletado na porção basal das estações ETE 02, ETE 03, ETE 04, ETE 06, ETE 11 e ETE 12 (Fig. 01), esse no geral apresenta coloração avermelhada, alto grau de compactação e Eh redutor (aproximadamente - 140 mV). A tabela 02 e os gráficos 03 e 04 exibem o pH deste material e as concentrações de Cu, Cr, Zn e Ni.

Tabela 02 – Valores de pH e Concentrações de Cu, Cr, Ni e Zn (ppm) no Material do Aterro.

Amostras	pH do material de aterro	Concentração de Cu (ppm)	Concentração de Cr (ppm)	Concentração de Zn (ppm)	Concentração de Ni (ppm)
ETE 02	7,13	21,00	75,00	88,00	16,00
ETE 03	7,11	22,00	81,00	59,00	15,00
ETE 04	6,66	22,00	76,00	431,00	24,00
ETE 06	7,12	nd	nd	nd	nd
ETE 11	7,11	15,00	41,00	71,00	15,00
ETE 12	7,28	nd	nd	nd	nd

Nd - corresponde a não determinado ou a valores inferiores ao limite de detecção do equipamento utilizado.

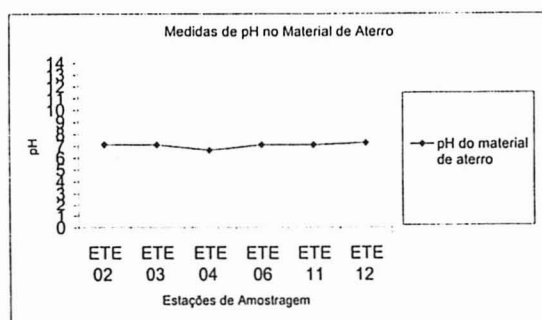


Gráfico 03 – Medidas de pH no Material de Aterro.

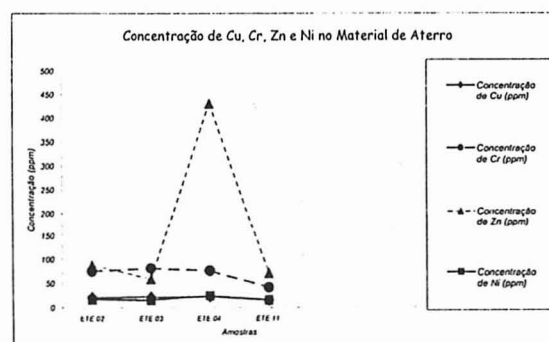


Gráfico 04 – Concentração de Cu, Cr, Ni e Zn em ppm no Material de Aterro (base).

Esse material apresentou pH constante próximo de 7 (Gráfico 03), contribuindo para a constância das curvas de comportamento químico do Cu, Cr e Ni (Gráfico 04). No Gráfico 04, verifica-se que a curva do Zn é anômala no ponto 04, exibindo elevada concentração, cuja causa não foi possível ser determinada. A partir dos gráficos 02 e 04, nota-se que a concentração de Cr é maior no material do aterro que no sedimento argiloso. Este fato pode ser explicado pelo carácter menos redutor do material do aterro (- 140 mV) contra o sedimento argiloso (- 300 mV). Este fato contrapõe-se as considerações de FÖRTNER & WITTMANN (1981) que identificaram ser o Cr mais facilmente precipitado em condições redutoras. O sedimento aluvionar foi coletado na porção basal em ETE 01, ETE 05, ETE 07, ETE 08, ETE 09, ETE 10 e ETE 13 e na porção superficial no ponto ETE 01 (Fig. 01), esse exibiu coloração bege, grau

médio de compactação, textura arenosa e Eh redutor (no geral -200 mV). A Tabela 03 e os Gráficos 05 e 06 exibem os valores de pH obtidos e as concentrações de Cu, Cr, Zn e Ni.

Tabela 03 – Medidas de pH e Concentrações de Cu, Cr, Zn e Ni (ppm) no Sedimento Aluvionar.

Amostras	pH do sedimento aluvionar	Concentração de Cu (ppm)	Concentração de Cr (ppm)	Concentração de Zn (ppm)	Concentração de Ni (ppm)
ETE 01 (i)	7,55	15,00	15,00	57,00	15,00
ETE 01 (b)	6,18	15,00	44,00	77,00	28,00
ETE 05	7,13	nd	nd	nd	nd
ETE 07	7,48	nd	nd	nd	nd
ETE 08	5,41	nd	nd	nd	nd
ETE 09	7,10	nd	nd	nd	nd
ETE 10	6,87	107,00	83,00	128,00	82,00
ETE 13	7,04	15,00	42,00	75,00	15,00

Nd - corresponde a não determinado ou a valores inferiores ao limite de detecção do equipamento utilizado.

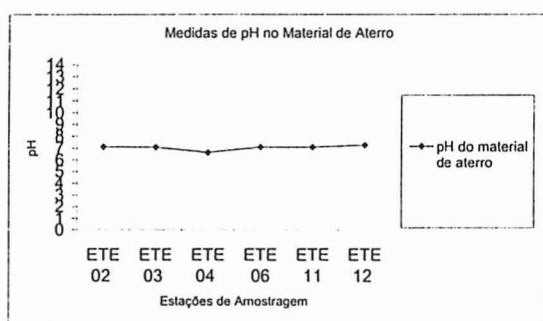


Gráfico 05 – Valores de pH no Sedimento Aluvionar.

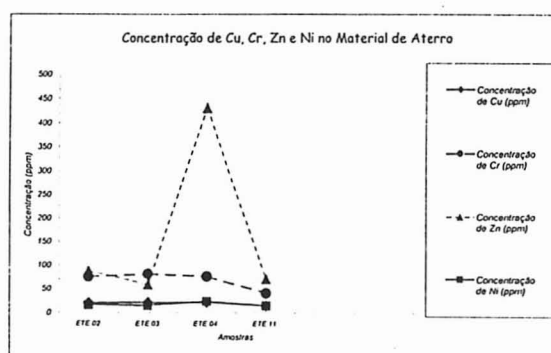


Gráfico 06 – Concentração de Cu, Cr, Ni e Zn em ppm no Sedimento Aluvionar (base).

As maiores concentrações de Cu, Cr, Ni e Zn no sedimento aluvionar foram obtidas na estação ETE 10 (Tab. 03), até o presente não foi possível encontrar-se uma explicação plausível para sua ocorrência. Aparentemente, a relação dos valores de pH obtidos nas amostras não exibem relações claras com as concentrações dos metais, conduzindo à necessidade de serem realizadas mais determinações quanto a este aspecto. No Gráfico 06, verifica-se que as curvas de concentração química para os quatro metais são diretamente correlacionadas com o pH, essas aumentam de ETE 1(t) para ETE 10 e decrescem de ETE 10 para a ETE 13.

Dos três tipos de sedimento coletados, verifica-se que o sedimento argiloso (superficial) apresenta maiores concentrações de Cu, Zn e Ni (Tab. 01, 02 e 03) e que essas variam com o pH. Por outro lado, notou-se que o material de aterro (base) apresenta maiores teores de Cr, explicada provavelmente pelas maiores as condições redutoras do ambiente da amostra.

As análises químicas pontuais qualitativas realizadas no sedimento particulado indicaram a presença de Cr, Zn e Ni. A presença destes metais no sedimento particulado em suspensão, possivelmente está ligada com a recente contaminação da lagoa pelos metais contido no resíduo localizado em parte do entorno ou liberados dos sedimentos de fundo pela ação de fortes ventos.

CONCLUSÃO

As análises químicas totais e pontuais qualitativas comprovaram a presença de metais pesados no sedimento de fundo e no particulado em suspensão, e sua retenção nestas duas fases (sedimentada e sólida suspensa). No sedimento particulado em suspensão foram detectados os mesmos metais que no sedimento de fundo, exceto o Cu que possivelmente está retido no sedimento de fundo sob forma química insolúvel. Os valores de pH e Eh obtidos no sedimento de fundo (básico e redutor), segundo HAKANSON (1983), são ideais para reter e concentrar os metais pesados devido a formação de sulfetos metálicos. Os sedimentos argilosos exibiram maior influência do pH na precipitação e/ou solubilização desses quatro metais.

Nesse estudo, verificou-se que o Cu e Ni apresentam curvas de concentração similares, indicando que esses provavelmente encontram-se submetidos a mesmas condições químicas de disponibilidade e concentração no sedimento de fundo.

A presença dos metais pesados encontrados no sedimento particulado em suspensão, pode estar indicando a ocorrência de prováveis trocas dos metais pesados com as diferentes fases que compõem o ambiente lagunar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio encontrado no processo nº98/15427-8.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSUNÇÃO, J.C.B. (1996) - Análise mineralógica, geoquímica e textural de lodos gerados e dispostos pela ETE de Barueri-SP. Associações com metais pesados e seus efeitos no solo. *Dissertação de Mestrado*, IGc-USP, São Paulo-SP, 120 pp.
- ESTEVES F.F. (1988) - Fundamentos de Limnologia, Ed. Interciência, 574 p.
- FÖRTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981) - Metal Pollution in the Aquatic Environment. First Edition, Heidelberg, Springer Verlag, 486 pp.
- HANKANSON, L. (1983) - Principles of Lake Sedimentology, Springer-Verlag, Berlin, 316 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. Second Edition. Lewis Publishers, 236 pp.