

# **AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM PERFIS DE SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO PONTE NOVA, SÃO PAULO**

*Claudia S. C. de Arruda<sup>1</sup>, Robson L. Franklin<sup>2</sup> e Ana Maria G. Figueiredo<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN – SP)

Av. Professor Lineu Prestes, 2242

05508-000 São Paulo – SP

claudia.scarruda@gmail.com

<sup>2</sup>Setor de Química Inorgânica – ELAI – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Av. Professor Frederico Hermann Jr., 345

05459-900, São Paulo – SP

## **RESUMO**

O estudo da distribuição de metais nos sedimentos é muito importante do ponto de vista da poluição ambiental. Um dos objetivos do estudo da poluição por metais em sedimentos estuarinos é o registro histórico de atividade antrópica. O reservatório de Ponte Nova, localizado na bacia superior do rio Tietê,

na região sul do estado de São Paulo, cobre uma área de 25,7 km<sup>2</sup>. Um perfil de sedimentos foi coletado na barragem em agosto de 2018, e dois, em fevereiro de 2019, cortados a cada 2,5 cm, totalizando treze amostras em agosto (P1) e em fevereiro de 2019, dezessete amostras (P1) e dezenove amostras no ponto 2. A análise instrumental por ativação de nêutrons (INAA) foi aplicada às amostras de sedimentos para determinar elementos majoritários (Fe, K e Na), traços (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U, Zn e Zr) e terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb). Os resultados foram avaliados por comparação com as Diretrizes Canadenses de Qualidade de Sedimentos (TEL e PEL) e pelo Fator de Enriquecimento (EF) em relação aos valores de referência. EF > 1,5 foi obtido para As em ambas as campanhas. Em comparação com os valores de orientação do Canadá, Cr e Zr excederam o TEL em algumas amostras. Outros elementos analisados não mostram enriquecimento e estão abaixo dos valores de TEL. Os resultados indicam que não há uma contribuição antropogênica importante dos elementos analisados no reservatório.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o estudo de perfis de sedimentos demonstrou ser uma excelente ferramenta para estabelecer os efeitos de processos naturais e antrópicos em sistemas aquáticos. Vários estudos utilizaram perfis de sedimentos para descrever a história de diferentes contaminações ambientais.

Sedimentos são camadas de materiais relativamente finos que cobrem o fundo de rios, córregos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Eles geralmente consistem em uma mistura de minerais com frações granulométricas finas, médias e grossas, incluindo argilas, silte e areia, agregados a materiais orgânicos. Sua composição pode variar entre sedimentos compostos exclusivamente de minerais ou materiais predominantemente orgânicos. Sedimentos são depósitos de uma variedade de detritos biológicos, químicos e poluentes no corpo de água [1-8].

Muitos contaminantes podem deixar sua assinatura em sedimentos, tendo como condição sua estabilidade na coluna de sedimentos. Embora a maioria dos metais possa ser estudada, os metais mais comumente aplicados na indústria, como Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn, são os mais estudados [4].

Mortatti e colegas [9] avaliaram a concentração e distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo da bacia superior do rio Tietê. Nascimento e Mozeto [10] propuseram concentrações de referência regionais de metais e metaloides em sedimentos do fundo da bacia do rio Tietê, que, para alguns elementos,

provaram ser muito diferentes dos valores de referência globais. Favaro e colegas [7] estudaram a distribuição de metais em sedimentos de fundo de vários pontos do rio Tietê, de Salesópolis a Porto Feliz, e Alegre e colegas [11] avaliaram perfis de sedimentos de cinco pontos do rio Tietê, de Salesópolis a Suzano, incluindo um ponto no reservatório de Ponte Nova, mostrando taxas mais altas de poluição por metais em Mogi das Cruzes e Suzano.

Para avaliar a situação do reservatório de Ponte Nova em relação à contaminação por metais e verificar um registro histórico de atividade antrópica, três perfis de sedimentos foram analisados quanto a elementos principais e traços.

Os resultados foram comparados com os valores de orientação e os valores de base para uma melhor compreensão da distribuição de cada elemento no perfil, de acordo com sua posição geográfica e comportamento químico.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Área de estudo**

O reservatório de Ponte Nova está localizado em Salesópolis, na bacia superior do rio Tietê, foi construído em 1972 para abastecimento público de água e controle do fluxo do rio na Região Metropolitana de São Paulo. Segundo o Departamento de Águas e Energia (DAEE), o Reservatório de Ponte Nova fornece 3,4 mil litros por segundo de água. O espaço ao redor do reservatório é usado principalmente para atividades agrícolas, pastagens naturais e agricultura nas áreas rurais dos municípios de Mogi das Cruzes, Suzano e Itaquaquecetuba. Essa área apresenta alta ocupação demográfica [8]. A vegetação da região cobre cerca de 1,3% da floresta Mata Atlântica. A preservação da floresta nativa ajuda a manter a qualidade da água e do clima, que na região é classificada como mesotérmica (verões chuvosos e invernos secos).

### **2.2. Amostragem e Preparação de Amostras**

Foram coletados três perfis de sedimentos, um perfil em agosto de 2018 e dois perfis em fevereiro de 2019, com o apoio da Agência Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb). A localização dos pontos de amostragem é apresentada na Figura 1. Os perfis de sedimentos foram cortados a cada 2,5 cm *in situ*, totalizando para o ponto 1: treze amostras de sedimentos (agosto/2018), dezessete amostras (fevereiro/2019) e dezenove amostras no ponto 2 (fevereiro/2019). As amostras de sedimentos foram secas a 40°C em uma estufa no IPEN, trituradas em um almofariz de ágata e homogeneizadas antes da análise.

**Figura 1** – Pontos de amostragem Reservatório Ponte Nova.

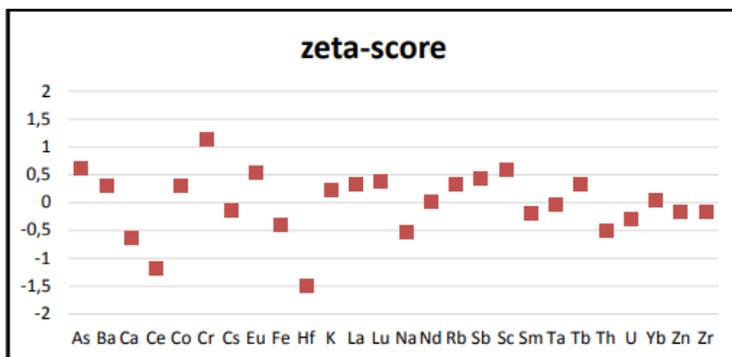


### 2.3. Análise Instrumental de Ativação de Nêutrons (INAA)

Para INAA, 100 mg das amostras de sedimentos e os materiais de referência basalto BE-N e granito GSN (GIT-IWG) foram precisamente pesados e selados em sacos de polietileno duplo pré-limpos, para irradiação. Amostras e materiais de referência foram irradiados por oito horas, um fluxo de nêutrons térmicos de 3 a  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s no reator de pesquisa nuclear IEA-R1 no IPEN. Os elementos analisados foram As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Gd, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, SC, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn e Zr. A precisão e exatidão dos resultados foram verificadas pela análise do material de referência (SOIL-7 IAEA).

Se a pontuação zeta for  $\leq 2$ , o resultado individual da amostra de controle (material de referência) estará no intervalo de confiança de 95% do valor-alvo. Para o material de referência analisado no presente estudo, todos os resultados estavam abaixo de 2. A incerteza dos resultados foi propagada a partir da incerteza dos parâmetros envolvidos nos cálculos: estatísticas de contagem; massas das amostras; materiais de referência e incerteza dos valores certificados dos materiais de referência.

**Figura 2** – Controle de qualidade dos elementos analisados no material de referência (SOIL-7 IAEA).



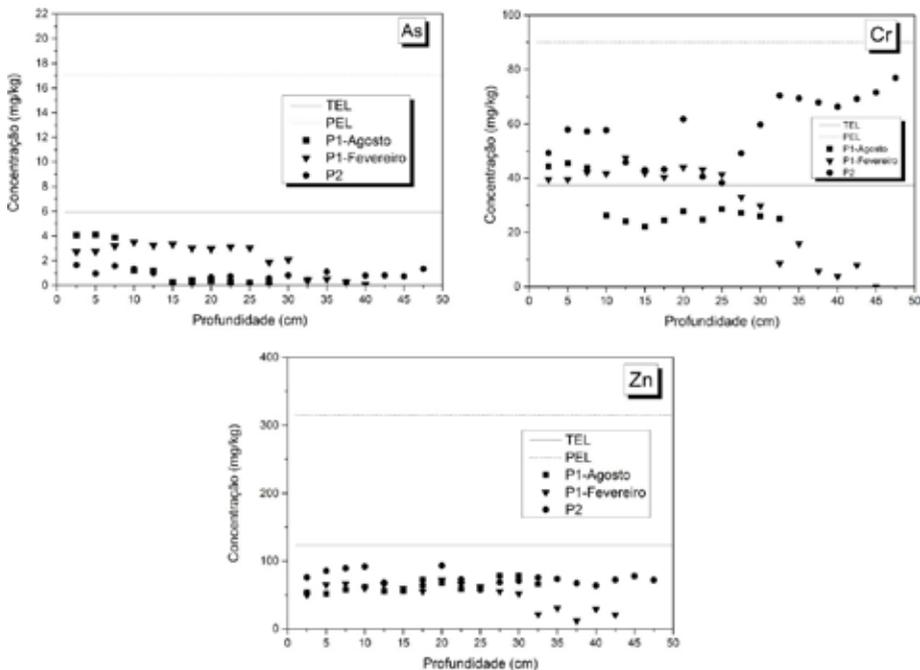
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a avaliação da qualidade dos sedimentos, a Cetesb adotou os valores-guia TEL (Nível de Efeito Limiar) e PEL (Nível de Efeito Provável), estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente CCME [12] para a concentração total de arsênio, cromo, e zinco, a fim de avaliar possíveis efeitos à biota. TEL indica a concentração abaixo da qual há uma ocorrência rara de efeitos na biota e PEL indica a concentração acima da qual há ocorrência frequente de efeitos adversos na biota. Os valores de Cr excederam o limite de TEL nos primeiros cortes de 0-10 cm para a primeira campanha (P1-Agosto) e na segunda campanha (P1-Fevereiro) de 0-27,5 cm, já para P2 todos os cortes excederam o limite de TEL. Para As e Zn, todos os resultados ficaram abaixo dos valores de TEL nas duas campanhas (Figura 3).

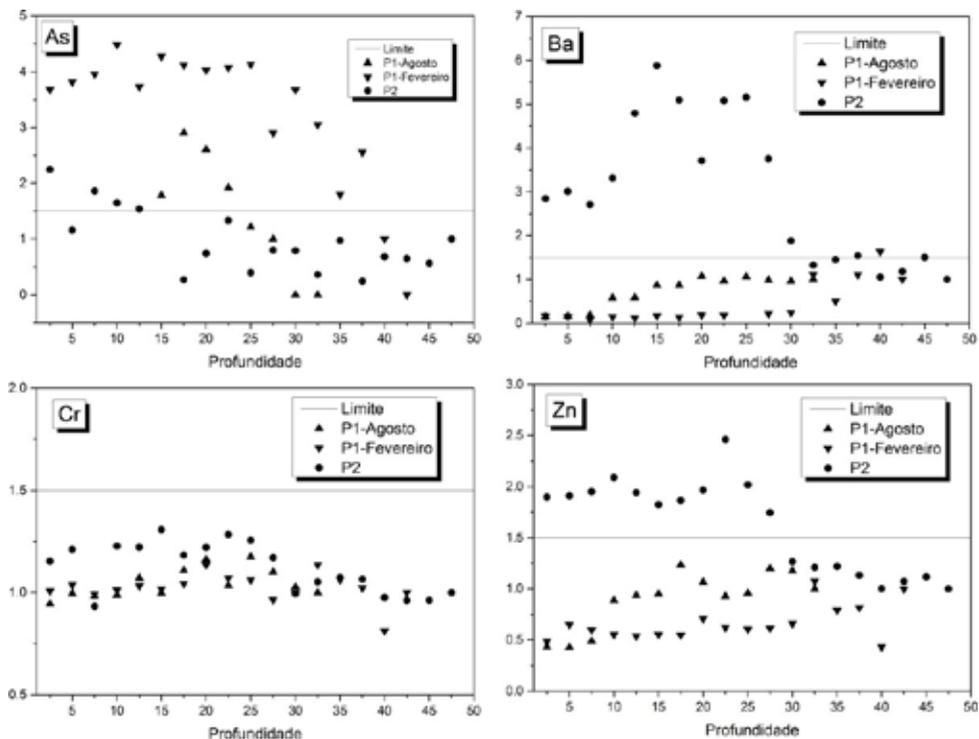
Neste estudo, valores de Fator de Enriquecimento (FE) > 1,5 foram obtidos para As, Ba e Zn, para todos os pontos estudados, como pode ser observado na Figura 4, e os resultados indicaram possível contribuição antropogênica. O Cr foi o único elemento com FE < 1,5, indicando que não há contribuição antropogênica.

Sutherland [13] propôs cinco categorias para o Fator de Enriquecimento: FE < 2 baixo; FE entre 2 e 5 moderado; FE entre 5 e 20 significativo; FE entre 20 e 40 muito alto e FE > 40 extremamente alto. De acordo com este critério, o grau de poluição dos elementos As e Zn nesse reservatório podem ser considerados moderados e contaminação significativa de Ba no ponto 2.

**Figura 3** – Resultados para As, Cr e Zn comparados aos valores-guia TEL e PEL.



**Figura 4** – Fator de Enriquecimento obtido para os elementos analisados por INAA.



## 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o reservatório estudado não apresentou, em geral, uma contaminação significativa dos elementos analisados. Em comparação com dados da literatura deste ecossistema, não houve uma mudança importante nas concentrações de metais nos sedimentos. O elemento Cr excedeu o valor de TEL, mas não apresentou  $EF > 1,5$ , o que não evidencia contaminação. Fatores de Enriquecimento maiores que 1,5 foram obtidos para Arsênio em todos os pontos estudados, o que pode sugerir origem antrópica, já para o Bário somente no ponto 2, mas este comportamento pode ser observado ao longo do perfil, podendo indicar que as concentrações deste elemento são características geológicas do local estudado.

## AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao Setor de Química Inorgânica e ao Setor de Amostragem da Cetesb, aos profissionais e colegas de trabalho do CRPq/IPEN, pela ajuda e apoio neste estudo, e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. FONSECA, G. A. B. *Contribuição antrópica na poluição de reservatórios hidrelétricos: o caso da Usina Hidrelétrica de São Simão GO/MG*. 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2010.
2. GUIMARÃES, G. M. *Avaliação da concentração de metais e elementos traço em amostras de sedimento do reservatório Guarapiranga, São Paulo, Brasil*. 2011. 171 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/D.85.2011.tde-26082011-101237.
3. ROCHA, F. R. *et al.* NAA and XRF technique bottom sediment assessment for major and trace elements: Tietê River, São Paulo State, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 306, p. 655-665, 2015.
4. WASSERMAN, J. C. *et al.* Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *J. Geochem. Explor.*, v. 72, n. 2, p. 129-146, 2001.

5. FÁVARO, D. I. T. *et al.* Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 273, n. 2, p. 451-463, 2007.
6. SILVA, P.S. C. *et al.* Metal Distribution in sediment cores from São Paulo State Coast, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, p. 1130-1139, 2011.
7. FAVARO, D. I. T. *et al.* Major and trace element assessment of Tietê River sediments. São Paulo, *J Radioanal Nucl Chem.*, v. 299, n. 1, p. 797-805, 2014.
8. ROCHA, F. R. *et al.* Assessment of metal, trace and rare earth element concentrations in a sedimentary profile from Ponte Nova reservoir, São Paulo state, Brazil, by NAA. *In: INTERNATIONAL ATLANTIC NUCLEAR CONFERENCE*, 4-9 out. 2015, São Paulo–SP. *Proceedings* [...], 2015. CD-ROM. Sigla do evento: INAC.
9. MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J. L. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da Bacia do Rio Tietê. *Revista Instituto de Geociências, Série Cient.*, v. 10, n. 2, p. 3-11, 2010.
10. NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, v. 17, p. 269-278, 2008.
11. ALEGRE, G. F. *et al.* Assessment of sediments from Tietê River: toxicity, and trace elements – from Salesópolis to Suzano counties, São Paulo, Brazil. *In: INTERNATIONAL ATLANTIC NUCLEAR CONFERENCE*, 26 set.-2 out. 2009, Rio de Janeiro–RJ. *Proceedings* [...], 2009. CD-ROM. Sigla do evento: INAC.
12. CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life*. Winnipeg: CCME, 2002. Disponível em: [http://www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmentalquality-guidelines#](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmentalquality-guidelines#).
13. AUDRY, S.; SCHAEFER, J.; BLANC, G.; JOUSNNEA, U. J-M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.*, v. 132, p. 413-426, 2004.