

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE METAIS NOS SEDIMENTOS DA REGIÃO LITORÂNEA DE REPRESAS DO SISTEMA CANTAREIRA/SP

Frederico Guilherme de Souza Beghelli (*), Marcelo Luiz Martins Pompêo, Cláudia H. Watanabe, André Henrique Rosa, Viviane Moschini-Carlos

* Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” - UNESP – Av. Três de Março, 511, Alto da Boa Vista, Sorocaba, SP.

RESUMO

O Sistema Cantareira é o principal fornecedor de água para a RMSP, abastecendo cerca de 17 milhões de pessoas. Recentemente a reserva técnica do sistema tem sido utilizada devido à falta de água na região em virtude da seca prolongada ocorrida em 2014. Uma vez que os sedimentos constituem um compartimento onde há acúmulo de poluentes e considerando-se a possibilidade de ocorrer liberação destes para a coluna d'água conforme condições ambientais bem como afetar as comunidades biológicas ali presentes, o objetivo deste estudo foi realizar a caracterização dos sedimentos litorâneos de três represas do Sistema Cantareira com ênfase nas concentrações de metais potencialmente tóxicos. Para tal, foram coletadas amostras de sedimento litorâneo nos meses de julho e agosto de 2013 nos reservatórios Jaguari-Jacareí, Cachoeira e Paiva Castro. O sedimento foi caracterizado com relação às proporções de sedimento fino e grosso, matéria orgânica fina e grossa e concentrações de metais. Os resultados indicam ambientes moderadamente enriquecidos Cu, Cd ou Cr em alguns pontos. Um gradiente de aumento nas concentrações de Cu e redução de Cr é observado no sentido montante-jusante. Fatores como teor de matéria orgânica e tamanho do grão do sedimento estiveram relacionados com a distribuição dos diferentes metais analisados. Conclui-se que parte dos sedimentos do Sistema Cantareira podem estar contaminados com possibilidade de impactos, principalmente sobre a biota.

PALAVRAS-CHAVE: qualidade dos sedimentos, volume morto, poluição, cobre, cromo.

INTRODUÇÃO

O Sistema Cantareira é o principal sistema fornecedor de água para abastecimento público da região metropolitana de São Paulo (RMSP) sendo responsável pelo fornecimento de 58% das vazões ofertadas a cerca de 17 milhões de habitantes da região. Ele é composto por cinco reservatórios, interligados por meio de túneis de forma que cada reservatório recebe as águas dos anteriores e de pelo menos um rio principal. No final do sistema, as águas do último reservatório, o Paiva Castro, são bombeadas para o Águas Claras que armazena a água que será tratada para abastecimento público (Whately & Diniz, 2009).

Recentemente, este importante manancial tem sido objeto de preocupações devido à seca prolongada ocorrida em 2014 que fez com que o sistema atingisse níveis críticos de água chegando a menos de 8% de sua capacidade. Sob estas condições, as reservas técnicas – águas que ficam abaixo da cota mínima de captação - dos reservatórios Jaguari-Jacareí e Atibainha passaram a ser utilizadas em maio de 2014 com o objetivo de se evitar a falta de água para abastecimento da RMSP (SABESP, 2014). Tal situação levanta questões sobre a qualidade da água do fundo do reservatório dado que nesta situação os poluentes estarão mais concentrados devido ao menor volume de água. Além disso, a água retirada para abastecimento estará em contato mais íntimo com os sedimentos, local onde poluentes como os metais potencialmente tóxicos tendem a se acumular em concentrações superiores às da água (Bing et al., 2013).

Dentre os poluentes de maior preocupação sanitária e ambiental, destacam-se os metais potencialmente tóxicos esta categoria inclui os elementos metálicos que tem o potencial de provocar danos ao organismo como alguns elementos traço - como o Cobre (Cu), Cromo (Cr), Arsênio (As) e o Zinco (Zn) que, sob condições naturais, encontram-se no ambiente em concentrações de algumas poucas partículas por milhão em um dado sistema, sendo essenciais aos seres vivos, mas quando em concentrações mais elevadas são tóxicos, prejudiciais ao ambiente e à biota – bem como aqueles elementos frequentemente denominados “metais pesados” como chumbo (Pb) e o Cadmio (Cd) (Manahan, 2000). A contaminação por estes elementos está associada a uma série de males que vão desde problemas dérmicos a diferentes tipos de câncer, problemas neurológicos e morte em seres humanos (Fu & Wang, 2011).

Assim sendo, diante do reconhecimento da necessidade de se conhecer melhor a qualidade dos sedimentos do Sistema Cantareira e do potencial risco que alguns metais podem representar à saúde humana e ao ambiente, os

objetivos deste trabalho foram caracterizar os sedimentos da região litorânea em três reservatórios do Sistema Cantareira bem como verificar a interação entre fatores ambientais e a concentração dos metais analisados.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de sedimento com uma draga do tipo Ekman em três pontos de três reservatórios (tabela 1).

| Tabela 1: Localização georeferenciada (UTM), nome do reservatório, data e sigla dos pontos de coleta. | | | |
|--|--------------|-----------------------|-------------|
| Reservatório | Sigla | UTM | Data |
| Jacareí | JC1 | 23K 0365454 / 7461014 | 28/08/2013 |
| Jacareí | JC2 | 23K 0363541 / 7458979 | |
| Jaguari | JG1 | 23K 0355727 / 7465450 | |
| Cachoeira | CA1 | 23K 0371353 / 7454863 | 14/08/2013 |
| Cachoeira | CA2 | 23K 0368250 / 7454776 | |
| Cachoeira | CA3 | 23K 0365616 / 7448181 | |
| Paiva Castro | PC1 | 23K 0336905 / 7420190 | 24/07/2013 |
| Paiva Castro | PC2 | 23K 0334040 / 7419406 | |
| Paiva Castro | PC3 | 23K 0328929 / 7418980 | |

Considerando-se a importância da região litorânea para organismos aquáticos como peixes, macrófitas e insetos, foram selecionados pontos próximos as margens com aproximadamente 3 metros de profundidade. Além disso, buscou-se amostrar cada reservatório como um todo, abrangendo cabeceira, meio e barragem (os reservatórios Jaguari e Jacareí foram tratados como um único sistema). Foram determinadas as proporções de matéria orgânica fina (MOF, < 0,2 mm) e grossa (MOG, > 0,2 mm); sedimento inorgânico fino (SF) e grosso (SG) e análise dos metais Cu, Cr, As, Cd, Ni, Zn, Pb, Al e Fe. As análises de metais foram realizadas em triplicata com sedimento total seco a 40° C, baseada no método 3050-B (EPA, 1996) e lidas em aparelho ICP-OES. Uma análise de componentes principais (ACP) foi realizada com o conjunto de dados, padronizados em escores z por variável, com a utilização do programa Past 3.0, os metais lidos em concentrações abaixo do limite de quantificação em mais de três pontos foram retirados da análise. Foi ainda realizada uma análise de correlações entre todas as variáveis.

As concentrações de metais obtidas foram comparadas com os valores de referência calculados por Cardoso-Silva (2013) para o reservatório Paiva Castro e para a bacia do Alto Tietê conforme Nascimento & Mozeto *apud* Cardoso-Silva (2008) dado que não há ainda valores de referência específicos para os reservatórios Jaguari-Jacareí e Cachoeira ou a Bacia do Piracicaba-Capivari-Jundiá. Além disso, foram realizadas análises de regressão entre o elemento conservativo alumínio e os demais metais analisados e aplicado o fator de enriquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram registrados níveis acima dos valores de referência para Cr, Cu e Cd, em pelo menos um ponto amostral. As regressões para Cu, Cr e Cd em relação ao elemento conservativo Al, não foram significativas ($p > 0,05$, $R^2 < 0,6$)

indicando concentrações acima das esperadas para estes elementos em um ou mais pontos. Cinco pontos podem ser classificados como com enriquecimento moderado para Cu, Cr ou Cd de acordo com Shafie et al. (2012) (Tabela 2).

O fato de ocorrerem concentrações de metais nos sedimentos acima do esperado para um ambiente livre de contaminações não implica, necessariamente, que a água esteja contaminada. Porém, há a possibilidade de que os sedimentos estando contaminados venham a afetar, principalmente, os organismos bentônicos com risco de bioacumulação ao longo da teia alimentar, podendo chegar a organismos maiores como peixes por exemplo (Yousafzai et al., 2012).

Tabela 2: Concentrações dos metais analisados no Sistema Cantareira considerando-se os reservatórios Jacareí (JC), Jaguari (JG), Cachoeira (CA) e Paiva Castro (PC). Algumas amostras tiveram concentrações inferiores ao limite de quantificação do método (< LQ). Concentração acima do valor de referência para o reservatório Paiva Castro – VRPC (Carsodo-Silva, 2013); concentração acima do valor de referência para a bacia do Alto Tietê – VRAT (Nascimento & Mozeto, 2008 *apud* Cardoso-Silva, 2013). As concentrações sublinhadas referem-se aos pontos com enriquecimento moderado e os metais sublinhados indicam aqueles que não formaram uma relação linear com Al. Valores expressos em mg.Kg⁻¹. * Valores das concentrações de Fe e Al expressos em mg.g⁻¹.

| | JC1 | JC2 | JG3 | CA1 | CA2 | CA3 | PC1 | PC2 | PC3 | LQ | VRPC | VRAT |
|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cu | 16.54 | 12.0 | 11.2 | 25.0 | 10.2 | 12.5 | 20.9 | 41.1 | 15.1 | 0.00 | 24 | 25 |
| Cr | 38.04 | 66.4 | 43.3 | 46.5 | 40.0 | 31.7 | 18.6 | 30.6 | 24.3 | 0.00 | 24 | 40 |
| As | 8.12 | 6.15 | 6.35 | 8.29 | 4.12 | 4.03 | 5.28 | 9.33 | 3.14 | 0.05 | -- | -- |
| Cd | 0.09 | 0.06 | 0.19 | 0.03 | < LQ | < LQ | 0.06 | 0.64 | 0.17 | 0.00 | -- | 0.2 |
| Ni | 12.89 | 14.8 | 12.6 | 19.4 | 9.58 | 10.5 | 8.15 | 14.1 | 7.24 | 0.01 | 33 | 25 |
| Zn | 83.33 | 48.1 | 80.3 | 78.4 | 43.7 | 36.3 | 55.8 | 90.8 | 33.7 | 0.00 | 70 | 82 |
| Pb | 20.73 | 13.0 | 15.5 | 22.3 | 7.21 | 9.77 | 12.9 | 31.6 | 14.5 | 0.02 | 27 | 61 |
| Al* | 75.12 | 53.1 | 61.7 | 70.4 | 30.5 | 27.1 | 18.3 | 58.4 | 14.8 | 0.00 | -- | -- |
| Fe* | 26.78 | 23.0 | 25.6 | 27.1 | 21.8 | 15.0 | 20.4 | 28.0 | 24.9 | 0.00 | -- | -- |

A ACP realizada indica que as variáveis analisadas explicam 80,60% da variação observada entre as amostras (Figura 1).

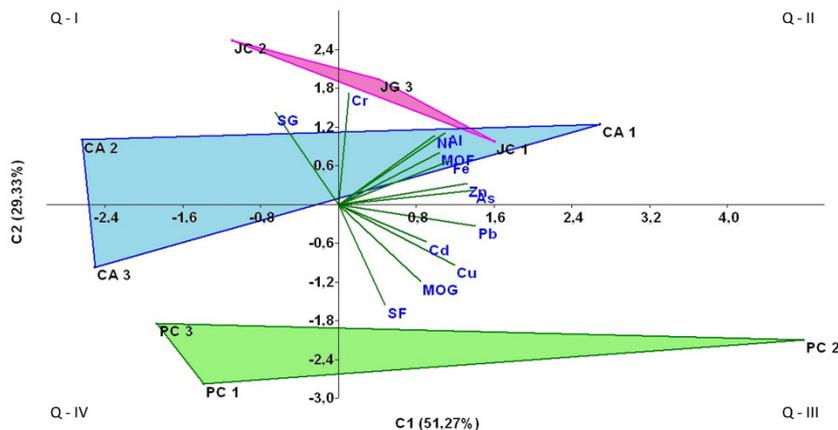


Figura 1: Análise de componentes principais a partir da caracterização do sedimento. Jaguari e Jacareí atuam como um único reservatório.

A distinção entre os reservatórios dá-se no sentido do componente 2 e as principais variáveis que permitem a distinção dos reservatórios como um todo são a proporção de sedimento inorgânico grosso e concentrações de Cr

(PC<CA<JG-JC) e, no sentido oposto, de sedimento inorgânico fino, maior no Paiva Castro. Ao considerar os pontos separadamente, o quadrante I (Q – I: CA2+JC2) caracteriza-se por elevadas proporções de SG e baixos níveis de Cu, MOG e SF em oposição ao quadrante III (Q – III) onde está apenas o PC2, caracterizados por elevadas concentrações de Cu, Pb, MOG, SF e Cd. Já o quadrante II (Q – II: JC1+CA1, JG3) contém os pontos caracterizados por elevadas concentrações de Fe, Al e Ni e maiores proporções de MOF. O ponto JG3 caracteriza-se pelas maiores concentrações de Cr e SG em relação a JC1 mas com maiores concentrações de Fe, Al, Ni e MOF estando em situação intermediária no sistema Jaguari-Jacareí.

Já com relação às características do sedimento, a MOF esteve positivamente correlacionada com Ni, Zn e Al ($r>0,7$) e a MOG com Cu e Pb ($r>0,7$). Com relação às frações inorgânicas, apenas o SG apresentou correlação significativa negativa com o Cu indicando que este metal está acumulado em sedimentos mais finos e com maior teor de matéria orgânica. Além dos fatores observados, outras características do ambiente também poderão ser determinantes em relação ao potencial de toxicidade - como pH, composição iônica da água, potencial redox e matéria orgânica (Manahan, 2000) – bem como a concentração destes elementos dado que uma proporção tende a ser de origem natural e pode variar conforme a região havendo portanto, a influência da composição mineralógica dos sedimentos (Suresh et al., 2011).

CONCLUSÕES

Conclui-se que os parte dos sedimentos do Sistema Cantareira podem estar contaminados com possibilidade de impactos principalmente sobre a biota. Fatores como matéria orgânica e granulometria estiveram estreitamente relacionado com a composição de metais do sedimento. Estudos futuros devem contemplar as concentrações destes metais nas águas e em organismos. Recomenda-se, como prevenção, o monitoramento das concentrações de metais nas águas destinadas a abastecimento público.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (processos: 2013/03494-4; 2013/08272-0; 2012/11890-4) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BING, H.; WU, Y., NAHM, W.H.; LIU, E. (2013). Accumulation of heavy metals in the lacustrine sediment of Longgan Lake, middle reaches of Yangtze River, **China**. *Environ Earth Sci*, v. 69, p. 2679–2689 .
2. CARDOSO-SILVA, S.C. (2013). **Metais-traço em sedimentos do reservatório Paiva Castro (Mairiporã- São Paulo): histórico por meio da geocronologia do ²¹⁰Pb, biodisponibilidade e uma proposta para a gestão dos recursos hídricos**. Tese, São Paulo, USP. 166 p.
3. FU, F.; WANG, Q. (2011). Remova of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Envir. Mang.*, v. 92, p. 407-418.

4. MANAHAN, S.E. (2000). **Environmental Chemistry**, Boca Raton: CRC Press LLC, 43 p.
5. SABESP (2014). **Governo do Estado e Sabesp iniciam captação de água da reserva técnica do Cantareira**. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/imprensa/noticias-detalle.aspx?secaoId=66&id=6245>. Acessado em: 21/05/2014.
6. SHAFIE, NA.; ARIS, AZ.; ZAKARIA, MP.; HARIS, H.; LIM, WY.; ISA, NM. (2012). Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in
7. the sediments. **Journal of Environmental Science and Health (part A)**, v. 48, p. 182-190.
8. SURESH, G.; RAMASAMY, V.; MEENAKSHISUDARAM, V.; VENKATAHCHALAPATY, R.; PONNUSAMY, V. (2011). Influence of mineralogical and heavy metal composition on natural radionuclide concentrations on the river sediments. **Applied radiation and isotopes**, v. 69, p. 1466-1474.
9. US-EPA (1996). Method 3050-B: **Acid digestion for sediments, sludges and soils**. 12 p.
10. WHATELY, M.; DINIZ, L.T. (2009). **Água e esgoto na Grande São Paulo**: Situação atual, nova lei de saneamento e programas governamentais propostos, São Paulo Instituto Socioambiental. 80p.
11. YOUSAFZAI, A.M.; SIRAJ, M.; AHMAD, H.; CHIVERS, D.P. (2012). Bioaccumulation of heavy metals in common carp: Implications for human health. **Pakistan J. Zool.**, v. 44, n. 2, p. 489-494.