

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Programa de Pós-graduação em Química**

**CARLOS EDUARDO SOUTO DE OLIVEIRA**

**Avaliação da composição isotópica do chumbo e da  
distribuição elementar nos sedimentos da represa Pedro  
Beicht, Cotia, São Paulo**

**Versão corrigida da Dissertação  
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação  
do IQ-USP**

São Paulo  
01/04/2011

CARLOS EDUARDO SOUTO DE OLIVEIRA

**Avaliação da composição isotópica do chumbo e da  
distribuição elementar nos sedimentos da represa Pedro  
Beicht, Cotia, São Paulo**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade de São  
Paulo para obtenção do Título de  
Mestre em Ciências (Química)

Orientador: Prof. Dr. Jorge César Masini

São Paulo  
2011



**Aos meus pais e avós que me ensinaram a andar para eu trilhar meus caminhos.**

**À mulher que me ajudou a ver o mundo sem os óculos, minha esposa Fabi.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, ser de intensa luz , pela força vital.

Ao Prof. Dr. Jorge C. Masini, pela amizade, orientação e confiança nessa importante etapa e pelo exemplo de como ser um grande pesquisador e professor.

Ao Prof. Dr. Sílvio M. Prada que desde a graduação e iniciação científica acreditou em meu trabalho, e pelo constante apoio, amizade e orientação.

À Profa. Dra. Marly Babinski e à Dra. Simone Gioia e Dra. Isabel Ruiz do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências (IGc) pela contribuição nas análises de composição isotópica e interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Rubens Figueira do Instituto Oceanográfico (IO) pela datação dos sedimentos e ensinamentos sobre a técnica.

À Profa. Dra. Roseli Fernandes Gennari do Instituto de Física pelo auxílio nas análises dos metais.

A todos os colegas do Instituto de Química, em especial aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Aplicada (LQAAA) pelo convívio, contribuições e troca de idéias.

À Profa. Dra. Wânia Duleba e aos colegas Silas e Andréia do Laboratório de micropaleontologia Setembrino Petri do Instituto de Geociências pelas conversas e ajuda na pesquisa de mapas e análise de granulometria.

À SABESP pela colaboração no projeto e infra-estrutura para as coletas.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro para a realização de análises e compra de reagentes.

Aos meus familiares e amigos pelos vários momentos que constituem o mosaico da vida, em especial ao meu irmão Fernando e minha cunhada Lidiane.

Aos colegas e amigos do UNIFIEO.

**O Homem é do tamanho dos seus sonhos.**

***(Fernando Pessoa)***

## RESUMO

Oliveira, C.E.S. **Avaliação da composição isotópica do chumbo e da distribuição elementar nos sedimentos da represa Pedro Beicht, Cotia, São Paulo.** 2011. 134p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

A Represa Pedro Beicht abastece cerca de meio milhão de habitantes da região metropolitana de São Paulo, sendo conhecida pela excelente qualidade do sistema aquático. A represa está inserida na Reserva Florestal Morro Grande (RFMG) e sob responsabilidade da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP). A RFMG foi criada em 1979 para garantir a preservação da flora e fauna local, bem como a qualidade da água do reservatório. No entanto estudos prévios nos sedimentos do reservatório revelaram concentrações elevadas de metais ligados aos sulfetos. O principal objetivo desse estudo é avaliar as concentrações de alguns metais e a composição isotópica do chumbo nas diferentes frações de sedimentos, no intuito de caracterizar a distribuição dos metais ao longo da coluna sedimentar e as principais fontes de chumbo para a represa. A partir da taxa de sedimentação foi possível realizar a datação dos testemunhos de sedimento, estimada em 70 anos, o que remete ao início de operação da represa (1934), e também das idades de cada fração da coluna sedimentar avaliada. A composição granulométrica dos sedimentos se mostrou homogênea na maioria dos pontos (PB101, PB202 e PB303) com predominância de silte e argila, enquanto o ponto PB404 apresentou nas frações recentes e profundas maiores porcentagens de areia. Os metais Sn, Zn e Pb, apresentaram concentrações elevadas, com fatores de enriquecimento acima de 1,5, nas frações recentes dos pontos PB101 e PB303, que datam as duas últimas décadas. As concentrações de chumbo foram superiores aos valores de IQSG e ERL. As concentrações de cobre nas frações intermediárias (década de 1970) dos pontos PB303 e PB101 foram superiores aos valores de PEL e ERM, indicando um aumento considerável do metal com provável origem antrópica. Através da composição isotópica do chumbo nos sedimentos, pôde-se avaliar que o aumento das concentrações do metal no ponto PB303 e o posterior transporte e acúmulo no ponto PB101, que apresenta as maiores concentrações de chumbo pode estar relacionado a fontes antrópicas pontuais como, por exemplo, a ferrovia.

**Palavras chaves:** metais pesados, sedimentos, composição isotópica, chumbo, represa Pedro Beicht.

## **ABSTRACT**

Oliveira, C.E.S. **Evaluation of isotopic composition of lead and elemental distribution in the sediments of the Pedro Beicht reservoir, Cotia, São Paulo.** 2011. 134p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

The water reservoir named Pedro Beicht provides water to five hundred thousand people in the metropolitan region of São Paulo city and is known by its excellent aquatic system quality. It is managed by Sanitation Company of São Paulo State (SABESP) and is surrounded by the Forest Reserve Morro Grande (RFMG). The RFMG was created in 1979 to ensure flora and fauna preservation, as well as the water quality of the reservoir. However, a previous study on the reservoir sediments revealed anomalous metals concentrations bound to sulfide. The primary objective of the present study is to assess the concentrations of some metals and isotopic composition of lead in different sediment fractions to characterize the distribution of metals in the sedimentary column and the principal lead sources to water reservoir. The sediments age was estimated by sedimentation rate at around of seventy years, which is consistent with the operation start of the water reservoir (1934). The grain size sediments distribution was homogeneous in the PB101, PB202 and PB303 with predomination of silte and clay particles, although superficial and deep fractions of PB404 contain high percentage of sand particles. The Sn, Zn and Pb metals showed elevated concentrations with enrichment factors higher than 1,5 in recent fractions of PB101 and PB303, which date from the two last decades. Lead concentrations were above of IQSG and ERL guidelines values. Copper concentrations in the PB101 and 303 intermediate fractions (1970 decade), were above of PEL and ERM guideline values, showing a considerable increase of metal with probable anthropogenic source. The lead isotopic composition results in sediments indicated that the increase of metal concentrations in PB303 and posterior carriage to PB101, that present the greater lead concentrations, is related by punctual anthropogenic sources as railway.

**Keywords:** heavy metals, sediments, isotopic composition, lead, water reservoir, Pedro Beicht.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Esquema do ciclo das rochas.....	21
<b>Figura 3.1:</b> Esquema do decaimento radioativo do $U^{238}$ .....	49
<b>Figura 4.1:</b> Mapa das bacias hidrográficas da RFMG e o seu entorno.....	56
<b>Figura 4.2:</b> Mapa dos municípios abrangidos pela RFMG e seu entorno.....	58
<b>Figura 4.3:</b> Mapa geológico da Reserva Florestal do Morro Grande e seu entorno.....	60
<b>Figura 5.1:</b> Mapa da represa Pedro Beicht com os pontos de amostragem de solos e sedimentos.....	61
<b>Figura 5.2:</b> Vista aérea próxima a barragem a montante com visualização dos braços onde se localizam os pontos PB404 (esquerda) e PB303.....	63
<b>Figura 5.3:</b> Vista da ferrovia a jusante de um dos braços da represa onde se localiza o ponto PB404.....	63
<b>Figura 5.4:</b> Vista do ponto PB303 a jusante, localizado em um dos braços da represa.....	64
<b>Figura 5.5:</b> Vista da margem de um dos braços da represa a jusante onde está localizado o ponto PB202.....	64
<b>Figura 5.6:</b> Testemunhador de sedimentos tipo “core” utilizado no trabalho.....	65
<b>Figura 5.7:</b> Fotos da coleta e esquema de fracionamento dos perfis de sedimentos coletados.....	66
<b>Figura 5.8:</b> (a) Vista geral do laboratório e sistema de purificação de água, (b) sistema de destilação dos ácidos.....	67
<b>Figura 5.9:</b> Fluxograma das etapas do procedimento de dissolução total.....	69
<b>Figura 5.10:</b> Fluxograma do procedimento de extração das frações lixiviada e residual.....	69
<b>Figura 5.11:</b> Fluxograma do procedimento de purificação das amostras e fotografia da montagem das colunas e execução do procedimento.....	71

<b>Figura 5.12:</b> (a) Frasco Savillex® contendo amostras seca; (b) filamento de rênio e (c) etapa de deposição das amostras purificadas nos filamentos.....	71
<b>Figura 5.13:</b> (a) Foto do Espectrômetro de massas por termo ionização com multi-coletor Finnigan MAT262; (b) Esquema ilustrando os principais componentes desse.....	73
<b>Figura 6.1:</b> Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .....	81
<b>Figura 6.2:</b> Variação da razão isotópica do chumbo em função da sua concentração nos sedimentos.....	85
<b>Figura 6.3:</b> Relação entre a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em função da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para os sedimentos e as fontes naturais e antrópicas.....	85
<b>Figura 6.4:</b> Atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$ em função da profundidade das frações de sedimentos.....	88
<b>Figura 6.5:</b> Distribuição percentual do carbono em diferentes formas ao longo dos anos nas frações de sedimento do ponto PB101.....	97
<b>Figura 6.6:</b> Distribuição percentual do carbono em diferentes formas ao longo dos anos nas frações de sedimento do ponto PB202.....	100
<b>Figura 6.7:</b> Distribuição percentual do carbono em diferentes formas ao longo dos anos nas frações de sedimento do ponto PB303.....	103
<b>Figura 6.8:</b> Distribuição das razões de C/N nos pontos de coleta da represa Pedro Beicht.....	107
<b>Figura 6.9:</b> Gráfico dos <i>scores</i> da análise por componentes principais (PCA) dos dados de sedimentos da represa Pedro Beicht.....	112
<b>Figura 6.10:</b> Gráfico dos <i>loadings</i> obtido pela análise por componentes principais (PCA) dos dados de sedimentos da represa Pedro Beicht.....	113
<b>Figura 6.11:</b> Dendograma das amostras obtido pela análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) das frações de sedimentos dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404.....	118
<b>Figura 6.12:</b> Dendograma das variáveis obtido pela análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) das frações de sedimentos dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404.....	118

<b>Figura 6.13:</b> Gráficos de correlação das concentrações de alguns metais em relação aos teores de alumínio nos sedimentos e solos da represa Pedro Beicht, e os respectivos coeficientes de correlação linear (R).....	122
<b>Figura 6.14:</b> Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o chumbo ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.....	125
<b>Figura 6.15:</b> Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o cobre ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.....	125
<b>Figura 6.16:</b> Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o zinco ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.....	126
<b>Figura 6.17:</b> Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o estanho ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.....	126
<b>Figura 6.18:</b> Distribuição das concentrações (%) de alumínio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	129
<b>Figura 6.19:</b> Distribuição das concentrações (%) de magnésio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	129
<b>Figura 6.20:</b> Distribuição das concentrações (%) de manganês nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	129
<b>Figura 6.21:</b> Distribuição das concentrações (%) de titânio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	130
<b>Figura 6.22:</b> Distribuição das concentrações (%) de potássio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	130
<b>Figura 6.23:</b> Distribuição das concentrações (%) de sódio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	130
<b>Figura 6.24:</b> Distribuição das concentrações (%) de fósforo nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	131
<b>Figura 6.25:</b> Distribuição das concentrações (%) de ferro nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	131
<b>Figura 6.26:</b> Distribuição das concentrações (%) de cálcio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	131
<b>Figura 6.27:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de escândio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	133
<b>Figura 6.28:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de níquel nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	133
<b>Figura 6.29:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de crômio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	133

<b>Figura 6.30:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de bário nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	134
<b>Figura 6.31:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de chumbo nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	134
<b>Figura 6.32:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de cobalto nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	134
<b>Figura 6.33:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de cobre nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	135
<b>Figura 6.34:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de estanho nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	135
<b>Figura 6.35:</b> Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de zinco nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	135
<b>Figura 6.36:</b> Comparação das concentrações de alguns metais com os valores orientadores de qualidade dos sedimentos.....	140

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Característica dos elementos presentes no ambiente.....	31
<b>Tabela 2.2:</b> Valores orientadores de qualidade dos sedimentos e proteção da vida aquática estabelecidos pelo CCME.....	35
<b>Tabela 2.3</b> – Valores orientadores de qualidade dos sedimentos estabelecidos pelo NOAA e adotados pela USEPA.....	36
<b>Tabela 3.1:</b> Produção primária dos principais países produtores.....	41
<b>Tabela 3.2:</b> Tipos de produção do metal em três décadas.....	42
<b>Tabela 3.3:</b> Compostos de chumbo e seus principais usos.....	43
<b>Tabela 5.1:</b> Coordenadas geográficas dos pontos de coleta dos solos e sedimentos.....	62
<b>Tabela 5.2:</b> Resultados da análise dos materiais de referência e taxas de recuperação.....	75
<b>Tabela 6.1:</b> Composição isotópica de fontes geogênicas e antropogênicas.....	79
<b>Tabela 6.2:</b> Composição isotópica do chumbo e concentração nos sedimentos da represa Pedro Beicht.....	82
<b>Tabela 6.3:</b> Idades das frações de sedimentos ao longo da coluna sedimentar de testemunho da represa Pedro Beicht.....	90
<b>Tabela 6.4:</b> Resultados da granulometria dos sedimentos nas diferentes frações.....	92
<b>Tabela 6.5:</b> Classificação textural dos sedimentos baseada no teor de lama.....	93
<b>Tabela 6.6:</b> Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) * 100$ ) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão $C_{orgânico}/C_{total}$ nas frações de sedimento do ponto PB101.....	96
<b>Tabela 6.7:</b> Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) * 100$ ) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB101.....	99
<b>Tabela 6.8:</b> Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) * 100$ ) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão $C_{orgânico}/C_{total}$ nas frações de sedimento do ponto PB202.....	100

<b>Tabela 6.9:</b> Valores percentuais ((m m <sup>-1</sup> )*100) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB202.....	101
<b>Tabela 6.10:</b> Valores percentuais ((m m <sup>-1</sup> )*100) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão C <sub>orgânico</sub> /C <sub>total</sub> nas frações de sedimento do ponto PB303.....	102
<b>Tabela 6.11:</b> Valores percentuais ((m m <sup>-1</sup> )*100)) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB303.....	104
<b>Tabela 6.12:</b> Valores percentuais ((m m <sup>-1</sup> )*100)) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão C <sub>orgânico</sub> /C <sub>total</sub> nas frações de sedimento do ponto PB404.....	105
<b>Tabela 6.13:</b> Valores percentuais ((m m <sup>-1</sup> )*100)) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB404.....	106
<b>Tabela 6.14:</b> Concentração dos metais e outros elementos presentes nos sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.....	109
<b>Tabela 6.15:</b> Valores das correlações das variáveis em relação às componentes principais 1 e 2.....	114
<b>Tabela 6.16:</b> Grupos de amostras e variáveis formados nas análises de PCA e HCA e suas possíveis relações.....	119

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**HPAs:** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

**PCBs:** Bifenilas policloradas

**FE:** Fator de Enriquecimento

**CCME:** Conselho de Ministros do Meio Ambiente do Canadá (*Canadian Council of Ministers Of the Environment*)

**USEPA:** Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environment Protection Agency*)

**ISQG:** Valores de interferência na qualidade dos sedimentos (*Interim Sediment Quality Guideline*)

**PEL:** valor de efeito provável à biota (*Probable Effect Level*)

**ERL:** Concentrações com baixa porcentagem de incidência de efeitos biológicos (*Effects Range-low*)

**ERM:** Concentrações com alta porcentagem de incidência de efeitos biológicos (*Effects Range-Median*)

**RFMG:** Reserva Florestal Morro Grande

**RMSP:** Região Metropolitana de São Paulo

**PB:** represa Pedro Beicht

**TIMS:** Espectrometria de Massas com Termo Ionização

**PCA:** Análise por Componentes Principais

**HCA:** Análise de Agrupamentos Hierárquicos

**CPs:** Componentes principais

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 SEDIMENTOS</b> .....	21
2.1 SEDIMENTOS LACUSTRES.....	23
2.2 QUALIDADE DOS SEDIMENTOS E AVALIAÇÃO AMBIENTAL.....	25
2.3 OS ELEMENTOS QUÍMICOS NO AMBIENTE.....	29
2.3.1 A distribuição dos elementos e a avaliação ambiental.....	30
2.3.2 Valores orientadores de qualidade dos sedimentos.....	34
2.4 CARBONO E NITROGÊNIO NO AMBIENTE.....	37
<b>3 O ELEMENTO CHUMBO</b> .....	39
3.1 A HISTÓRIA DO CHUMBO E SUAS APLICAÇÕES.....	39
3.2 DISTRIBUIÇÃO, EXPOSIÇÃO E EFEITOS TÓXICOS.....	45
3.3 ISÓTOPOS DE CHUMBO E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA.....	48
3.4 APLICAÇÕES PARA AVALIAÇÃO AMBIENTAL.....	51
3.5 DATAÇÃO COM O <sup>210</sup> Pb.....	52
<b>4 ÁREA DE ESTUDO: REPRESA PEDRO BEICHT</b> .....	54
4.1 LOCALIZAÇÃO.....	54
4.2 HISTÓRICO DA REGIÃO.....	57
4.3 MEIO FÍSICO.....	59
<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	61
5.1 PARÂMETROS DE COLETA.....	61
5.1.1. Seleção dos pontos de amostragem.....	61



5.1.2. Coleta das amostras.....	65
5.2 MÉTODOS.....	67
5.2.1 Análise da Composição Isotópica do chumbo.....	67
5.2.2 Determinação das concentrações totais de metais e outros elementos.....	74
5.2.3 Determinação dos nutrientes C, N, H.....	76
5.2.4 Determinação do <sup>210</sup> Pb.....	77
5.2.5 Análise granulométrica.....	78
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>79</b>
6.1 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CHUMBO E SUAS POSSÍVEIS FONTES.....	79
6.2 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO E DATAÇÃO DA COLUNA SEDIMENTAR.....	87
6.3 GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS.....	91
6.4 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS NUTRIENTES C e N.....	95
6.5 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS E OUTROS ELEMENTOS.....	108
6.5.1 Análises multivariadas dos dados.....	108
6.5.2 Normalização.....	120
6.5.3 Distribuição dos elementos na coluna sedimentar.....	127
6.5.4 Comparação das concentrações dos metais com valores orientadores de qualidade dos sedimentos.....	140
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>141</b>
<b>8 ETAPAS FUTURAS.....</b>	<b>143</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>144</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>154</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A avaliação da qualidade ambiental de corpos d'água continentais tem, nos dias de hoje, importância fundamental, tendo em vista o crescente potencial de impacto ambiental negativo que vem sofrendo, em função das mais variadas atividades antrópicas.

Muitos desses ambientes aquáticos empregados para fins de abastecimento público apresentam-se eutrofizados ou mesmo hipereutrofizados, e contêm significativas concentrações de nutrientes (C, N e P); elementos-traço metálicos e metalóides (metais pesados como Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Co, Sn, Cu, Mn, Zn e outros elementos como Be e As); e de substâncias-traço orgânicas voláteis e semi-voláteis. Cabe ressaltar que muitas destas apresentam propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas<sup>(1,2)</sup>.

O abastecimento de água potável no Brasil, especialmente nas regiões mais adensadas como a Região Metropolitana de São Paulo, provém de reservatórios superficiais localizados em áreas periféricas aos grandes centros urbanos. Estes mananciais podem ser de formação natural ou construídos pela necessidade de regularização de grandes vazões, inicialmente destinadas à geração de energia, sendo posteriormente aproveitados para abastecimento público, como são os casos dos reservatórios Billings e Guarapiranga.

Segundo o CONAMA<sup>(3)</sup>, as águas destes mananciais estão enquadradas como sendo de classe especial, ou seja, são águas destinadas, dentre outros usos preponderantes, à preservação das comunidades aquáticas.

Teoricamente, em águas desta classe não são admitidos lançamentos de efluentes, mesmo tratados.

O sistema Alto Cotia é um dos sistemas que compõem a rede de abastecimento público de água potável da RMSP. O mesmo está localizado dentro de Reserva Florestal do Morro Grande, em uma área declarada de proteção ambiental. O sistema Alto Cotia é formado pela represa Pedro Beicht a montante, e o reservatório Nossa Senhora das Graças, que serve como intermediário para elevação do nível da água e posterior captação por parte da SABESP. Por estar inserido dentro de uma reserva florestal, e sofrer pouquíssimas influências antrópicas, os reservatórios apresentam águas de ótima qualidade, segundo a SABESP.

Entretanto, em alguns estudos anteriores OLIVEIRA e colaboradores<sup>(4)</sup> avaliaram a concentração de metais na fração lixiviada nos sedimentos do reservatório Nossa Senhora das Graças, apresentando aumento das concentrações dos metais Pb, Zn e Cu nas camadas mais recentes de sedimentos. Em outro trabalho realizado por PRADA<sup>(5)</sup>, com testemunhos de sedimentos do reservatório Nossa Senhora das Graças e represa Pedro Beicht), avaliou-se a correlação MSE/SVA (metais simultaneamente extraíveis por acidificação/ sulfetos voláteis por acidificação) para alguns metais (Co, Ni, Cu e Pb), encontrou concentrações de Pb e Cu acima dos valores orientadores para qualidades dos sedimentos e proteção da vida aquática (IQSG)<sup>(6)</sup>.

A partir dos estudos anteriores ficam questões sobre a distribuição das concentrações dos elementos macro e micro constituintes nos solos e sedimentos da Represa Pedro Beicht ao longo dos anos, desde a sua

construção, além de a avaliação das potenciais fontes antrópicas para a represa e o papel da Reserva Florestal do Morro Grande na conservação do sistema Alto Cotia.

Considerando isso, o trabalho em questão pretende, por meio de estudos dos sedimentos da represa Pedro Beicht, avaliar o histórico da distribuição das concentrações de metais pesados e outros elementos na coluna sedimentar recente, de forma a verificar possíveis alterações ocorridas na represa em períodos específicos, associando eventos pretéritos com as potenciais fontes antrópicas.

Será dada importância especial a avaliação da composição isotópica de chumbo nas camadas superficiais dos sedimentos da represa Pedro Beicht, e em amostras de solo do entorno da represa, no intuito de verificar as possíveis fontes naturais e/ou antrópicas deste elemento. Deve-se ressaltar que este será o quarto trabalho existente na literatura brasileira a avaliar a composição isotópica de chumbo em sedimentos lacustres, objetivando identificar a origem deste elemento.

Assim, para alcançar estes objetivos, inicialmente será apresentada uma revisão sobre a importância dos sedimentos nos estudos ambientais de um compartimento aquático, enfatizando que a avaliação da coluna sedimentar (estudo de testemunhos) pode representar os eventos ocorridos não somente em um determinado corpo d'água, mas principalmente no seu entorno, quanto a contribuição nas concentrações de metais e outros elementos nos sedimentos.

No capítulo seguinte era abordado o elemento chumbo, descrevendo um histórico de seu uso pela humanidade, suas possíveis fontes e o impacto no

meio ambiente e na saúde. Também será enfatizado os isótopos de chumbo e o emprego da composição isotópica, além de a determinação da taxa de sedimentação por meio da técnica do  $^{210}\text{Pb}$ . Esta última permite calcular a idade da coluna sedimentar coletada e de suas frações, podendo-se correlacionar com as concentrações dos elementos em cada período. Com isso, será possível compreender o fluxo de matéria que aporta ao manancial, e conhecer as alterações nas concentrações dos elementos em diferentes períodos.

Para conhecimento da área de estudo será apresentado um levantamento bibliográfico sobre o histórico da região, onde está localizada a represa Pedro Beicht, bem como indicar as possíveis influências antrópicas as quais a represa pode estar sujeita.

Na sequência serão apresentadas na parte experimental, com todas as metodologias empregadas no desenvolvimento do trabalho e; posteriormente, os resultados obtidos e as discussões pertinentes ao estudo em questão, além de as conclusões finais.

## 2 SEDIMENTOS

Os sedimentos encontrados no fundo de rios, lagos e oceanos são integrantes do ciclo das rochas (Figura 2.1), e representam as variadas possibilidades de transformação de um tipo de rocha em outro. As rochas ígneas (ou magmáticas) são formadas pela cristalização de magmas, que são líquidos na sua maioria silicáticos e de alta temperatura, provenientes do interior da Terra. As rochas sedimentares são o produto da consolidação de sedimentos na superfície terrestre e podem fornecer informações importantes sobre variações no ambiente ao longo do tempo geológico. As rochas metamórficas são o produto da transformação de qualquer tipo de rocha (metamorfismo), quando exposta a um ambiente cujas condições físicas (pressão e temperatura) ou composição química sejam muito distintas daquelas onde a rocha se formou originalmente<sup>(7)</sup>.



Figura 2.1 – Esquema do Ciclo das rochas<sup>(7)</sup> (modificado)

O intemperismo é o conjunto de modificações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) sofridas pelas rochas aflorantes na superfície da Terra, com grande contribuição de processos biológicos. Os produtos do intemperismo são a rocha alterada (chamadas de alterita ou saprolito) e o solo, que podem sofrer erosão, transporte e sedimentação<sup>(7)</sup>.

Os processos de intemperismo ao atuarem sobre as rochas individualizam uma fase residual (manto de alteração) formada por minerais primários inalterados e minerais secundários transformados e neoformados. Os principais minerais presentes no manto de alteração são o quartzo, as micas parcialmente transformadas, os argilominerais e os óxido-hidróxidos de ferro e alumínio. Juntamente ao manto de alteração é produzida uma solução de lixiviação rica em elementos solúveis presentes na superfície terrestre, como sódio, cálcio, potássio, magnésio e em menor grau o silício. Outros elementos solúveis podem estar presentes em menores quantidades<sup>(7)</sup>.

A erosão, transporte e deposição são processos fundamentais que determinam a origem dos sedimentos (sedimentogênese), pois sem a atuação desses não haveria o transporte dos sedimentos até os ambientes de deposição e formação das camadas sedimentares. Além disso, o intemperismo é necessária. De acordo com a forma de transporte pode-se classificar os sedimentos como detríticos (ou clásticos), quando sofrem o transporte mecânico por estarem na forma de grãos, ou como químicos quando presentes em solução na forma de solutos que precipitam na etapa de deposição<sup>(8)</sup>.

Os sedimentos são encontrados em camadas na forma de partículas finamente divididas no fundo de rios, lagos, reservatórios, baías, estuários e

oceanos. Esses consistem de maneira geral em vários minerais com granulação fina, média e grossa, incluindo argilas, silte e areia misturados com matéria orgânica, sendo que sua composição (mineral e orgânica) dependerá da geologia e biota local, enquanto o tamanho das partículas ou granulometria varia principalmente com as condições de sua origem<sup>(2)</sup>.

Dentre os minerais formadores dos sedimentos destacam-se os argilominerais, por sua capacidade de incorporar elementos presentes no ambiente de deposição na rede cristalina, além da capacidade de transformação no meio sedimentar dependendo das características desses. Essas apresentam uma composição diversificada, sendo formadas por argilominerais, que são constituídos por silicatos, hidratos de alumínio com variados cátions ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ) ou ânions ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ), hidróxidos (Fe, Al, Mn) e partículas coloidais orgânicas e inorgânicas<sup>(9)</sup>.

## 2.1 SEDIMENTOS LACUSTRES

Os sedimentos originados nos processos de intemperismo e erosão são normalmente transportados pelos rios tendo como destino final os oceanos, no entanto alguns ambientes de deposição localizados no continente, como lagos, reservatórios e planícies de inundação (ou planície aluvionar) são responsáveis pelo estoque de parte dos sedimentos. Os reservatórios funcionam como barreiras artificiais de água e sedimentos e são utilizados principalmente para o fornecimento de água e energia para as populações. Em escala global os reservatórios interceptam cerca de 40% da água e mais de 50% dos



sedimentos transportados pelos rios, sendo que a água tem permanência média de duas semanas, enquanto 25 a 30% do fluxo de sedimentos para a costa é interrompida pelas barragens<sup>(10)</sup>.

Os sedimentos podem ser considerados como resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático. Do ponto de vista da ciclagem de matéria e fluxo de energia, o sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais. Nele ocorrem processos biológicos, físicos e químicos, que influenciam o metabolismo de todo o sistema. Sua composição química e biológica, guarda a evolução histórica do ecossistema aquático e sistemas terrestres adjacentes, além de sua importância na avaliação da intensidade e formas de impactos sofridos por esses ambientes<sup>(1)</sup>.

As camadas dos sedimentos lacustres formadas em períodos da evolução do ecossistema refletem a composição química e biológica em diferentes fases do processo, sendo possível a partir dos perfis de sedimentos interpretar o desenvolvimento histórico e alterações tanto no ambiente como de suas comunidades. Devido as suas propriedades, os sedimentos lacustres funcionam como um banco de dados sobre o ambiente lacustre, tendo principal importância em estudos de avaliação ambiental. Para isso as amostras de sedimento devem ser coletadas sob a forma de perfis verticais (*core*) não perturbados, ou seja, com suas camadas sedimentadas preservadas<sup>(1)</sup>.

Os lagos oferecem condições ideais para a determinação da taxa de sedimentação e posterior datação da coluna sedimentar por diferentes técnicas, tais como a do  $^{210}\text{Pb}$ , pois são ambientes deposicionais com pouca

perturbação, onde predominam sedimentos com granulação fina, diferentemente dos oceanos que apresentam algumas dificuldades nessas determinações.

## 2.2 QUALIDADE DOS SEDIMENTOS E AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Considerando as características de formação dos sedimentos e sua capacidade de incorporar substâncias presentes no ecossistema aquático, provenientes de fontes naturais ou antrópicas, pode-se compreender a sua função como indicadores ambientais e importância na avaliação ambiental de um ecossistema. Visto que algumas mudanças de parâmetros físicos e químicos ocorridos no meio, ou ainda processos de dragagem dos sedimentos, podem ocasionar a ressuspensão de contaminantes presentes nas partículas desses, que nesse caso funcionam como fonte poluidora secundária<sup>(1)</sup>.

As águas intersticiais que compreendem a porção de água em contato direto com os sedimentos são de fundamental importância na distribuição de espécies químicas em ambientes aquáticos, pois a transferência de elementos acumulados nos sedimentos para as camadas de água adjacentes, faz com que as concentrações nas águas intersticiais sejam muito maiores do que na coluna d'água. Como exemplo, um estudo realizado na represa de Três Marias, mostrou que a condutividade da água intersticial é nove vezes maior do que a medida na coluna d'água<sup>(1)</sup>.

Os sedimentos são de grande importância ambiental por ser o compartimento do ecossistema no qual se depositam diversas substâncias que

não permanecem solúveis em água. Dentre essas destacam-se alguns poluentes como os metais pesados (Hg, Pb, Cd, As, Ni, Co) e compostos orgânicos (HAPs, pesticidas, PCBs, dioxinas, furanos), que alteram significativamente a qualidade dos sedimentos e podem ser absorvidos por espécies aquáticas ou transferidos para a coluna d'água<sup>(11)</sup>.

A disponibilidade dos metais em água e sua interação com os sedimentos dependerá principalmente da sua forma química, sendo que essas podem ser divididas em alguns grupos<sup>(12,13)</sup>:

- Metais solúveis, presentes como íons livres ou como complexos (orgânicos ou inorgânicos) solúveis;
- Metais precipitados na forma de compostos inorgânicos pouco-solúveis, como por exemplo, os sulfetos metálicos;
- Metais complexados por moléculas orgânicas de alta massa molecular (p. ex. substâncias húmicas);
- Metais adsorvidos nas partículas minerais ou nos precipitados de óxido-hidróxido, por exemplo;
- Metais trocáveis por processo de troca iônica entre metais solúveis e aqueles ligados eletrostaticamente nas partículas de sedimentos;
- Metais ligados a estrutura cristalina de minerais primários.

A precipitação ou dissolução dos metais dependerá de sua especiação e das condições do meio, sendo que a presença de íons sulfeto é importante na precipitação de alguns metais pesados como PbS, HgS e CdS. A concentração de sulfetos é dependente da presença de matéria orgânica e de um ambiente

reductor, que é obtido em condições anóxicas. Os metais podem precipitar-se também na forma de hidróxidos ou carbonatos, que são bastante dependentes do pH do meio e temperatura da água<sup>(11)</sup>.

As partículas de sedimento finamente divididas apresentam um excesso de energia superficial devido a uma diferença de forças químicas provenientes dos átomos, moléculas e íons constituintes. A diminuição dessa energia superficial é acompanhada pela adsorção de espécies solúveis na superfície de sólidos inorgânicos como argilas ou óxidos metálicos hidratados ( $MnO_2 \cdot xH_2O$ , p. ex.)<sup>(2)</sup>.

As substâncias húmicas representam a principal forma de matéria orgânica (MO) distribuída no ambiente, sendo formadas a partir da decomposição de resíduos vegetais e animais. Essas são encontradas em diversos compartimentos do ambiente como água, solos e sedimentos, e apresentam grande influência no transporte e acúmulo de espécies metálicas. Os sedimentos lacustres de maneira geral apresentam grande concentração de substâncias húmicas, que permanecem insolúveis devido a sua associação com argilominerais, e são responsáveis pela complexação de espécies metálicas<sup>(14)</sup>.

A mobilização de metais pesados a partir dos sedimentos para a coluna d'água é potencialmente perigosa para o ecossistema, e o suprimento de água potável dos reservatórios. A mobilização de metais pode ser causada por algumas mudanças químicas no meio<sup>(15,16,17,18)</sup>, tais como:

- Elevada concentração salina no sistema aquático, que possibilita a troca iônica dos cátions dissolvidos (metais alcalinos e alcalino-

terrosos) com os de metais adsorvidos nas partículas de sedimentos;

- Mudanças nas condições redox do meio, associada principalmente, a concentração de oxigênio dissolvido, por exemplo, que pode favorecer a liberação de espécies metálicas previamente precipitadas na forma de sulfetos;
- A diminuição do valor de pH pode ocasionar a dissolução de carbonatos ou hidróxidos, além de modificar as características de adsorção/dessorção e complexação de cátions metálicos devido a competição com íons  $H^+$ ;
- Aumento da concentração de agentes quelantes orgânicos naturais (substâncias húmicas aquáticas) ou sintéticos, que podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais adsorvidos nas partículas de sedimentos.

Os diversos elementos constituintes dos sedimentos podem ser de origem litogênica (ligados fortemente a matriz) ou ter sido incorporados nas superfícies das partículas (orgânica ou mineral). Os elementos incorporados podem ser provenientes de atividades antrópicas ou do próprio ecossistema, no entanto, esses não estão associados fortemente a camada superficial das partículas, podendo ser solubilizados por mudanças físicas (bioturbação, temperatura), bioquímicas (ação microbiológica) ou químicas discutidas anteriormente<sup>(19,20)</sup>.

## 2.3 OS ELEMENTOS QUÍMICOS NO AMBIENTE

No intuito de compreender a distribuição dos elementos no ambiente, deve-se considerar a composição dos principais minerais formadores das rochas presentes na crosta terrestre. O oxigênio e silício representam, respectivamente, 49,5 e 25,7% da massa da crosta, que apresenta grande abundância do mineral quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Em menor abundância, porém com quantidades significativas, encontram-se o alumínio (7,4%), ferro (4,7%), cálcio (3,6%), sódio (2,8%), potássio (2,6%), magnésio (2,1%) e outros elementos considerados posteriormente em menores quantidades<sup>(1-)</sup>.

Os elementos presentes nos sedimentos provenientes de fontes naturais (geologia da região) podem ser classificados de acordo com os teores que se encontram nos principais minerais formadores dos sedimentos. Os elementos macro constituintes são aqueles que apresentam concentrações com teores percentuais variáveis nas seguintes frações específicas<sup>(8)</sup>:

- $\text{SiO}_2$  nos silicatos (ex. quartzo);
- Al, Si, K e Mg nos argilominerais;
- Fe e Mn nos óxidos e hidróxidos;
- Ca, Mg e C nos carbonatos e
- P, Ca e F nos fosfatos.

Os elementos-traço são encontrados no ambiente em concentrações na ordem de ppm (partes por milhão, ou  $\text{mg kg}^{-1}$ ) ou ppb (partes por bilhão, ou  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), também classificados como micro-constituintes. Podem desempenhar funções importantes na vida dos organismos aquáticos, quando em concentrações que não sejam demasiadamente elevadas ou tóxicas ao meio,

sendo que a presença e as concentrações desses elementos variam de acordo com a região, conforme as fontes geológicas<sup>(8)</sup>.

A Tabela 2.1 apresenta as características dos principais elementos macro e micro-constituintes presentes no ambiente a partir de fontes naturais, como discutido anteriormente, ou antrópicas, que ocorrem devido a disposição inadequada de alguns elementos encontrados em produtos com variados usos.

As contribuições antrópicas podem alterar as concentrações de alguns elementos no ambiente, em diferentes níveis, indicando desde o início do processo de contaminação até efeitos tóxicos severos para a flora, fauna e populações que se utilizam dessas regiões (represas, lagos, praias)<sup>(21)</sup>.

### 2.3.1 A distribuição dos elementos e a avaliação ambiental

Um dos principais objetivos almejados na avaliação ambiental é estimar se as concentrações dos elementos nos compartimentos ambientais, como sedimentos, solos e atmosfera, estão dentro de uma faixa de valores considerados como “normais”, ou se apresentam alguma elevação para algum elemento em uma dada região estudada, indicando dessa forma, contribuições de fontes antrópicas para o ambiente.

Alguns métodos de normalização têm sido amplamente empregados, no intuito de detectar e ou quantificar possíveis concentrações alteradas dos elementos nos sedimentos. Os procedimentos podem ser divididos em cinco grupos principais: normalização por tamanho das partículas (granulometria);

Tabela 2.1– Características dos elementos presentes no ambiente<sup>(2,22,23)</sup>.

Elementos	Dinâmica no ambiente	Ocorrência	Usos
Alumínio	Em pH > 5,5 ocorre a formação de compostos insolúveis como a gipsita (Al(OH) <sub>3</sub> )	Produzido principalmente a partir da bauxita (35-55% alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ))	Produtos metálicos, indústrias automobilística, aeroespacial, naval e ferroviária, equipamentos e condutores elétricos.
Cádmio	Apresenta significativa mobilidade na água, nos sedimentos é adsorvido por ácidos húmicos ou argilominerais.	Encontrado em pequenas quantidades associado a minérios de zinco (esfarelita ZnS).	Baterias, pigmentos e tintas, ligas, reagentes.
Crômio	A maior parte do crômio presente no sistema aquático deposita-se no sedimento. Quase todo o Cr <sup>6+</sup> é antrópico.	O minério cromita Fe(CrO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> é a fonte mais abundante na natureza (40 a 50% de Cr).	Ligas (aço), reagentes, tintas e pigmentos.
Cobalto	É adsorvido nas partículas dos solos e sedimentos podendo ser removido em meio ácido.	Proveniente de alguns minérios como a cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs <sub>2</sub> ) e a lineita (Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> ).	Ligas e magnetos, tintas e pigmentos, aditivo animal.
Cobre	O metal pode precipitar na forma de CuS ou Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , dependendo do pH e E <sub>H</sub> do meio, respectivamente.	Encontrado na forma de sulfetos, óxidos e carbonatos em pequenas porcentagens.	Ligas, condutores elétricos, reagentes.
Ferro	Estão presentes nos estados de Fe <sup>2+</sup> em pH<3,0 e meio anóxico ou Fe <sup>3+</sup> que formam precipitados de hidróxido insolúveis.	Ocorre como hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), goetita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O) e magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).	Indústria metalúrgica e siderúrgica, ligas metálicas (aço), ímas, tintas e pigmentos, abrasivos e soldas.
Chumbo	O chumbo pode ser precipitado na forma de carbonatos, sulfetos ou hidróxidos, dependendo do pH, E <sub>H</sub> do meio e concentração de Sais.	Principal minério é a galena (PbS).	Baterias, inseticidas, pigmentos e tintas, impermeabilizantes, ligas, gasolina (aviação).
Manganês	A maior parte do Mn presente nos rios está ligado a partículas em suspensão, sendo que a adsorção é dependente da capacidade de troca iônica.	Encontrado principalmente na forma de óxidos metálicos como nos minerais pirolusita (MnO <sub>2</sub> ), manganita (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O) e hausmanita (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).	Ligas (aço/ferromanganês), baterias, porcelanas, materiais à base de vidro, cerâmicas, catalisadores, suplementos alimentares, fungicidas e fertilizantes.
Mercúrio	A forma mais tóxica encontrada no ambiente é o metilmercúrio (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> ) que sofre bioacumulação e biomagnificação em organismos aquáticos	A fonte mais importante provém do minério cinábrio (HgS).	Cátodo em célula eletrolítica, lâmpadas e equipamentos elétricos, reagentes, catalisador, mineração de ouro e prata.
Molibdênio	Em meio anóxico ocorre a formação de tiomolibdatos que são adsorvidos nos sedimentos	Molibdenita (MoS <sub>2</sub> ) e Wulfenita (PbMoO <sub>4</sub> ) são os principais minérios	Ligas (aço), pigmentos, catalisadores, reagentes, lubrificantes.
Níquel	A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel em pH<6,5, em pH>6,7 tem-se a precipitação de Ni(OH) <sub>2</sub> .	A fonte comercial do metal corresponde a acúmulos de sulfetos de níquel em rochas ígneas	Ligas, baterias, catalisadores, galvanização, pigmentos e computadores
Estanho	O Sn orgânico presente na água ou sedimentos pode ser bioacumulado pela biota.	O mineral mais importante é cassiterita (SnO <sub>2</sub> ), encontrado em rochas graníticas.	Pesticidas, soldas, ligas, reagentes e supercondutores (Sn-Nd).
Zinco	O Zn pode ser adsorvido nos sedimentos em partículas contendo ferro, óxido de manganês, argila ou matéria	Encontrado em vários minérios como a blenda (ZnS), zincita (ZnO) e esmitsonita (ZnCO <sub>3</sub> ).	Ligas, galvanização, tintas e pigmentos, reagentes.



extrapolação da curva de regressão; correção com mineral inerte; fração quimicamente móvel e comparação com elemento conservativo (fator de enriquecimento). Dentre as vantagens e desvantagens, a combinação desses métodos garante a minimização dos erros associados à utilização de cada método individualmente<sup>(24,25)</sup>.

A normalização por tamanho das partículas é um procedimento utilizado para diminuir o efeito de diluição dos elementos traços (usualmente metais) por espécies de minerais inertes como quartzos e feldspatos presentes principalmente nas frações mais grossas das partículas<sup>(24)</sup>. No entanto a granulometria não é suficiente para compensar a variabilidade dos elementos, uma vez que as suas concentrações naturais e sua variabilidade nos sedimentos são determinadas não somente pela granulometria, mas principalmente pela composição mineralógica da região e compostos secundários formados nos processos de intemperismo como discutido anteriormente, além de processos físico-químicos<sup>(26)</sup>.

No intuito de superar as dificuldades encontradas na normalização granulométrica, pode ser usada uma abordagem geoquímica. Esta consiste em estabelecer uma boa relação matemática entre as concentrações de metais e a concentração de um elemento conservativo, o qual representa uma determinada fração mineral dos sedimentos. O elemento conservativo (referência) deve ter predominantemente origem natural, devendo ser um importante constituinte das partículas carreadoras dos metais traços e refletir a variação granulométrica dos sedimentos<sup>(26,27)</sup>.

Alguns elementos tem sido usados para estudos de normalização, como o Al, Li, Cs, Sc, Zr, Ti e Fe, sendo que a escolha do elemento mais adequado dependerá principalmente da existência de uma relação linear entre o elemento de referência e o metal avaliado, sugerindo que as concentrações do metal irão variar proporcionalmente com as concentrações do elemento de referência<sup>(27)</sup>. Para tanto, deve-se construir um gráfico de dispersão das concentrações do metal avaliado em função do elemento de referência, sendo necessário a remoção de valores anômalos, delineando uma banda de 95% de confiança (2 vezes os valores do desvio padrão) que compreende a população natural dos dados, enquanto valores fora dessa faixa são compreendidos como anômalos ou possivelmente provenientes de contaminação<sup>(25,26,27,28)</sup>.

O alumínio tem sido amplamente usado como elemento de referência, por representar um dos principais constituintes da fração fina dos sedimentos formada principalmente pelos aluminossilicatos, a qual a maior parte dos metais traço estão associados<sup>(25,29,30)</sup>. No entanto, em sedimentos com partículas de granulometria variável, como os feldspatos, o Li pode apresentar melhores resultados em relação ao alumínio, por estar presente em partículas de variados tamanhos, devido ao fato de estar associado a uma composição mineralógica similar a de outros metais, como em micas ou minerais ferromagnesianos<sup>(27,31)</sup>.

Para realizar a comparação entre os metais avaliados com o elemento conservativo (referência), calcula-se o fator de enriquecimento (FE) para cada metal. Para isso, além da escolha do elemento normalizador, discutido anteriormente, deve-se determinar a concentração de *background* desse elemento para os sedimentos da região estudada, sendo que, pode-se estimar

a concentração média em camadas mais profundas, possivelmente não-contaminadas, ou estabelecer uma média das concentrações que ficaram dentro do intervalo de confiança de 95% nos gráficos de correlação linear<sup>(25,32)</sup>.

### 2.3.2 Valores orientadores de qualidade dos sedimentos

A maior parte dos metais encontrados no ambiente em concentrações “normais”, essencialmente provenientes de fontes naturais, são importantes para o metabolismo das espécies aquáticas, não provocando efeitos tóxicos às mesmas. No entanto, o aumento considerável desses metais, normalmente associados a atividades humanas, resultam em vários graus de contaminação do meio, com conseqüente acumulação nos sedimentos, que com isso podem representar risco potencial aos organismos aquáticos e para as pessoas que, direta ou indiretamente, se alimentam desses organismos<sup>(6,33)</sup>.

Nesse contexto as agências ambientais de vários países adotam valores guias ou valores orientadores de qualidade dos sedimentos (SQGs – *Sediment Quality Guidelines*), que trazem informações sobre a relação entre concentrações de algumas substâncias poluentes e efeitos adversos a biota, resultantes da exposição a essas. O conhecimento dos níveis naturais (valores basais) de certas substâncias, juntamente com estudos ecotoxicológicos, são a base para a determinação dos valores orientadores. Tais valores têm sido usados como ferramenta interpretativa direta para a distinção de prováveis processos de contaminação, provenientes de fontes antrópica principalmente,

fornecendo orientação quantitativa em estudos ambientais e trazendo subsídios para tomada de decisões<sup>(33,34)</sup>.

Valores orientadores para a qualidade de sedimentos foram propostos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME – *Canadian Council of Ministers Of the Environment*). Tais valores são adotados no Brasil pela CETESB – Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo. Os valores orientadores utilizados pelo CCME têm como principal finalidade a proteção da vida aquática, servindo de referência científica a ser usada para a avaliação, proteção e melhoria da qualidade dos sedimentos, dentro de um gerenciamento estratégico de manutenção da saúde do ecossistema aquático, contribuindo ainda para a compreensão do significado toxicológico das concentrações de espécies químicas nos sedimentos, que podem indicar contaminação<sup>(6)</sup>.

Para cada metal são derivados dois valores, um deles corresponde ao próprio valor de referência de qualidade dos sedimentos (ISQG – *Interim Sediment Quality Guideline*), também representado como TEL (*Threshold Effect Level*), significando que concentrações abaixo desse não apresentam efeitos adversos à biota. O outro valor conhecido como PEL (*Probable Effect*

Tabela 2.2 – Valores orientadores de qualidade dos sedimentos e proteção da vida aquática estabelecidos pelo CCME.

<b>Elemento</b>	<b>IQSG*</b>	<b>PEL*</b>
Arsênio	5,9	17,0
Cadmio	0,6	3,5
Crômio	37,3	90,0
Cobre	35,7	197
Chumbo	35,0	91,3
Mercúrio	0,2	0,5
Zinco	123	315

\*unidade de concentração: mg kg<sup>-1</sup> ou µg g<sup>-1</sup> de sedimento seco.

Level) indica que acima desse ocorrerá efeito adverso a biota. Esses valores estão apresentados na Tabela 2.2<sup>(6)</sup>.

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) utiliza valores orientadores de qualidade dos sedimentos, definidos pelo serviço nacional de administração dos oceanos e atmosfera (NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*), que são baseados em medidas de efeitos biológicos tóxicos associados a contaminantes orgânicos e inorgânicos. Esses valores de qualidade (Tab. 2.3) são definidos por ERL (*Effects Range-Low*) que indica efeitos adversos raramente observados em concentrações menores do que essas, enquanto concentrações acima do ERM (*Effects Range-Median*) são consideradas tóxicas aos organismos aquáticos<sup>(34,35)</sup>.

Tabela 2.3 – Valores orientadores de qualidade dos sedimentos estabelecidos pelo NOAA e adotados pela USEPA.

<b>Elemento</b>	<b>ERL*</b>	<b>ERM*</b>
Arsênio	8,2	70,0
Cadmio	1,2	9,6
Chumbo	47,0	220
Cobre	34,0	270
Crômio	81,0	370
Mercúrio	0,15	0,71
Níquel	21,0	52
Prata	1,0	4
Zinco	150	410

\*unidade de concentração:  $\mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco.

## 2.4 CARBONO E NITROGÊNIO NO AMBIENTE

Dentre os ciclos biogeoquímicos dos elementos, o do carbono se destaca por sua complexidade e abrangência, visto que esse é encontrado em diversos compostos orgânicos e inorgânicos, além de englobar todos os aspectos da limnologia, desde a produção primária passando por cadeias alimentares até fenômenos de sucessão biológica<sup>(1)</sup>. Na atmosfera o  $\text{CO}_2$  é o principal constituinte globalmente encontrado, sendo um dos responsáveis pelo efeito estufa. No meio aquático o carbono orgânico está presente em diversos compostos na forma dissolvida ou particulada, enquanto o carbono inorgânico pode ocorrer em três formas:  $\text{CO}_2$  aquoso (dissolvido) que entra em equilíbrio com a água formando ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), íons hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), com uma distribuição de espécies dependente do valor de pH do meio. Nos sedimentos lacustres o carbono se encontra principalmente na forma orgânica, sendo o principal constituinte da matéria orgânica (carboidratos, ácidos carboxílicos, aminoácidos, hidrocarbonetos e substâncias húmicas), enquanto nas rochas ele está presente na forma de carbonato principalmente<sup>(2)</sup>.

O ciclo do nitrogênio ocorre em todos os compartimentos do ambiente, sendo que 78% (em volume) da atmosfera do planeta é composta por moléculas diatômicas de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Assim, a atmosfera é o principal reservatório desse elemento, o qual também pode ser encontrado no ambiente nas formas dos íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ou ainda como amônia ( $\text{NH}_3$ ) e óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Nos sedimentos predomina o

nitrogênio na forma orgânica, presente em peptídeos, uréia, aminas e aminoácidos, encontrados no fito e zooplâncton, e detritos desses. O nitrogênio nas diferentes formas (íons nitrato e amônio, ou orgânico) assume grande importância nos ecossistemas aquáticos aos produtores primários<sup>(1)</sup>.

A matéria orgânica presente nos sedimentos e solos, consiste de uma mistura de diferentes produtos em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais. Essa matéria orgânica pode ser dividida em substâncias não-húmicas, que possuem natureza definida como aminoácidos, carboidratos e ácidos orgânicos, ou substâncias húmicas, com estrutura química complexa e de natureza heterogênea. A composição elementar média (carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre) dos resíduos vegetais e animais, tem predominância do carbono, com teores de até 50%, seguido pelo oxigênio com percentagens variáveis de 35 a 45%, nitrogênio com 2,8 a 15% e pelo fósforo e enxofre com teores de até 1%<sup>(14)</sup>.

A matéria orgânica presente nos sedimentos participa de vários processos bioquímicos e geoquímicos, sendo que os organismos aquáticos a utilizam como nutriente. As comunidades da biota possuem diferentes composições bioquímicas, de modo que mudanças na estrutura da comunidade produzem variações nas quantidades e tipos de matéria orgânica depositada nos diferentes períodos da história dos lagos. Portanto a matéria orgânica faz parte do registro paleolimnológico nas camadas de sedimentos lacustres de toda dinâmica de um ecossistema aquático<sup>(36)</sup>.

### 3 O ELEMENTO CHUMBO

O elemento chumbo, possui o nome proveniente do latim *Plumbum*, que significa prata líquida, é representado pelo símbolo Pb, e possui massa atômica de 207,19 u. É um metal cinza-azulado, sem odor, maleável e sensível ao ar. Em temperatura ambiente se encontra no estado sólido, tendo um ponto de fusão de 327,5 °C e ponto de ebulição de 1.740 °C quando na forma metálica. Nos compostos inorgânicos apresenta os estados de oxidação +2 e +4 <sup>(22,23)</sup>.

#### 3.1 A HISTÓRIA DO CHUMBO E SUAS APLICAÇÕES

O chumbo é um metal conhecido desde a antiguidade pelo homem, foi um dos primeiros metais a ser trabalhado, de maneira que a peça mais antiga encontrada, exposta no Museu Britânico, data 3.800 anos a.C.. Existem registros que os chineses, extraíam e produziam o chumbo na forma metálica há 3.000 a.C. e os Fenícios exploravam depósitos minerais na Espanha desde 2.000 a.C.. As formas de extração dos minérios utilizadas por esses povos não são bem conhecidas, porém existem evidências de fornalhas rudimentares feitas de pedras, nas quais ocorria a queima dos minerais retirados dos depósitos e obtenção do metal.<sup>(37,38)</sup>

A primeira civilização a explorar extensivamente os depósitos de chumbo foi o Império Romano no século V a.C., utilizando as reservas ao longo da Península Ibérica, para uso em variadas aplicações, como a confecção de objetos (taças, utensílios, tubulações, torneiras), produtos de beleza e até na



correção da acidez do vinho, por meio da adição de óxido de chumbo, o que conferia a bebida um sabor adocicado. Estima-se que para a manutenção do padrão de vida do Império Romano eram utilizadas de 80 a 100 mil toneladas métricas de chumbo por ano<sup>(39,40)</sup>. Estudos dos perfis de gelo da Groenlândia, que indicam a composição da atmosfera de diversos períodos ao longo da história, mostraram um aumento na concentração de chumbo, cerca de quatro vezes maior em relação aos níveis naturais, por volta de 2.500 a 1.700 anos atrás, correspondente ao período Greco-Romano, devido principalmente a atividade de mineração e fundição do metal, que liberou para a atmosfera aproximadamente 4.000 metros cúbicos de chumbo<sup>(41)</sup>. Esses dados colaboram com estudos toxicológicos de achados arqueológicos, que apontam a contaminação por chumbo, como uma das possíveis causas da queda do Império Romano, pelo alto grau de intoxicação dos estadistas e próceres administrativos e os efeitos associados como problemas no sistema nervoso e na progênie<sup>(42)</sup>.

A principal fonte de chumbo é a galena (PbS), seguida da anglesita (PbSO<sub>4</sub>) e a cerussita (PbCO<sub>3</sub>), que são formadas pelo intemperismo da galena. Normalmente as reservas do metal estão associadas a minerais que contém zinco, prata e cobre, sendo extraídas amplamente em minas subterrâneas, exceto quando encontrados juntamente com minerais de cobre<sup>(43)</sup>. Os principais produtores mundiais são China e Austrália seguidos pelos Estados Unidos, Peru, Canadá e México que somam 82% da produção mundial, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Produção primária dos principais países produtores.

<b>País</b>	<b>Produção primária 2000 (1000 ton.)</b>	<b>Reservas 2001 (1000 ton.)</b>
Austrália	699	15,000
China	570	9,000
Estados Unidos	468	8,700
Peru	271	2,000
México	156	1,000
Canadá	143	1,600
Suécia	108	500
Marrocos	80	500
África do Sul	75	2,000
Kazaquistão	40	2,000
Outros países	490	22,000
Mundo	3,100	64,000

Fonte: (44,45)

A produção do metal realizada pela da atividade de mineração (produção primária) decresceu de 3,4 para 3,1 milhões de toneladas nas últimas três décadas, enquanto no mesmo período o consumo aumentou de 4,5 para 6,5 milhões de toneladas, conforme demonstrado na Tabela 3.2. Essa diferença é acompanhada pelo aumento da produção secundária, que consiste na reciclagem de objetos que contém chumbo (principalmente baterias usadas)<sup>(45,46)</sup>.

Tabela 3.2 – Tipos de produção do metal em três décadas.

<b>Aplicações</b>	<b>1970 (1000 ton.)</b>	<b>1990 (1000 ton.)</b>	<b>2000 (1000 ton.)</b>
Produção primária (mineração)	3,390	3,370	3,100
Consumo	4,502	5,267	6,494
Produção secundária (%)	25 %	40 %	52 %

Fonte: (46)

A produção brasileira primária em 2007 foi de 16 mil toneladas, representando 0,4% da produção mundial, enquanto a produção secundária atingiu 142 mil toneladas, ou seja, 3,2% da global. Toda a produção de chumbo primário no país, é proveniente da Mina de Morro Agudo (Paracatu-MG), é exportada, tendo como destino os seguintes países: China (33%), Bélgica (22%), Suíça (22%), Alemanha (12%) e Marrocos (11%). O chumbo secundário é obtido principalmente a partir da reciclagem de baterias automotivas e industriais, realizada em usinas refinadoras localizadas em alguns estados (PE, RS, PR, SP, RJ e MG), nas quais a recuperação das baterias usadas está em torno de 70% do total produzido<sup>(47)</sup>.

O consumo interno de chumbo no Brasil em 2007 atingiu 228 mil toneladas, aumentando 2,6% em relação ao ano anterior, sendo que a indústria de acumuladores abrange 95,6% desse mercado, devido à produção de baterias automotivas (89,9%) e baterias industriais (5,8%). O restante (4,3%) é utilizado na forma de óxidos pelas indústrias química, eletrônica, vidro, cerâmica, pigmentos e siderúrgica. Esse consumo é abastecido pela produção secundária do país e a importação de produtos semi-manufaturados (refinado,

eletrolítico, em lingote), manufaturados (pó e escamas) e compostos químicos (monóxidos, óxidos, carbonatos e silicatos de chumbo, principalmente)<sup>(47)</sup>.

A ampla utilização do chumbo ao longo da história até os dias atuais se dá, por suas propriedades: boa maleabilidade, baixo ponto de fusão, resistência a corrosão, alta densidade, opacidade aos raios X e gama e estabilidade química no ambiente. Portanto, ele é empregado em variadas aplicações, como lâminas ou canos de alta flexibilidade e resistentes a corrosão, em soldas e revestimentos na indústria automotiva, na proteção a radiações ionizantes (p.ex. placas protetoras aos raios X), está presente em uma diversidade de ligas metálicas, como também no revestimento de cabos; seus sais são base de muitas tintas e pigmentos, o arseniato de chumbo pode ser usado como inseticida. A Tabela 3.3 apresenta alguns compostos de chumbo e seus usos<sup>(43)</sup>.

Tabela 3.6 – Compostos de chumbo e seus principais usos.

<b>Composto</b>	<b>Usos</b>
Acetato de chumbo	Inseticida, impermeabilizante, verniz, pigmento
Brometo de chumbo	Aditivo de plástico, catalisador de fotopolimerização
Cromato de chumbo	Pigmento de tinta, borracha, plástico, cerâmica
Iodeto de chumbo	Ligas metálicas, tintas para impressão, fotografia
Nitrato de chumbo	Fixador em corantes, sensibilizador para fotografia, explosivos
Óxido de chumbo	Baterias e acumuladores, cerâmicas, esmaltes, tintas, vernizes
Sulfato de chumbo	Baterias e acumuladores, compostos elétricos e de vinila que devem resistir a altas temperaturas
Sulfeto de chumbo	Cerâmicas, semi-condutores, detector de infra-vermelho
Chumbo tetraetila	Agente anti-detonante em gasolina de aviação

Fonte: (43)

Atualmente o principal uso do metal, cerca de 75% da produção mundial, se concentra na fabricação de baterias de chumbo-ácido para automóveis, constituídas por placas de chumbo metálico, que são cobertas por uma pasta de dióxido de chumbo (cátodo) ou chumbo metálico poroso (ânodo) e podem ser recarregadas por funcionarem com reações químicas reversíveis. O processo de reciclagem das baterias (quebra da bateria, redução e refinamento do chumbo) pode ser bastante insalubre aos trabalhadores e impactante ao ambiente, se não for realizado com os dispositivos e maquinaria adequada, devido a poeiras e material particulado de chumbo liberadas, além de rejeitos contaminados e escória<sup>(22)</sup>.

Outra aplicação bastante difundida no século XX, a partir da década de 20, foi a utilização do chumbo tetraetila como aditivo anti-detonante na gasolina; por volta de 1970 quase toda gasolina utilizada no mundo ainda continha chumbo, em muitos casos em concentrações acima de 0,4 g L<sup>-1</sup>. Portanto, a queima da gasolina foi uma importante fonte do metal para exposição humana, liberando quantidades significativas do metal no ambiente. Por isso, a partir da década de 1970 houve um grande movimento de diversos países do mundo para a diminuição, seguida da proibição do chumbo na gasolina. No ano 2000 grande parte dos países ao redor do mundo eliminaram o Pb-tetraetila da gasolina (Áustria, Alemanha, Dinamarca, Japão, etc.), no entanto outros (Coréia , Índia, Filipinas, Suíça, etc.) ainda o usam em quantidades reduzidas<sup>(22)</sup>.

### 3.2. DISTRIBUIÇÃO, EXPOSIÇÃO E EFEITOS TÓXICOS

O chumbo encontrado no ambiente é proveniente de fontes naturais (vulcões, erosão, transpiração de plantas, incêndios florestais e impacto de meteoritos) ou antrópicas (mineração, fundição, queima de carvão, gasolina). As fontes antrópicas que correspondem às atividades humanas (p. ex. indústrias) têm disposto altas concentrações do metal no ambiente (ar, água, solos e sedimentos) prioritariamente às fontes naturais, causando grandes impactos ao meio e na saúde das pessoas<sup>(43)</sup>.

Na atmosfera o metal está associado ao material particulado, que pode ser removido por deposição seca ou úmida (cerca de 40 a 70%), sendo que o tamanho das partículas é um fator importante para determinar o tempo de permanência. Partículas grossas (diâmetro > 2,5 µm) precipitam rapidamente e são depositadas próximas às fontes, enquanto as partículas finas podem ser transportadas a longas distâncias<sup>(22)</sup>.

As principais fontes para a atmosfera são fundições de materiais não-ferrosos e refinarias, que emitem grande parte do chumbo orgânico originado nos processos de refinamento do metal. Outra fonte bastante significativa até meados da década de 90 foi o chumbo tetraetila adicionado a gasolina como anti-detonante.

O chumbo é depositado na água (rios, lagos e oceanos) por deposição atmosférica, lixiviação do solo ou lançamento de efluentes. A solubilidade e a distribuição na água é dependente do pH, da quantidade de sais dissolvidos

(força iônica), da presença de complexantes orgânicos e da forma que o metal se encontra (orgânica ou inorgânica)<sup>(22,48)</sup>.

A fração do metal insolúvel em água é depositada nos sedimentos, localizados no fundo dos rios, represas, lagos ou oceanos. Portanto, as partículas que constituem os sedimentos podem acumular concentrações significativas do metal, principalmente em ambientes contaminados, através de processos de adsorção, troca iônica e complexação (seção 2.2), sendo uma fonte importante para organismos aquáticos, que podem bioacumular o metal.

O acúmulo no solo se dá por deposição atmosférica ou por contaminação direta através de resíduos. Nos solos o chumbo pode ser retido fortemente ou transportado para as águas por lixiviação sob condições de elevada acidez, ou erosão. A retenção em solos depende do pH do meio, da composição mineral, da quantidade de matéria orgânica, de características de troca iônica e da quantidade de óxidos de ferro e manganês, além das concentrações dos próprios compostos de chumbo que, em elevadas concentrações, podem exceder a capacidade de adsorção no solo, ficando disponível<sup>(22)</sup>.

As exposições ocupacionais que resultam em intoxicação com sintomas moderados ou pronunciados, ainda ocorrem em muitos países. Tendo um agravante para as crianças, devido ao transporte de poeira contendo o metal, do local de trabalho para casa, por meio de roupas, sapatos, cabelo e pelo dos pais. Estudos indicam que a ocupação dos pais é um fator importante nas concentrações sanguíneas de chumbo em crianças de diferentes faixas etárias<sup>(22,48)</sup>.

Outra fonte importante de exposição da população são os alimentos e bebidas enlatados, sendo que a contaminação se dá por migração do chumbo contido nas soldas das latas. Alguns países têm reduzido ou eliminado o uso dessas soldas. Em cerâmicas que usam o óxido de chumbo no processo de fabricação, pode ocorrer a migração do chumbo contido no recipiente durante o cozimento de alimentos ou no armazenamento de bebidas. Na confecção de cerâmicas, falhas na mistura dos elementos ou no processo de queima inadequado não permitem a incorporação completa do chumbo na matriz de silicato, sendo as principais causas que levam à contaminação dos alimentos e/ou bebidas. BATRES e colaboradores<sup>(49)</sup>, estudando a exposição de crianças ao chumbo na cidade de San Luis Potosim, México, verificaram que as concentrações de chumbo em feijões cozidos em panelas metálicas era de 4 ppb, enquanto em feijões cozidos em cerâmicas vitrificadas, a concentração era de 3.000 ppb, ou seja, 1.000 vezes maior<sup>(22)</sup>.

A absorção do chumbo pode ocorrer em três vias principais (pulmonar, oral ou cutânea), sendo que a taxa de absorção a partir de fontes ambientais dependerá da quantidade do metal, da forma que ele se encontra (estado físico e químico), além das características do indivíduo exposto (idade, condição nutricional, estado fisiológico e possivelmente fatores genéticos).

Após a absorção, a distribuição no organismo ocorre de forma não homogênea nos tecidos moles (sangue, fígado, rins, etc) e rígidos (ossos e dentes), nos quais o chumbo apresenta tempos de meia-vida variáveis, ficando no sangue por menor tempo (cerca de 36 dias) e nos ossos o maior tempo (aproximadamente 27 anos). Devido ao acúmulo nos ossos, esses podem funcionar como fonte endógena do metal por longo período, mesmo depois de



cessada a exposição, tendo importância significativa no caso de mulheres grávidas, pela mobilidade para o sangue que pode atingir o feto, visto que a concentração de chumbo no cordão umbilical é de 85-90% da concentração do sangue materno<sup>(22)</sup>.

Os órgãos mais sensíveis à toxicidade do chumbo são o sistema nervoso central, hematológico, cardiovascular e renal, sendo que seus modos de ação no organismo podem potencializar efeitos em outros órgãos. Exposição a altas concentrações de chumbo no sangue ( $100 - 120 \mu\text{g dL}^{-1}$  em adultos e  $70 - 100 \mu\text{g dL}^{-1}$  em crianças) podem afetar funções cerebrais, desenvolvendo sintomas pela exposição prolongada como irritabilidade, perda de atenção, vômitos, convulsões e até morte<sup>(43)</sup>.

### 3.3 ISÓTOPOS DE CHUMBO E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA

O elemento chumbo possui quatro isótopos estáveis, de ocorrência natural, sendo eles:  $^{208}\text{Pb}$  (52%),  $^{206}\text{Pb}$  (24%),  $^{207}\text{Pb}$  (23%) e  $^{204}\text{Pb}$  (1%), os três primeiros são radiogênicos, ou seja, provenientes do decaimento radioativo dos radioisótopos de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ , respectivamente. O  $^{204}\text{Pb}$  é o único isótopo estável não radiogênico, formado durante a nucleosíntese, com abundância na terra constante ao longo do tempo<sup>(50,51)</sup>.

A formação dos isótopos estáveis e radiogênicos de chumbo, não ocorre diretamente pelo decaimento dos pais radioativos ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ ), mas por meio de um complexo esquema de decaimento desses, envolvendo a formação de diversos elementos radioativos intermediários (filhos radioativos) com

tempos de meia-vida variáveis, até a formação dos filhos estáveis. A Figura 3.1 mostra o esquema de decaimento radioativo do  $U^{238}$  responsável pela formação do  $^{206}Pb^{(52)}$ .

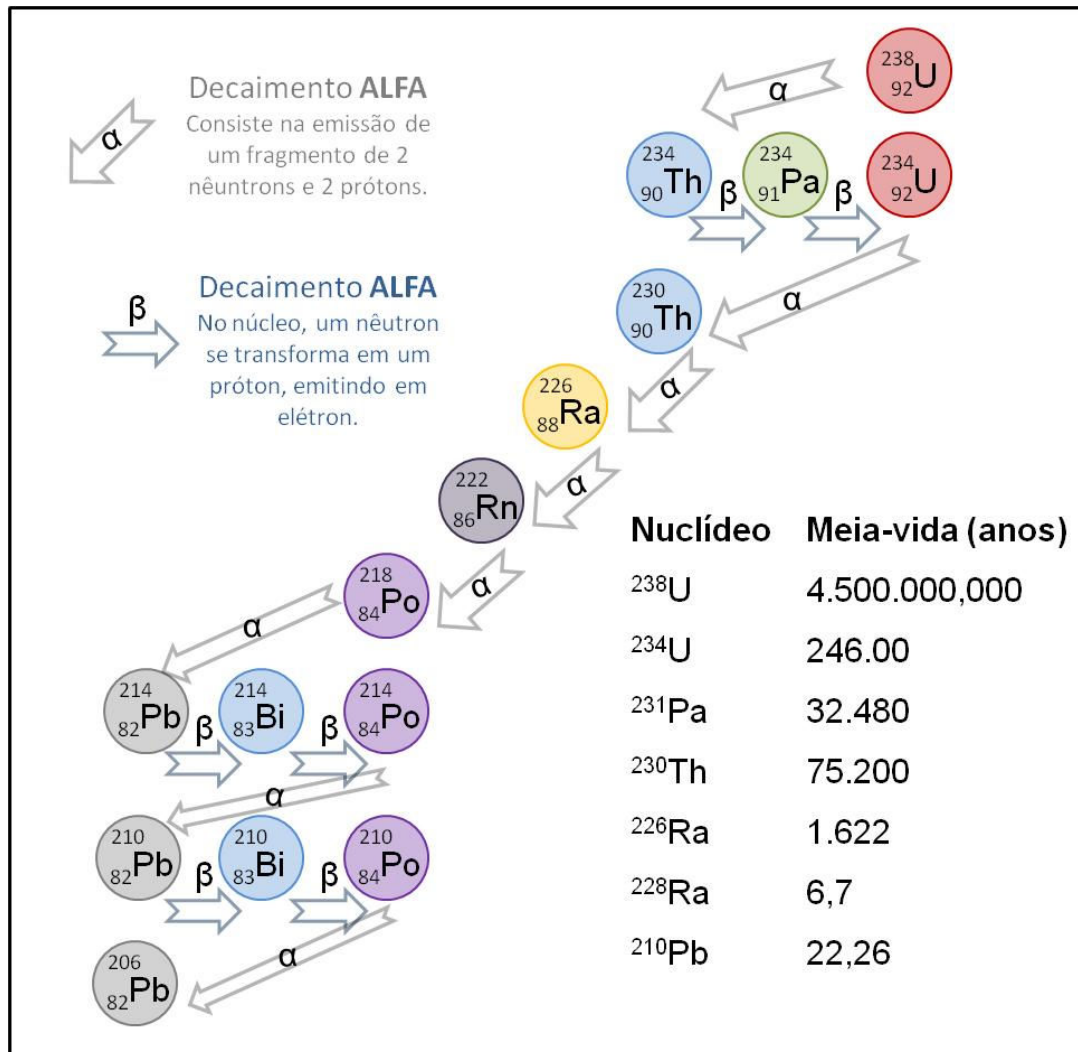


Figura 3.1 – Esquema do decaimento radioativo do  $U^{238}$ .

O chumbo está amplamente distribuído na Terra e pode ser encontrado em minerais que contêm U e Th, mas também é encontrado em minerais isentos desses elementos. O chumbo encontrado em minerais com alta razão U/Pb e Th/Pb (zircão, apatita, epidoto, monazita, uranita, entre outros),

geralmente fases acessórias das rochas crustais, pode ser classificado como “chumbo radiogênico”, por continuar a formação de chumbo *in situ* proveniente do decaimento de U e Th, após a formação do mineral<sup>(53,54)</sup>.

O chumbo proveniente de minerais (galena, pirita e outros sulfetos) com baixa razão U/Pb e Th/Pb, é denominado “chumbo comum”. Durante a formação dos depósitos minerais de chumbo, por exemplo, a galena, o U e Th são excluídos devido o comportamento químico diferente; dessa forma a composição isotópica das galenas permanece constante ao longo do tempo, por não haver a formação de chumbo radiogênico. Portanto cada depósito de galena terá composição isotópica característica do período e ambiente de formação<sup>(55)</sup>.

As razões U/Pb e Th/Pb variam de acordo com o ambiente, pois essas mudam com a geração do magma e fracionamento, com os processos hidrotermais e metamórficos, e com o intemperismo e outros processos de baixa temperatura na superfície da Terra. Estas razões determinam a evolução isotópica do chumbo na rocha, pois quanto maiores as razões durante o processo de formação, a composição isotópica do chumbo medida atualmente será mais radiogênica<sup>(56)</sup>.

As primeiras investigações da composição isotópica do chumbo em minerais datam do começo do século XX, a partir de estudos em galenas. PETERSON<sup>(57)</sup> determinou a composição isotópica do chumbo primordial pela análise do sulfeto de ferro (troilita) contido no meteorito Canyon Diablo, o qual, por conter baixas concentrações de U e Th, teve sua composição mantida praticamente constante desde a formação do meteorito, que remete o período

de formação da Terra. A partir desses estudos, Petterson determinou a idade da terra, calculada em  $4,55 \pm 0,07$  Ga, sendo confirmado com medidas de maior precisão por TATSUMOTO<sup>(58)</sup>.

### 3.4 APLICAÇÕES PARA AVALIAÇÃO AMBIENTAL

O chumbo utilizado pela indústria nas diferentes aplicações descritas anteriormente, é proveniente dos depósitos minerais de galena principalmente, enquanto o chumbo encontrado no ambiente tem origem nos minerais acessórios formadores da crosta terrestre. Esses possuem uma composição isotópica característica do processo de formação e período, que normalmente se diferenciam entre as fontes naturais e antrópica. Geralmente o chumbo encontrado no ambiente (fonte natural) apresenta uma composição isotópica mais radiogênica em relação ao “chumbo antrópico” (indústria).

Portanto, a maior parte dos estudos ambientais que utilizam a composição isotópica para determinar a origem do chumbo avalia as possíveis fontes antrópicas e naturais que contribuem para os compartimentos ambientais (solos, sedimentos, ar e água), e algumas vezes quantificam essa contribuição por meio de modelos de mistura binária<sup>(59,60,61,62)</sup>.

Os primeiros trabalhos a avaliar a ampla contaminação por Pb na atmosfera dos EUA, proveniente da queima da gasolina contendo chumbo tetraetila, foram de CHOW & JOHNSTONE, e TATSUMOTO & PETERSON ambos em 1965<sup>(63,64)</sup>. Esses trabalhos alertaram quanto às grandes quantidades de chumbo emitidas no ambiente desde 1923, quando começou o uso do chumbo tetraetila. CHOW & JOHNSTONE estimaram que cerca de 2,6

$\times 10^{12}$  g Pb-tetraetila foram emitidos de 1923 a 1965 no hemisfério norte, respondendo por uma contaminação de  $10 \text{ mg m}^{-2}$  do hemisfério.

Uma revisão sobre a utilização de isótopos de chumbo para avaliação ambiental foi apresentada em 2008<sup>(51)</sup>. Essa revisão mostra trabalhos que avaliaram as diferentes fontes antrópicas de chumbo e sua composição isotópica final, proveniente da mistura dessas, encontradas em diferentes reservatórios ambientais como o aerossol atmosférico<sup>(60,65,66)</sup>, sedimentos<sup>(67,68,69)</sup>, neve e gelo<sup>(70)</sup>, solos<sup>(61,71)</sup>, turfas<sup>(72)</sup>, anéis de árvores<sup>(73)</sup>, etc. No Brasil poucos trabalhos com essa temática foram realizados até o momento, o que indica o grande potencial que esses estudos apresentam para avaliação ambiental no país<sup>(54,56,74,75,76,77,78)</sup>.

### 3.5 DATAÇÃO COM O $^{210}\text{Pb}$

O  $^{210}\text{Pb}$  é filho radioativo (instável) do  $^{238}\text{U}$ , com meia-vida de 22,4 anos, sendo formado a partir do decaimento do  $^{214}\text{Po}$  (Fig. 2.1). O  $^{210}\text{Pb}$  é encontrado na atmosfera como resultado dos seguintes processos ocorridos no ambiente<sup>(79,80)</sup>:

- O  $^{226}\text{Ra}$  presente na crosta terrestre decai para  $^{222}\text{Rn}$  que é um gás e se move da rocha para a atmosfera com uma taxa de  $42 \text{ átomos min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ;

- Na atmosfera o  $^{222}\text{Rn}$  decai para outros nuclídeos radioativos de curta meia-vida, resultando na formação do  $^{210}\text{Pb}$ , que é rapidamente associado a

partículas da atmosfera e retorna à superfície terrestre por precipitação úmida ou seca (neve, chuva, material particulado).

Desta forma o  $^{210}\text{Pb}$  proveniente da deposição atmosférica, em excesso com relação ao seu precursor  $^{226}\text{Ra}$ , é conhecido como  $^{210}\text{Pb}$  não-suportado, enquanto o  $^{210}\text{Pb}$  formado a partir do  $^{222}\text{Rn}$  que permanece na crosta, por não escapar para atmosfera, mantém o equilíbrio radioativo com o  $^{226}\text{Ra}$  e é denominado  $^{210}\text{Pb}$  suportado<sup>(79)</sup>.

Ao longo da coluna sedimentar a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  não-suportado diminui conforme a profundidade devido o seu decaimento radiativo para  $^{210}\text{Bi}$ , sendo que a variação dessa diminuição nas diferentes camadas de sedimento fornece informações para a determinação da taxa de sedimentação, pois as camadas de sedimento são formadas com regularidade cronológica que permitem a sua datação<sup>(79)</sup>.

Esse método, proposto por GOLDBERG<sup>(81)</sup>, permite a determinação da idade de materiais geológicos, como os sedimentos, formados no máximo há 100 anos, visto o tempo meia-vida do  $^{210}\text{Pb}$ . Considerando isso, o  $^{210}\text{Pb}$  tem sido usado para estudar a taxa de deposição de neve em vários ambientes, datar água doce recente e sedimentos lacustres ou marinhos. É importante considerar que os sedimentos lacustres possuem uma coluna sedimentar mais preservada em relação aos sedimentos marinhos que são mais perturbados normalmente pela ação das ondas e ventos.

## 4. ÁREA DE ESTUDO

### 4.1 LOCALIZAÇÃO

O abastecimento de água potável da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é realizado pelo Sistema Produtor Integrado, composto por oito grandes sistemas: Alto Cotia, Baixo Cotia, Guaraú (Cantareira), Alto da Boa Vista (Guarapiranga), Alto Tietê, Rio Grande, Rio Claro e Ribeirão da Estiva.

O sistema Alto Cotia foi construído entre os anos de 1916 e 1933, e está inserido na Reserva Florestal do Morro Grande (RFMG), sendo constituído pela represa Pedro Beicht (a montante), projetada para regularizar a vazão do rio Cotia, e o reservatório Nossa Senhora das Graças (a jusante), que eleva o nível d'água para captação e posterior tratamento e distribuição pela SABESP. A água produzida abastece cerca de meio milhão de habitantes das cidades de Cotia, Embu, Itapeverica da Serra e Embu-Guaçu. Esse sistema é considerado pela SABESP como padrão de qualidade da Região Metropolitana de São Paulo, devido a conservação da represa e seus afluentes, que são protegidos pela RFMG<sup>(82)</sup>.

A represa Pedro Beicht é formada pelos rios Capivari e dos Peixes, ocupando uma área de 4.200 alqueires, com capacidade de armazenamento de água é de 14.800.000 m<sup>3</sup>. O reservatório Nossa Senhora das Graças é formado pelo rio Cotia, canal que recebe as águas da represa Pedro Breicht, e o rio Nossa Senhora das Graças, possuindo uma capacidade de armazenar 2.000.000 m<sup>3</sup>.

A Reserva Florestal do Morro Grande (RFMG) abrange uma área de cerca de 10.870 ha do município de Cotia, SP (23°39'- 23°48'S, 47°01'- 46°55'W), no Planalto Atlântico, em altitudes que variam de 860 a 1075 metros acima do nível do mar. Os limites da RFMG coincidem com o da bacia do rio Cotia no seu trecho superior, dentro da bacia do Alto Tietê, portanto, limitando-se a leste com a bacia do Guarapiranga (rio Pinheiros), ao sul com as cabeceiras do Rio Ribeira de Iguape (Fig. 4.1), em particular com o alto curso do rio São Lourenço, e ao sudoeste com os principais afluentes do rio Sorocaba, os rios Sorocamirim e Sorocabuçu<sup>(83)</sup>.

A RFMG foi criada a partir da Lei Estadual n.1.949 de 04 de Abril de 1979, com a destinação específica de preservação da flora e da fauna e proteção aos mananciais. Em 1981, foi assinada a Resolução n. 2 de tombamento da RFMG pela Secretaria da Cultura do Governo do Estado de São Paulo, que a considerou "ecossistema digno de ser preservado quanto à sua cobertura florística, à fauna e aos seus mananciais, além das condições paisagísticas, topográficas e valores climáticos, constituindo conjunto de inegável interesse cultural e turístico do Estado de São Paulo". Em 1994, a RFMG foi também inserida como área núcleo na Reserva da Biosfera do Cinturão Verde da Cidade de São Paulo, recebendo reconhecimento internacional pelos significativos serviços ambientais propiciados à cidade de São Paulo<sup>(83)</sup>.



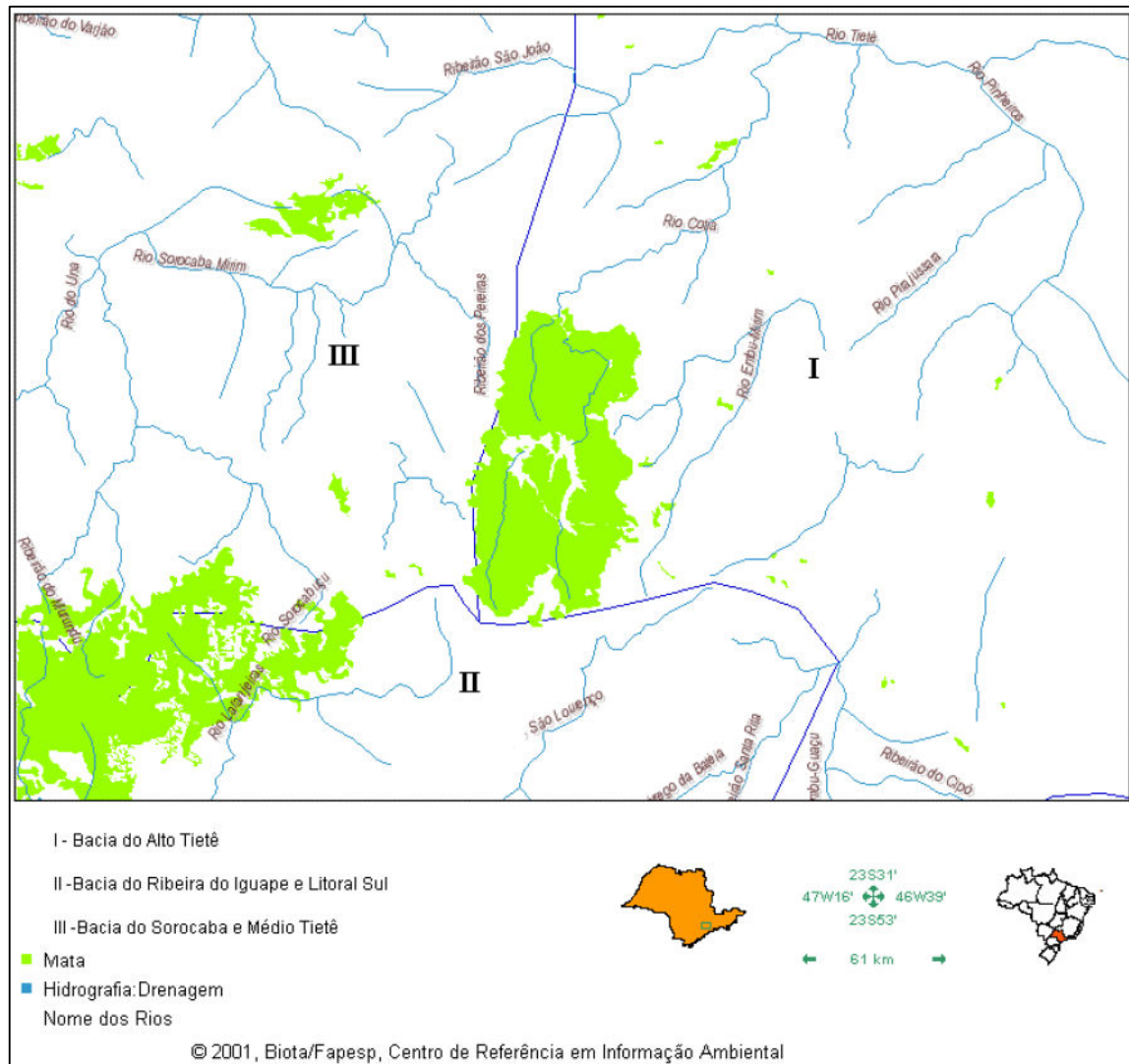


Figura 4.1 – Mapa das bacias hidrográficas da RFMG e o seu entorno<sup>(83,84)</sup>.

A principal via de acesso a partir da Capital é a Rodovia Raposo Tavares. No entorno da RFMG localiza-se ainda a Rodovia Régis Bittencourt e o Rodoanel Mário Covas. Um trecho da Estrada de Ferro Sorocabana – Ligação Ferroviária Mairinque-Santos – corta, desde 1937, a região sul da RFMG.

## 4.2 HISTÓRICO DA REGIÃO

Há registros que as florestas na região do rio Cotia foram inicialmente ocupadas pelos índios Carijós, antes mesmo do período de colonização do Brasil. Em um segundo momento, por volta do século XVII, as bandeiras que ocupavam o território paulista a procura de ouro, pedras preciosas e trabalho escravo indígena, utilizava a região como via de acesso entre São Paulo, Sorocaba e Itu. Neste caminho, foi fundada em 1723 a Freguesia de Nossa Senhora do Monte Serrat de Cotia, elevada a Vila em 1856 e a município em 1906.

No início do século XX, devido ao predomínio da atividade agrícola a região ficou conhecida como “cinturão caipira” da cidade de São Paulo, com propriedades de médio porte (60-240 ha), que cultivavam principalmente milho, feijão e batata, além da extração de lenha e madeira. A maior parte das terras, no entanto (cerca de 60%), eram mantidas na forma de capoeiras ou utilizadas para pastagem. Por volta de 1913 e 1914 os imigrantes japoneses trouxeram um novo impulso à agricultura, em particular para a cultura da batata, graças a novas técnicas de cultivo e à capacidade de organização comunitária, que resultou na Cooperativa Agrícola de Cotia, perdurando até 1930, quando sofreu um colapso<sup>(83)</sup>.

Entre as décadas de 1930 e 1940 foi construída a Estrada de Ferro Sorocabana – Ligação Ferroviária Mairinque-Santos, que corta a parte sul da RFMG, facilitando o escoamento do carvão. Ainda em atividade, representa uma das únicas fontes antrópicas potenciais para a RFMG e a Represa Pedro Beicht.

O sistema hídrico Cotia, constituído pelos sistemas Alto e Baixo Cotia, sofre influência dos seguintes municípios: Cotia, Carapicuíba, Jandira, Barueri, Vargem Grande Paulista, Embu, Itapecerica da Serra, Itapevi e Ibiúna (Fig. 4.2). Ocupações urbanas na região se apresentam de forma crescente e desordenada, exceto na área próxima a Reserva Morro Grande. A rodovia Raposo Tavares transpõe o sistema “dividindo-o”, e contribuindo com a industrialização na região, principal causadora do elevado nível de poluição do Baixo Cotia.

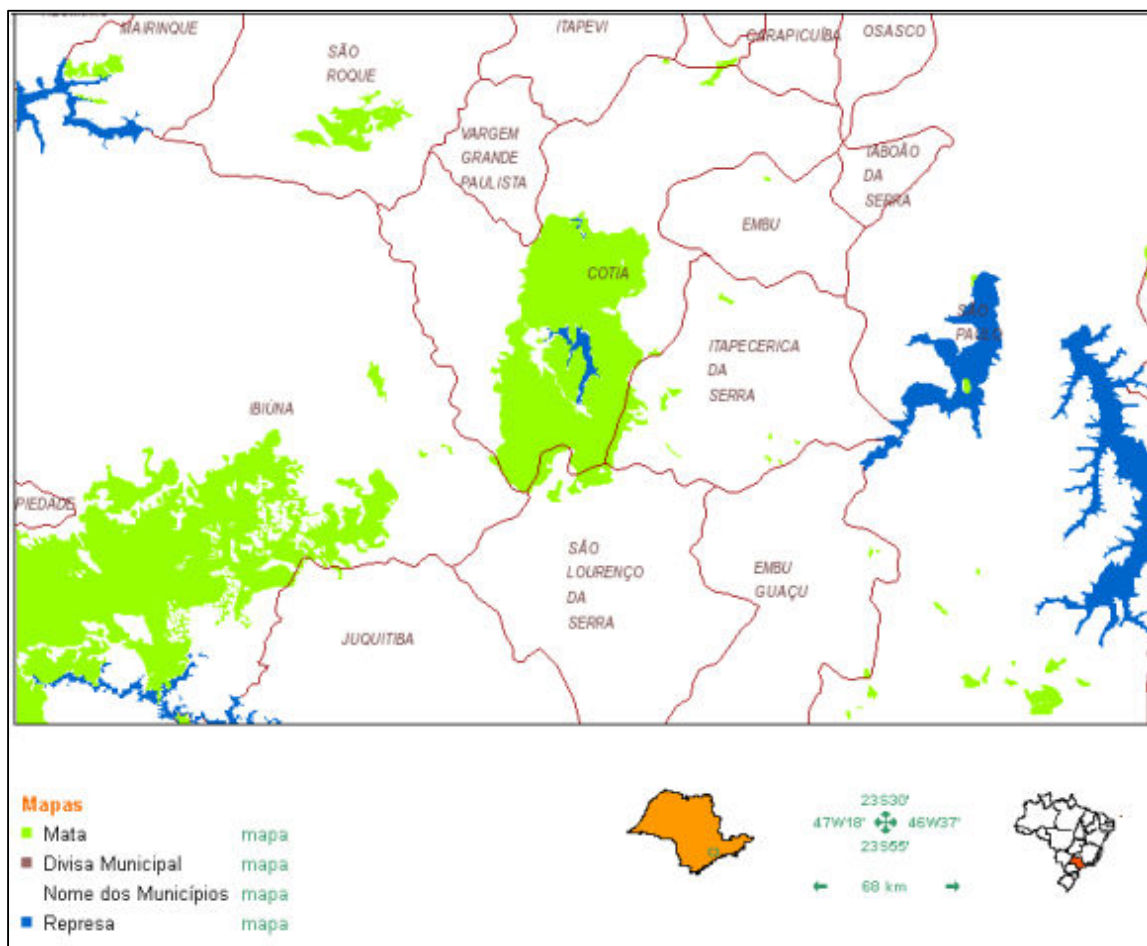


Figura 4.2 – Mapa dos municípios abrangidos pela RFMG e seu entorno <sup>(83,84)</sup>.

### 4.3. MEIO FÍSICO

O clima na região é considerado temperado quente e úmido sem estação bem definida no inverno, com temperaturas anuais que variam de 13,0 a 21,1 °C. A precipitação anual média é de 1.339 mm, sendo que a média do mês mais seco oscila entre 30-60 mm, enquanto a do mês mais quente varia de 150 a 200 mm. A direção predominante do vento durante o ano é SE/SSE, trazendo forte influência do Oceano Atlântico (a cerca de 50 km da RFMG). Ventos com direção NO/ONO ocorrem durante o período de maior aquecimento do dia (15 horas local). As maiores velocidades médias anuais dos ventos atingem  $2,6 \text{ m s}^{-1}$ <sup>(83)</sup>.

A geologia local (Fig. 4.3) é constituída principalmente por rochas graníticas e granodioríticas em sua extensão, predominando os minerais feldspato (plagioclásio –  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e Biotita  $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , além das rochas migmatíticas heterogêneas compostas por quartzo, feldspatos e mica (principalmente biotita) em maior concentração. Essas unidade de rochas datam da era proterozóica do período proterozóico superior (1.000 a 570 Ma). Os depósitos aluvionares acompanham algumas drenagens existentes na área, caracterizados por sedimentos argilosos com elevada consistência e plasticidade, areias e cascalhos, que datam da era cenozóica do período quaternário (abaixo de 1,8 Ma)<sup>(83)</sup>.

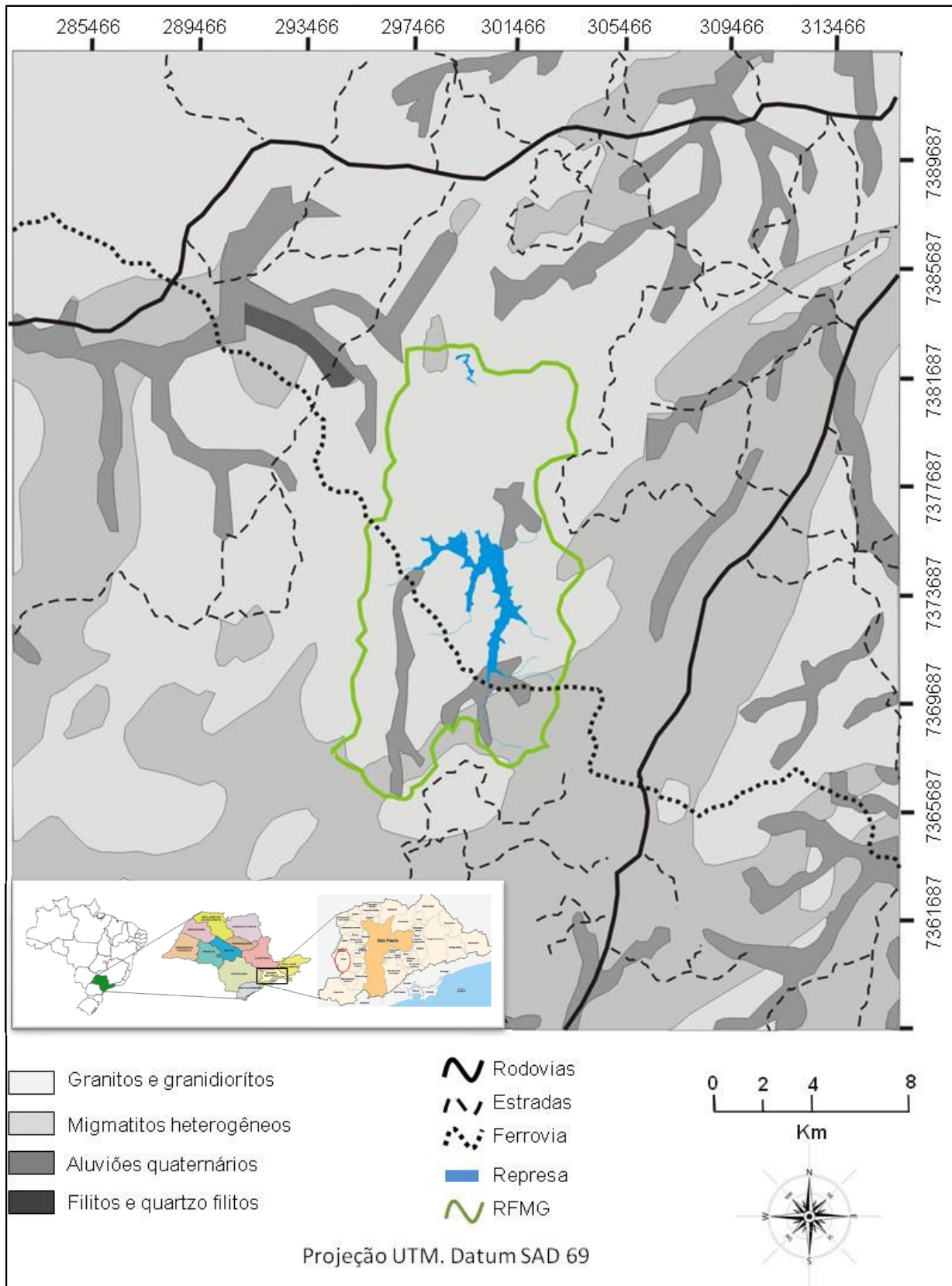


Figura 4.3 - Mapa geológico da Reserva Florestal do Morro Grande e seu entorno (83,84,85).

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 PARÂMETROS DE COLETA

#### 5.1.1 Seleção dos pontos de amostragem

No intuito de avaliar a distribuição dos elementos nos sedimentos da represa Pedro Beicht foram selecionados 4 pontos de amostragem (Fig. 5.1), distribuídos ao longo da represa. Os pontos PB202, PB303 e PB404 se encontram a jusante em três “braços” principais da represa que aportam à

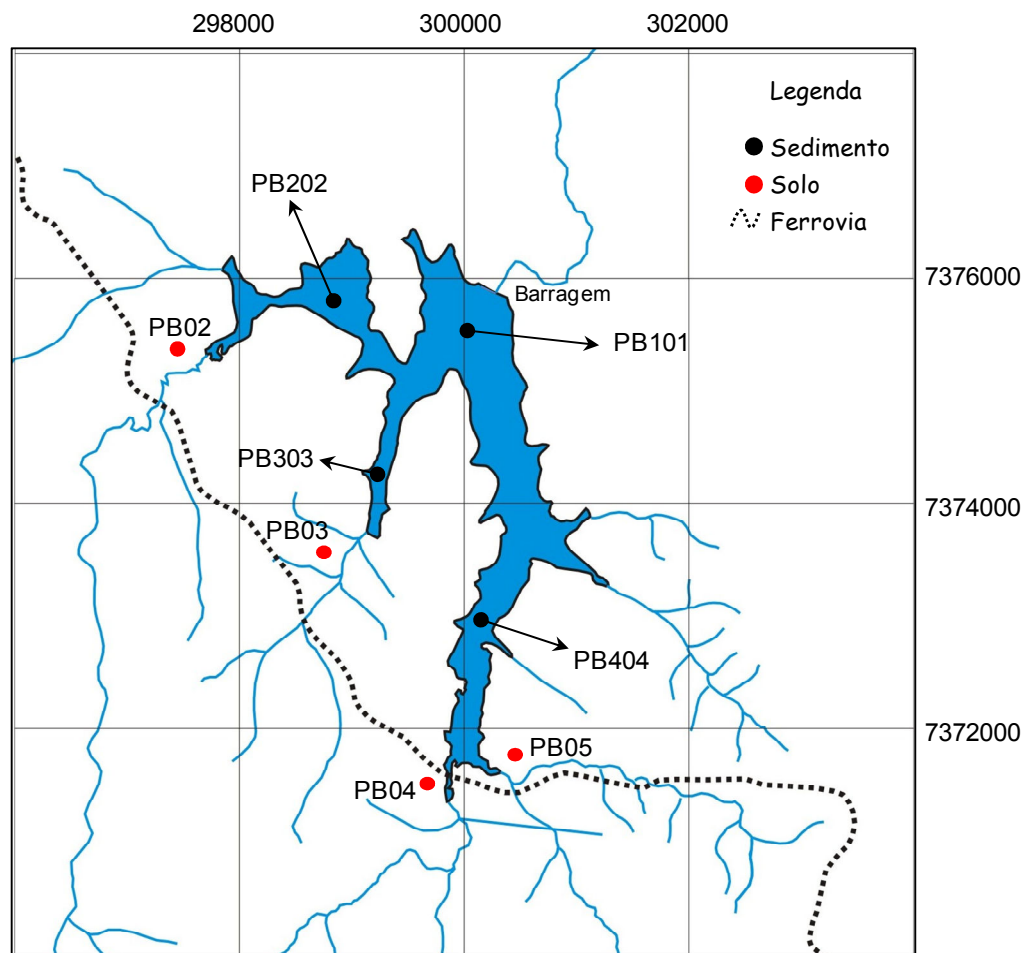


Figura 5.1 – Mapa da represa Pedro Beicht com os pontos de amostragem de solos e sedimentos.

barragem, onde está localizado o ponto PB101 a montante.

Com o objetivo de avaliar as fontes geogênicas (naturais) dos elementos encontrados nos sedimentos, foram selecionados 4 pontos de amostragem de solos no entorno da represa, próximos aos principais riachos que a abastecem (Fig. 5.1).

Para melhor localização dos pontos de coleta e para garantir uma possível comparação dos dados das amostragens realizadas, verificando eventuais variações temporais nas concentrações dos elementos presentes nos sedimentos, os pontos de coleta foram georeferenciados por meio de valores de latitude (S) e longitude (W). Para tal, utilizou-se um aparelho GPS (Global Positioning System), da GARMIN, modelo GPS II. A Tabela 5.1. apresenta os valores de georeferenciamento obtidos via satélite, por meio do GPS II

Tabela 5.1 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta dos solos e sedimentos.

Identificação	Amostra	Coordenadas Geográficas	
		Latitude	Longitude
PB-101	Sedimento	23° 43' 063"	46° 37' 675"
PB-202	Sedimento	23° 43' 087"	46° 58' 276"
PB-303	Sedimento	23° 43' 673"	46° 58' 105"
PB-404	Sedimento	23° 44' 266"	46° 57' 514"
PB 02	Solo	23° 43' 162"	46° 58' 908"
PB 03	Solo	23° 43' 549"	46° 59' 313"
PB 04	Solo	23° 45' 324"	46° 57' 782"
PB 05	Solo	23° 45' 358"	46° 57' 375"

As Figuras 5.2 a 5.5 a seguir ilustram alguns locais da represa Pedro Beicht relacionados aos pontos de amostragem em vistas a montante e a jusante, contribuindo para melhor visualização desses que serão considerados nas discussões posteriores.



Figura 5.2 – Vista aérea próxima a barragem a montante com visualização dos braços onde se localizam os pontos PB404 (esquerda) e PB303 (direita).



Figura 5.3 – Vista da ferrovia a jusante de um dos braços da represa onde se localiza o ponto PB404.



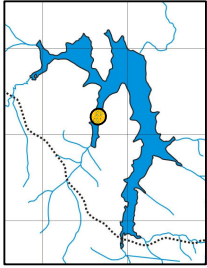


Figura 5.4 – Vista do ponto PB303 a jusante, localizado em um dos braços da represa.

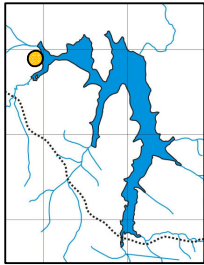


Figura 5.5 – Vista da margem de um dos braços da represa a jusante onde está localizado o ponto PB202.

### 5.1.2 Coleta das amostras

Para a coleta das amostras de sedimento, foi utilizado um pegador (testemunhador) tipo “core”, de aço inoxidável com tubo de acrílico com escala de 0 a 50 cm (Fig. 5.6), que foi confeccionado pela Ferpa Usinagem LTDA, segundo modelo atual usado pelo Setor de Amostragens da CETESB. Toda a logística para a coleta (embarcação e veículo) foi fornecida pela SABESP que é parceira desse projeto.



Figura 5.6 – Testemunhador de sedimentos tipo “core” utilizado no trabalho.

Foram coletados 4 perfis de sedimento (aproximadamente 40 cm de profundidade) em 4 pontos de amostragem descritos na seção 5.1.1 (PB 101, PB 202, PB 303, PB 404) (Fig. 5.1), com um pegador de sedimentos tipo “core”, que permite o fracionamento dos perfis de sedimento (coluna sedimentar). Cada perfil de sedimento foi fracionado em 10 frações (F1 a F10) de 2,5 cm cada, e 5 frações de 3,0 cm cada (F11 a F15)(Fig. 5.7).

Foram coletadas amostras de solos em 4 pontos próximos a represa (Fig. 5.1) com colheres de polietileno previamente descontaminadas, após se retirar a camada superficial. As amostras (solos e sedimentos) foram armazenadas em sacos plásticos (zip) e acondicionadas sob refrigeração (cerca de 4°C). Toda etapa de coleta foi realizada em dois dias em outubro de 2008.

No laboratório as amostras foram secas em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente, em seguida foram desagregadas com almofariz e pistilo de ágata. Parte das amostras de sedimentos, utilizadas para a análise granulométrica, foram armazenadas após a secagem sem desagregação. As amostras de solos foram peneiradas em malha de 2,0 mm para eliminar galhos ou partículas muito grossas, enquanto foi utilizado todo o sedimento desagregado. Após essa etapa as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos para a realização das análises descritas nas subseções seguintes.

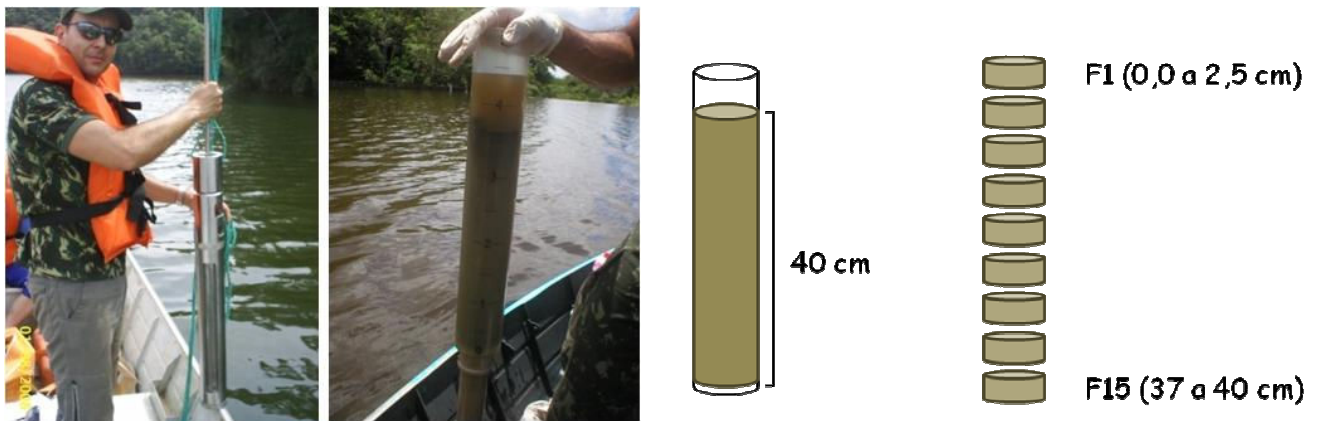


Figura 5.7– Fotos da coleta e esquema de fracionamento dos perfis de sedimentos coletados.

## 5.2. MÉTODOS

### 5.2.1 Análise da composição isotópica e concentrações de chumbo

As determinações da composição isotópica de chumbo nas amostras de solos e sedimentos foram realizadas no Laboratório Chumbo /Chumbo (Pb/Pb) - Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da USP (IGC-USP), sob responsabilidade da Profa. Dra. Marly Babinski e supervisão técnica da Dra. Izabel Ramos Ruiz.

Esse laboratório está equipado com salas limpas (classe 10.000), capelas de fluxo laminar (classe 100), capelas de exaustão, chapas aquecedoras em “caixas limpas”, caixas de evaporação, destiladores em quartzo, destiladores em teflon, destilador de água, purificador de água tipo Milli-Q e balança analítica (Fig. 5.8).



Figura 5.8 – (a) Vista geral do laboratório e sistema de purificação de água, (b) sistema de destilação dos ácidos.

Os ácidos de grau analítico utilizados foram todos bidestilados, sendo de procedência Merck, assim como outros reagentes usados no trabalho. Os frascos de teflon (Savillex<sup>®</sup>) e as bombas de teflon utilizadas no preparo das amostras foram criteriosamente lavados com detergente e água ultra-pura (Milli-Q), e descontaminados em solução de HNO<sub>3</sub> 50% (v v<sup>-1</sup>) em ebulição por 1 hora e novamente em solução de HCl 50% (v v<sup>-1</sup>) em ebulição por 1 hora, em seguida foram enxaguados três vezes com água ultra-pura. Todos os reagentes, vidrarias e procedimentos empregados visam à diminuição da contaminação dos reagentes e amostras, refletindo em brancos analíticos baixos.

Para a dissolução das amostras de sedimento (frações superficiais F1 e F2) e solos foram usados dois procedimentos distintos: (i) dissolução total empregada nas amostras de solos e sedimentos e (ii) extrações das frações lixiviada e residual para as amostras de sedimentos apenas. As etapas dos procedimentos estão esquematizadas nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

A determinação das concentrações de chumbo nas frações lixiviada e total dos sedimentos foram realizadas por diluição isotópica; para isso foram adicionadas alíquotas de 30 µL dos padrões enriquecidos com <sup>208</sup>Pb (USP # 1A = 0,9849 ppm (total) USP # 1B = 0,3198 ppm (lixiviado)) nos frascos Savillex<sup>®</sup> contendo parte das frações extraídas.



Figura 5.9 – Fluxograma das etapas do procedimento de dissolução total das amostras.

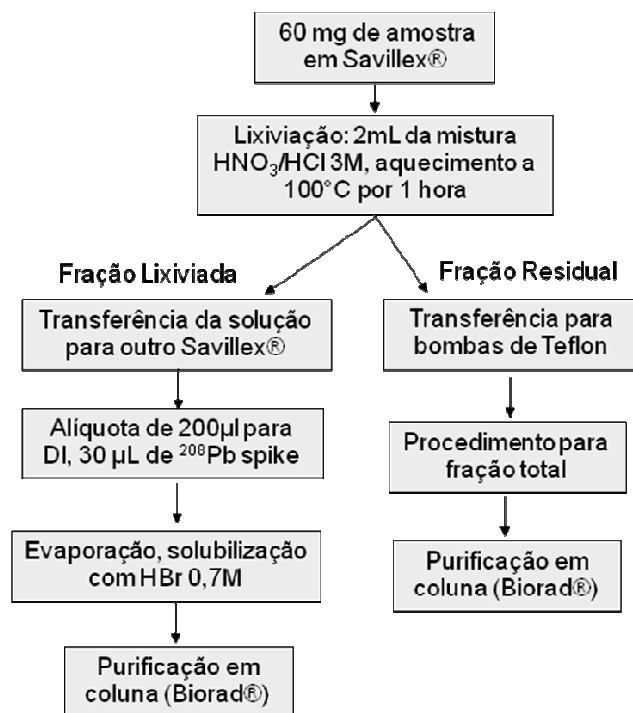


Figura 5.10 – Fluxograma do procedimento de extração das frações lixiviada e residual.

A técnica de diluição isotópica tem sido amplamente empregada para certificação da concentração de elementos na ordem de traços em materiais de referência padrão, certificados por agências internacionais como a NBS (U.S. *National Bureal of Standards*) e, por apresentar grande exatidão, é considerada como um “método definitivo”. A quantidade do elemento na amostra é determinada pela mudança na composição isotópica, ocorrida quando uma quantidade conhecida do padrão enriquecido e certificado é adicionada. Depois de atingido o equilíbrio e realizada a separação do elemento a composição isotópica é determinada por Espectrometria de Massas com Termo Ionização (TIMS), que apesar de ser uma técnica monoelementar, fornece grande exatidão e precisão nas medidas, uma vez que a separação química não precisa ser quantitativa, pois é realizada a medida das razões isotópicas e não da quantidade do elemento<sup>(86)</sup>.

Foi utilizada a resina aniônica Biorad<sup>®</sup> (AG1 X8 200 – 400 mesh) em colunas de polietileno para a realização da separação química do chumbo (purificação) nas amostras extraídas na etapa anterior. Inicialmente a resina foi lavada com 2,0 mL de uma solução de HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, para eliminação de possíveis impurezas adsorvidas, em seguida foi condicionada com 0,30 mL da solução de HBr 0,70 mol L<sup>-1</sup>. Após a adição das amostras, as resinas contendo chumbo adsorvido, foram lavadas com três alíquotas de 0,30 mL da solução de HBr 0,70 mol L<sup>-1</sup>. O chumbo foi eluído com 1,0 mL da solução de HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> para os frascos Savillex<sup>®</sup>, em seguida foram adicionados 5,0 µL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,25 mol L<sup>-1</sup> e levado para a secagem em placa de aquecimento a 100°C<sup>(87)</sup>. Na Figura 5.11 estão esquematizadas as etapas do procedimento de purificação

das amostras, que é importante para a eliminação da matriz e possíveis interferentes do processo de ionização do chumbo no TIMS.

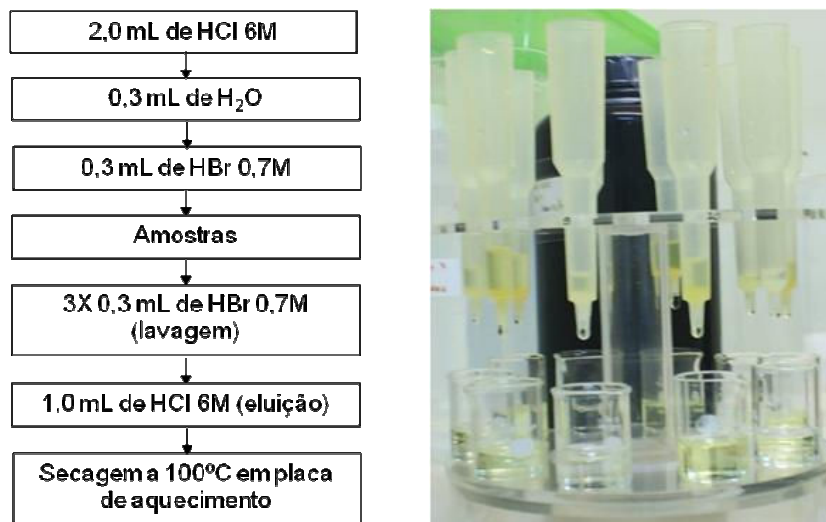


Figura 5.11 – Fluxograma do procedimento de purificação das amostras e fotografia da montagem das colunas e execução do procedimento.

Após o processo de purificação foi realizada a suspensão das amostras com uma mistura de 1  $\mu\text{L}$  ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e 3  $\mu\text{L}$  de sílica gel, seguida pela deposição de 2  $\mu\text{L}$  da suspensão em filamentos de rênio (Re). O uso deste



Figura 5.12 – (a) frasco Savillex® contendo amostras seca; (b) filamento de rênio e (c) etapa de deposição das amostras purificadas nos filamentos.



método descrito anteriormente se faz importante para melhorar a eficiência no processo de ionização térmica do chumbo, diminuindo a incerteza do fracionamento de massa, que ocorre entre os isótopos durante a etapa de ionização<sup>(88,89)</sup>. A Figura 5.12 ilustra o processo de deposição da amostra purificada nos filamentos.

A determinação da composição isotópica das amostras foi realizada em um espectrômetro de massas por termo ionização (TIMS) com multi-coletor Finnigan MAT 262 (Fig. 5.13), o qual é composto basicamente por três partes principais<sup>(90)</sup>:

- Fonte de íons: As amostras depositadas nos filamentos (Re, Ta, Pt ou W) são termicamente ionizadas, gerando íons no estado gasoso que são direcionados para um sistema de lentes que colimam e aceleram os íons para o analisador de massas;
- Analisador de massas: O espectrômetro MAT 262 utiliza um analisador magnético. Um íon com uma determinada massa e em movimento, com uma dada velocidade, ao atravessar perpendicularmente o campo magnético é submetido à ação de uma força com sentido ortogonal, que causa sua deflexão de acordo com a sua massa;
- Sistema de detecção: As versões mais atualizadas de TIMS são dotadas de um sistema de detecção simultânea de íons, tais como, multicoletores Faraday ou multiplicador de elétrons acoplado ao contador de íons. Os multicoletores aumentam em muito a precisão analítica, pois independem da instabilidade do feixe na fonte de íons, mas a

reprodutibilidade e exatidão são dependentes da calibração dos ganhos dos amplificadores.

A verificação da precisão e exatidão do equipamento foi realizada com diversas medidas ( $n=60$ ) da razão isotópica do padrão NBS 981 que resultou nos seguintes valores e desvios ( $1s$ ):  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.905 \pm 0.011$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.452 \pm 0.016$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.582 \pm 0.046$ . As razões isotópicas foram corrigidas para fracionamento de massa de  $0.095\% \text{ } u^{-1}$ , a partir do fator obtido com a leitura do padrão. Os brancos analíticos obtidos foram de  $98 \text{ pg}$  para o procedimento de lixiviação e  $113 \text{ pg}$  para o procedimento de dissolução total.<sup>91</sup>

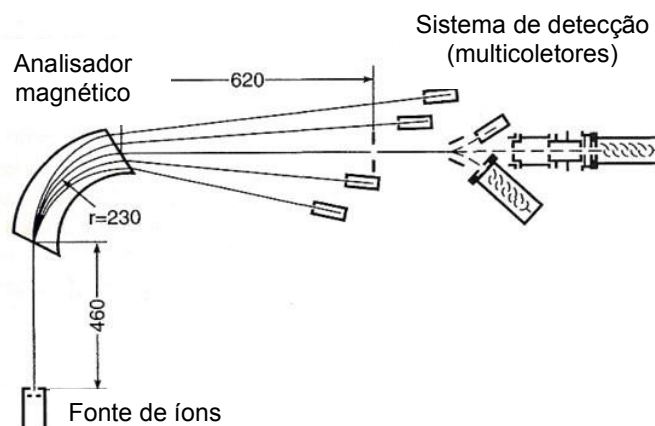


Figura 5.13 – (a) Foto do Espectrômetro de massas por termo ionização com multi-coletor Finnigan MAT262; (b) Esquema ilustrando os principais componentes<sup>(91)</sup>.

## 5.2.2 Determinação das concentrações totais de metais e outros elementos

A determinação das concentrações totais de alguns elementos (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Ti e Zn) presentes nos sedimentos e solos da represa, foi realizada no Laboratório AcmeLabs localizado em Vancouver/Canadá, o qual possui certificação ISO/IEC 17025, que avalia especificamente o sistema de qualidade para laboratórios de análises e calibrações.

O procedimento empregado de dissolução total das amostras consiste na pesagem de cerca de 0,25 g de cada amostra e adição da mistura dos reagentes  $\text{HNO}_3$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{HClO}_4$  / HF na proporção 3,5:1:2:4, seguida do aquecimento da solução em chapa a 190°C até a secagem, sendo o resíduo resultante dissolvido com a solução de HCl 50% sob aquecimento em banho maria e completado ao volume de 10 mL com a solução de HCl 5%. Após o procedimento de dissolução total das amostras, foi realizada a leitura dessas em um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente acoplado (ICP-MS) (Perkin Elmer, Elan 9000).

No intuito de garantir a qualidade analítica dos resultados, certificando-se da exatidão e precisão desses, foram analisados dois materiais de referência certificados simultaneamente às amostras. Um deles é o material de referência solo 7 (*soil 7*) fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), enquanto o outro é fornecido pela empresa *Ore Research & Exploration Pyt Ltd (ORE)* e usado internamente pela AcmeLabs. Como outros

materiais de referência, esses foram certificados a partir de programas de análises interlaboratoriais. A Tabela 5.2 apresenta as taxas de recuperação obtidas na análise desses materiais de referência, além dos limites de detecção para cada elemento avaliado.

A partir dos resultados das análises dos materiais de referência e comparação com os valores de referência, pode-se observar de maneira geral que todos os elementos avaliados apresentaram boas taxas de recuperação, ficando acima de 85% para pelo menos um dos materiais avaliados, enquanto a maioria dos elementos apresentou taxas acima de 85% para os dois materiais empregados. Ainda assim a maior parte dos elementos ficaram dentro dos intervalos de confiança (95%) estabelecidos, com exceção de alguns como o Nd, U e Zn que podem ter tido alguma perda no tratamento das amostras.

Tabela 5.2 – Resultados da análise dos materiais de referência e taxas de recuperação.

Elementos	Unidade	Limite de Detecção	Materiais de Referência							
			IAEA SOLO 7				OREAS 24P			
			obtido	referência	I.C. (95%)	recuperação	obtido	referência	I.C. (95%)	recuperação
Al	%	0,01	4,56	4,70	4,4-5,1	97,02	7,62	7,66	7,61 - 7,70	99,51
As	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	13,00	13,40	12,5-14,2	97,01	-	2,00	0,7 - 3,4	-
Ba	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	164,00	159,00	131-196	103,14	302,50	285,00	274 - 296	106,14
Ca	%	0,01	14,98	16,30	15,7-17,4	91,90	5,86	6,07	5,99 - 6,14	96,58
Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	1,30	1,30	1,1-2,7	100,00	0,10	0,15	-	66,67
Ce	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	54,00	61,00	50-63	88,52	36,50	37,60	36,1 - 39,1	97,07
Co	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,20	10,10	8,90	8,4-10,1	113,48	44,85	44,00	41,5 - 46,4	101,93
Cr	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	53,00	60,00	49-74	88,33	211,75	221,00	191 - 250	95,81
Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	10,30	11,00	9,0 - 13,0	93,64	50,33	52,00	44 - 60	96,78
Fe	%	0,01	2,42	2,57	2,52-2,63	94,16	7,99	7,87	7,87 - 8,08	101,56
K	%	0,01	1,18	1,21	1,13-1,27	97,52	0,71	0,70	0,57 - 0,82	100,71
La	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	27,10	28,00	27-29	96,79	19,00	17,40	15,2 - 19,6	109,20
Li	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	32,90	31,00	15-42	106,13	8,23	8,70	-	94,54
Mg	%	0,01	1,07	1,13	1,1-1,18	94,69	4,04	4,13	3,95 - 4,31	97,82
Mn	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	636,00	631,00	604-650	100,79	1125,50	1100,00	1000 - 1200	102,32
Na	%	0,00	0,25	0,24	0,23-0,25	103,75	2,57	2,31	2,21 - 2,41	111,22
Nb	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	8,70	12,00	7 - 17	72,50	20,80	21,00	16 - 26	99,05
Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	23,10	26,00	21-37	88,85	143,75	141,00	138 - 145	101,95
P	%	0,00	0,05	0,05	0,046-0,0462	110,87	0,14	0,14	0,132 - 0,140	106,07
Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	58,20	60,00	55-71	97,00	2,90	2,90	2,6 - 3,1	100,00
Rb	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	46,40	51,00	47-56	90,98	21,00	22,40	21,3 - 23,5	93,75
Sb	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	1,70	1,70	1,4-1,8	100,00	0,10	0,14	0,02 - 0,26	71,43
Sc	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	7,00	8,30	6,9-9,0	84,34	18,25	20,00	-	91,25
Sr	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	116,00	108,00	103-114	107,41	403,00	403,00	394 - 411	100,00
Th	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	7,60	8,20	6,5-8,7	92,68	2,83	2,85	2,60 - 3,10	99,12
Ti	%	0,00	0,30	0,30	0,26-0,37	98,67	1,17	1,10	1,07 - 1,13	105,98
U	$\mu\text{g g}^{-1}$	0,10	2,10	2,60	2,2-3,3	80,77	0,73	0,75	0,56 - 0,93	96,67
V	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	60,00	66,00	59-73	90,91	165,75	158,00	-	104,91
Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$	1,00	85,00	104,00	101-113	81,73	116,00	114,00	112 - 117	101,75

### 5.2.3 Determinação dos nutrientes C, N, H

As análises de C, N, H foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando um analisador elementar – modelo Elemental Analyser 2400 da marca Perkin Elmer Instruments. A técnica consiste essencialmente na combustão de uma determinada quantidade de amostra a 925°C na presença de oxigênio puro. O carbono presente é convertido a CO<sub>2</sub>, o hidrogênio em água e o nitrogênio em N<sub>2</sub>, esses são medidos em um detector de condutividade térmica (DCT).

Para as análises de carbono e nitrogênio total separou-se cerca de 1,0 g das amostras secas e trituradas em almofariz de ágata (seção 5.1.2) em frascos tipo *ependorf* que foram encaminhados à central analítica. Para a determinação do carbono na forma orgânica, foi realizado o tratamento prévio nas amostras para eliminação do carbonato (carbono inorgânico). Para isso, foi pesado cerca de 1,0 g de cada amostra e adicionado 50 mL de ácido clorídrico 10% (v v<sup>-1</sup>), seguindo-se com o aquecimento em chapa a 70°C por 1 hora. A amostra foi então deixada em repouso a temperatura ambiente por mais 1 hora, para garantir a eliminação de todo o carbonato. Em seguida a mistura foi submetida a filtração em membrana de teflon de 0,45 µm e lavagem com água desionizada. Após a secagem a temperatura ambiente, as amostras foram colocadas em frasco tipo *ependorf* e enviadas à Central Analítica do IQ-USP.

#### 5.2.4 Determinação do $^{210}\text{Pb}$

A determinação do  $^{210}\text{Pb}$  nas amostras de sedimento da represa Pedro Beicht foi realizada no Laboratório de Espectrometria Gama do Instituto de Oceanografia da USP, sob responsabilidade do Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira.

Cerca de 20 g de cada fração do perfil de sedimento foram colocadas em recipientes plásticos adequados à espectrometria gama. As amostras seladas foram armazenadas por aproximadamente 20 dias para que o  $^{226}\text{Ra}$  entrasse em equilíbrio radioativo com o  $^{222}\text{Rn}$ .

Para a contagem das emissões dos raios gama provenientes do decaimento do  $^{210}\text{Pb}$  utilizou-se um espectrômetro gama, com alta eficiência de contagem e baixa radiação de fundo, modelo GMX 50P da EGG&ORTEC, com resolução média de 1,9 keV para o  $^{60}\text{Co}$ . Os espectros foram analisados pelo software MAESTRO II da EGG&ORTEC. A metodologia para a determinação dos radionuclídeos  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  foi previamente estabelecida<sup>(79)</sup>.

A determinação de  $^{210}\text{Pb}$  foi realizada a partir da medida da emissão de seus raios gama, da ordem 47 keV. O efeito da auto-absorção, devido a emissões menores de 100 keV deve ser levado em consideração e, para isso, em cada amostra analisada foi realizado um cálculo do fator de auto-absorção, parâmetro este utilizado no cálculo da atividade final do  $^{210}\text{Pb}$ . Assim a atividade do  $^{210}\text{Pb}$  foi calculada pela equação 1:

$$A_{\text{Pb-210}} = \frac{(C \times F) - BG}{t \times m \times p_{\gamma} \times \varepsilon} \quad (\text{eq. 01})$$

Onde,  $A_{\text{Pb-210}}$  corresponde a atividade do  $^{210}\text{Pb}$  na amostra ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ),  $C$  ao número de contagens do  $^{210}\text{Pb}$  na amostra,  $F$  ao fator de auto-absorção,  $BG$  ao número de contagens da radiação de fundo na região do  $^{210}\text{Pb}$  (47 keV),  $t$  ao tempo de contagem da amostra, em segundos,  $m$  a massa da amostra, em quilogramas,  $p_{\gamma}$  a probabilidade de emissão da radiação gama proveniente do  $^{210}\text{Pb}$  igual a 0,0418 e  $\varepsilon$  a eficiência do detector.

### 5.2.5 Análise granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas no laboratório de Micropaleontologia Setembrino Petri do Instituto de Geociências da USP, sob responsabilidade do Prof. Dr. Setembrino Petri e da Profa. Dra. Wânia Duleba, com auxílio da doutoranda Andréia Cristiane Teodoro.

Cerca de 50 g de sedimento seco foram pesados em uma balança semi-analítica, seguido pelo peneiramento a úmido em malha de 63  $\mu\text{m}$  que separa a fração de lama (silte+argila), que passa pela malha, da fração mais grossa (areia, p.ex.) que fica retida. A fração retida na peneira foi então seca em estufa a 60°C e pesada, a massa retida (areia) foi subtraída da massa total (inicial) e o teor de lama, foi determinado<sup>(92)</sup>.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CHUMBO E SUAS POSSÍVEIS FONTES

Os isótopos de chumbo avaliados foram  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{204}\text{Pb}$ , normalmente usados em estudos ambientais na forma de razões isotópicas, como  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  em função da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Essas razões são preferidas por serem determinadas com boa precisão analítica e pela variação entre os isótopos  $^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}$  ser significativa, uma vez que a abundância do primeiro ainda varia consideravelmente em relação

Tabela 6.1 – Composição isotópica de fontes geogênicas e antropogênicas.

Fontes	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Referências
Solos*	PB 02**	19.394	2.000	1.232
	PB 03**	19.038	2.039	1.212
	PB 04**	18.592	2.075	1.185
	PB 05**	19.283	2.022	1.225
Gasolina***	18.603	2.057	1.191	56
	18.275	2.090	1.171	
	18.545	2.075	1.190	
Diesel***	18.775	2.070	1.198	56
	18.770	2.069	1.197	
	18.827	2.080	1.195	
Gasolina***	17.895	2.111	1.149	75
	18.362	2.082	1.179	
Gasolina aditivada***	18.376	2.068	1.192	75
	18.622	2.073	1.189	
Álcool***	17.857	2.118	1.145	75
	17.941	2.114	1.149	
Emissões Industriais***	18.092	2.097	1.171	75
	18.540	2.078	1.184	
	18.524	2.074	1.186	
Fundição ***	18.228	2.096	1.170	75
	18.054	2.098	1.160	
	17.942	2.113	1.145	
	17.731	2.127	1.135	

\* Fonte natural

\*\* Amostras locais

\*\*\* Fontes antropogênicas



ao segundo, devido às abundâncias de  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ , respectivamente<sup>(51)</sup>.

A composição isotópica nos solos coletados ao redor da represa Pedro Beicht (Fig. 6.1 e Tab. 6.1), mostraram uma razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  predominantemente radiogênica, com valores entre 1,212 a 1,232 (Tab. 6.1). Os solos representam a composição geológica da RFMG por serem formados a partir das rochas lá encontradas. Como a RFMG é considerada uma região relativamente bem preservada, a composição de seus solos foi escolhida para indicar a composição geogênica do Pb na região. No entanto, o ponto de solo PB04 apresentou uma composição menos radiogênica (1,185), que pode ser explicada possivelmente por uma composição geológica distinta, visto a formação recente (quaternário) dos aluviões quaternários próximos a esse ponto em relação as outras unidade geológicas que datam do proterozóico superior.

Trabalhos anteriores<sup>(56,75)</sup> avaliaram a composição isotópica de variadas fontes antrópicas de chumbo (pontuais ou difusas) como combustíveis (gasolina, álcool e diesel), amplamente utilizados na região metropolitana de São Paulo, além de emissões industriais (Tab. 6.1). AILY<sup>(56)</sup> avaliou os isótopos de chumbo encontrados na atmosfera e suas fontes, mostrando a importância das fontes antrópicas na composição da atmosfera. Todas as fontes antrópicas avaliadas tiveram composição isotópica menos radiogênica, com valores da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menores que 1,198.

As frações lixiviada e residual obtidas no tratamento das amostras de sedimentos (seção 5.2.1) estão relacionadas aos tipos de interações do chumbo com os sedimentos. A fração lixiviada é composta pelo chumbo adsorvido na superfície das partículas de sedimentos, enquanto a fração

residual é formada principalmente pelo chumbo ligado aos silicatos e outros minerais presentes na matriz dos sedimentos, oriundos da geologia local. A fração total corresponde à soma das frações lixiviada e total.

A Tabela 6.2 e a Figura 6.1 apresentam a composição isotópica e as concentrações de chumbo nas camadas mais recentes de sedimentos, correspondentes ao período entre 2000 a 2008, conforme descrito na seção 6.2, para as frações lixiviada, residual e total, além da composição isotópica dos solos obtida para a fração total.

As frações residuais dos sedimentos mostraram uma composição mais radiogênica em relação as frações lixiviada e total, com valores variando entre 1,204 a 1,225 para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , semelhante aos valores encontrados para os solos. Essa relação entre as composições da fração residual dos sedimentos e dos solos indica a sua origem geológica comum.

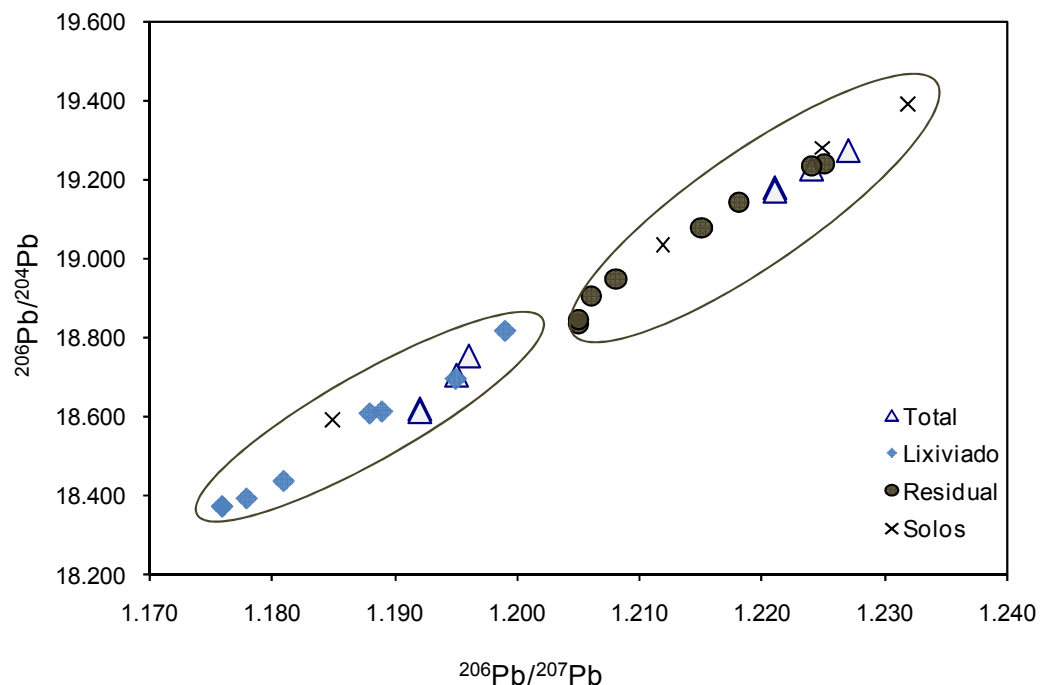


Figura 6.1 – Razão isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  em função da razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Tabela 6.2 - Composição isotópica do chumbo e concentração nos sedimentos da represa Pedro Beicht

Amostras	Fração	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	erro %	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	erro %	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	erro %	$\mu\text{g g}^{-1}$
PB 101 F1	Total	18.620	0.005	2.065	0.002	1.192	0.001	59,65
	Lixiviado	18.373	0.005	2.082	0.002	1.176	0.002	32,25
	Residual	18.837	0.004	2.051	0.003	1.205	0.001	27,50
PB 101 F2	Total	18.613	0.005	2.064	0.001	1.192	0.001	59,01
	Lixiviado	18.374	0.007	2.081	0.003	1.176	0.002	30,95
	Residual	18.847	0.005	2.052	0.003	1.205	0.005	28,06
PB 202 F1	Total	19.180	0.007	2.046	0.002	1.221	0.002	30,85
	Lixiviado	18.698	0.006	2.066	0.004	1.195	0.002	17,47
	Residual	19.240	0.004	2.046	0.001	1.225	0.001	13,39
PB 202 F2	Total	19.274	0.006	2.033	0.002	1.227	0.002	29,91
	Lixiviado	18.820	0.012	2.064	0.004	1.199	0.003	16,48
	Residual	19.143	0.005	2.038	0.006	1.218	0.001	13,43
PB 303 F1	Total	18.754	0.008	2.053	0.003	1.196	0.002	44,28
	Lixiviado	18.438	0.006	2.076	0.003	1.181	0.001	24,71
	Residual	18.951	0.060	2.036	0.007	1.208	0.008	19,57
PB 303 F2	Total	18.705	0.007	2.052	0.003	1.195	0.002	45,94
	Lixiviado	18.394	0.004	2.078	0.001	1.178	0.001	25,70
	Residual	18.906	0.004	2.035	0.001	1.206	0.001	20,24
PB 404 F1	Total	19.227	0.004	2.012	0.001	1.224	0.001	32,70
	Lixiviado	18.610	0.008	2.063	0.002	1.188	0.001	15,43
	Residual	19.079	0.005	2.018	0.001	1.215	0.001	17,28
PB 404 F2	Total	19.171	0.006	2.012	0.003	1.221	0.002	26,15
	Lixiviado	18.615	0.008	2.059	0.003	1.189	0.003	14,95
	Residual	19.236	0.005	2.008	0.001	1.224	0.001	11,21

Todas as frações lixiviadas tiveram uma composição isotópica menos radiogênica em relação à fração residual, com razões de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menores que 1,195, sugerindo que a fonte do chumbo encontrado nessa fração é diferente da geologia local. A fração total apresentou uma composição variada, sendo que os pontos PB101 e PB303 mostraram razões menos radiogênicas, diferente das razões para os sedimentos dos pontos PB202 e PB404, que tiveram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mais radiogênicas.

A partir da Figura 6.1 podemos observar a separação de dois grupos diferentes, sendo o primeiro localizado na parte superior do gráfico e com os maiores valores das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , portanto com composição mais radiogênica, formado pelos solos, todas as frações residuais e as frações totais dos pontos PB202 e PB404. O segundo grupo mostrou composição menos radiogênica, sendo formado por todas as frações lixiviadas e algumas frações totais dos pontos PB303 e PB101.

A concentração de chumbo nas frações lixiviada e total, principalmente, dos pontos PB101 e PB303, foi maior que as concentrações dos outros pontos (PB202 e PB404), enquanto as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  das frações lixiviada e total permaneceram menores (Fig.6.2). As concentrações da fração total foram de 59,69 e 45,95  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os pontos PB101 e PB303, respectivamente, estando acima dos valores de IQSG e ERL (seção 6.5.4). Nos pontos PB101 e PB303 verifica-se que a fração lixiviada exerce maior influência na fração total do que a fração residual, dadas as semelhanças nos valores de composição isotópica apresentados.

Nos pontos PB202 e PB404 as maiores concentrações de chumbo para a fração total foram 29,91 e 26,15  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, enquanto as

composições isotópicas para essa mesma fração ficaram mais radiogênicas, indicando maior influência da fração residual. Esses resultados sugerem que as camadas superficiais desses pontos apresentam nenhuma ou pouca influência antrópica, enquanto essas mesmas camadas dos pontos PB101 e PB303 provavelmente têm contribuições de fontes antrópicas.

O ponto PB101 está localizado próximo a barragem e recebe os sedimentos de todos os outros braços da represa representados pelos pontos PB202, PB303 e PB404, sendo que a composição do ponto PB101 de certa forma reflete a mistura dos tributários dos sedimentos. Por isso tem-se a evidência que esse ponto recebe influência do chumbo antrópico proveniente do ponto PB303, visto as concentrações e as composições isotópicas semelhantes, principalmente com relação a fração total desses pontos, além das outras discussões anteriores sobre composição granulométrica e distribuições de nutrientes e metais.

De acordo com a Figura 2.3 mostrada na seção 2.3, pode-se considerar a estrada ferroviária localizada dentro da RFMG como uma potencial fonte antrópica de Pb para a represa. A ferrovia fica próxima aos pontos PB303 e PB404 a montante, ou seja, próxima aos principais braços e tributários do reservatório. Outras possíveis fontes antrópicas são as rodovias Regis Bittencourt e Raposo Tavares localizadas, respectivamente, a 10 km e 15 km, que possuem grande tráfego de automóveis e caminhões, além das indústrias no entorno.

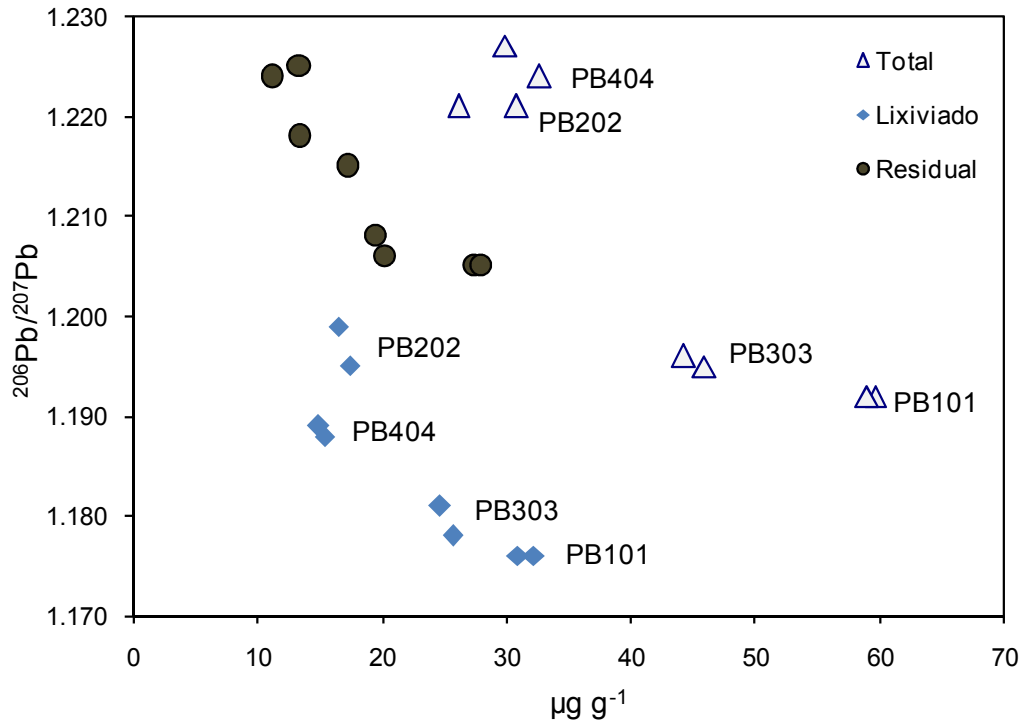


Figura 6.2 – Variação da razão isotópica do chumbo em função da sua concentração nos sedimentos.

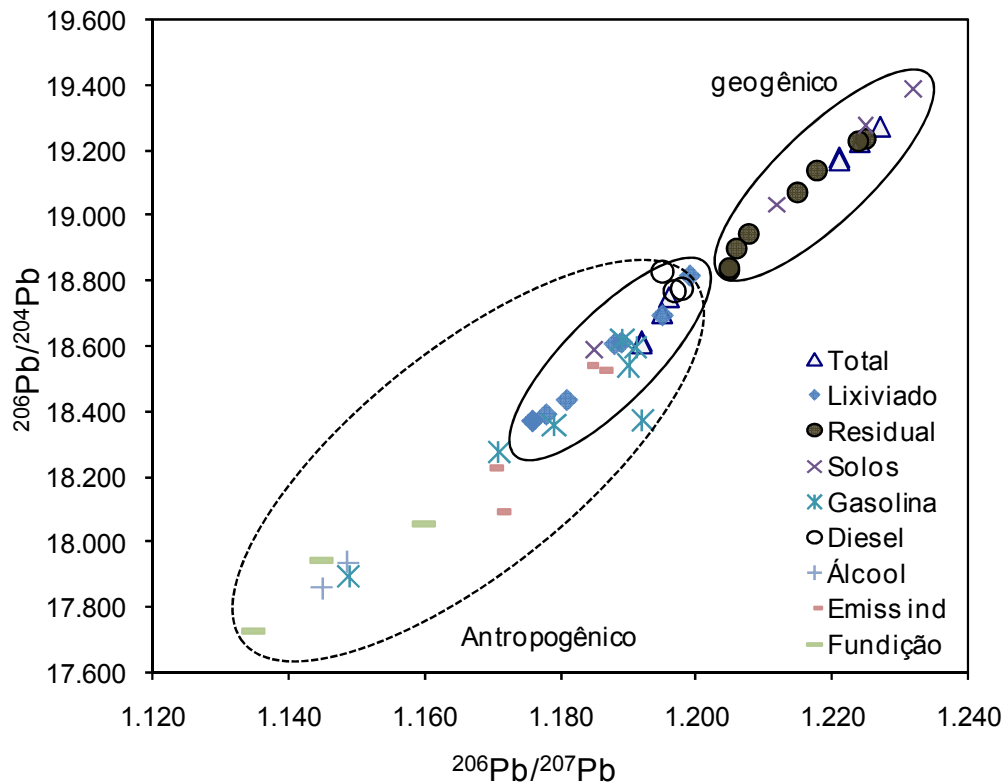


Figura 6.3 – Relação entre a razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  em função da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para os sedimentos e as fontes naturais e antrópicas.

As fontes geogênicas e antrópicas de chumbo podem ser distinguidas em grupos com diferentes composições isotópicas, sendo que o grupo das fontes antrópicas tiveram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menores que as fontes geogênicas (Fig. 6.3). As diferentes fontes antrópicas de chumbo apresentam uma ampla faixa de composições que variam entre 1,198 para o diesel a 1,135 para as refinarias do metal. Algumas fontes antrópicas tiveram composições bastante similares em relação às composições analisadas na fração lixiviada e total dos pontos PB101 e PB303 dos sedimentos.

A partir das relações mostradas na Figura 6.3 e as sobreposições das composições de algumas fontes antrópicas com a fração lixiviada, principalmente, e algumas frações totais, pode-se identificar possíveis fontes que estão contribuindo com o chumbo antrópico para os sedimentos, de maneira que o diesel e a gasolina mostraram-se predominantes nesse grupo, sendo, portanto uma fonte potencial a ser considerada.

O diesel é o combustível utilizado pelos trens que transitam diariamente na linha ferroviária que corta a RFMG à montante da represa, próxima aos pontos PB303 e PB404, enquanto a gasolina é amplamente utilizada pelos carros que trafegam nas rodovias. Portanto essas fontes potenciais indicam duas possíveis rotas de contaminação: (i) de caráter pontual proveniente da ferrovia, e (ii) de caráter difuso, provindo do transporte atmosférico da queima de combustíveis por automóveis e atividades industriais.

A predominância das elevadas concentrações de Pb antrópico no ponto PB303 e o posterior transporte e acúmulo no PB101, próximo a barragem, que apresenta as concentrações mais elevadas do metal, sugere uma rota de

contaminação predominantemente pontual no ponto PB303. A contaminação difusa, provinda da queima de combustíveis (gasolina e diesel) e posterior deposição atmosférica, pode ter algum grau de contribuição, porém menos significativa em relação à contribuição proveniente de possíveis derramamentos ocorridos na ferrovia, visto que a rota de contaminação difusa teria maior contribuição em todos os pontos avaliados e não especificamente no ponto PB303 e PB101 conforme observado.

## 6.2 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE SEDIMENTAÇÃO E DATAÇÃO DA COLUNA SEDIMENTAR

Uma forma de estimar a taxa de sedimentação é a partir da determinação da atividade do  $^{210}\text{Pb}_{\text{n\~{a}o-suportado}}$  nas diferentes camadas da coluna sedimentar, segmentada em frações com espessuras bem definidas (seção 5.1.2). Esta determinação foi realizada por meio da subtração do  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  da quantidade de  $^{210}\text{Pb}_{\text{suportado}}$ , permitindo assim, o cálculo da taxa de sedimentação (TS) em  $\text{cm ano}^{-1}$  pela equação 2:

$$TS = \frac{\lambda \cdot D}{\ln \left( \frac{C_{Pb-210}}{C_{0Pb-210}} \right)} \quad (\text{eq. 02})$$

Sendo que  $\lambda$  corresponde a constante de decaimento radioativo do  $^{210}\text{Pb}$  igual a  $0,31076 \text{ ano}^{-1}$ ,  $D$  é a distância entre o topo e o estrato medido, em centímetros,  $C_{Pb-210}$  é a contagem do  $^{210}\text{Pb}$  não suportado (*unsupported*) na



base do testemunho e  $Co_{Pb-210}$  é a contagem do  $^{210}Pb$  não suportado (*unsupported*) no topo do testemunho.

A partir do gráfico de atividade do  $^{210}Pb_{\text{não-suportado}}$  em função das profundidades das frações de sedimento (cm) (Fig. 6.4) pode-se traçar uma reta cujo coeficiente angular fornece a taxa de sedimentação. Obtendo por esse método gráfico a taxa de sedimentação média da represa Pedro Beicht, estimada em  $0,54 \pm 0,01 \text{ cm ano}^{-1}$ .

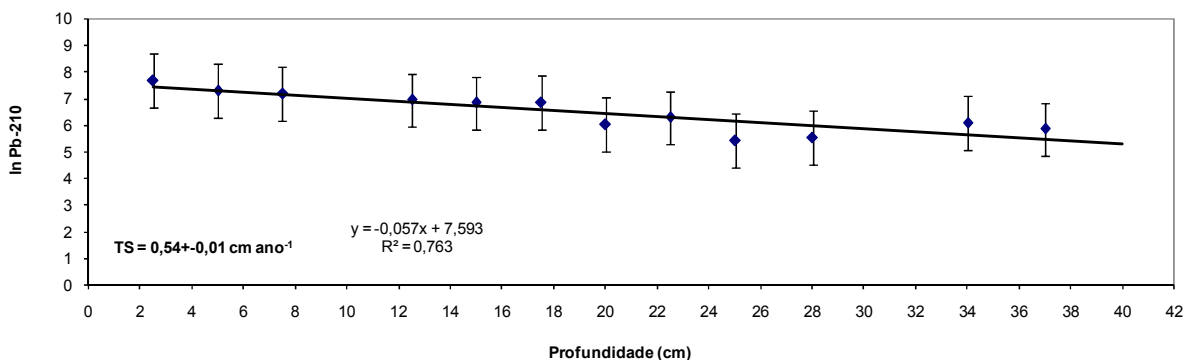


Figura 6.4 – Atividade do  $^{210}Pb_{\text{não-suportado}}$  em função da profundidade das frações de sedimentos.

A partir da taxa de sedimentação ( $0,54 \pm 0,01 \text{ cm ano}^{-1}$ ), calculou-se a idade do testemunho de sedimento coletado (40 cm), que foi de 74 anos, sendo que as frações mais antigas (profundas) remetem ao período de construção da represa (1934).

Com esses dados se pode considerar que os testemunhos estudados guardam informações de todo o período de operação da represa, abarcando dessa forma, toda dinâmica biogeoquímica acumulada ao longo dos anos,

refletindo conseqüentemente, todas as possíveis alterações naturais ou antrópicas ocorridas, decorrentes de perturbações ao meio.

Também, com base na taxa de sedimentação e as espessuras das frações dos sedimentos foi estimada as idades de cada fração ao longo da coluna sedimentar (Tab. 6.3), possibilitando avaliar a concentração dos elementos em cada fração e suas distribuições na represa ao longo dos anos.

É válido considerar a importância que esse dado representa para um melhor conhecimento e quantificação, da produção e aporte de sedimentos para a represa em função do tempo, contribuindo na estimativa do tempo de vida da represa, avaliação de processos de assoreamento, ou ainda em outros estudos que avaliem as várias características biogeoquímicas da região.

Outro aspecto interessante é relacionar a taxa de sedimentação da represa Pedro Beicht, com as taxas sedimentação de outras represas que apresentam algum tipo de ocupação no entorno e, portanto, eventos de erosão mais acentuados, por exemplo. Um estudo realizado no braço Rio Grande da represa Billings, localizada na porção sudeste da RMSP, mostrou que as menores taxas de sedimentação estão relacionadas aos períodos anteriores à construção da barragem e à década de 1970, quando a bacia estabilizou-se na produção de sedimentos, sendo que as maiores taxas estão relacionadas à construção da barragem em 1935 e a expansão urbana do município de Ribeirão Pires nas décadas de 50, 80 e 90 que provocou altas taxas erosão<sup>(93)</sup>. A taxa de sedimentação nos períodos anteriores à construção da barragem estavam em torno de  $0,63 \text{ cm ano}^{-1}$  entre 1910 a 1919, sendo elevada para  $1,22 \text{ cm ano}^{-1}$  em 1932 e  $0,97 \text{ cm ano}^{-1}$  em 1939. Nas décadas de 1970 e 1990

novos pulsos de urbanização levaram ao aumento significativo no aporte de sedimentos para a represa que teve taxas de até  $3,0 \text{ cm ano}^{-1}$  <sup>(94)</sup>.

Tabela 6.3– Idades das frações de sedimentos ao longo da coluna sedimentar de testemunho da represa Pedro Beicht.

<b>Fração</b>			
<b>Profundidade(cm)</b>	<b>Idade (a)</b>	<b>Datação</b>	<b>DP* (a)</b>
F1 - 2,5	5,0	2003	0,1
F2 - 5,0	9,0	1999	0,2
F3 - 7,5	14,0	1994	0,3
F4 - 10,0	19,0	1989	0,4
F5 - 12,5	23,0	1985	0,5
F6 - 15,0	28,0	1980	0,6
F7 - 17,5	32,0	1976	0,6
F8 - 20,0	37,0	1971	0,7
F9 - 22,5	42,0	1966	0,8
F10 - 25,0	46,0	1962	0,9
F11 - 28,0	52,0	1956	1,0
F12 - 31,0	57,0	1951	1,1
F13 - 34,0	63,0	1945	1,3
F14 - 37,0	69,0	1939	1,4
F15 - 40,0	74,0	1934	1,5

\*DP: Desvio padrão

Um estudo realizado no lago artificial Paranoá localizado no centro do Distrito Federal, que possui ocupação ao entorno e teve períodos pretéritos de eutrofização, apresentou uma taxa de sedimentação da ordem de  $0,82 \text{ cm ano}^{-1}$  <sup>(54,74)</sup>. O reservatório Tanque Grande, localizado no município de Guarulhos

na RMSP, possui um delta de assoreamento em estágio avançado que poderá comprometer o abastecimento da região futuramente. A taxa de sedimentação de  $6,0 \text{ cm ano}^{-1}$ , denota o elevado aporte de sedimentos ao reservatório, que sofreu nas últimas duas décadas aumento significativo das ocupações que ocorreram de forma desordenada ou ainda irregular<sup>(95)</sup>.

Ponderando os dados de outras regiões em diferentes estágios de ocupação e produção de sedimentos, pode-se observar a importância da preservação da RFMG para a vida útil e conservação da represa Pedro Beicht, com relação ao risco de assoreamento em excesso, o que pode ocasionar diminuição da capacidade de acúmulo de água do reservatório e comprometimento do seu uso, conforme descrito em relação ao reservatório Tanque Grande, que apresentou taxa de sedimentação dez vezes maior que a represa Pedro Beicht.

### 6.3 GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS

A análise granulométrica dos sedimentos, conforme descrito na seção 6.2.5, foi realizada em apenas algumas frações dos pontos avaliados, devido à quantidade de amostra disponível para a realização das mesmas. No entanto, as frações foram selecionadas de modo a representar a distribuição granulométrica dos sedimentos nas partes superior, intermediária e inferior, ou seja, ao longo de toda a coluna sedimentar avaliada.

Na Tabela 6.4 estão representados os resultados obtidos, que expressam a percentagem de lama, correspondente as porções finas de silte e argila (< 63  $\mu\text{m}$ ), em cada uma das frações avaliadas dos sedimentos.

Tabela 6.4 – Resultados da granulometria dos sedimentos nas diferentes frações.

<b>Pontos</b>	<b>Frações</b>	<b>% lama</b>
<b>PB101</b>	F2	99,48
	F7	97,59
	F12	98,77
<b>PB202</b>	F2	89,26
	F7	95,78
	F12	75,87
<b>PB303</b>	F2	96,97
	F7	70,92
	F12	98,02
<b>PB404</b>	F2	50,22
	F7	96,24
	F12	36,19

lama fração < 63  $\mu\text{m}$

Pode-se observar a predominância das partículas mais finas (silte+argila) em praticamente todas as frações dos pontos PB101, PB202 e PB303 avaliadas, com exceção da fração mais profunda do PB202 e a intermediária do PB303, que mostraram um leve acréscimo de partículas mais grossas correspondente à porção arenosa.

O ponto PB404 apresentou certa discrepância na distribuição granulométrica em relação aos outros pontos avaliados, devido às frações superior e inferior apresentarem um aumento significativo da porção arenosa, com quantidades próximas a 64% e 59% de areia nas frações 12 e 2, respectivamente. Esse dado é bastante significativo na interpretação da distribuição das concentrações elementares nos sedimentos, uma vez que as

partículas mais grossas possuem menor área superficial em relação às mais finas (silte e argila), concentrando menor quantidade das espécies presentes no meio. Estes resultados demonstram um possível efeito de diluição nas concentrações dos elementos, em relação aos sedimentos com granulometria mais fina, que por sua vez apresentam maior capacidade de adsorver elementos traço em suas partículas<sup>(24,34)</sup>.

A classificação textural dos sedimentos foi definida de acordo com a quantidade de lama (silte+argila) contida nas amostras, podendo-se distinguir em até seis classes (Tab. 6.5)<sup>(96)</sup>.

Tabela 6.5 – Classificação textural dos sedimentos baseada no teor de lama<sup>(96)</sup>.

<b>Classe</b>	<b>teor de lama (%)</b>
lama	> 95
lama levemente arenosa	75 a 95
lama arenosa	50 a 75
areia lamosa	25 a 50
areia levemente lamosa	5 a 25
areia	< 5

lama fração < 63 µm

De acordo com a Tabela 6.5, pode-se considerar que quase todas as frações avaliadas dos pontos PB101, PB202 e PB303 são compostas de lama (silte+argila), com exceção das frações F12 e F2 do ponto PB202 classificadas como de lama levemente arenosa e a fração F7 do PB303 classificada como lama arenosa.

O ponto PB404 que apresentou composição granulométrica diferenciada nas frações F2 e F12 pode ser enquadrado na classe de areia levemente

lamosa, devido à grande porcentagem de areia presente, para as duas frações consideradas. A fração intermediária que tem granulometria similar à maioria das frações dos outros pontos pode ser classificada na classe de lama.

Considerando que a distribuição granulométrica é principalmente um produto da hidrodinâmica da região (lago ou represa), de maneira que os grãos mais finos (silte e argila) são transportados em suspensão e mais facilmente que o material de maior granulometria, como areias e cascalhos, que se acumulam em maior quantidade próximos de suas fontes, por necessitarem de maior força hidrodinâmica para seu transporte<sup>(97)</sup>. E ainda que, a granulometria do material presente no ambiente deposicional seja herdada da rocha-matriz e dos processos de desintegração, não sofrendo influência dos processos de transporte, pode-se avaliar a distribuição granulométrica a partir das características geológicas e físicas do ambiente de deposição estudado<sup>(8)</sup>.

O ponto PB101 localizado próximo a barragem da represa (Fig. 5.1) fica a jusante dos outros pontos avaliados, e recebe o aporte de sedimentos em suspensão principalmente, visto que as represas compreendem um corpo de água quase estacionário, com fluxo muito lento de água e, portanto, com baixa energia hidrodinâmica. Isso pode ser evidenciado pela composição granulométrica, essencialmente de lama (> 95%), nas frações avaliadas ao longo coluna sedimentar desse ponto, o que indica que as porções mais finas de silte e argila dos sedimentos, provenientes dos braços e rios afluentes a represa, são transportadas na maior parte em suspensão à barragem, sendo possivelmente essa a dinâmica de transporte de material predominante na represa Pedro Beicht.

A distribuição granulométrica dos pontos PB202 e PB303, nos quais predominam as frações mais finas, pode ser interpretada como produto da desintegração das rochas locais, além do transporte dos rios afluentes que alimentam os braços considerados e a represa de maneira geral.

É interessante constatar a relação entre a granulometria observada no ponto PB404 e a composição geológica predominante ao entorno desse ponto, formada por aluviões quaternários, que são caracterizados por sedimentos argilosos, cascalhos e areias (Fig. 3.3). Portanto, a distribuição granulométrica nesse ponto pode ser explicada pela origem geológica das partículas, além do transporte por suspensão das partículas mais finas à barragem (PB101), que causaria um aumento da porção mais grossa, formada principalmente por areia.

Ainda assim, com relação à fração intermediária do ponto PB404, deve-se considerar que variações naturais, como na vazão do rio afluente, ou antrópicas, provenientes da ferrovia que se localiza muito próxima a esse ponto, podem ser responsáveis pela alteração da granulometria ao longo dos anos, conforme observado na fração intermediária (F7).

#### 6.4 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS NUTRIENTES C e N.

A seguir serão apresentados os resultados da análise elementar de carbono total e orgânico, e nitrogênio total, realizada nas amostras de sedimentos dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404 em diferentes frações



da coluna sedimentar. O carbono na forma inorgânica foi estimado a partir da subtração das quantidades de carbono total pelo carbono orgânico.

A distribuição percentual de carbono total, orgânico e inorgânico, no ponto PB101 está representada na Tabela 6.6, além das razões de  $C_{org}/C_{total}$  que permitem avaliar a contribuição de carbono orgânico em relação à quantidade total.

Tabela 6.6 – Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) \cdot 100$ ) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão  $C_{orgânico}/C_{total}$  nas frações de sedimento do ponto PB101.

<b>Pontos</b>	<b>%C total</b>	<b>%C orgânico</b>	<b>%C inorgânico</b>	<b>Corg / Ctotal</b>
101 F1	8,43	8,03	0,40	0,95
101 F2	7,78	7,33	0,45	0,94
101 F6	10,07	9,45	0,62	0,94
101 F7	10,46	10,06	0,40	0,96
101 F10	7,64	6,40	1,24	0,84
101 F11	7,28	6,06	1,22	0,83
101 F12	7,15	5,76	1,39	0,81

Os resultados da Tabela 6.6 mostram a predominância do carbono na forma orgânica em todas as frações avaliadas, isso pode ser evidenciado pelas razões das porcentagens de  $C_{org}/C_{total}$  muito próximas a um. Ao longo da coluna sedimentar (Fig. 6.5) verifica-se uma ligeira diminuição do carbono orgânico, seguida pelo aumento do carbono inorgânico nas frações mais antigas, possivelmente pela decomposição ou mineralização da matéria orgânica por microorganismos presentes nos sedimentos.

A concentração de carbono orgânico é uma maneira significativa de representar a abundância de matéria orgânica presente nos sedimentos, visto que, cerca de 50% dessa é composta por carbono. Portanto, a quantidade de

matéria orgânica representa cerca de duas vezes o valor de carbono orgânico medido, que pode ser entendido como a fração do carbono total que não foi mineralizada durante o processo de sedimentação<sup>(98)</sup>.

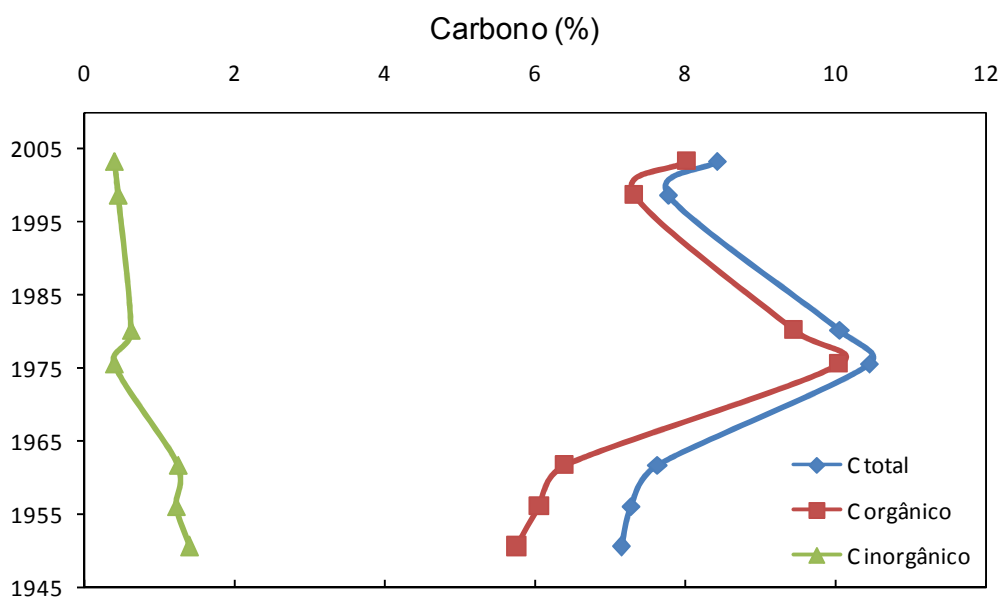


Figura 6.5 – Distribuição percentual do carbono em diferentes formas ao longo dos anos nas frações de sedimento do ponto PB101.

Durante o processo de formação dos sedimentos parte da matéria orgânica serve como fonte alimentar aos organismos aquáticos sendo metabolizada e posteriormente mineralizada. Com o passar do tempo esse processo continua com taxas menores. Alguns tipos de materiais provenientes do meio aquático são mais sensíveis a ação microbiana do que materiais de fontes terrestres, que se tornam predominantes na fração orgânica residual das camadas mais antigas dos sedimentos lacustres. Apesar de essas mudanças diagenéticas, a matéria orgânica contida nos sedimentos guarda importantes

informações sobre sua origem e dos processos de transporte e deposição ocorridos no ambiente<sup>(36,98)</sup>.

Para a comparação dos valores de carbono orgânico obtidos no presente estudo, foram selecionados os valores de 6,7% e 12,4% obtidos nos sedimentos recentes do lagos de Açaí e Curumirim respectivamente, pertencentes à várzea do Lago Grande de Curuai, localizada na margem sul do Rio Amazonas, que possuem águas escuras, grande produtividade de matéria orgânica autóctone e os maiores percentuais de carbono orgânico dentre todos os outros lagos da várzea<sup>(97)</sup>.

Os valores de carbono orgânico observados nos sedimentos do ponto PB101 ficaram em torno de 5,76% a 10,06%, denotando uma significativa produtividade de matéria orgânica, possivelmente de origem local, ou seja, da biota (represa e RFMG), considerando praticamente nulas as evidências de outras fontes de matéria orgânica antrópica como o esgoto doméstico.

A razão C/N é um parâmetro importante para considerar principalmente a origem da matéria orgânica encontrada nos sedimentos, sendo que a matéria orgânica predominante do fitoplâncton aquático possui razões C/N entre 4 e 10, devido esses serem ricos em proteínas. Plantas superiores terrestres, como capim, arbustos e árvores, ricas em celulose e lignina, e pobres em proteína, conferem razões C/N em torno de 20 ou ainda maiores. As substâncias húmicas que representam uma quantidade significativa da matéria orgânica disponível no meio apresentam razões C/N na faixa de 10 a 20<sup>(98,99)</sup>.

A partir dos dados de porcentagem de N e das razões C/N para as diferentes frações avaliadas dos sedimentos do ponto PB101 (Tab. 6.7), pode-se avaliar as possíveis fontes de matéria orgânica ao longo dos anos para a represa Pedro Beicht.

Tabela 6.7– Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) * 100$ ) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB101.

101 F1	2003	8,03	0,74	11,4
101 F2	1999	7,33	0,66	11,1
101 F6	1980	9,45	0,16	59,1
101 F7	1976	10,06	0,30	33,5
101 F10	1962	6,40	0,79	8,1
101 F11	1956	6,06	0,67	9,0
101 F12	1951	5,76	0,67	8,6

As frações mais recentes e as mais antigas apresentaram razões C/N na faixa de 8,1 a 11,4, sendo que as frações mais antigas tiveram razões menores em relação às recentes, devido principalmente aos processos de decomposição do carbono orgânico. Já as frações intermediárias (F6 e F7) que datam da década de 1970, mostraram um aumento significativo das razões C/N, indicando uma possível modificação das fontes de matéria orgânica em relação aos períodos anteriores e posteriores. Isso pode evidenciar um significativo aporte de material terrestre, visto os valores elevados de C/N, proveniente de algum braço afluente e ou processo de erosão ocorrido.

Em relação ao ponto PB202, os resultados obtidos para as diferentes espécies de carbono, e a razão  $C_{org}/C_{total}$  são mostrados na Tabela 6.8. Observa-se que há predominância do carbono orgânico em relação ao carbono

inorgânico no ponto PB202, considerando a totalidade, pelas razões  $C_{org}/C_{total}$  acima de 0,89 em todas as frações avaliadas.

Tabela 6.8 – Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) \cdot 100$ ) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão  $C_{orgânico}/C_{total}$  nas frações de sedimento do ponto PB202.

Pontos	%C total	%C orgânico	%C inorgânico	Corg / Ctotal
202 F1	12,63	12,60	0,03	1,00
202 F2	11,99	11,93	0,06	0,99
202 F6	6,75	6,44	0,31	0,95
202 F7	7,07	6,27	0,80	0,89
202 F13	11,97	11,85	0,12	0,99
202 F14	12,88	12,57	0,31	0,98
202 F15	12,72	11,38	1,34	0,89

A distribuição das formas de carbono ao longo dos anos (Fig. 6.6) mostra valores praticamente constantes e muito baixos de carbono inorgânico, com um ligeiro aumento nas frações mais profundas. O carbono total teve uma queda acentuada entre 1970 e 1980, acompanhada pelo carbono orgânico, que foi de cerca de duas vezes menor em relação aos valores encontrados nas outras frações que permaneceram com quantidades praticamente constantes.

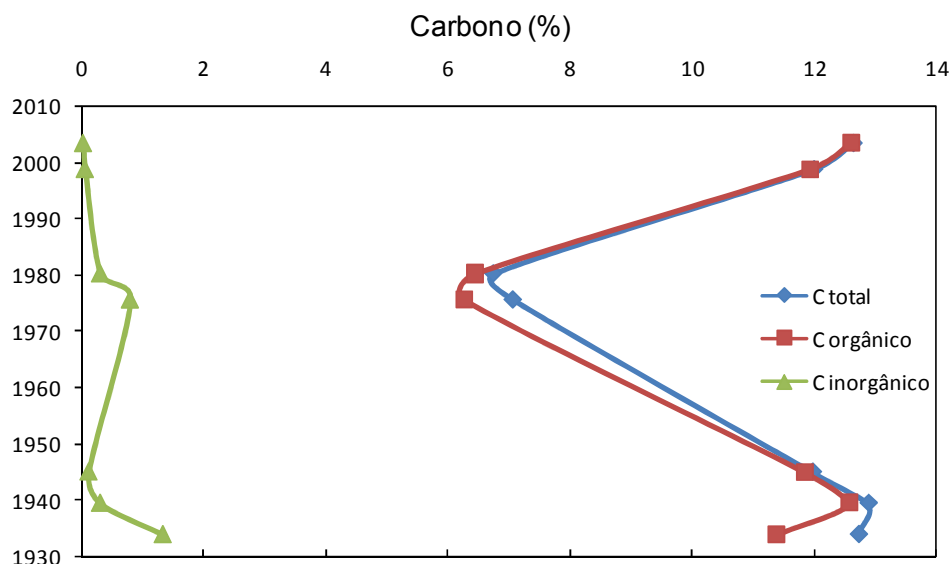


Figura 6.6 - Distribuição percentual do carbono em diferentes formas ao longo dos anos nas frações de sedimento do ponto PB202.

As quantidades de carbono orgânico no ponto PB202 tiveram variação de 6,27% a 12,60%, sendo muito próximas aos valores selecionados dos lagos próximos ao rio Amazonas, reafirmando a elevada produtividade de matéria orgânica na represa Pedro Beicht, que também apresenta águas levemente escuras e é cercada por uma alta densidade de bioma da RFMG.

As razões de C/N ao longo da coluna sedimentar (Tab. 6.9) tiveram uma pequena variação com valores na faixa de 12,1% a 17,3%. Essas razões indicam que a matéria orgânica possui grande quantidade de substâncias húmicas e tem origem variável, entre as duas fontes consideradas anteriormente, de acordo com as razões apresentadas. É válido esclarecer que esse ponto se encontra a poucos metros da margem (Fig. 5.5) recebendo, possível influência desta.

Tabela 6.9 - Valores percentuais ( $\text{m m}^{-1}$ )\*100) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB202.

<b>Pontos</b>	<b>idades</b>	<b>%C orgânico</b>	<b>%N total</b>	<b>C/N</b>
202 F1	2003	12,60	0,73	17,3
202 F2	1999	11,93	0,71	16,8
202 F6	1980	6,44	0,46	14,0
202 F7	1976	6,27	0,52	12,1
202 F13	1945	11,85	0,81	14,6
202 F14	1939	12,57	0,76	16,5
202 F15	1934	11,38	0,76	15,0

Os resultados para as diferentes espécies de carbono no ponto PB303 ao longo de toda a coluna sedimentar avaliada são mostrados na Tabela 6.10. O carbono total teve variação apreciável com valores entre 7,41% a 15,44%, acompanhado pelo carbono orgânico que variou de 6,57% a 14,52% e pelo carbono inorgânico (0,00 a 5,60%), que apresentou as maiores quantidades em

relação aos outros pontos. Como esperado, as maiores quantidades de carbono inorgânico foram encontradas nas frações mais antigas.

Tabela 6.10 - Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) \cdot 100$ ) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão  $C_{orgânico}/C_{total}$  nas frações de sedimento do ponto PB303.

<b>Pontos</b>	<b>%C total</b>	<b>%C orgânico</b>	<b>%C inorgânico</b>	<b>Corg / Ctotal</b>
303 F1	7,41	6,93	0,48	0,94
303 F2	8,49	7,53	0,96	0,89
303 F3	8,18	6,74	1,44	0,82
303 F4	9,06	6,57	2,49	0,73
303 F5	9,31	9,31	0,00	1,00
303 F6	11,33	10,97	0,36	0,97
303 F7	10,43	9,85	0,58	0,94
303 F8	15,17	13,73	1,44	0,91
303 F9	15,44	14,52	0,92	0,94
303 F10	14,13	13,79	0,34	0,98
303 F11	14,82	14,43	0,39	0,97
303 F12	14,85	14,47	0,38	0,97
303 F13	15,18	12,91	2,27	0,85
303 F14	14,39	9,34	5,05	0,65
303 F15	13,85	8,25	5,60	0,60

O carbono orgânico foi predominante em relação ao inorgânico em quase todas as frações, com exceção das duas últimas frações (F14 e F15) nas quais as quantidades de carbono orgânico diminuíram significativamente, chegando próximas a 60% do carbono total.

Comparando os teores de carbono orgânico do ponto PB303 com aqueles selecionados como de referência (6,7% e 12,4% obtidos nos sedimentos recentes do lagos de Açaí e Curumirim respectivamente, da região do Rio Amazonas)<sup>(97)</sup>, se observar que a maioria das frações ficou com valores bastante próximos aos de referência, sendo que algumas frações (F8 a F13) apresentaram valores superiores aos obtidos para este ecossistema dos lagos próximos ao rio Amazonas.

Avaliando-se a distribuição das diferentes formas de carbono ao longo da coluna sedimentar (Fig. 6.7), observa-se um aumento de carbono total nas frações intermediárias a partir de meados da década de 70, acompanhado pela diminuição do carbono orgânico nas frações mais antigas e anteriores a 1950 e, conseqüentemente, tem-se o aumento do carbono inorgânico nas mesmas frações consideradas. Esse evento é esperado, devido à mineralização do carbono orgânico, que ocorre pela decomposição da matéria orgânica proveniente do meio aquático principalmente, por ser mais facilmente degradada pelos organismos presentes nos sedimentos.

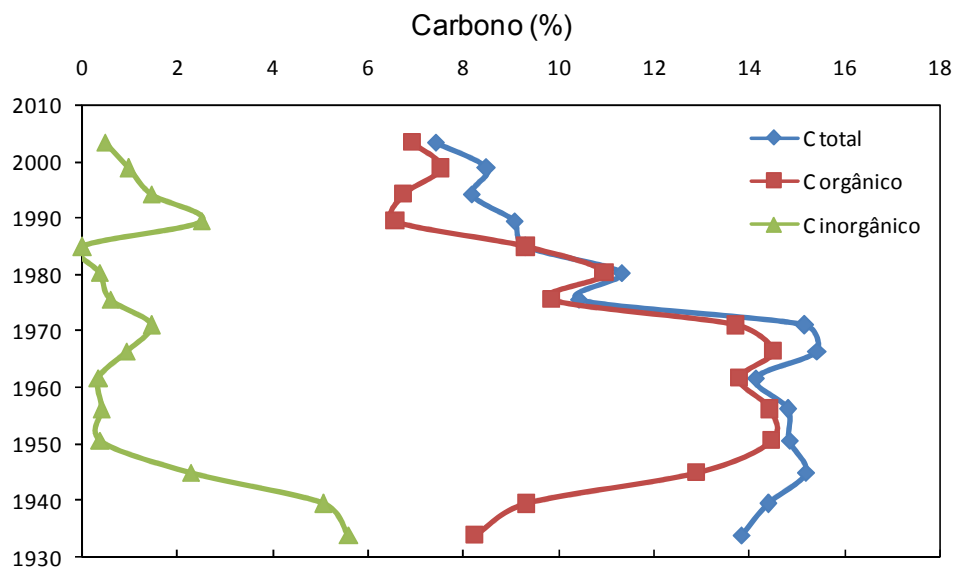


Figura 6.7– Gráfico da distribuição percentual do carbono em diferentes formas ao longo dos anos nas frações de sedimento do ponto PB303.

As razões de C/N no ponto PB303 (Tab.6.11) apresentaram valores entre 8,5 a 16,0 nos diferentes períodos de operação do reservatório, sendo que as frações correspondentes aos períodos de 1980 a 2003 e anteriores a 1939 apresentaram os menores valores, enquanto as frações que compreendem o período de 1945 a 1976 tiveram um pequeno acréscimo.



Dessa forma pondera-se que a matéria orgânica presente nos sedimentos desse ponto tem contribuição das duas fontes consideradas anteriormente, que compreendem do fitoplâncton aquático e as plantas terrestres superiores, oscilando entre a prevalência de uma ou outra em diferentes épocas provavelmente, conforme observado no ponto PB202.

Tabela 6.11 - Valores percentuais ((m m<sup>-1</sup>)\*100) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB303.

<b>Pontos</b>	<b>idades</b>	<b>%C orgânico</b>	<b>%N total</b>	<b>C/N</b>
303 F1	2003	6,93	0,57	12,2
303 F2	1999	7,53	0,63	12,0
303 F3	1994	6,74	0,69	9,8
303 F4	1989	6,57	0,77	8,5
303 F5	1985	9,31	0,76	12,3
303 F6	1980	10,97	0,86	12,8
303 F7	1976	9,85	0,73	13,5
303 F8	1971	13,73	0,98	14,0
303 F9	1966	14,52	1,06	13,7
303 F10	1962	13,79	0,86	16,0
303 F11	1956	14,43	0,94	15,4
303 F12	1951	14,47	1,01	14,3
303 F13	1945	12,91	1,01	12,8
303 F14	1939	9,34	0,94	9,9
303 F15	1934	8,25	0,87	9,5

No caso do ponto PB404, os resultados obtidos para as diferentes espécies de carbono, e a razão  $C_{org}/C_{total}$  são mostrados na Tabela 6.12. Nas frações de sedimentos avaliadas do ponto PB404 (Tab. 6.12) o carbono total apresentou teores com uma ampla faixa de variação de 0,72% a 8,95%, seguido pelos teores de carbono orgânico de 0,70% a 7,82% e carbono inorgânico (0,02% a 1,45%). As frações mais profundas (F13 a F15) tiveram os menores valores de carbono total e orgânico.

Tabela 6.12 - Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) \cdot 100$ ) de carbono total, orgânico e inorgânico, e razão  $C_{orgânico}/C_{total}$  nas frações de sedimento do ponto PB404.

<b>Pontos</b>	<b>%C total</b>	<b>%C orgânico</b>	<b>%C inorgânico</b>	<b>Corg / Ctotal</b>
404 F1	8,95	7,82	1,13	0,87
404 F2	7,96	7,46	0,50	0,94
404 F6	3,51	3,00	0,51	0,85
404 F7	4,06	2,61	1,45	0,64
404 F13	0,72	0,70	0,02	0,97
404 F14	1,78	0,98	0,80	0,55
404 F15	1,83	1,01	0,82	0,55

O carbono na forma orgânica prevaleceu na maioria das frações desse ponto, assim como nos outros pontos avaliados, sendo que as frações F7, F14 e F15 tiveram um aumento considerável de carbono inorgânico, o que é observado pelas razões de  $C_{org}/C_{total}$  (0,64, 0,55 e 0,55 respectivamente), enquanto os outros pontos resultaram em valores próximos a 1.

Deve-se salientar que a fração 13 é composta por cerca de 64% de areia ou grãos maiores ( $>63\mu m$ ), com granulometria bastante diferente das outras frações desse e dos outros pontos, nos quais prevalecem as porções de silte e argila. Considerando que grãos maiores tem uma capacidade menor em adsorver o material proveniente do meio, devido a menor área superficial em relação a lama ( $<63\mu m$ ), pode-se avaliar que a diminuição dos teores de carbono total e orgânico deve estar associada ao aumento da granulometria nestas frações mais profundas, além da mineralização do carbono orgânico realizada pelos microorganismos.

O ponto PB404 foi o que apresentou os menores valores de carbono orgânico, ficando abaixo dos valores de referência adotados para comparação. Cabe ainda lembrar que a região ao entorno é constituída por uma matriz

geológica de aluviões quaternários, diferenciada dos outros pontos, podendo influenciar na distribuição do carbono orgânico nos sedimentos, devido à composição granulométrica de cascalhos e areia.

As razões C/N do ponto PB404 (Tab. 6.13) tiveram uma variação significativa com valores de 3,0 a 4,8 nas frações mais profundas, 18,6 a 50,0 nas frações intermediárias e 17,2 a 28,7 nas frações superficiais. Os menores valores tiveram influência direta das pequenas quantidades de carbono orgânico, já o maior valor foi devido ao teor muito baixo de nitrogênio de 0,06% na fração 7.

Tabela 6.13 - Valores percentuais ( $(m\ m^{-1}) \cdot 100$ ) de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão C/N nas frações de sedimentos do ponto PB404.

<b>Pontos</b>	<b>idades</b>	<b>%C orgânico</b>	<b>%N total</b>	<b>C/N</b>
404 F1	2003	7,82	0,52	17,2
404 F2	1999	7,46	0,26	28,7
404 F6	1980	3,00	0,06	50,0
404 F7	1976	2,61	0,14	18,6
404 F13	1945	0,70	0,23	3,0
404 F14	1939	0,98	0,27	3,6
404 F15	1934	1,01	0,21	4,8

As frações intermediárias que datam da década de 1970 e a fração 2 (1999 a 2003), podem ter recebido um grande aporte de matéria orgânica de origem terrestre, apesar de os teores baixos de carbono orgânico. Considerando a granulometria da fração intermediária, onde se encontrou a predominância de lama, sendo um pouco diferenciada das outras frações desse ponto, especula-se sobre um aporte significativo de material da região a montante desse braço, transportado pelo rio afluente, e ou uma possível erosão mais acentuada proveniente da ferrovia.

Comparando a distribuição das razões de C/N dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404 (Fig. 6.8), pode-se verificar o aumento das razões nos pontos PB101 e PB404 no período entre 1970 a 1990, conforme discutido anteriormente, devido provavelmente a algum evento de aporte pronunciado de matéria orgânica terrestre, proveniente do rio afluente ao braço onde se localiza o ponto PB404, seguido pelo carreamento até a barragem (PB101).

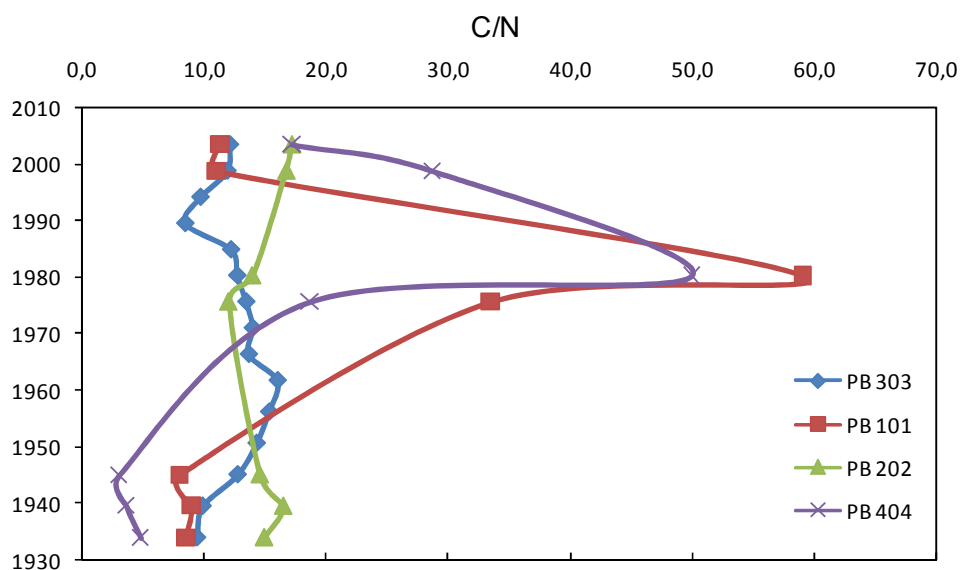


Figura 6.8– Distribuição das razões de C/N nos pontos de coleta da represa Pedro Beicht.

Com relação às outras frações dos pontos considerados, que representam diferentes períodos da represa, essas apresentaram razões entre 10 e 20, indicando que a matéria orgânica presente nestas possui grande quantidade de substâncias húmicas<sup>(98)</sup>. Quanto à origem da matéria orgânica, pode-se avaliar que ocorre uma mistura das duas fontes primárias, as quais guardam diferentes composições e, portanto, razões C/N características, como citado anteriormente, que compreendem (i) em detritos de algas ou outras

plantas aquáticas não-vasculares e (ii) plantas terrestres superiores. A contribuição dessas fontes é variável nos diferentes períodos com alternâncias entre maiores ou menores contribuições.

## 6.5 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS E OUTROS ELEMENTOS

Na Tabela 6.14 estão apresentados os valores das concentrações dos elementos avaliados nas amostras de sedimentos (PB 101, PB 202, PB 303 e PB 404) e solos (PB02, PB03, PB04, PB05) da represa Pedro Beicht. Vale ressaltar que todas as análises estatísticas realizadas, bem como os gráficos construídos nesta seção foram baseados nos dados contidos nessa tabela.

### 6.5.1 Análises multivariadas dos dados

A partir dos dados de concentração dos metais e outros elementos avaliados nas diferentes frações dos pontos de sedimentos, utilizou-se algumas ferramentas estatísticas para auxiliar na análise qualitativa dos dados, no intuito de compreender as principais correlações e comportamentos das espécies químicas consideradas. A análise multivariada dos dados permite obter um grande número de informações, devido à propriedade de trabalhar com as correlações entre diversas variáveis simultaneamente.



A análise dos componentes principais (PCA – *principal component analysis*) é um método descritivo e/ou exploratório amplamente usado nas análises multivariadas de dados, e consiste essencialmente na redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais em componentes principais (CPs), cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informações estatísticas que a componente principal 2<sup>(100)</sup>. A PCA é um método exploratório porque ajuda na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas. Ela é capaz de separar a informação importante da redundante<sup>(101)</sup>.

Para a análise exploratória é de fundamental importância entender que os “scores” fornecem a composição das componentes principais (CPs) em relação às amostras, enquanto os “loadings” fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as CPs são ortogonais, é possível examinar as relações entre as amostras por meio dos gráficos dos scores projetados nas primeiras CPs, e entre as variáveis por meio dos gráficos dos *loadings*<sup>(101)</sup>.

Para a análise dos componentes principais foi utilizado o programa *The Unscrambler*<sup>®</sup> versão 9.7 da marca CAMO. Esse programa realiza automaticamente o auto-escalamento dos dados previamente ao cálculo do modelo, de modo que todas as variáveis tenham o mesmo peso, independente de suas magnitudes. Para isso é realizada a centralização dos dados em relação à média, e posterior escalonamento pela variância, calculada a partir

do desvio padrão das variáveis. Dessa forma, as variáveis terão média igual a zero e desvio padrão igual a um.

Dos elementos apresentados na Tabela 6.14, foram selecionados aqueles mais representativos em relação às fontes geogênicas e ou antrópicas, para a definição da matriz de dados a serem avaliados pelas análises exploratórias descritas. Além disso, os pontos de solos foram excluídos dessas análises por não apresentarem uma contribuição significativa aos modelos previamente realizados.

Foi avaliada uma matriz de 37 amostras (frações dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404 de sedimentos) e 18 variáveis, correspondentes aos elementos macro constituintes (Al, Fe, Mg, Mn, K, Na, Ca e P), encontrados principalmente na matriz geológica dos sedimentos, e aos metais traço (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sc, Sn, Ti e Zn) associados normalmente aos minerais em níveis traço, ou ainda encontrados no ambiente devido a atividades antrópicas<sup>(2,8)</sup>.

Na Figura 6.9 está representado o gráfico dos *scores*, que corresponde à correlação entre as amostras e as CPs, sendo que a CP1 e a CP2 explicaram 88% e 11% respectivamente, da variação dos dados originais, sendo essa uma informação importante que mostra um excelente ajuste dos dados ao modelo calculado.

Analisando-se o gráfico dos *scores*, pode-se observar que todas as frações dos pontos PB101, PB202 e PB303 apresentaram correlação positiva com a componente principal 1, enquanto a maioria das frações do ponto PB404 mostraram correlações negativas com essa componente. Portanto, a CP1



separou as frações F2, F12, F14 e F15 do ponto PB404 do restante dos dados, que constituem as frações desse e dos outros pontos estudados. Esse grupo está circundado em amarelo e identificado como A1, na Figura 6.9, para facilitar posteriores discussões e correlações com o gráfico dos *loadings*.

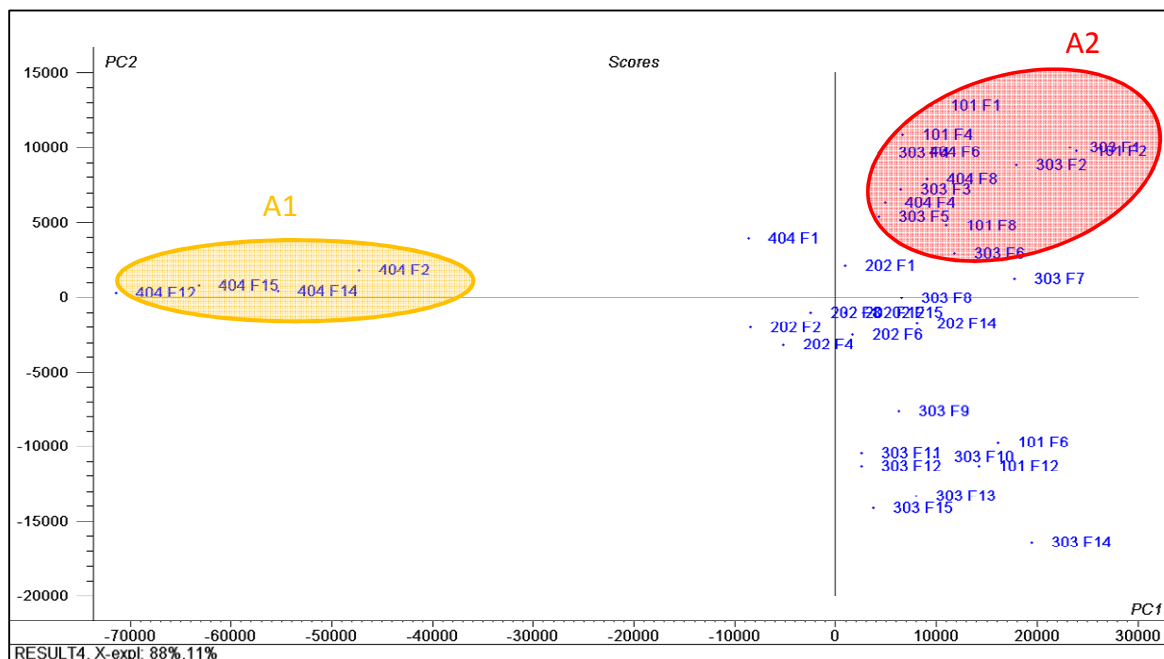


Figura 6.9 – Gráfico dos scores da análise por componentes principais (PCA) dos dados de sedimentos da represa Pedro Beicht.

A componente principal 2 separou o restante dos dados em basicamente dois grupos, um primeiro localizado no 1º quadrante do gráfico, que corresponde as frações superficiais dos pontos PB101(F1, F2) e PB303 (F1, F2, F3), e algumas frações intermediárias dos pontos PB101 (F4, F8), PB303 (F4,F5,F6) e PB 404 (F4, F6, F8), que apresentaram correlações elevadas e positivas com a CP2. Esse grupo de amostras está circundado em vermelho e identificado como A2, na Figura 6.9.

O restante das amostras não incluídas nos grupos A1 e A2, que compreendem a maioria das outras frações dos pontos avaliados, tiveram correlações negativas ou muito baixas com a CP2, não apresentando um grupo bem definido.

A Figura 6.10 apresenta o gráfico dos *loadings*, que mostra a correlação das variáveis, ou elementos avaliados, com as CPs. Neste gráfico utilizou-se a ferramenta *correlation loadings*, que permite uma melhor visualização da contribuição individual de cada variável para as componentes, por considerar a variância explicada em sua interpretação.

A primeira componente concentrou informações de todos os elementos avaliados, sendo que esses apresentaram correlações positivas em relação a essa, conforme pode ser observado numericamente na Tabela 6.13. É importante ressaltar que a CP1 explicou 88% da variabilidade dos dados, com boa correlação para os elementos Al, Mg, Mn, P, Ti, Sc, Cr e Pb que apresentaram valores de correlação linear acima de 0,700, lembrando que os

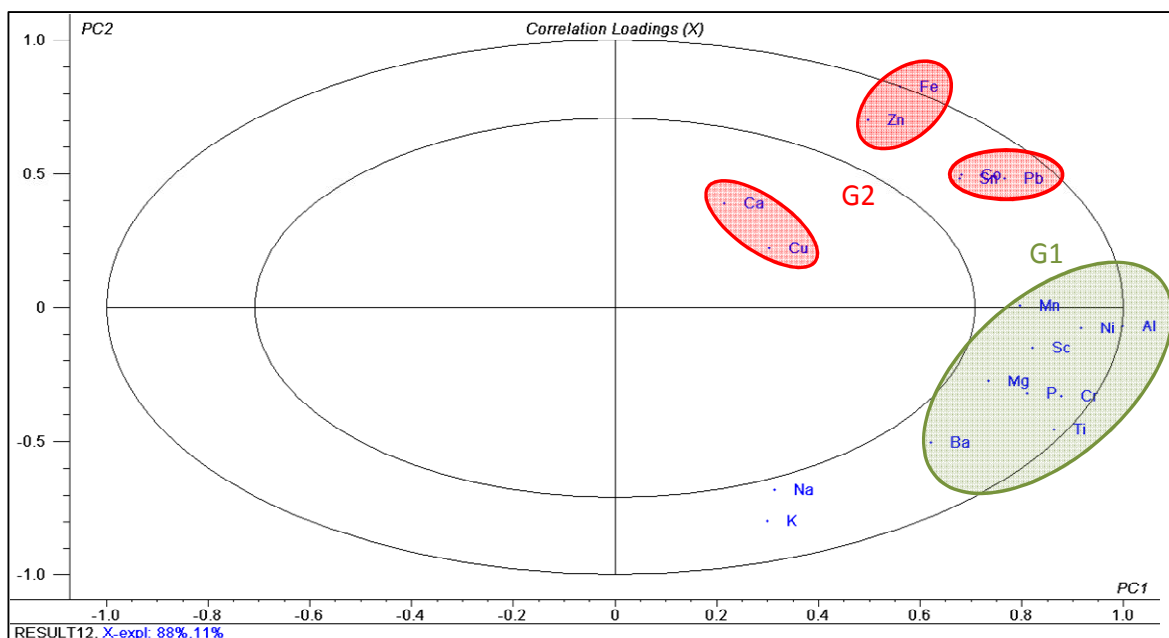


Figura 6.10 – Gráfico dos *loadings* obtido pela análise por componentes principais (PCA) dos dados de sedimentos da represa Pedro Beicht.

valores variam de 0 a 1 para nenhuma ou total correlação, respectivamente.

A componente principal 2 separou as variáveis essencialmente naquelas com correlações positivas ou negativas, sendo que os elementos Fe, Zn, Co, Sn, Cu, Ca e Pb, apresentaram correlação positiva, enquanto todos os outros elementos ficaram com correlações negativas em relação a essa componente. A partir da Figura 6.10 pode-se observar a formação de um grande grupo formado por aqueles elementos que apresentaram correlações negativas com a CP2, circundado em verde e identificado como G1. No 1º quadrante do gráfico encontram-se os elementos com correlações positivas com a CP2 formando três grupos distintos, circundados em vermelho e classificados como G2.

Tabela 6.15 - Valores das correlações das variáveis em relação às componentes principais 1 e 2.

<b>Variáveis</b>	<b>PC 01</b>	<b>PC 02</b>
<b>Al</b>	0,997	-0,071
<b>Ba</b>	0,62	-0,503
<b>Ca</b>	0,215	0,392
<b>Co</b>	0,682	0,498
<b>Cr</b>	0,874	-0,330
<b>Cu</b>	0,306	0,216
<b>Fe</b>	0,561	0,826
<b>K</b>	0,299	-0,797
<b>Mg</b>	0,733	-0,276
<b>Mn</b>	0,796	0,004
<b>Na</b>	0,313	-0,681
<b>Ni</b>	0,914	-0,078
<b>P</b>	0,808	-0,320
<b>Pb</b>	0,766	0,484
<b>Sc</b>	0,819	-0,162
<b>Sn</b>	0,680	0,483
<b>Ti</b>	0,863	-0,454
<b>Zn</b>	0,502	0,716

Uma maneira de interpretar os grupos de amostras e variáveis formados é relacionando os gráficos dos *scores* e *loadings* (Figs. 6.9 e 6.10) através das posições desses grupos nos gráficos<sup>(94)</sup>. O grupo das amostras A2 possivelmente tem alguma relação com o grupo G2 das variáveis, visto que ambos estão localizados no 1º quadrante dos gráficos dos *scores* e *loadings* respectivamente, enquanto o grupo das amostras A1 não apresentou relação direta com as variáveis, ou ainda, pode ter uma relação inversa com as variáveis do grupo G1, visto sua correlação negativa com a CP1. O grupo G1 que abrange a maior parte das variáveis está relacionado, provavelmente, com todas as outras amostras não incluídas nos grupos A1 e A2.

Pode-se observar que o grupo G1 compreende grande quantidade de elementos, encontrados nos principais minerais (p. ex. argilominerais) formadores dos sedimentos, em quantidade percentuais (macro), como o Al, Mn, Mg, Ti e P, ou ainda em concentrações micro na ordem de ppm ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ou ppb ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), como o Ba e o Sc. Os elementos presentes no grupo G2 podem ser encontrados em alguns minerais em concentrações traço, além de estarem associados a atividades antrópicas. O Fe é um macro-constituente encontrado em alguns minerais (biotita, hematita p.ex.), além de ser obtido também a partir de algumas fontes antrópicas.

No intuito de interpretar as relações entre os grupos descritos anteriormente, e o significado dessas em relação ao comportamento dos elementos nas frações e pontos avaliados, esses grupos serão contemplados à luz dos gráficos de distribuição dos elementos ao longo da coluna sedimentar na próxima seção 6.5.3. No entanto pode-se fazer algumas considerações

prévias em relação aos grupos, a partir das informações já mencionadas anteriormente.

O grupo G1 pode estar relacionado aos principais elementos formadores dos sedimentos e, portanto, a composição desses na maior parte das frações e pontos, enquanto o grupo G2 pode estar associado com alguma composição ou evento restrito ocorrido em pontos e épocas (frações) específicas, contemplados no grupo A2. Por último, o grupo A1 pode ter alguma relação com a composição granulométrica diferente das frações recentes e profundas do ponto PB404, que pode influenciar nas concentrações dos elementos avaliados, devido ao fator de diluição das partículas com maior granulometria, como a fração arenosa, em comparação com a fração fina composta por silte e argila.

Outra técnica de análise multivariada amplamente utilizada para investigação das relações entre as variáveis a partir de uma matriz com grande número de dados é a análise de agrupamentos hierárquicos (HCA - *hierarchical cluster analysis*). Essa técnica interliga as amostras ou variáveis por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A interpretação do dendrograma consiste na distância entre as variáveis, sendo que quanto menor a distância entre os pontos, mais semelhança há entre as amostras e variáveis.

Para as análises de agrupamentos hierárquicos (HCA) foi utilizado o programa estatístico MINITAB<sup>®</sup> versão 15, que também realiza o auto-escalamento dos dados através da centralização pela média e escalamento pelo desvio padrão, como descrito para as análises de PCA com o programa estatístico *The Unscrambler*<sup>®</sup>. A matriz de dados utilizada para

a análise por HCA foi a mesma usada na análise por PCA (37 amostras X 12 variáveis).

A Figura 6.11 mostra o dendograma da análise por HCA das amostras de sedimentos, que separou essas amostras pela similaridade, medidas pela distância euclidiana quadrada. Nesta Figura pode-se observar a formação de alguns agrupamentos bem definidos que foram diferenciados por meio de cores. O agrupamento em amarelo contém as frações F2, F12, F14 e F15 do ponto PB404, sendo classificado como grupo A1, devido à similaridade com o grupo de mesmo nome definido na análise por PCA. O grupo em vermelho compreende as frações F1, F2 e F6 do ponto PB101, as frações F1, F2, F3, F4 e F5 do ponto PB303 e as frações F1, F4, F6 e F8 do ponto PB404, sendo classificado como A2 também devido à similaridade com o grupo da PCA, apesar de algumas frações terem sido incluídas no grupo e outras excluídas, como as frações F1 do PB404, F4 do PB101 e a F8 do PB101, que ficou isolada no gráfico (azul). As variáveis em verde, que perfazem a maioria, não têm relação direta com os outros grupos, apesar da maior similaridade com o grupo A2 em comparação ao A1.

Na Figura 6.12 está representado o dendograma das variáveis, o qual mostra basicamente a formação de dois grupos bem definidos que apresentaram grande similaridade com os grupos formados na análise por PCA. Como no dendograma das amostras, os grupos foram separados a partir de cores, sendo que o grupo verde que concentra a maioria dos elementos avaliados (Al, Ni, Cr, Ti, Mg, Sc, P, Mn, Ba, K e Na) foi classificado como G1, enquanto o grupo em vermelho formado por Co, Zn, Sn, Pb e Fe foi classificado como G2, ambos os grupos tiveram classificações semelhantes

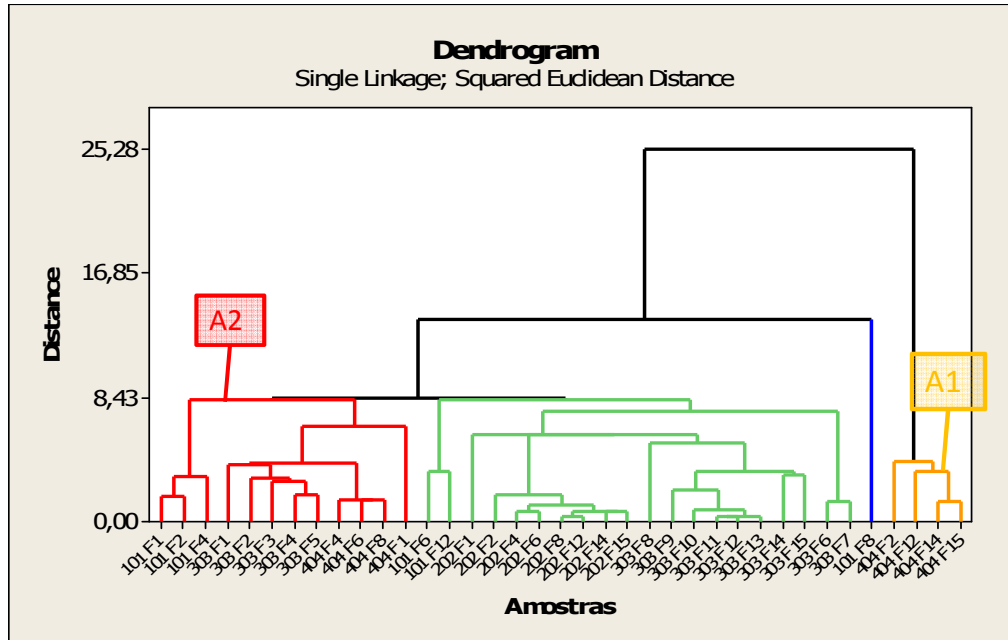


Figura 6.11 – Dendrograma das amostras obtido pela análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) das frações de sedimentos dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404.

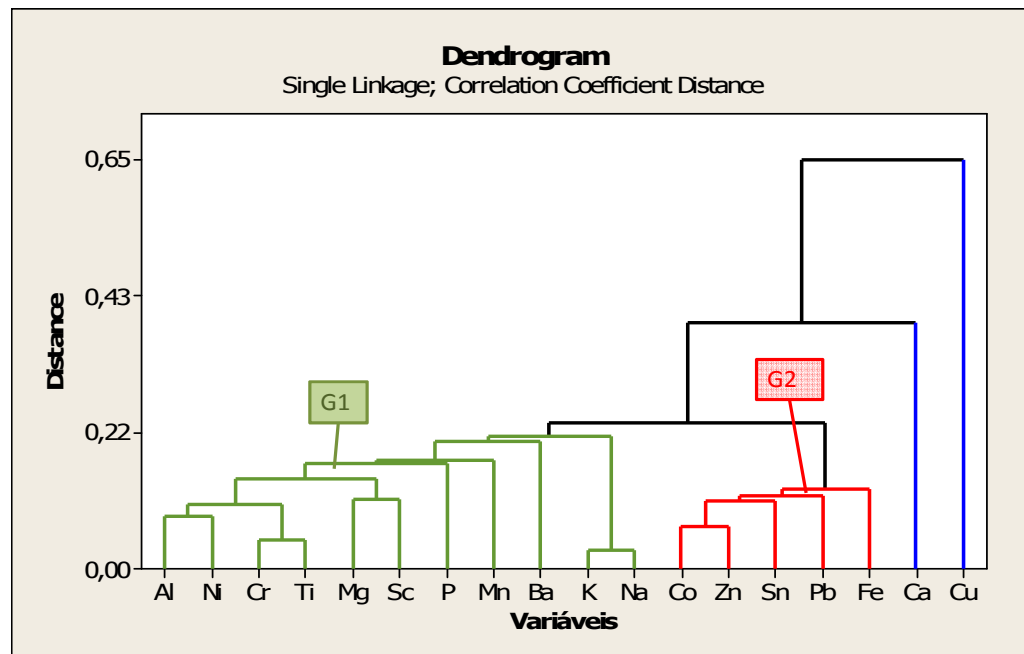


Figura 6.12 – Dendrograma das variáveis obtido pela análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) das frações de sedimentos dos pontos PB101, PB202, PB303 e PB404.

aos grupos da PCA de acordo com as similaridades apresentadas. Os elementos Ca e Cu apresentaram as maiores distâncias dos grupos considerados, devido sua baixa similaridade com esses.

A Tabela 6.16 sintetiza os grupos de amostras e variáveis formados nas análises por PCA e HCA, bem como as possíveis relações entre eles, visto principalmente as diferentes correlações com as componentes principais e localizações nas Figuras 6.6 e 6.7.

Tabela 6.16 – Grupos de amostras e variáveis formados nas análises de PCA e HCA e suas possíveis relações.

<b>Grupo</b>	<b>Amostras</b>	<b>Variáveis</b>
<b>G1</b>	A maior parte não incluídas nos grupos A1 e A2	Al, Ni, Cr, Ti, Mg, Sc, P, Mn, Ba, K e Na
<b>G2 - A2</b>	superficiais (PB101 e PB303), intermediárias (PB101, PB303 e PB404)	Co, Zn, Sn, Pb, Fe, Ca, Cu
<b>A1</b>	F2, F12, F14, F15 (PB404)	-



### 6.5.2 Normalização

A contribuição de alguns metais para a coluna sedimentar em função do tempo pode ser quantificada por meio do cálculo do fator de enriquecimento (FE) para cada metal nos diferentes pontos e frações de sedimentos. Valores próximos a unidade ou na faixa de  $0,5 < FE < 1,5$ , são considerados normais, ou seja, provenientes principalmente de fontes geogênicas (composição geológica), enquanto valores de  $FE > 1,5$  são interpretados como provenientes de outras fontes, além das locais, como fontes antrópicas, principalmente. No entanto, deve-se ter cuidado com o uso indiscriminado desses valores, pois algumas variações naturais da concentração dos elementos de referência ou daqueles avaliados podem resultar em valores de FE elevados, apesar de as concentrações “naturais” dos elementos avaliados<sup>(25,27)</sup>.

A equação 3 utilizada para o cálculo do fator de enriquecimento é apresentada a seguir:

$$FE = \frac{C_{\text{metal}} / EI \%}{C_{\text{metal}} / EI \%_{\text{background}}} \quad (\text{eq. 03})$$

Sendo que a razão  $C_{\text{metal}}/EI\%$  corresponde aos valores de concentração do metal avaliado e do elemento de referência (p. ex. Alumínio, Escândio, Titânio), em cada fração específica, enquanto a razão  $C_{\text{metal}} / EI\%_{\text{background}}$  é obtida pelos valores de *background* do metal avaliado e do elemento de referência<sup>(25)</sup>.

A escolha do elemento de referência é uma variável importante, pois o mesmo deve apresentar algumas características que garantam sua relação com as fontes locais e a distribuição natural dos elementos avaliados. O alumínio tem sido amplamente utilizado por representar a composição dos aluminossilicatos, predominantes nas frações mais finas dos sedimentos, às quais a maioria dos metais traços estão associados<sup>(25,26,27)</sup>. É válido lembrar que, parte das frações de sedimento da represa Pedro Beicht avaliadas, apresentaram composição granulométrica (seção 6.3) predominante de partículas finas (< 63 $\mu$ m) compostas por silte e argila.

O elemento de referência utilizado para o cálculo dos fatores de enriquecimento foi o Al, devido esse apresentar correlações significativas com praticamente todos os metais avaliados (Pb, Cu, Ni, Cr, Sc, Co, Zn, Fe, Sn, Ba, Ti), visto os valores do grau de significância (p) menores que 0,002. Os gráficos das correlações de alguns metais com o alumínio estão apresentados na Figura 6.13.

É importante salientar que o elemento Al apresentou uma distribuição bastante homogênea ao longo da coluna sedimentar dos quatro pontos avaliados e, também, nas amostras de solo, conforme descrito na seção 6.5.3, indicando que sua principal fonte é a geogênica. O alumínio também apresentou uma boa correlação com o escândio que é outro elemento utilizado como referência, devido ao fato de não apresentar fontes antrópicas associadas.

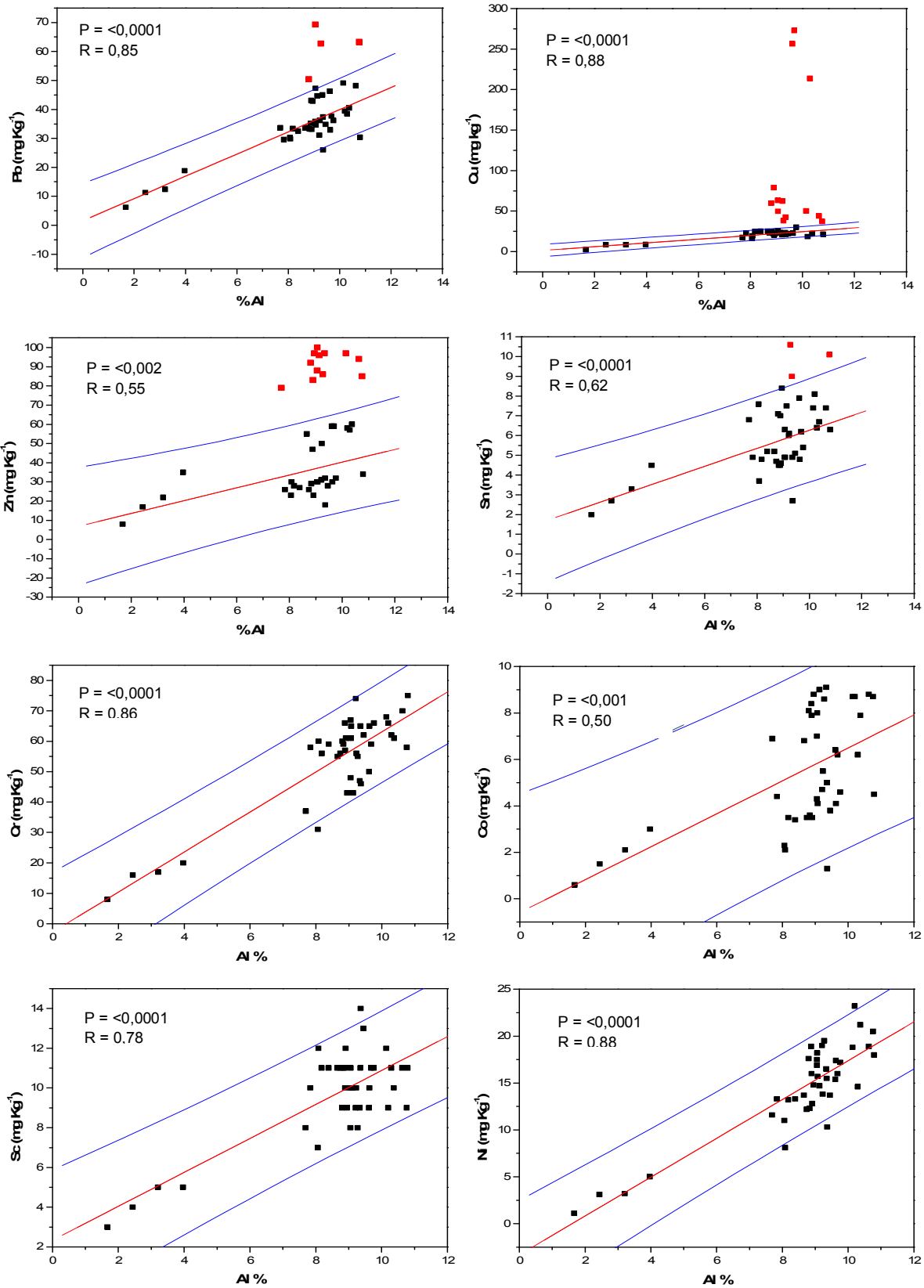


Figura 6.13 - Gráficos de correlação das concentrações de alguns metais em relação aos teores de alumínio nos sedimentos e solos da represa Pedro Beicht, e os respectivos coeficientes de correlação linear (R).

Os gráficos mostrados na Figura 6.13, que representam as concentrações dos metais com relação aos teores de alumínio, foram construídos com os pontos que apresentaram valores em torno da média para cada metal, grafados em preto, sendo definida a curva de regressão linear e o intervalo de 95% de confiança (2x o desvio padrão) a partir desses valores que representam a maior parte das frações dos pontos de sedimentos e solos avaliados. Aqueles pontos com valores elevados, que apresentaram concentrações de no mínimo duas vezes o valor da média, foram plotados separadamente e sinalizados em vermelho<sup>(25)</sup>.

Os valores de *background* dos metais nos sedimentos da represa Pedro Beicht foram calculados por meio da média das concentrações de cada metal que ficaram dentro do intervalo de confiança de 95%. Essas concentrações foram consideradas “normais” ao redor da média, apresentando-se de maneira homogênea na maioria das frações dos pontos PB101, PB303, PB202 e PB404 e também nos pontos de solos.

A distribuição dos valores dos FE's para aqueles metais (Pb, Cu, Zn e Sn) que apresentaram dois ou mais valores considerados elevados (acima do intervalo de confiança estabelecido) em períodos específicos, são mostrados nas figuras 6.14 a 6.17.

A chumbo (fig. 6.14) apresentou três valores de FE acima de 1,5 correspondentes as frações 1, 2 e 4 do ponto PB101, o que indica uma elevação das concentrações “normais” do metal nos sedimentos, sendo que as composições isotópicas desse elemento, conforme discutido anteriormente, indicam que esse acréscimo das concentrações nos pontos PB101 e PB303 é decorrente do chumbo antrópico, proveniente da ferrovia predominantemente.

O elemento com maior FE foi o cobre, conforme mostrado na figura 6.15, com valores acima de 10 nos pontos PB101 F8 (10,37) e PB303 F6 (10,95), acima de 2,5 para as frações F6 do PB101 e F4, F5, F7, F8 do PB303 e ainda com alguns valores acima de 1,5 para outras frações. Esses valores demonstram um grande aporte desse metal em períodos anteriores, com grande probabilidade de origem antrópica.

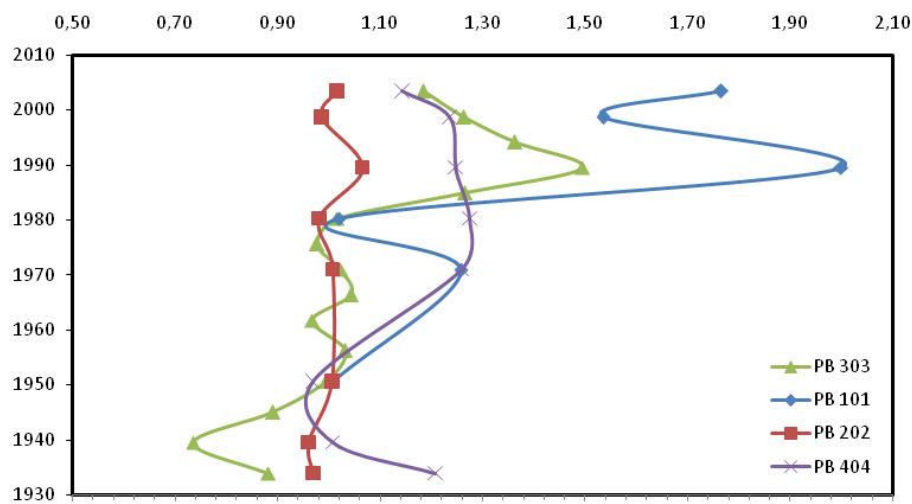


Figura 6.14 – Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o chumbo ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.

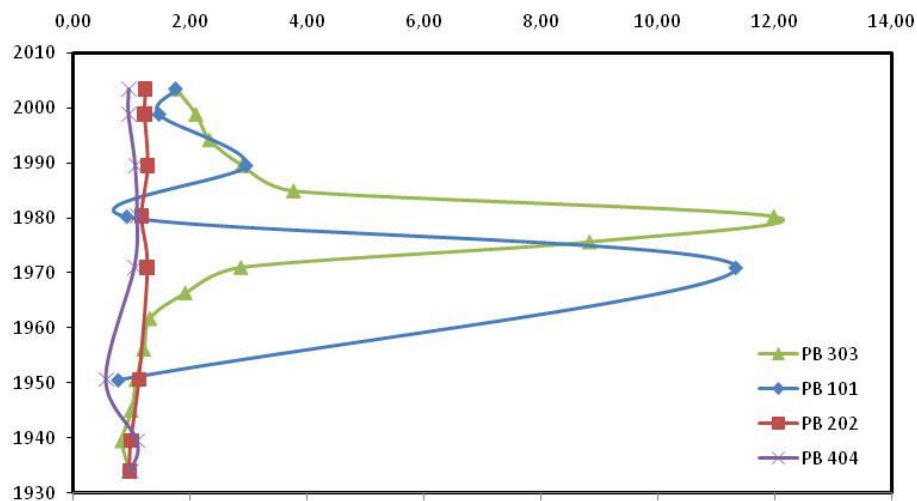


Figura 6.15 – Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o cobre ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.

O zinco (fig. 6.16) teve parte das frações com FE's acima de 1,5, correspondendo às frações superficiais dos pontos PB101 (F1 a F4) e PB 303 (F1 a F5) e as frações intermediárias do ponto PB 404 (F4 a F8). O estanho (fig. 6,17) teve as três primeiras frações do ponto PB101 com fatores acima de 1,5, além das frações F4 e F8 do ponto PB404.

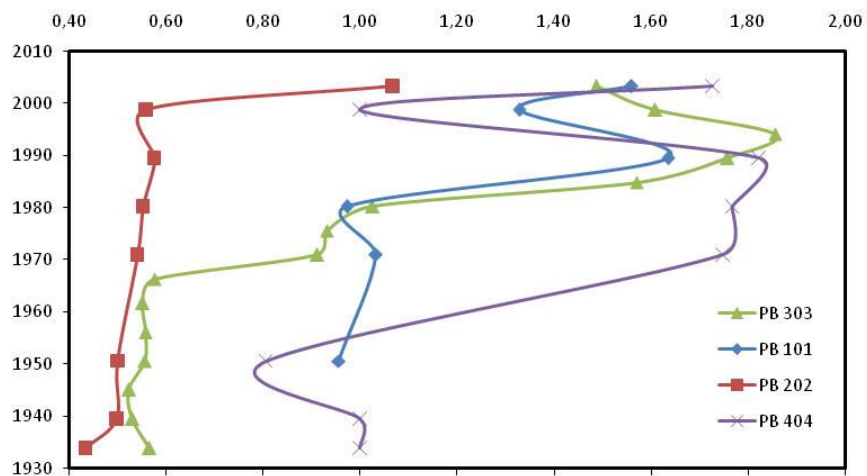


Figura 6.16 – Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o zinco ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.

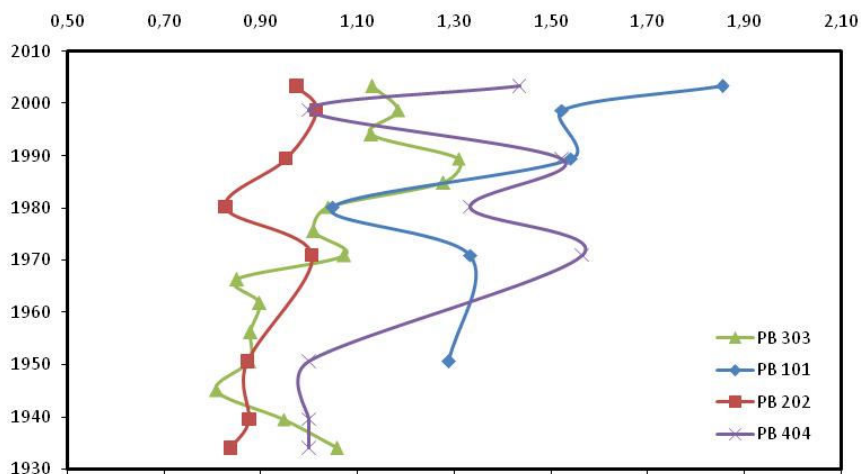


Figura 6.17 – Distribuição dos fatores de enriquecimento (FEs) para o estanho ao longo do tempo nos pontos de sedimentos.

Portanto, pode-se verificar que todos os metais do grupo G2 (Tab. 6.16), com exceção do Fe e Co, apresentaram valores de FE acima de 1,5 nas frações e pontos constituintes do grupo A2, corroborando com a relação entre esses grupos de amostras e variáveis, que provavelmente estão associados a algum evento ocorrido em períodos específicos, recentes e pretéritos, correspondentes as frações superficiais dos pontos PB101 e PB303, e frações intermediárias dos pontos PB101, PB303 e PB404.

### 6.5.3 Distribuição dos elementos na coluna sedimentar

Nesta seção serão apresentados os gráficos da distribuição das concentrações dos diversos elementos avaliados ao longo das frações que compõem a coluna sedimentar, representando diferentes períodos da represa (seção 6.1), desde sua construção (1934) até os dias atuais (2008). Esses gráficos foram construídos a partir dos dados apresentados na Tabela 6.14. Por meio deles pode-se visualizar o comportamento de cada elemento (variáveis) em relação às frações dos pontos avaliados (amostras), de maneira a compreender qualitativamente a relação dos grupos obtidos nas análises multivariadas de PCA e HCA (Tab. 6.16) e dos elementos com FEs considerados elevados (seção 6.5.2). Os dados dos pontos de solos também foram incluídos nos gráficos de forma a visualizar as possíveis relações desses, que funcionam como fontes geogênicas para os sedimentos.

Nas Figuras 6.18 a 6.26 são mostrados os gráficos das concentrações percentuais (%) dos principais elementos macro-constituintes ao longo do

tempo para os testemunhos de sedimento coletados nos quatro pontos de amostragem (PB101, PB202, PB303 e PB404).

Considerando a distribuição do alumínio (Fig. 6.18), utilizado como elemento de referência para o cálculo do fator de enriquecimento, observa-se concentrações praticamente constantes ao longo de toda a coluna sedimentar nos pontos de sedimento PB202, PB303 e PB101 e nos pontos de solos, com porcentagens mínimas de 7,69 e máximas de 10,79. No ponto PB404 houve variações significativas das porcentagens de Al nas frações profundas e superficiais, principalmente, em relação às frações intermediárias, sendo que as frações F2 (1999 a 2003) e F12 a F15 (1951 a 1934) apresentaram valores de 1,67 a 3,97%, com um significativo aumento nas frações intermediárias, correspondentes ao período de 1970 a 1990, e em uma fração recente (F1, de 2003 a 2008), que tiveram valores semelhantes aos outros pontos.

É interessante observar que os outros elementos macro-constituintes avaliados, como Ti, Mn, Mg, Fe, Ca e P, apresentaram distribuições semelhantes no ponto PB404, com exceção do potássio e do sódio, que não apresentaram grandes variações. Tal variação característica dos elementos nesse ponto específico compreende concentrações bastante baixas nas frações mais profundas (F12 a F15) e fração 2, com um aumento significativo nas frações intermediárias, que normalmente apresentam concentrações próximas a dos outros pontos.

Portanto, pode-se avaliar que as concentrações dos elementos nessas frações específicas são fortemente influenciadas pela composição granulométrica, predominantemente arenosa, que exerce efeito “diluyente” nos



sedimentos por apresentar menor área superficial em relação às porções de silte e argila, em maiores porcentagens nos outros pontos<sup>(20)</sup>.

Com relação à distribuição dos elementos Mg, Mn, Ti, Na, K e P nos pontos PB202, PB303 e PB101, uma distribuição bastante homogênea nas frações da coluna sedimentar é observada, sendo que as concentrações tiveram uma boa concordância com as concentrações das amostras de solo.

Os elementos macro-constituintes Al, Mg, Mn, Ti, P, Na e K apresentaram distribuições percentuais pouco variáveis e bastante semelhantes em todos os pontos avaliados, sendo integrantes do grupo G1 (Tab. 6.16), além dos metais traços Cr, Ni, Ba e Sc avaliados posteriormente, que apresentaram relação com a maioria das frações e pontos. Portanto, pode-se ponderar que esse grupo de elementos guarda informações importantes sobre a composição natural dos sedimentos, sendo que suas principais fontes são as geogênicas como rochas e solos locais.

O ferro apresentou uma distribuição um pouco diferenciada para os pontos PB101 e PB303, com um aumento de concentração das frações mais profundas (1934) para as frações mais recentes. É importante considerar que as concentrações das frações mais profundas (F15 a F13) do ponto PB 303, correspondentes ao período de 1934 a 1950, tiveram valores abaixo da média considerada normal para o elemento no cálculo do fator de enriquecimento, sendo que essas mesmas frações apresentaram FE's menores que 0,5. As maiores concentrações do elemento nos sedimentos ocorreram nas frações mais recentes dos pontos PB101 e PB303, sendo que essas foram inferiores às concentrações dos solos nos pontos 04 e 02, que por outro lado não estão diretamente relacionados ao ponto PB303 (Fig. 5.1).

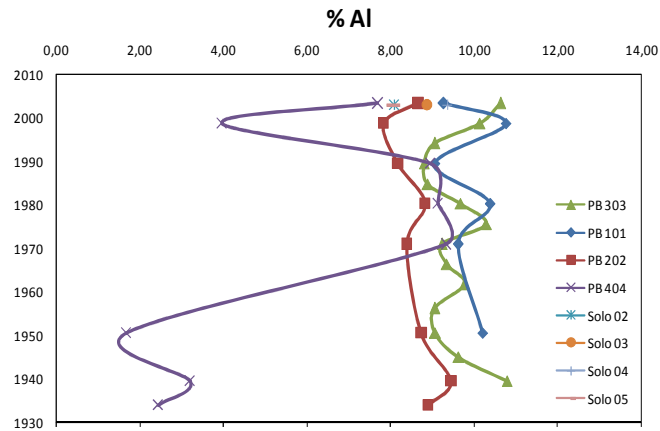


Figura 6.18 – Distribuição das concentrações (%) de alumínio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

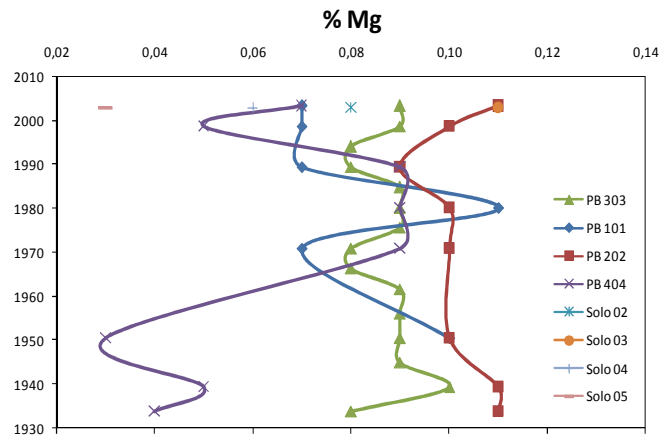


Figura 6.19 – Distribuição das concentrações (%) de magnésio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

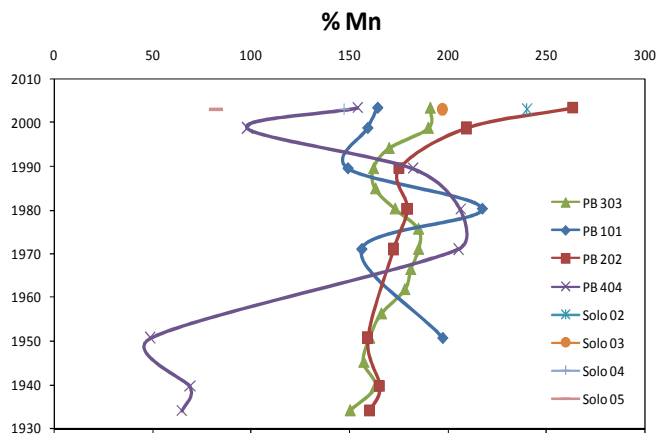


Figura 6.20 – Distribuição das concentrações (%) de manganês nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

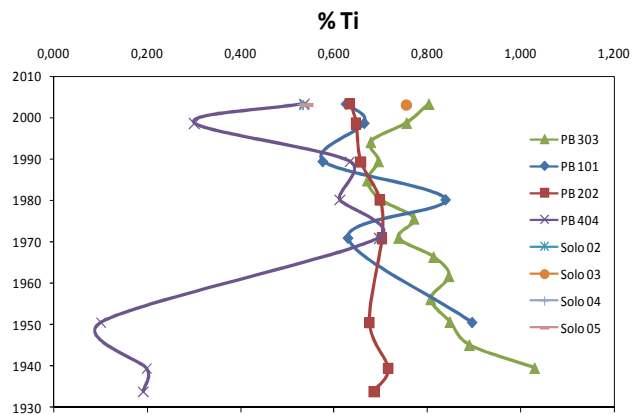


Figura 6.21 – Distribuição das concentrações (%) de titânio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

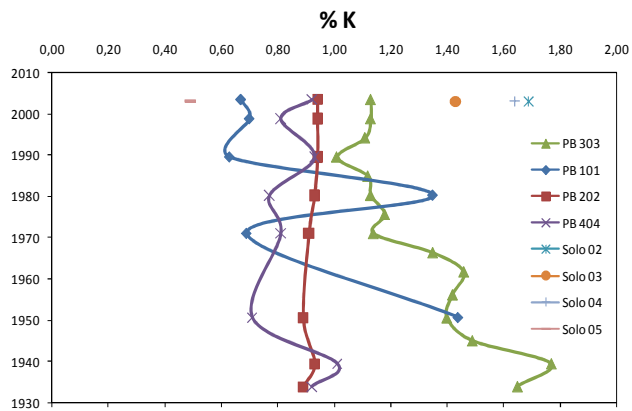


Figura 6.22 – Distribuição das concentrações (%) de potássio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

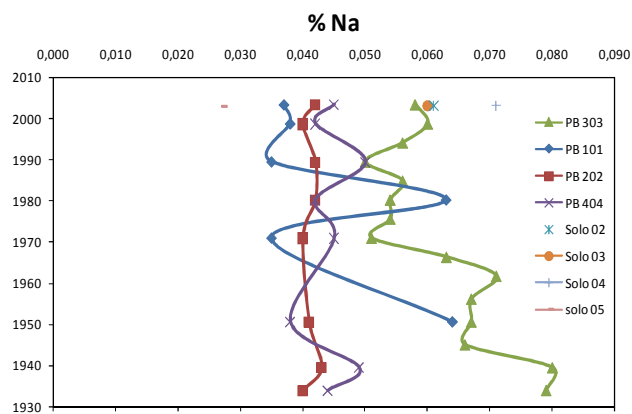


Figura 6.23 – Distribuição das concentrações (%) de sódio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

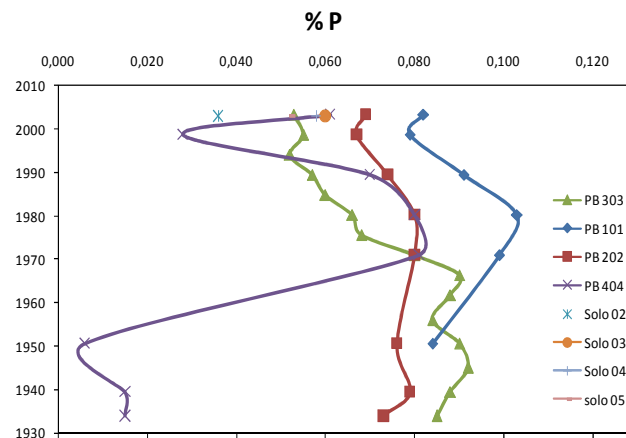


Figura 6.24 – Distribuição das concentrações (%) de fósforo nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

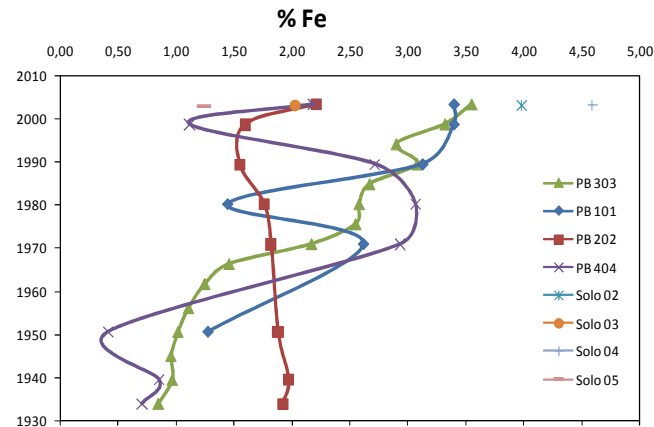


Figura 6.25 – Distribuição das concentrações (%) de ferro nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

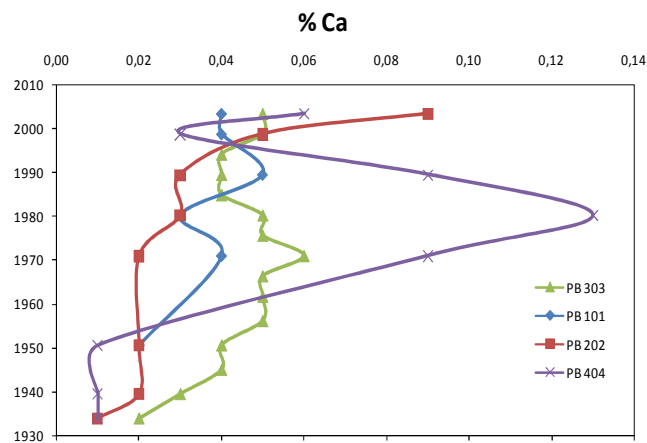


Figura 6.26 – Distribuição das concentrações (%) de cálcio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

O cálcio (Fig. 6.26) apresentou uma distribuição com pouca variação das porcentagens (0,01 a 0,06%) nos pontos PB101, PB303 e PB202, com exceção da fração 1 do PB202, que mostrou um pequeno incremento de concentração. As frações intermediárias (F4, F6 e F8) do ponto PB404 tiveram um aumento acentuado, principalmente no período entre 1970 a 1980 (F6).

Nas Figuras 6.27 a 6.35 estão representadas as distribuições das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) dos metais traços (Sc, Ni, Cr, Ba, Pb, Co, Cu, Sn e Zn) presentes nas várias frações de sedimentos nos pontos de amostragem da represa Pedro Beicht e solos localizados ao seu entorno.

Todos os metais traços avaliados tiveram uma distribuição similar no ponto PB404, com um aumento característico das concentrações correspondente ao período entre 1970 e 1990, conforme discutido anteriormente, com relação aos elementos macro-constituintes. Apesar de apresentarem distribuições semelhantes, alguns metais como Co e Zn tiveram um aumento das concentrações um pouco elevado em relação à média considerada para cada metal, diferente dos outros metais avaliados e, em consequência, apresentaram fatores de enriquecimento acima de 1,5 nessas frações.

Pode-se observar nas Figuras 6.27 a 6.30 que os metais Sc, Ni, Cr e Ba apresentaram concentrações pouco variáveis nas diferentes frações de sedimentos dos pontos PB101, PB202 e PB303, evidenciando o porque desses valores ficarem dentro do intervalo de confiança (95%) em relação a média. Além disso, as concentrações desses metais nos pontos de solos foram concordantes com os valores encontrados nos sedimentos.

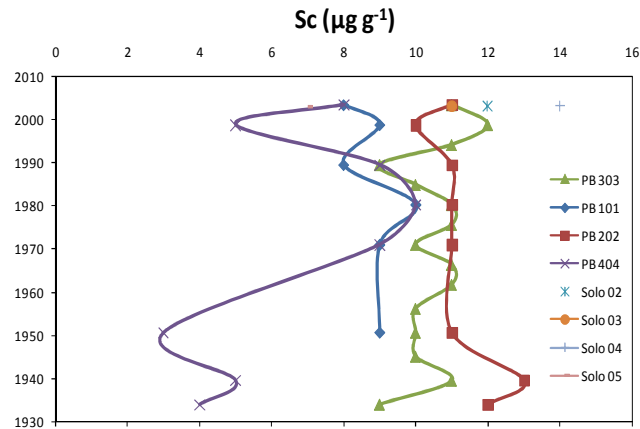


Figura 6.27 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de escândio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

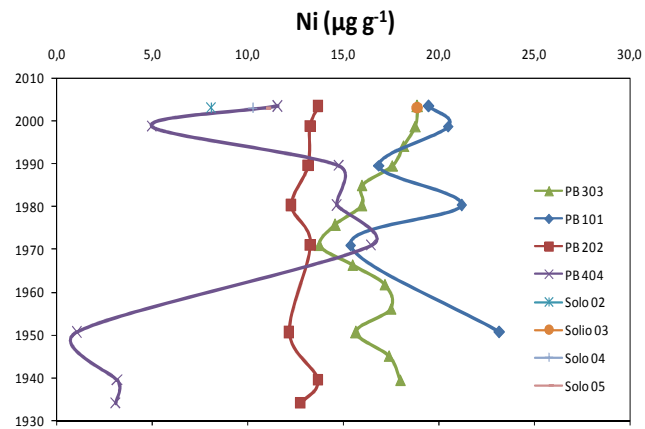


Figura 6.28 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de níquel nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

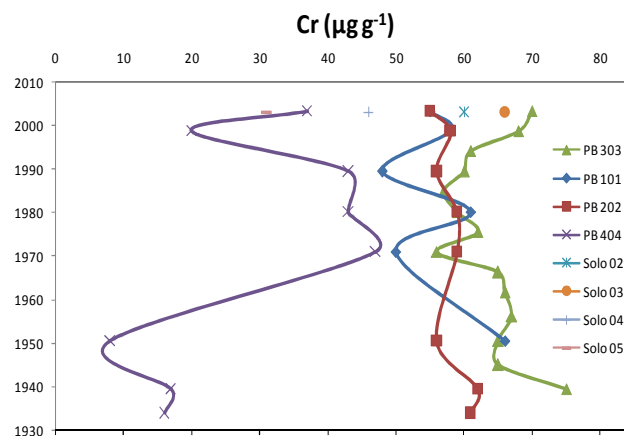


Figura 6.29 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de crômio nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

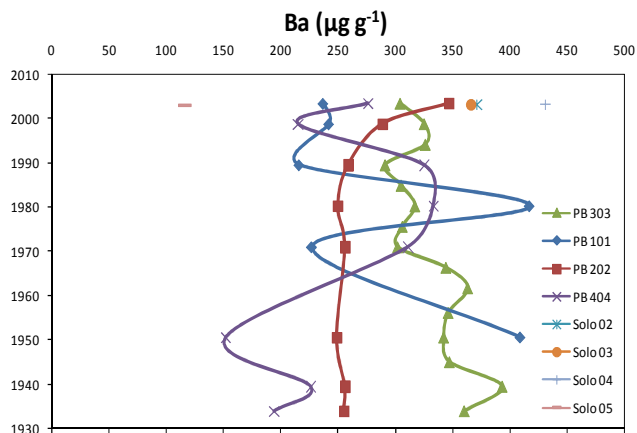


Figura 6.30 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de bário nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

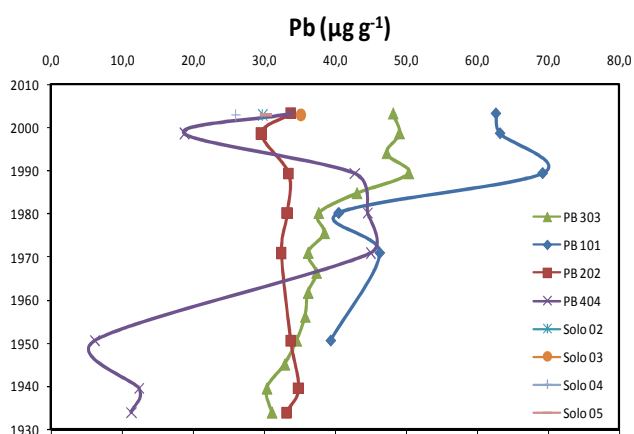


Figura 6.31 - Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de chumbo nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

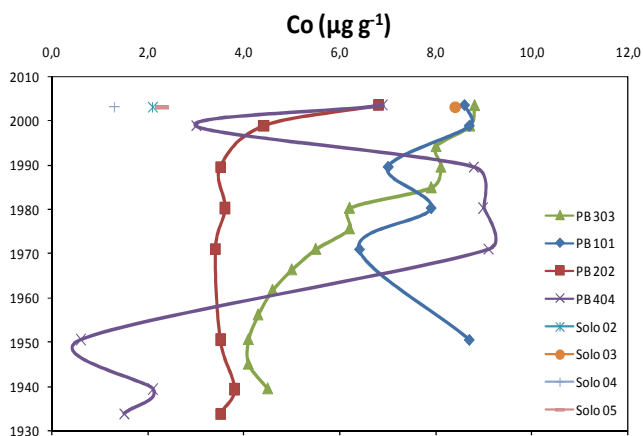


Figura 6.32 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de cobalto nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

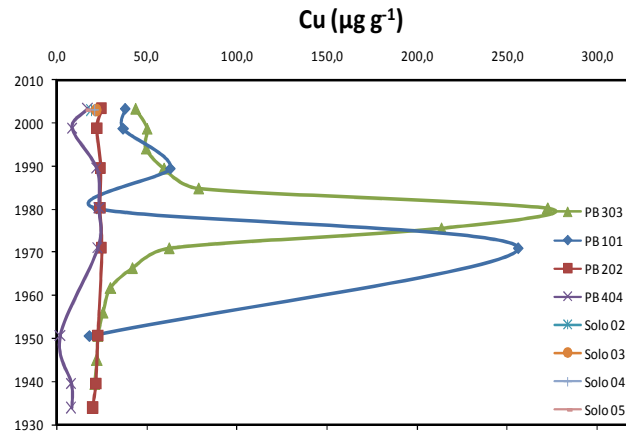


Figura 6.33 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de cobre nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

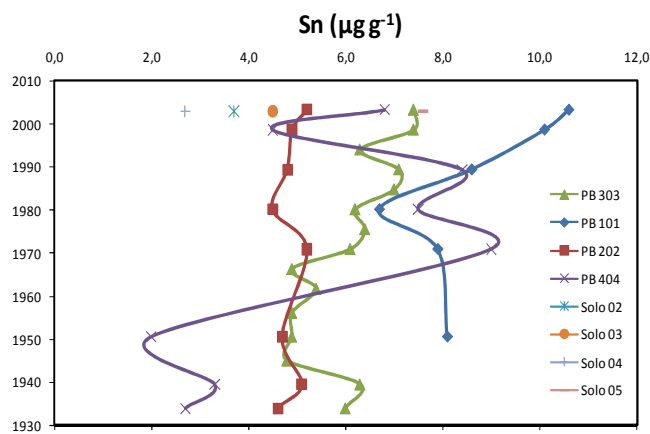


Figura 6.34 – Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de estanho nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.

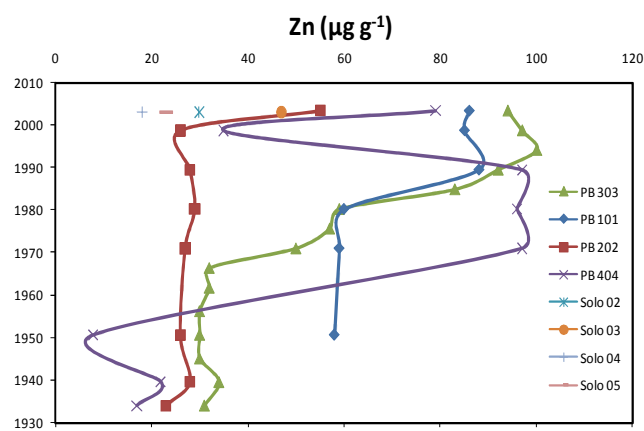


Figura 6.35 - Distribuição das concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de zinco nas amostras de sedimentos e solos da represa Pedro Beicht.



Deve-se lembrar que esses metais compõem o grupo G1 (Tab. 6.16), juntamente com os elementos Al, Mg, Mn, Ti, P, Na e K, que são encontrados em grandes quantidades no ambiente, especialmente nas rochas e solos formadores dos sedimentos. Todos esses elementos, que correspondem à maioria das espécies avaliadas, apresentaram concentrações pouco variáveis, sem incrementos acentuados em frações específicas, o que é consistente com o fato de serem oriundos principalmente de fontes geogênicas, tais como os solos, que tiveram concentrações bastante próximas àquelas encontradas nos sedimentos.

O cobalto apresentou um pequeno aumento das suas concentrações nas frações mais recentes do ponto PB 303 (F1 a F5, a partir de 1980), frações intermediárias do PB404 (F4, F6, F8, período de 1970 a 1990) (Fig. 6.32) e parte das frações do PB101(F1 a F6, F8), sendo que essas ficaram dentro da média dos valores que ficaram dentro do intervalo de confiança de 95%. É importante relevar que a concentração de cobalto no solo 03 foi de  $8,4 \mu\text{g g}^{-1}$ , próxima às concentrações das frações acima descritas, inclusive as do ponto PB303, que recebe influência desse ponto de solo. Portanto, fica difícil evidenciar nesse caso uma influência unicamente antrópica para o cobalto nas frações consideradas.

O estanho teve um aumento das suas concentrações nas frações recentes no ponto PB101 (F1 a F4), correspondente ao período de 1990 a 2008 (Fig. 6.34), com concentrações duas vezes maiores que as outras frações avaliadas, indicando um incremento nas suas concentrações em períodos anteriores que podem estar associados a atividades humanas em épocas recentes, dentre outros fatores.

O zinco apresentou um aumento significativo das suas concentrações nas frações mais recentes dos pontos PB101 e PB303, no período posterior a 1970 principalmente, em relação às frações mais antigas, podendo ser observado na Figura 6.35 uma variação crescente nesses dois pontos.

Um aumento significativo das concentrações de zinco foi observado nas frações intermediárias do ponto PB404 (período de 1970 a 1990), sendo que nesses pontos o metal teve concentrações 2 a 3 vezes superiores aos valores médios das outras frações. Contudo os valores elevados do fator de enriquecimento corroboram e quantificam essas variações e aumento acentuado para o metal.

As concentrações de chumbo tiveram um aumento considerável nas frações recentes dos pontos PB101 e PB303 a partir de 1990, com valores duas vezes superiores à média das outras frações e pontos de solos avaliados, sendo responsáveis pelos FE's de 1,96 a 2,42 obtidos para o metal.

Avaliando as variações das concentrações de cobre nos pontos de sedimentos, fica evidente o aumento acentuado das concentrações do metal nos pontos PB101 e PB303, correspondentes aos períodos de 1970 (fração 08) e 1980 (fração 06), respectivamente, que apresentaram os maiores FE's entre os metais avaliados. Além disso, frações próximas a essas, correspondentes ao período entre 1970 a 1990, também tiveram concentrações elevadas, conforme observado na Figura 6.33.

Considerando os metais traços Pb, Cu, Sn e Zn que tiveram algum tipo de alteração ocorrida nas suas concentrações ao longo das colunas sedimentares, principalmente nas frações recentes dos pontos PB101, PB303 e intermediárias do ponto PB404, pode-se avaliar a relação dos grupos G2 e

A2 de variáveis e amostras, respectivamente, formados na análise por PCA (Tab. 6.16). Portanto, esse grupo está associado a algum tipo de alteração ocorrida no ambiente, de origem natural ou antrópica, que contribuiu para a elevação das concentrações desses elementos nas frações e pontos considerados anteriormente.

Com relação à elevação das concentrações de alguns metais como Ca, Co e Zn nas frações intermediárias do ponto PB404, que correspondem ao período de 1970 a 1990, pode-se inferir que algum evento de origem natural, como processo de erosão acentuada ou lixiviação, ou ainda antrópico, proveniente principalmente da ferrovia próxima ao ponto, pode ter ocorrido nesse período, ocasionando o maior aporte de material com granulometria fina (<63  $\mu\text{m}$ ) e contribuindo para o aumento considerável desses metais em comparação com as concentrações médias obtidas nas outras frações.

É válido ressaltar que alguns desses metais, além de serem encontrados nos minerais presentes nas rochas e solos em concentrações traço, também podem ser dispostos no ambiente a partir de atividades humanas, sendo que as concentrações elevadas desses, além daquelas consideradas “normais” para a região, poderão trazer indícios de processos de contaminação em diferentes níveis<sup>(25,27)</sup>.

Considerando as concentrações elevadas dos metais Pb, Sn e Zn nas frações recentes dos pontos PB303 e PB101, que datam das duas últimas décadas, e as frações intermediárias dos mesmos pontos, que apresentaram concentrações muito altas para o Cu, no período entre meados da década de 1960 à década de 1990. Pode-se considerar que as elevações nas

concentrações desses metais estão possivelmente associadas a fontes de origem antrópica, conforme evidenciado na seção 6.1 para o chumbo.

6.5.4. Comparação das concentrações dos metais com valores orientadores de qualidade dos sedimentos.

As concentrações de zinco obtidas nas frações recentes (F1 a F4) dos pontos PB101 e PB303, que datam do período a partir de 1989, bem como as frações intermediárias do ponto PB404 (F4, F6 e F8), apresentaram os maiores valores em relação aos obtidos para todas as outras frações desse e de outros pontos de sedimentos, que variaram entre 85 a 100  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Apesar de as concentrações não terem excedido os valores orientadores apresentados (IQSG e ERL) na Figura 6.36, seus valores ficaram bastante próximos do IQSG.

O chumbo apresentou as concentrações mais elevadas nas frações recentes dos pontos PB101 (F1 a F4) e PB303 (F1 a F4), com valores na faixa de 47,3 a 69,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , que foram superiores ao IQSG e ERL (Fig 6.36), transpondo dessa forma os valores máximos para qualidade dos sedimentos e proteção da vida aquática, trazendo risco potencial aos organismos aquáticos. Isso pode evidenciar que esses valores são provenientes de fontes antrópicas, indicando um provável processo de contaminação em estágio inicial, que pode estar ocorrendo nas últimas duas décadas na represa Pedro Beicht.

As concentrações de cobre foram um pouco elevadas nas frações superficiais dos pontos PB 101 e PB303 (F1 a F4) que variaram de 37,2 a 63  $\mu\text{g g}^{-1}$ , ficando acima dos valores de IQSG e ERL. No entanto as frações

intermediárias dos pontos PB101 (F8) e PB303 (F6 e F7), que datam a década de 1970, apresentaram valores extremamente elevados de 214 a 273  $\mu\text{g g}^{-1}$ , superiores ao PEL e no caso da fração 6 do PB303 (273  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) superior também ao ERM. Esses valores denotam um processo de contaminação em maior grau, provavelmente ocasionado por atividade antrópica, proveniente da ferrovia, ou de alguma intervenção realizada na represa como a adição de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) como algicida.

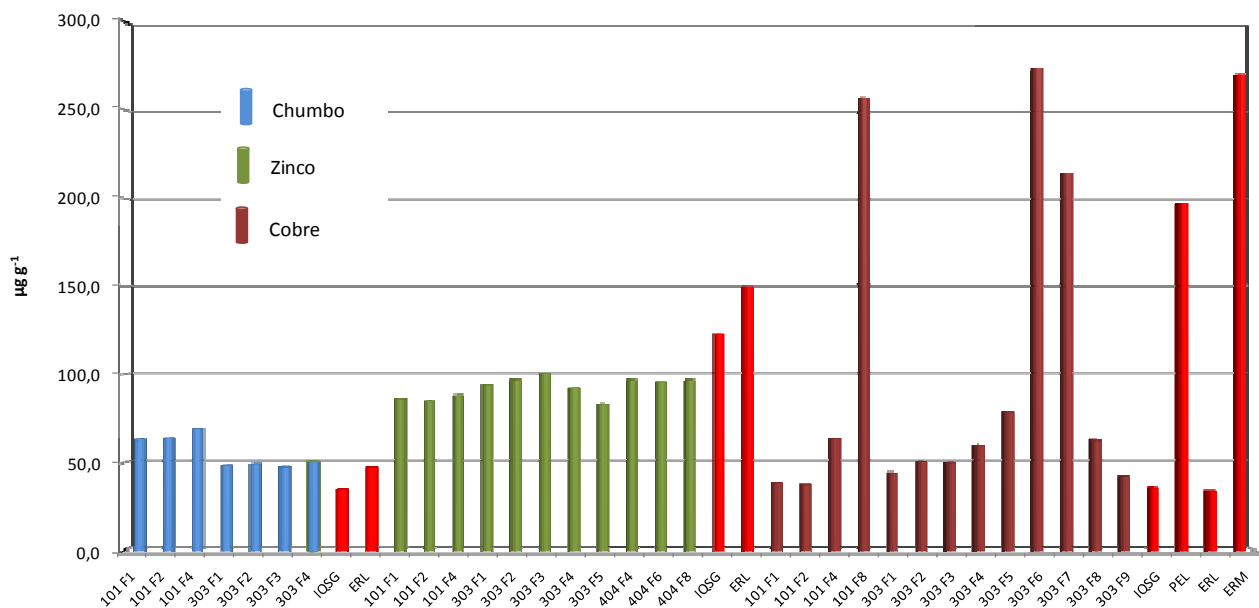


Figura 6.36 Comparação das concentrações de alguns metais com os valores orientadores de qualidade dos sedimentos.

## 7 CONCLUSÕES

A partir da taxa de sedimentação verificou-se a importância da preservação da RFMG quanto à regularidade da produção e deposição de sedimentos, que implicam diretamente no tempo de vida da represa. A composição granulométrica se mostrou bastante homogênea nos pontos PB101, PB202 e PB303 com predominância da porção mais fina, composta por silte e argila, enquanto o ponto PB404 apresentou nas frações F2 e F12 maior porcentagem da porção  $> 63 \mu\text{m}$ , correspondente à areia, decorrente da composição geológica ao entorno desse ponto. Com relação a matéria orgânica encontrada nos sedimentos, pode-se considerar que essa é proveniente da biota local (fito e zooplâncton) presente nas águas e no meio terrestre ao entorno da represa.

Os metais Sn, Zn e Pb, apresentaram concentrações elevadas nas frações recentes dos pontos PB101 e PB303, apresentando fatores de enriquecimento acima de 1,5 nessas frações que datam o período de 1990 a 2008, sendo que as concentrações de chumbo foram superiores aos valores de IQSG e ERL, evidenciando contribuições significativas do metal e um provável processo inicial de contaminação. As concentrações de cobre nas frações intermediárias (década de 1970) dos pontos PB303 e PB101, foram superiores aos valores de PEL e ERM, demonstrando um aumento acentuado do metal nesse período, o que sugere uma severa alteração ocorrida na represa, provavelmente de origem antrópica.

Por meio da composição isotópica do chumbo observou-se que o aumento das concentrações do metal acima dos valores orientadores nas

frações mais recentes, que datam das últimas décadas, dos pontos PB303 e PB101, está relacionado ao chumbo de origem antrópica. Avaliando as possíveis rotas de contaminação do metal para a represa Pedro Beicht, considera-se que a fonte pontual, proveniente da ferrovia, é a mais provável para o ponto PB303, com posterior transporte e acúmulo no ponto PB101, onde se determinaram as maiores concentrações de chumbo.

## 8 ETAPAS FUTURAS

Apesar de os pontos contemplados nesse estudo, ainda ficam algumas questões a serem consideradas mais profundamente em estudos posteriores de caráter biogeoquímico na represa Pedro Beicht:

- A partir de dados de volume do reservatório, área da RFMG e taxa de sedimentação, quantificar as taxas de produção de sedimentos ao longo do tempo;
- Avaliar de maneira ampla as fontes geogênicas e antrópicas de chumbo para os sedimentos da represa Pedro Beicht, por meio das análises de composição isotópica de mais amostras de solos e rochas em vários pontos, amostras do material particulado (das rodovias e da RFMG) e amostras provindas de algum evento de lançamento de material proveniente da ferrovia;
- Avaliar a concentração de poluentes orgânicos (HAPs, pesticidas) nos sedimentos da represa, no intuito de elucidar os tipos de fontes antrópicas para os sedimentos levantadas nesse estudo ou outras ainda não consideradas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998. 602 p.
- 2- MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. Boca Raton: Lewis Publishers, 7<sup>th</sup>. ed. 2000. 898 p.
- 3- BRASIL, Leis, decretos, etc. 2005. Resolução CONAMA n.357. Data da legislação: 17/03/2005.
- 4- OLIVEIRA, C. E. S. de ; OLIVEIRA, Elisabeth de ; PRADA, S. M. Avaliação das concentrações de vários elementos potencialmente disponíveis nos sedimentos do reservatório das Graças - SP. In: 28a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. **Resumos da 28a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005**.
- 5- PRADA, SM. **Caracterização dos estoques de metais pesados, compostos orgânicos e nutrientes em sedimentos dos reservatórios do Sistema Alto-Cotia – SP**, Relatório de Pós-Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2006, 90pp.
- 6- CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. CCME EPC-98E. Ottawa, Canadá, 1999.
- 7- TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2<sup>a</sup>ed. 2009. 623p.
- 8- SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. V.01 400 p.
- 9- POPP, J.H. **Geologia geral**. Rio de Janeiro: LTC. 1998.
- 10- SALOMONS, W.; BRILS, J. (Eds). **Contaminated Sediment in European River Basins**. European Sediment Research Network, SedNet. TNO Den Helder, The Netherlands, 2004.
- 11- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 12- GAMBRELL, R.P.; WIESEPAPE, J.B.; PATRICK Jr., W.H.; DUFF, M.C. The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. **Water, Air & Soil Pollution**, 57–58:359–67(1991).

- 13- DU LAING, G.; RINKELBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F.M.G. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. **Science of the Total Environment**, 407:3972–3985 (2009).
- 14- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. **Substâncias Húmicas Aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: Editora UNESP, 2003.
- 15- LEMES, M.J.L.; FIGUEIREDO, P.M.; PIRES, M.A.F. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, 26:13-20 (2003).
- 16- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W.; **Metal Pollution in the Aquatic Environment**; Springer-Verlag: Berlin, 1981, p. 931.
- 17- MIAO, S.; DELAUNE, R.D.; JUGSUJINDA, A. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. **Science of the Total Environment**, 371:334–343 (2006).
- 18- ATKINSON, C.A.; JOLLEY, D.F.; SIMPSON, S.L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. **Chemosphere**, 69:1428–1437 (2007).
- 19- HEWITT, A.D.E.; REYNOLDS, C.M. Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave/nitric acid digestion technique. **Spectroscopy**, New York, 11:187-192 (1990).
- 20- MALO, B. A. “Partial Extraction of Metals from Aquatic Sediments”, **Environmental Science and Technology**, 11:277-282 (1977).
- 21- BORTONE, G. **Sediment Treatment – a General Introduction. Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment and Dredged Material Treatment**, Elsevier: 2007.
- 22- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p.
- 23- VAITSMAN, D.S.; AFONSO, J.C.; DUTRA, B.D. **Para que servem os Elementos Químicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- 24- CLARK, M. W.; DAVIES-MCCONCHIE, F.; MCCONCHIE, D.; BIRCH, G. F.; Selective chemical extraction and grainsize normalisation for

- environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. **Science Total Environment**, 258:149 (2000).
- 25- HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. **Química Nova**, 31:10-19 (2008).
- 26- ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M.O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, 113:211-219 (2001).
- 27- LORING, D.H.; RANTALA, R.T.T. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth Science Reviews**. 32:235-283 (1992).
- 28- LORING, D.H. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. **ICES J. Marine Science**. 48:101-115 (1991).
- 29- WINDOM, H.L.; SCOPP, S.J.; CALDER, F.D., RYAN, J.D.; SMITH Jr., R.G.; BURNEY, L.C.; LEWIS, F.G.; RAWLINSON, C.H. Natural trace element concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the Southern United States. **Environmental & Science Technology**. 23:314-320 (1989).
- 30- BRULAND, K. W., BERTINE, K., KOIDE, M.; GOLDBERG, E. D. History of metal pollution in Southern California coastal zone. **Environmental & Science Technology**. 8:425–432 (1974).
- 31- SOTO-JIME´NEZA, M. F.; PA´EZ-OSUNAB, F. Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 53:259–274 (2001).
- 32- ROACH, A.C. Assessment of metals in sediments from Lake Macquarie, New South Wales, Australia, using normalisation models and sediment quality guidelines. **Marine Environmental Research**. 59:453–472 (2005).
- 33- QUINÁGLIA, G.A. **Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2006.
- 34- EPA. Environmental Protection Agency. Mid-Atlantic Integrated Assessment (MAIA). Disponível em: <<http://www.epa.gov/emap2/maia>>. Acessado em: 24/01/11.

- 35- NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. Office of Response and Restoration – Sediment Quality Guidelines. Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov/index.php>>. Acessado em: 24/01/11.
- 36- MEYERS, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. 20:867-900 (1993).
- 37- Faculdade de Ciência e Tecnologia – Universidade de Coimbra – Portugal. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/index-pt.html>>. Acessado em: Dezembro de 2010.
- 38- OLIVEIRA, C.E.S. de; PRADA, S.M. A importância do chumbo na história. Seção Química Viva, publicado em: dezembro de 2010. Disponível em: <<http://www.crq4.org.br>>, acessado em: 28/03/2011.
- 39- NRIAGU, J.O. A history of metal global pollution. **Science**, 272:223-224 (1996).
- 40- LAWERYYS, R. R.; HOET, P. **Industrial Chemical Exposure – Guidelines for Biological Monitoring**. Boca Raton, 2 ed. Lewis Publ., 1993.
- 41- HONG, S.; CANDELONE, J.P.; PATTERSON, C.C.; BOUTRON, C.F. Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations. **Science**. 265:1841-43 (1994).
- 42- GILFILLAN, S.C. Lead Poisoning and the Fall of Rome. **Journal of Occupational Medicine**. 7(2):53-60 (1965).
- 43- ATSDR. **Toxicological profile for lead**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, 2007.
- 44- USGS. 2002a. Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/380302.pdf>> Acessado em: Junho de 2009.
- 45- Nordic Council of Ministers. Lead Review. Disponível em: <[http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr\\_lead.pdf](http://www.who.int/ifcs/documents/forums/forum5/nmr_lead.pdf)> acessado em: Junho de 2009.
- 46- THORNTON, I.; RAUTIU, R.; BRUSH, S. **Lead - the facts**. IC Consultants Ltd, London, 2001.
- 47- DNPM- Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2008. Disponível em:<

- <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=64>>.  
Acessado em: Junho 2009.
- 48- WHO. World Health Organization. IPCS. Environmental Health criteria – Inorganic Lead. Geneva:WHO, 1995. 300p.
- 49- BATRES, I.; CARRIZALES, L.; CALDÉRON, J.; BARRIGA, F.D. Participación del barro vidriado en La exposición infantil al plomo en una comunidad industrial expuesta ambientalmente a este metal. In: AVILA M.H.; RENDÓN E.P. **Intoxicación por plomo en México: prevención y control. Morelos: Instituto Nacional de Salud Publica**, p.175-185, 1995.
- 50- FAURE, G.; MENSING, T.M. **Isotopes : principles and applications**. New Jersey:Wiley, 2005.
- 51- KOMÁREK, M.; ETTLER, V.; CHRASTNÝ, V.; MIHALJEVIČ, M. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*. 34:562-577 (2008).
- 52- LIMA, B.A.F. **Metodologia de datação em carbonatos pela série de desequilíbrio do urânio por Espectrometria de massa**. Dissertação de mestrado, UNB, Brasília 2006.
- 53- FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 54- GIOIA, S.M.C.L. **Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia**. Tese de Doutorado, UNB, Brasília 2004.
- 55- DICKIN, A.P. **Radiogenic isotope geology** Cambridge : Cambridge University Press, 1997
- 56- AILY, C. **Caracterização Isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo**. Dissertação de mestrado. USP, 2001. p. 76.
- 57- PETERSON, C.C. Age of meteorites and the Earth. **Geochimica and Cosmochimica Acta**.10:230-237 (1956).
- 58- TATSUMOTO, M.; KNIGHT, R.J.; ALLÈGRE, C.J. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. **Science**. 180: 1279-83 (1973).
- 59- ETTLER, V.; MIHALJEVIČ, M.; KOMÁREK, M. ICP-MS Measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing

- the sources of pollution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 378 : 311–317 (2004).
- 60- MONNA, F.; LANCELOT, J.; CROUDACE, L.W.; CUNDY, A.B.; LEWIS, J.T. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. **Environmental & Science Technology**. 31 (8) : 2277-2286 (1997).
- 61- GALLON, C.; TESSIER, A.; GOBEIL, C.; CARIGNAN, R. Historical Perspective of Industrial Lead Emissions to the Atmosphere from a Canadian Smelter. **Environmental Science & Technology**. 40 (3) : 741-747 (2006).
- 62- VEHRON, A.; FLAMENT, P.; BERTHO, M.L.; ALLEMAN, L.; FLEGAL, F.; HAMELIN, B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. **Atmospheric Environment**. 33 : 3377-3388 (1999).
- 63- CHOW, J.H.; JOHNSTONE, M.S. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California. **Science**. 147:502-503 (1965).
- 64- TATSUMOTO, M.; PATTERSON, C.C. Concentrations of common lead in some Atlantic and Mediterranean Waters and in snow. **Nature**. 199:350 (1965).
- 65- BOLLHÖFER, A.; ROSMAN, K.J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. 64:3251–62 (2000).
- 66- BOLLHÖFER, A.; ROSMAN, K.J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. 65:1727–40 (2001).
- 67- EREL, Y.; DUBOWSKI, Y.; HALICZ, L.; EREZ, J.; KAUFMAN, A. Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the sea of Galilee. **Environmental & Science Technology**. 35:292–9 (2001).
- 68- FARMER, J.G.; EADES, L.J.; MACKENZIE, A.B.; KIRIKA, A.; BAILEY-WATTS, T.E. Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. **Environmental & Science Technology**. 30:3080–3 (1996).
- 69- MONNA, F.; CLAUER, N.; TOULKERIDIS, T.; LANCELOT, J.R. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. **Applied Geochemistry**. 15:1291–305 (2000b).

- 70- ROSMAN, K.J.R.; L.Y.C.; VAN DE VELDE, K.; BOUTRON, C.F. A two century of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. **Earth and Planetary Science Letters**. 176:413–24 (2000).
- 71- ETTLER, V.; VANĚK, A.; MIHALJEVIČ, M.; BEZDIČKA, P. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. **Chemosphere**. 58:1449–59 (2005b).
- 72- SHOTYK, W.; CHEBURKIN, A.K.; APPLEBY, P.G.; FANKHAUSER, A.; KRAMERS, J.D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile in Jura Mountains, Switzerland. **Earth and Planetary Science Letters**. 145:E1–7 (1996).
- 73- PATRICK, G.J.; FARMER, J.G. A stable lead isotopic investigation of the use of sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. **Science of the Total Environment**. 362:278–91 (2006).
- 74- GIOIA, S.M.C.L.; PIMENTEL, M.M.; TESSLER, M.; DANTAS, E.L.; CAMPOS, J.E.G.; GUIMARÃES, E.M.; MARUOKA, M.T.S.; NASCIMENTO, E.L.C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília–central Brazil. **Science of the Total Environment**. 356:125– 142 (2006).
- 75- BABINSKI, M.; AILY, C.; RUIZ, I.; SATO, K. Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil. **Journal Physics IV France**. 107 (2003).
- 76- GERALDES, M.C.; PAULA, A.H.; GODOY, J.M.; VALERIANO, C.M. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for multiple anthropogenic sources. **Journal of Geochemical Exploration**, 88:384– 388 (2006) .
- 77- MORAES, P.M.; FIGUEIREDO, B.R.; LAFON, J.M. Pb-Isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. **TERRAE**, 1(1):26-33 (2004).
- 78- MOURA, C.A.V.; GAUDETTE, H.E.; CARVALHO, M.C.; MORALES, G.P. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). **TERRAE**, 1(1):16-25, 2004.
- 79- FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MAHIQUES, M. M.; FUKUMOTO, M. M. Is there a technique for the determination of sedimentation rates

- based on calcium carbonate content? A comparative study on the southeastern Brazilian shelf. **Soils and Foundations**, **47**, 4: 649-656 (2007).
- 80- EI-DAOUSHY, F. A summary on the lead-210 cycle in nature and related applications in Scandinavia. **Environment International**, 14:305-319 (1988).
- 81- GOLDEBERG, E.D. Geochronology with  $^{210}\text{Pb}$ . In radioactive dating. International Atomic Agency. 121-131 (1963).
- 82- HUBER, W.; CONCEIÇÃO, A. A.; TOLOSA, R. J. **Monitoramento da qualidade da água do manancial do rio Cotia**. 2002. Monografia (Especialização em Engenharia de Saneamento Básico) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 83- METZGER, J.P.; ALVES, L.F.; GOULART, W.; TEIXEIRA, A.M.G.; SIMÕES S.J.C.; CATHARINO, E.L.M. Uma área de relevante interesse biológico, porém pouco conhecida: a Reserva Florestal do Morro Grande. **Biota Neotropática**. 6:S1676 (2006).
- 84- Atlas Sinbiota (<http://sinbiota.cria.org.br/atlas/>), © 2001, Biota/Fapesp & Centro de Referência em Informação Ambiental.
- 85- ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y., PONÇANO, W.L., DANTAS, A.S.L., Carneiro, C.D.R., Melo, M.S. & Bistrich, C.A. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000. Texto Explicativo. São Paulo, IPT (Vol. 1).
- 86- MOORE, L.J.; KINGSTON, H.M.; MURPHY, T.J.; PAULSEN, P.J.. The use of isotope dilution mass spectrometry for the certification of standard reference materials. **Environment International**, Vol. 10, pp. 169-173, 1984.
- 87- STRELOW, F. W. E. Distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydrobromic-nitric acid mixtures. **Analytical Chemistry**, 50:1359 (1978).
- 88- AKISHIN, P.A.; NIKITIN, O.T.; PANCHENKOV, G.M. **Geochemistry (USSR)** No. 5, 500 (1957).
- 89- CAMERON, A.E.; SMITH, D.H.; WALKER, R.L. Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. **Analytical Chemistry**. 41 (3), 525-526 (1969).



- 90- SATO, K; KAWASHITA, K. Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica. **Revista do Instituto de Geociências – USP**. Geol. USP Sér. Cient., São Paulo, v. 2, p. 57-77, dezembro 2002.
- 91- PLAZTNER, I. **Modern Isotope ratio mass spectrometry**. John Wiley: NY, 1997.
- 92- SEMENSATTO JR., D.L. **O sistema estuarino do delta do São Francisco-SE: Análise ambiental com base no estudo de Foraminíferos e tecamebas**. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2006.
- 93- MOREIRA, S.D.R.; CAMPAGNOLI, F.; MAZZILLI, B.P. Datação de Sedimentos do Reservatório Billings pelo Método de Pb-210, V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa – VII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Seguro, Bahia, Brasil, 1999.
- 94- FÁVARO, D.I.T.; DAMATTO, S.R.; MOREIRA, E.G.; MAZZILLI, B.P.; CAMPAGNOLI, F. Chemical characterization and recent sedimentation rates in sediment cores from Rio Grande reservoir, SP, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 273(2):451–463 (2007).
- 95- SILVA, C. **Análise Geoambiental do delta do assoreamento do reservatório Tanque Grande, Guarulhos, SP**. Dissertação de mestrado, UnG, Guarulhos, 2009.
- 96- FLEMMING, B.W. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. **Continental Shelf Research**, 20:1125-1137 (2000).
- 97- AMORIM, M.A.; MOREIRA-TURCQ, P.F.; TURCQ, B.J.; CORDEIRO,R.C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazônica**. 39(1):165 – 172 (2009).
- 98- PHILIP, A. M. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**. 34:261–289 (2003).
- 99- KANSON, L.H.I.. On the relationship between lake trophic level and lake sediments. **Water Research**. 18(3):303-314 (1984).
- 100- MOITA, J.M.N.; MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, 21(4) (1998).

- 101- SENA, M.M.; POPPI, R.J.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J.  
Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos.  
**Química Nova**, 23(4) (2000).

## **ANEXO - SÚMULA CURRICULAR**

### **DADOS PESSOAIS**

Carlos Eduardo Souto de Oliveira  
Nascido em São Paulo/SP, em 04/05/1984

### **EDUCAÇÃO**

Graduação em química bacharelado e licenciatura.  
Centro Universitário FIEO, UNIFIEO, Osasco, SP.  
Trabalho de conclusão de curso  
Título: Caracterização dos Estoques de Metais Pesados nos Sedimentos do Reservatório das Graças - Cotia  
Orientador: Prof. Dr. Sílvio Miranda Prada  
Iniciação científica (PIBIC): 01/20104 a 12/2005

### **OCUPAÇÃO**

Professor, Centro Universitário FIEO, início: 05/2010

### **PUBLICAÇÕES**

OLIVEIRA, C.E.S. de; PRADA, S.M. A importância do chumbo na história. Seção Química Viva, publicado em: dezembro de 2010. Disponível em: <<http://www.crq4.org.br>>, acessado em: 28/03/2011.

OLIVEIRA, C. E. S. de ; PRADA, S. M. ; MASINI, J. C. ; BABINSKI, M. ; Gióia, S. Especiação de chumbo nos sedimentos da represa Pedro Beicht Cotia, SP, e avaliação de suas fontes por meio da composição isotópica. In: 2o. Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, 2010, São Pedro. Resumos do 2o. Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, 2010.

OLIVEIRA, C. E. S. de ; PRADA, S. M. ; MASINI, J. C. ; FIGUEIRA, R. C. L. Determinação de fósforo total, taxa de sedimentação, e datação de perfis de sedimentos da Represa Pedro Beicht, Cotia, SP, pela técnica do 210Pb. In: 33a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Resumos da 33a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

OLIVEIRA, C. E. S. de ; PRADA, S. M. ; MASINI, J. C. Avaliação da distribuição de metais pesados e outros elementos em testemunhos de sedimentos da represa Pedro Beicht, Cotia, Brasil, por análise de PCA e HCA. In: IV Congresso Iberoamericano de Química Analítica e X Encuentro Nacional de Química Analítica y Ambiental, 2010, Viña Del Mar, Chile. Resumos do IV Congresso

Iberoamericano de Química Analítica e X Encontro Nacional de Química Analítica y Ambiental, 2010. v. CD.

OLIVEIRA, Carlos Eduardo Souto de ; OLIVEIRA, Elisabeth de ; PRADA, S. M. Avaliação das concentrações de vários elementos potencialmente disponíveis nos sedimentos do reservatório das Graças - SP. In: 28a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Resumos da 28a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

## Espeiação de chumbo nos sedimentos da represa Pedro Beicht – Cotia, SP, e avaliação de suas fontes por meio da composição isotópica

Carlos Eduardo S. Oliveira\* <sup>a,b</sup>, Sílvia Miranda Prada<sup>b</sup>, Jorge Cesar Masini<sup>a</sup>, Marly Babinski<sup>c</sup>, Simone M.C.L.Gioia<sup>c</sup>  
 \*carlos.edu.oliveira@usp.br

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05513-970, São Paulo, SP.

<sup>b</sup> Centro de Estudos Químicos - UNIFIEO - Centro Universitário FIEO. Av. Franz Voegeli, 300, Bloco Branco, 4º andar, CEP 06020-190, Vila Yara, Osasco, SP.

<sup>c</sup> Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080, São Paulo, SP

A Represa Pedro Beicht faz parte do sistema Alto Cotia da SABESP, o qual é responsável pelo abastecimento de água de cerca de 3,5% da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Apesar de a represa estar inserida na Reserva Florestal do Morro Grande (RFMG), nas últimas décadas há registros do aumento das concentrações de alguns metais como o chumbo. Uma ferramenta importante para avaliação das principais fontes de chumbo no ambiente é a análise de suas composições isotópicas (p. ex.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ;  $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ), nos diferentes compartimentos ambientais (ar, água ou sedimentos) e suas correlações com fontes naturais e antrópicas<sup>(1)</sup>. Considerando isso, o objetivo do trabalho foi avaliar as composições isotópicas do chumbo nas camadas superficiais de sedimentos da Represa Pedro Beicht, no intuito de identificar as principais fontes deste elemento para a represa. Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais em quatro pontos de amostragem, além de quatro amostras de solos no entorno da represa. As amostras foram secas a temperatura ambiente em um fluxo laminar, e desagregadas em almofariz de ágata. Para determinação das frações lixiviada e residual, foram feitas extrações sequenciais com  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  3M, por 1h a 100°C, e com  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  conc., a 150° por 3 dias em bombas Parr®, respectivamente. A fração total foi obtida pela dissolução da amostra com  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  conc. a 150° por 3 dias em bombas Parr®, a partir de nova massa de sedimento. As concentrações de chumbo foram obtidas por diluição isotópica, e determinadas em um espectrômetro de massas Finnigan MAT 262. Os resultados mostraram que a composição isotópica dos solos possuem uma razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  predominantemente radiogênica, com valores entre 1,212 a 1,232, similar às frações residuais dos sedimentos (1,204 e 1,225). Todas as frações lixiviadas tiveram uma composição isotópica menos radiogênica, com razões de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menores que 1,195. A fração total apresentou uma composição variada, sendo que os pontos PB101 e PB303 mostraram razões menos radiogênicas, diferentemente das razões para os sedimentos dos pontos PB202 e PB404, que tiveram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mais radiogênicas. Da mesma forma, a concentração de chumbo nas frações lixiviada e total, dos pontos PB101 e PB303 (59,69 e 45,95  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), foi maior que as concentrações dos pontos PB202 e PB404, estando acima do TEL (Threshold Effect Level) de 35  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os resultados encontrados mostram grande semelhança entre a composição isotópica de alguns combustíveis (diesel, álcool e gasolina) utilizados na RMSP<sup>(2)</sup>, e os valores das frações lixiviadas e totais dos pontos PB101 e PB303, principalmente. Em função da localização da represa Pedro Beicht, duas fontes antrópicas potenciais podem ser consideradas: (1) a ferrovia que cruza a RFGM, próxima aos pontos PB303 e PB404, e (2) as rodovias Regis Bittencourt e Raposo Tavares localizadas a 10 km e 15 km, aproximadamente. Avaliando o caráter pontual da contaminação, sugere-se que possíveis derramamentos de diesel provenientes dos trens sejam a principal contribuição de “chumbo antrópico” para os pontos PB101 e PB303.

[1] Komárek M, Ettler V, Chrástný V, Mihaljevič M. Environment International 2008; 34:562-7.

[2] Aily, C. Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Dissertação de mestrado.2001; Universidade de São Paulo, Brasil.

## AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DA REPRESA PEDRO BEICHT, COTIA, BRASIL, POR ANÁLISE DE PCA E HCA

Carlos E. S. Oliveira (PG)<sup>1,2\*</sup>, Silvio Miranda Prada (PQ)<sup>2</sup>, Jorge Cesar Masini (PQ)<sup>1</sup>

*1 - Instituto de Química - Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, CEP 05508-000 - São Paulo, SP, Brasil.*

*2 - Centro de Estudos Químicos - UNIFIEO - Centro Universitário FIEO. Av. Franz Voegeli, 300, Bloco Branco, 4º andar, CEP 06020-190, Vila Yara, Osasco, SP, Brasil.*

A Represa Pedro Beicht faz parte do sistema Alto Cotia da SABESP, o qual é responsável pelo abastecimento de água de cerca de 3,5% da região metropolitana de São Paulo, Brasil. Apesar de a represa estar inserida na Reserva Florestal Morro Grande (RFMG), nas últimas décadas há registros de impactos ambientais. O estudo de testemunhos de sedimentos permite avaliar com maior precisão os impactos sofridos por um determinado ambiente aquático, podendo-se traçar um perfil histórico de sedimentação a episódios recentes, no que diz respeito às concentrações de metais pesados e outras espécies químicas, as quais são influenciadas pelo aporte proveniente de fontes naturais ou por atividades antrópicas constituídas principalmente por ocupações populacionais ou industriais. Considerando isso, o objetivo do trabalho foi avaliar a distribuição de metais pesados e outros elementos encontrados em frações da coluna sedimentar, no intuito de avaliar possíveis alterações ocorridas na represa ao longo do tempo. Para isso utilizou-se as ferramentas estatísticas denominadas análise dos componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA). Os sedimentos foram coletados com um testemunhador (tipo core). Perfis de 40 cm foram fracionados em camadas de 2,5 cm (frações 1 a 10) e 3,0 cm (frações 11 a 15). Essas frações foram previamente datadas<sup>1</sup> por meio da técnica do <sup>210</sup>Pb, a partir da medição da emissão de raios gama, utilizando-se um espectrômetro gama, modelo GMX 50P da EGG&ORTEC. Para a determinação dos elementos Al, Fe, Mg, Mn, Sc, Ba, Ti, P, Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn e Zn, as amostras foram secas e desagregadas em almofariz de ágata, em seguida foi realizada a digestão total das amostras com uma mistura de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF e HClO<sub>4</sub>. A determinação dos elementos foi realizada em um ICP-MS da Perkin Elmer, modelo Elan 6000. A datação do perfil de 40 cm mostrou que este corresponde aos anos de 1934 a 2008, para as frações mais profunda e recente, respectivamente, com taxa de sedimentação da ordem de 0,54±0,01 cm/ano. No caso das concentrações dos elementos estudados, a análise por PCA mostrou que a primeira componente concentrou informações de todos os elementos avaliados, sendo que esses apresentaram correlações positivas em relação a essa. É importante ressaltar que a CP1 explicou 88% dos dados, com boa correlação (acima de 0,70) para os elementos Al, Mg, Mn, P e Ti. A componente principal 2 apresentou correlação positiva para os elementos Fe, Zn, Co, Sn, Cu e Pb, enquanto todos os outros elementos apresentaram correlações negativas a essa. Obteve-se a formação de três grupos distintos ao longo da CP2. O grupo 1 compreende grande quantidade de elementos, encontrados nos principais minerais (argilominerais) formadores dos sedimentos, em concentrações macro, como o Al, Mn, Mg, Ti e P, ou ainda em concentrações micro, como o Ba e Sc. Os elementos presentes nos grupos 2 e 3 podem ser encontrados em alguns minerais em concentrações traço, além de estarem associados a atividades antrópicas. Na análise por HCA observou-se por meio do dendograma a formação de agrupamentos dos elementos avaliados bastante semelhantes aos grupos encontrados nas PCAs. Correlacionando a distribuição de cada elemento ao longo da coluna sedimentar com os grupos formados nas análises de PCA e HCA, pode-se concluir que os grupos 2 e 3, formados por alguns metais, como Pb e Cu, que apresentaram valores acima do TEL e PEL<sup>2</sup> (69,4 e 256,4 µg g<sup>-1</sup> respectivamente), estão relacionados ao aumento das concentrações desses nas frações mais recentes dos pontos PB101 e PB303, a partir de meados da década de 70 do século passado.

1 – Oliveira, C. E. S.; Prada, S. M.; Masini, J. C.; Figueira, R. C. L. *Resumos da 33ª. RASBQ*, 2010, AMB-95.

2 - ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. , atualizado em 2002.

## Determinação de fósforo total, taxa de sedimentação, e datação de perfis de sedimentos da Represa Pedro Beicht, Cotia, SP, pela técnica do $^{210}\text{Pb}$

Carlos E. S. Oliveira (PG)<sup>1,2\*</sup>, Sílvia Miranda Prada (PQ)<sup>2</sup>, Jorge Cesar Masini (PQ)<sup>1</sup>, Rubens C. L. Figueira (PQ)<sup>3</sup>. ([carlos.edu.oliveira@usp.br](mailto:carlos.edu.oliveira@usp.br))

1 - Instituto de Química - Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748 CEP 05508-000 - São Paulo, SP, Brasil

2 - Centro de Estudos Químicos - UNIFIEO - Centro Universitário FIEO. Av. Franz Voegeli, 300, Bloco Branco, 4º andar, CEP 06020-190, Vila Yara, Osasco - SP.

3 - Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo. Pça do Oceanográfico, 191 05508-120 - São Paulo, SP - Brasil

Palavras Chave: Sedimentos, Datação,  $^{210}\text{Pb}$ , Geocronologia, Represa Pedro Beicht, fósforo

### Introdução

O  $^{210}\text{Pb}$  tem sido usado para estudar a taxa de deposição de sedimentos lacustres ou marinhos e do gelo polar ou glacial. A técnica consiste na medida da atividade do  $^{210}\text{Pb}$  nas amostras, por meio do decaimento  $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$ . A datação dos sedimentos permite avaliar com maior precisão possíveis alterações no ambiente e concentrações dos elementos, relacionando com eventos pretéritos naturais ou antrópicos ocorridos em períodos específicos. A Represa Pedro Beicht faz parte do sistema Alto Cotia da SABESP, o qual é responsável pelo abastecimento de água de cerca de 3,5% da região metropolitana de São Paulo. Apesar de a represa estar inserida na Reserva Florestal Morro Grande (RFMG), nas últimas décadas há registros de impactos ambientais. Considerando isso, o objetivo do trabalho foi realizar a datação de um testemunho de sedimento e determinar a taxa de sedimentação da represa Pedro Beicht, no intuito de auxiliar na interpretação das variações das concentrações de fósforo ao longo de perfis de sedimento, associando-as a episódios pretéritos.

### Resultados e Discussão

As amostras de sedimentos foram coletadas em quatro pontos pré-estabelecidos, em perfis de 40 cm, fracionados em camadas de 2,5 cm (frações 1 a 10) e 3,0 cm (frações 11 a 15). Em seguida essas foram secas, em capela de fluxo laminar, desagregadas em almofariz de ágata e quarteadas. As determinações de fósforo total foram feitas de acordo com o método de Legg e Black<sup>1</sup>. No caso da datação dos sedimentos, amostras de 15 a 25 g foram pesadas em recipientes plásticos e seladas. As mesmas ficaram armazenadas por 20 dias para ocorrer o equilíbrio radioativo entre o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{222}\text{Rn}$ . Para a medição da contagem das emissões radioativas utilizou-se um espectrômetro gama, com alta eficiência de contagem e baixa radiação

de fundo, modelo GMX 50P da EGG&ORTEC, com resolução média de 1,9 keV para o  $^{60}\text{Co}$ . A determinação de  $^{210}\text{Pb}$  foi realizada a partir da medida da emissão de seus raios gama, da ordem 47 keV<sup>2</sup>. A taxa de sedimentação correspondeu ao coeficiente angular da reta de regressão linear (logaritmo da atividade do  $^{210}\text{Pb}_{\text{não-suportado}}$  em função da profundidade das frações de sedimentos)<sup>2</sup>. A partir da taxa de sedimentação ( $0,54 \pm 0,01 \text{ cm ano}^{-1}$ ), foi possível estimar as idades das diferentes frações de sedimentos ao longo da coluna sedimentar coletada (40 cm), cuja idade de 74 anos correspondeu ao período de construção da represa. Esta baixa taxa de sedimentação obtida se deve ao ambiente da represa Pedro Beicht ser oligotrófico, pois em todos os testemunhos de sedimento as concentrações de fósforo total variaram de 250 a 600  $\text{mg kg}^{-1}$ , com exceção do ponto PB-101, localizado próximo à barragem da represa, que variou de 540  $\text{mg kg}^{-1}$  na camada superficial a 1040  $\text{mg kg}^{-1}$  na camada correspondente ao ano de 1980 (ou 15 cm). O aumento da concentração de fósforo total verificado, no período citado, pode estar associado a intervenções realizadas na área da barragem, como a reforma da mesma.

### Conclusões

A datação e o conhecimento da taxa de sedimentação da represa Pedro Beicht, associado aos níveis de fósforo das colunas sedimentares, permitiram uma avaliação ambiental deste manancial e os possíveis efeitos decorrentes da atividade antrópica.

### Agradecimentos

A SABESP e CNPQ

<sup>1</sup> Legg, J.O. e Black, C.A. *Soil Science Society Proc.* **1955**, 19, 139.

<sup>2</sup> Figueira, R. C. L.; Tessler, M. G.; Mahiques, M. M.; Fukumoto, M. M. *Soils and Foundations*, **2007**, 47, 649-656.

## **Isotopic Composition and sources of lead in sediments from a water reservoir located in the Metropolitan Region of São Paulo – Brazil**

C. E. S. Oliveira<sup>a</sup>, S. M. Prada<sup>b</sup>, J. C. Masini<sup>a</sup>, M. Babinski<sup>c</sup>, S.M.C.L. Gioia<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05513-970 São Paulo, SP, Brazil*

<sup>b</sup> *Centro Universitário FIEO - UNIFIEO - Centro de Estudos Químicos. Av. Franz Voegeli, 300, Bloco Branco, 4o.andar, CEP 06020-190, Vila Yara, Osasco – SP.*

<sup>c</sup> *Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 11348, CEP 05522-970, São Paulo, SP, Brazil*

### **Abstract**

Lead isotopic composition is an important tool to evaluate natural and anthropogenic sources in environment. In this paper we report the lead concentrations and isotopic composition found in sediments and soils from the Pedro Beicht reservoir, an important water supplier reservoir in the São Paulo metropolitan region, located inside the forest reserve Morro Grande. Measurements in the bulk, leachable and residual sediment fractions were obtained by isotopic dilution – thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). The results presented two groups with well defined isotopic composition, one predominantly radiogenic (natural), constituted by soils and residual fraction, and another less radiogenic (anthropogenic), formed by the leachable fraction, which showed concentrations above the TEL (threshold effect level). Isotopic composition close to the ones of diesel and gasoline used in São Paulo city was found in the less radiogenic group of samples, suggesting that the water reservoir is being impacted by punctual anthropogenic sources, despite its locality inside a forest reserve.

**Keywords:** Isotope Composition, lead, sediments, water reservoir, Pedro Beicht.

**(manuscrito de artigo em preparação)**