

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DOS SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PARDO NA COMPOSIÇÃO DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

Marcos José de Lima Lemes, Paulo Miranda Figueiredo Filho e Maria Aparecida Faustino Pires. Divisão de Diagnóstico Ambiental - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Travessa R - 400 - Cidade Universitária - 05508 -900 - São Paulo - SP, mapires@net.ipen.br

INTRODUÇÃO

Sedimento é o material que se deposita no fundo de qualquer corpo de água. Seus componentes primários são água intersticial e partículas de solos. Água intersticial pode compreender até 90 % do volume total. As partículas de solo achados no sedimento são derivados de erosão superficial de solos, rochas ou de redistribuição do fundo dos rios ou riachos ⁽¹⁾. Nos sedimentos de rios e lagos, os materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos e fosfatos, assim como os materiais orgânicos, como detritos orgânicos, colóides, bactérias e algas, podem se constituir em importante meio de avaliação da poluição uma vez que permitem a ocorrência de trocas químicas com a coluna de água. A troca de íons da coluna d'água para o sedimento aumenta na fração granulométrica < 4µm, denominada fração argila, não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais, influenciam a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam. A necessidade de se conhecer a fração quimicamente ativa tem levado vários pesquisadores a utilizarem frações finas (< 63 µm) para amostragem e análises ^(2,3,4,5,6,7,8). Esta fração corresponde ao material mais fino do sedimento de fundo, silte e argila, apresentando maior quantidade de metais do que as outras frações granulométricas maiores, mostrando uma grande interação na superfície do mesmo ^(3,8,9). Na fração >63µm, essencialmente fração areia, nota-se que o conteúdo de metais decresce linearmente ^(9,10). Os sedimentos de fundo refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Além disso, os sedimentos podem agir como possíveis fontes de poluição, como metais pesados, que não são permanentemente fixados por eles, podendo ser disponibilizados para a água, através de mudanças nas condições ambientais como mudanças de pH, de potencial redox, ou pela presença de quelantes orgânicos.

Entre os minerais formadores de rochas destacam-se os silicatos por sua abundância e diversidade. São exemplos de silicatos o quartzo, os feldspatos, os piroxênios, os anfibólios, as olivinas, as micas e os argilominerais, todos tendo por base a estrutura tetraédrica na qual o silício ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices são átomos de oxigênio. Os argilominerais¹¹ sendo silicatos hidratados, essencialmente de alumínio e, às vezes, de magnésio e ferro e quantidades menores de outros elementos (Ca, Na, K, Cr, Mn, Li), caracteriza-se por ser de pequena dimensão e apresenta capacidade de sorver quantidades substanciais de água e íons na superfície da partícula. Formado por planos aniônicos superpostos, ao se empilharem originam cavidades. Estas cavidades podem ser preenchidas por cátions de raio iônico grande e de baixa valência nas cavidades octaédricas e raio iônico pequeno e alta valência nas cavidades tetraédricas. Os íons de oxigênio e oxidrila são os principais constituintes aniônicos da estrutura e os cátions mais comuns são o silício e o alumínio, nos centros dos tetraedros e alumínio, ferro e magnésio nas octaédricas. Esta superposição das folhas não se dá de forma compacta, de modo que são originados espaços, nos quais alojam-se cátions trocáveis, íons de oxidrila e moléculas de água.

O tipo de argilomineral depende basicamente do tipo de cátion presente no sistema. Assim, a caulinita tende a não se formar em presença de alcalinos e alcalino-terrosos. A montmorilonita₁

1º Simposio Internacional sobre Tecnologias
de Apoio a Gestão de Recursos Hídricos,
João Pessoa, PE, 2001
PB 10-13/07/01 8474

e as esmectita são formadas na presença de magnésio e metais alcalinos e a illita, a partir de soluções potássicas. Em vista disso, produtos de alteração distintos podem resultar de uma mesma rocha mãe devido a variação de fatores como clima, tempo, topografia e vegetação. O tipo de solo pode também influenciar na mobilização dos metais. Nos solos que contém argilominerais com diferentes capacidades de troca iônica e matéria orgânica, a capacidade de troca aumenta, consideravelmente, na ordem caulinita < clorita < illita, < montmorilonita. A mobilização dos metais pesados a partir do material suspenso e dos sedimentos de fundo é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. A mobilização é principalmente causada por quatro tipos de mudanças químicas na água: 1) elevada concentração de sal, pelo qual os cátions de álcalis e alcalino-terrosas podem competir com os íons metálicos adsorvidos nas partículas sólidas. 2) Mudança da condição redox, usualmente associada à diminuição do potencial de oxigênio devido à eutrofização, fazem com que hidróxidos de ferro e manganês sejam parcial ou completamente dissolvidos e parte dos metais pesados incorporados ou adsorvidos sejam liberados. 3) Queda do pH, que dissolve carbonatos e hidróxidos, bem como modifica a adsorção dos cátions metálicos devido à competição com íons H⁺. 4) Aumento do uso de agentes naturais e sintéticos, que podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais que se encontram adsorvidos a partículas sólidas.

SITUAÇÃO GEOGRÁFICA E GEOLÓGICA: A área estudada está localizada na região nordeste do Estado de São Paulo e engloba os municípios de Mococa, São Roque da Fartura, Divinolândia, Itobi, Vargem Grande do Sul e São Sebastião da Gramma (Figura 1). Geologicamente, a região é representada, predominantemente por rochas do Complexo Varginha, de idade arqueana, estendendo-se pelas regiões de Pinhal, São João da Boa Vista e São José do Rio Pardo, fazendo contato, através de falhamento, com o Complexo Amparo¹². A litologia predominante na unidade são migmatitos diversos de paleossomas granulíticos, calcossilicáticos, anfibolítico, xistosos, dioríticos e quartzíticos incluindo ainda termos gnássicos a biotita e granada já bastante migmatizados. Esta associação litológica distribui-se pelas áreas de São João da Boa Vista, Mococa, penetrando pelo vizinho Estado de Minas Gerais. Também são encontrados diversos núcleos, bolsões e faixas de rochas granulíticas relativamente preservada do processo de migmatização¹².

ESTAÇÕES AMOSTRAIS: A área de estudo engloba os municípios de São Roque da Fartura, Campestrinho, Divinolândia, Itobi, Vargem Grande do Sul e São Sebastião da Gramma. A Tabela 1 apresenta os respectivos pontos de coleta (captações de água da SABESP) e sua localização.

Tabela 1 - Caracterização e localização dos pontos de captação de água na Bacia Hidrográfica do Rio Pardo, UGRHI 4/ SP

CÓDIGO SABESP	MUNICÍPIOS/DISTRITOS	CAPTAÇÃO	LOCALIZAÇÃO POR GPS	POR
IG 61	Mococa	Rio Canoas	S 21° 25' 45,1'' O 047° 00' 50,6''	
IG 65	São Roque da Fartura (Águas Prata)	Córrego da Fartura	S 21° 50' 35,5'' O 046° 44' 07,6''	
IG 68	Divinolândia	Córrego Santo Ambrósio	S 21° 41' 06,4'' O 046° 42' 03,1''	
IG 69	Campestrinho (Divinolândia)	Rio do Peixe	S 21° 43' 03,0'' O 046° 38' 36,5''	
IG 70	Itobi	Ribeirão Doce	S 21° 44' 39,2'' O 046° 58' 08,9''	
IG 83	São Sebastião da Gramma	Córrego da Anhuma	S 21° 42' 50,3'' O 046° 48' 23,1''	
IG VGS	Vargem Grande do Sul	Rio Verde	S 21° 49' 24,4'' O 046° 53' 02,8''	2

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL GEOLÓGICO: Foram realizadas as análises mineralógica e química utilizando as técnicas de difração de Raios X e Fluorescência de Raios X.

MATERAIS E MÉTODOS As amostras de sedimentos foram coletadas utilizando uma draga do tipo *Elkman-Birge*, com área igual a 22,5 cm². Após a coleta as amostras foram armazenadas em sacos plásticos previamente limpos¹⁴ e armazenados sob refrigeração (4°C) até a hora da análise.. Os equipamentos utilizados foram: Difratorômetro de Raios X, Rigaku, D-Max 2000, espectrômetro por fluorescência de Raios X, Philips, PW 2400.e Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio, Espectro Flame M 120, Spectro.

Com o objetivo de agrupar as comunidades com o mesmo comportamento das concentrações de cada metal nas coletas, foi utilizada a técnica de análise de agrupamento¹⁵ para determinar a similaridade dos elementos determinados entre os pontos de amostragem. Considerou-se que os dados correspondentes a cada metal, em uma dada comunidade, correspondem à uma realização da variável multidimensional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO. O estudo mineralógico das comunidades por difração de raios X aponta como sendo as espécies predominantes os minerais do grupo das caulinitas, ilitas e vermiculitas. A predominância dos grupos argilominerais caulinita, ilita e vermiculita com presença de esmectita e montmorilonita, como mostrado na Tabela 2, sugere que em alguns pontos de coletas pode ocorrer maior ou menor troca de elementos do sedimento para a coluna de água. A avaliação da concentração química das amostras de sedimento utilizando-se fluorescência de raios X. Os resultados são mostrados na Tabela 3. Podemos observar que os principais constituintes são a sílica e o óxido de alumínio, seguido pelo óxido de ferro e manganês. Realizando a análise por agrupamento avaliando os dendrogramas podemos observar que exibem um salto muito grande para a formação de um novo grupo, este grupo possui elementos não muito homogêneos entre si e que, (Figura 2 e 3) os elementos analisados (Fe, Mg, Mn, Al, Ca, P, Ba, Co, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb e Cr) estão distribuídos aleatoriamente em sua maioria, caracterizando que fazem parte da geoquímica da região.

Tabela 2. Presença dos grupos argilominerais nas comunidades identificadas

Elemento predominante	Caulinita	Ilita	Vermiculita	Montmorilonita	Esmectita
	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	$(K,H_2O)_2(Si)_8(Al,Mg,Fe)_4O_{20}(OH)_4$	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	$(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
Comunidade					
IG 61	++	+	▲	▲	■
IG 65	++	■	■	▲	▲
IG 68	++	■	▲	▲	▲
IG 69	+	▲	▲	▲	▲
IG 70	++	+	▲	▲	■
IG 83	++	+	▲	▲	▲
IG VGS	+	■	▲	▲	▲

▲: ausente; ■: traços; +: presente; ++:predominante

Tabela 3. Composição do sedimento.

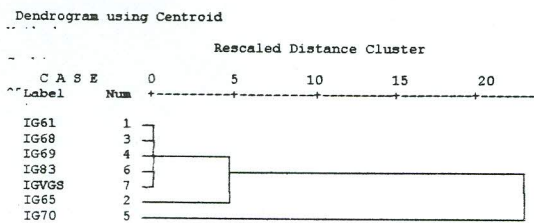
Identificação	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	MnO (%)	TiO (%)	PFogo
IG 61	81,36	0,48	7,85	2,96	0,33	0,53	0,05	1,33	0,04	1,12	3,89
IG 65	53,83	0,38	16,88	9,29	0,30	0,31	0,28	0,89	0,16	3,01	14,61
IG 68	42,48	0,05	25,47	9,10	0,28	0,35	0,25	0,70	0,18	2,32	18,77
IG 69	34,99	0,03	26,69	11,97	0,94	0,32	0,24	0,34	0,21	1,71	22,56
IG 70	52,11	0,47	19,83	9,40	0,34	0,24	0,21	1,72	0,28	1,22	14,13
IG 83	55,02	0,25	21,56	7,60	0,16	0,28	0,13	0,76	0,09	1,15	12,95
IG VGS	83,76	0,45	6,98	2,12	0,35	1,02	0,03	3,09	0,08	0,66	1,41

Avaliando por comunidade em função dos elementos podemos observar que o Fe nos pontos de coleta IG 64 e IG 70 está bem dissociado das demais comunidades, sugerindo que provém de solo vermelho-arroxeadado composto por minerais ferromagnesianos que existe na região. O Mn nos pontos IG 65 e IG 70 apresenta um comportamento dissociado diferenciado das demais possivelmente pela disponibilidade de óxido de ferro e de manganês lixiviados das rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas. O Mg apresenta uma distribuição uniforme, exceto para a comunidade IG VGS, possivelmente o elemento provém da alteração local de anfibólitos. O Al, possivelmente provém de rochas alteradas do Maciço de Poços de Caldas apresentando uma distribuição homogênea por ser uma região de rochas fraturadas. O fósforo apresenta uma distribuição homogênea entre as comunidades, porém destaca-se na comunidade IG VGS, que tem influência antrópica, por serem estas comunidades, as de maior porte, conseqüentemente, de maior contribuição de efluentes domésticos. O Ca apresenta uma dissociação na comunidade IG 69. O Co apresenta uma distribuição homogênea nas comunidades não tendo influência. O Ba apresenta forte similaridade nas comunidades IG 63, IG 66, IG 68 e IG 83, por estar presentes em diferentes litologias. O Cu, Ni, Cd e Cr apresenta uma distribuição muito baixa entre as comunidades, não apresentando diferenças significativas. O Pb apresenta uma distribuição homogênea na maioria das comunidades pois pode estar associado a minerais hidrotermais do Maciço de Poços de Caldas.

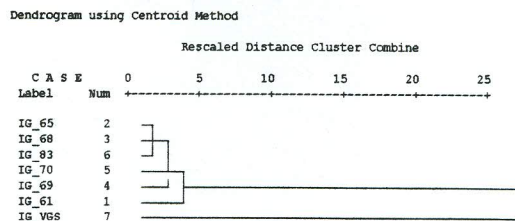
CONCLUSÕES. Em função dos resultados encontrados e das discussões até este ponto, sobre os estudos da concentração dos elementos na água bruta e sedimento podemos concluir: que os argilominerais predominantes são caulinita e ilita, que apresenta baixa capacidade de troca catiônica, caracterizando que o sedimento não contém atividade antrópica incorporado a ele; os valores dos elementos determinados apresentam valores baixos, com exceção do fósforo nas estações de captação próximas a comunidades de grande porte (IG 61 e IG VGS), que apresenta um aumento de 3 vezes. O chumbo apresenta valores elevados possivelmente devido a manifestações hidrotermais proveniente do Maciço de Poços de Caldas

AGRADECIMENTOS. FINEP/PADCT III e FAFESP, programa Políticas Públicas pelo apoio financeiro e a SABESP pela ajuda logística.

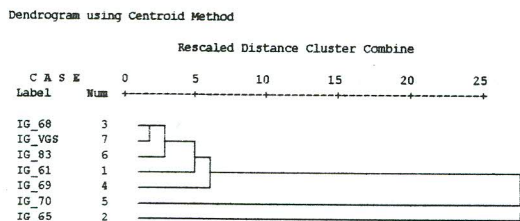
RESUMO: Estudou-se neste trabalho a influência da composição dos sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio Pardo em áreas de captação de água destinadas ao abastecimento público. Foram feitas análises mineralógicas e químicas. Os dados foram estudados utilizando-se análise estatística de agrupamento onde foi verificado a influência da composição mineralógica na adsorção de metais.



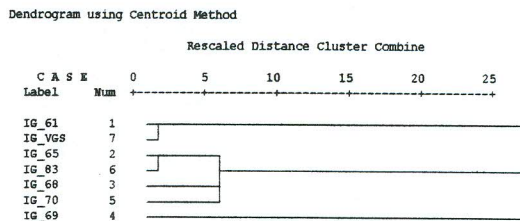
Ferro



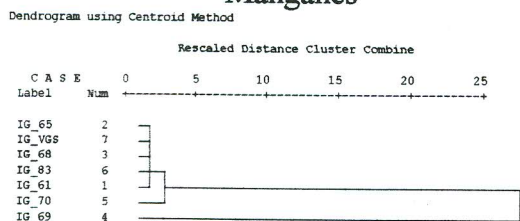
Magnésio



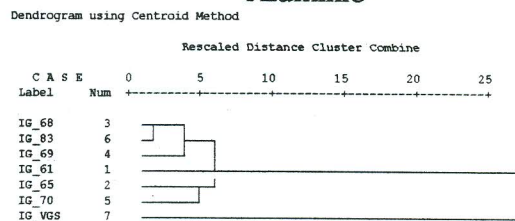
Manganês



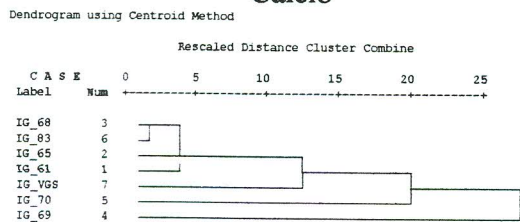
Alumínio



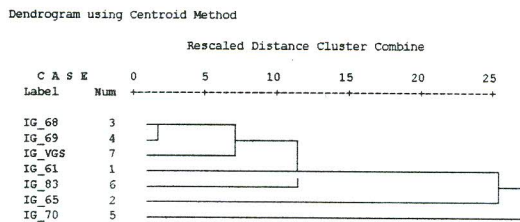
Cálcio



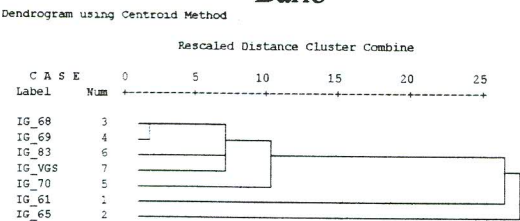
Fósforo



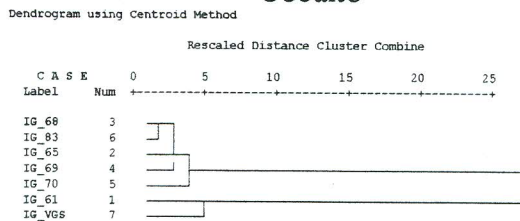
Bário



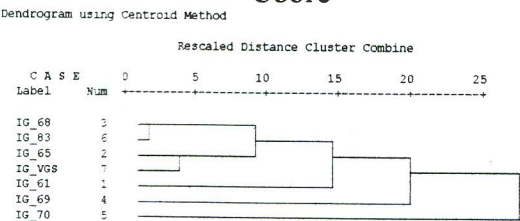
Cobalto



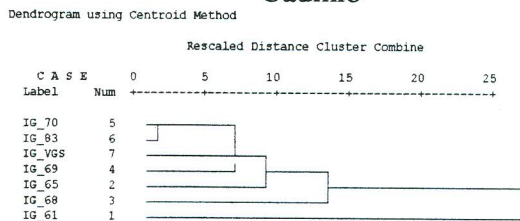
Cobre



Cádmio



Chumbo



Cromo

Figura 1 – Dendrograma das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos metais na fração digestão

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EPA (1991). Handbook: Remediation of Contaminated Sediments. Cincinnati, 44p.
2. SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; SILVA, J.C.G.E. (1999). Sediments as Monitors of Heavy Metal Contamination in the Ave River Basin (Portugal): Multivariate Analysis of Data. *Experimental Pollution*, **105**, pp. 311-323.
3. DROPO, I.G. e JASKOT, C., (1986). Impact of River Transport Characteristics on Contaminant Sampling Error and Design. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp. 161-170
4. GATTI, L.V. (1997) Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP) – (Tese de Doutorado), São Carlos, SP.
6. DAVIDSON, C.; THOMAS, R.P.; McVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJON, D.; URE, A.M. (1994). Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments. *Analytica Chimica Acta*, **291**, pp. 277-286.
7. LACERDA, L.D.; PAUL, F.C.F.; OVALLE, A.R.C.; PFEIFER, W.C.; MALN, O. (1990). Trace Metals in Fluvial Sediments of the Madeira River Watershed, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environmental*, **97/98**, pp. 525-530.
8. LIU, W.; WANG, W.; WEN, X.; TANG, H. (1999). The Application of Preliminary Sediment Quality Criteria to Metal Contamination in the Le An River. *Environmental Pollution*, **105**, p. 355-366
9. TRUCKENBRODT, D. & EINAX, J. (1995). Sampling Representatively and Homogeneity of River Sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, pp. 437-443.
10. WETZEL, R. G., (1983). **Limnology**. 2º ed. Chicago: Sauders College Publishing.
11. ESTEVES, F.A. (1988). **Limnologia**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 575p.
12. BRADY, N.C. (1989) **Natureza e Propriedades do Solo**. 7º ed.. Livraria Freitas Bastos. São Paulo, 898 p.
13. IPT (1981) **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Vol. II**
14. ALLOWAY, B.J. & AYRES, D.C., (1997). **Chemical Principles of Environmental Pollution**, 2 ed., Ed. Chapman & Hall, New York
15. NOLTING, R.F., DE JONG, J.T.M. (1994). Sample and Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Surface Seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**, p. 189-196.
16. BUSSAB, W.O & MORETTINI, P.A. (1987). **Estatística Básica**. 4º ed. São Paulo. Atual, 321 p.

Publicação eletrônica Completa.

CD Room: Anais do I Simpósio Internacional sobre tecnologias de apoio à gestão de recursos hídricos. 10/07 a 13/07/2001, João Pessoa Paraíba. Brasil