

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

*Campus de Rio Claro*

**Uso do  $^{210}\text{Pb}$  na cronologia da contaminação de cromo em sedimentos do Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP)**

FANNY ROXANA MAMANI MATAMET

*Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto*

Tese de Doutorado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, para obtenção do título de Doutor em Geociências.

Rio Claro (SP)  
2013

## DEDICATORIA

---

*A DEUS, porque sempre cuida de min. E aos meus  
pais, Isidro J. e Elsa E.  
exemplos de amor e harmonia.*

## AGRADECIMENTOS

---

A realização deste trabalho contou com a participação de varias pessoas e entidades, as quais registro aqui meus sinceros agradecimentos.

- Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador **Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto** por todo seu entusiasmo na orientação deste trabalho. Obrigado de coração pela paciência, pela confiança, pela amizade, pelos ensinamentos e pelos exemplos de profissionalismo e dedicação a profissão que levarei comigo pra sempre.
- Meus sinceros agradecimentos ao CAPES pelo apoio financeiro durante o primeiro ano do meu doutorado e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro garantido na bolsa de doutorado durante os três últimos anos de pesquisa.
- Obrigada a Universidade Estadual Julio Mesquita Filho (UNESP) a qual tenho muito carinho. Obrigado a todos do Instituto de Geociências e Ciências Exatas que fizeram parte desta minha passagem pela UNESP. Agradeço também de coração de forma muito especial a Rosangela Vacello secretaria do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – Campus Rio Claro, obrigada pela paciência e apoio constante durante estes quatro anos.
- Agradeço ao FUNDUNESP (Fundação para o Desenvolvimento da UNESP) pela ajuda econômica que auxilio na saída de campo e análises em laboratório.
- Também, agradecer ao CEA (Centros de estudos ambientais) da UNESP pelas análises químicas das águas.
- Esta tese de doutorado não seria exequível sem a cooperação de centros de pesquisa em outras universidades. Sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Renato Campello Cordeiro da UFF - Universidade Federal de Fluminense, Niterói (RJ), pelas análises granulométricas dos sedimentos.
- Meu eterno obrigado a minha família, sempre presente, até os mais distantes. Pai, mãe e irmãos, sem vocês nada disso teria frutificado.
- Aos meus colegas e amigos, grandes pensadores e o futuro da ciência brasileira: Juliana Galhardi, Fabiana Meira, Ricardo, Denise, Leiliane, Thiago, Lara, Carolina, Ricardo, Márcia Sayuri obrigado pelas longas conversas, pela companhia nos congressos e pela amizade sempre presente.
- Agradeço muito a todos pelos momentos vividos, experiências trocadas, lições e conversas sempre muito bem vindas. Pode ser que alguns nomes não constem aqui, mas saibam que trago no coração cada um que fez parte da minha vida nestes 4 anos. Obrigada!

## ÍNDICE

---

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

I. INTRODUÇÃO

II. OBJETIVOS

III. LOCALIZAÇÃO, ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO.

IV. MATERIAL E METODOS

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

VI. CONCLUSÕES.

REFERÊNCIAS

## SUMARIO

---

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

ÍNDICE

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

<b>CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
<i>1.1. Apresentação</i> .....	1
<i>1.2. História do setor industrial de couro e calçado em Franca</i> .....	3
<i>1.3. Fontes, ciclos e usos do cromo</i> .....	7
<i>1.4. Aspectos patológicos devido ao consumo de cromo</i> .....	8
<i>1.5. Distribuição geoquímica de cromo em sedimentos de rio</i> .....	11
<i>1.2. Métodos de datação</i> .....	12
<i>1.2.1. Métodos dos radiométricos</i> .....	12
<i>1.2.2. O <sup>210</sup>Pb como traçador geocronológico</i> .....	14
<i>1.2.3. Deposição de <sup>210</sup>Pb em sedimentos</i> .....	15
<i>1.6.4. Modelos para a determinação da taxa de sedimentação utilizando o <sup>210</sup>Pb</i> .....	16
<i>1.6.4.1. Concentração Inicial Constante – CIC</i> .....	17
<i>1.6.4.2. Taxa de Suprimento Constante – CRS</i> .....	18
<b>CAPITULO 2 – OBJETIVOS</b> .....	21
<i>2.1. Justificativas</i> .....	21
<b>CAPITULO 3 – LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO</b> ..	23
<i>3.1. Localização e acesso</i> .....	23
<i>3.2. Aspectos geológicos</i> .....	23

3.3. <i>Clima e vegetação</i> .....	26
3.4. <i>Hidrografia</i> .....	27
<b>CAPITULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
4.1. <i>Coleta das amostras de água, sedimento e tratamento em laboratório</i> .....	30
4.2. <i>Caracterização das águas</i> .....	37
4.2.1. <i>Determinação dos parâmetros físicos e químicos das águas</i> .....	37
4.3. <i>Caracterização dos sedimentos</i> .....	37
4.3.1. <i>Determinação dos principais óxidos nos sedimentos</i> .....	37
4.3.2. <i>Determinação do teor de matéria orgânica</i> .....	37
4.3.3. <i>Determinação da granulometria em sedimentos</i> .....	38
4.3.4. <i>Determinação do <sup>210</sup>Po nos sedimentos por espectrometria alfa</i> .....	38
4.3.5. <i>Determinação do <sup>238</sup>U nos sedimentos por espectrometria alfa</i> .....	41
4.3.6. <i>Espectrometria alfa</i> .....	46
4.3.7. <i>Determinação da concentração do cromo nos sedimento</i> .....	49
<b>CAPITULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
5.1. <i>Análises das águas</i> .....	50
5.1.1. <i>Concentração de cromo e parâmetros físicos e químicos nas águas</i> .....	50
5.2. <i>Análises dos sedimentos</i> .....	57
5.2.1. <i>Principais óxidos</i> .....	57
5.2.2. <i>Matéria orgânica e relação com o cromo</i> .....	61
5.2.3. <i>Granulometria e relação com o cromo</i> .....	63
5.2.4. <i>O <sup>210</sup>Pb presente nos sedimentos</i> .....	65
5.2.5. <i>O <sup>238</sup>U presente nos sedimentos</i> .....	66
5.2.6. <i>Taxa de Sedimentação mediante o método do <sup>210</sup>Pb</i> .....	71
5.2.7. <i>Distribuição de cromo e o tempo de deposição nos sedimentos</i> .....	80
<b>CAPITULO 6 – CONCLUSÕES</b> .....	86
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	88
<b>APÊNDICE</b> .....	101

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b> – Ciclo do cromo no solo e na água (adaptado de Nriagu & Nieboer, 1988).....	8
<b>Figura 2</b> – Esquema de decaimento das séries naturais do Urânio e Tório (Ivanovich & Harmon, 1992).....	15
<b>Figura 3</b> – Dinâmica do $^{210}\text{Pb}$ no meio ambiente (Lima, 1996).....	16
<b>Figura 4</b> – Esquema do modelo CIC.....	18
<b>Figura 5</b> – Esquema do modelo CRS.....	19
<b>Figura 6</b> – Mapa de localização da área de estudo. Ribeirão dos Bagres na região de Franca (SP).....	24
<b>Figura 7</b> – Mapa geológico da região de Franca (SP).....	26
<b>Figura 8</b> – Localização mais detalhada dos pontos de coleta. Pontos RX1, RX3, RX5 e RX6 no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	31
<b>Figura 9</b> – Ponto RX1, nascente do Ribeirão dos Bagres no Jardim Ribeira, região de Franca (SP).....	32
<b>Figura 10</b> – Ponto RX3, próximo ao distrito industrial de curtume e calçado, região de Franca (SP).....	33
<b>Figura 11</b> – Ponto RX5, a 600 metros da estação de tratamento de esgoto (ETE), região de Franca (SP).....	33
<b>Figura 12</b> – Ponto RX6, próximo à descarga no rio Sapucaí, região de Franca (SP).....	34
<b>Figura 13</b> – Aspectos da coleta de sedimentos no Ribeirão dos Bagres: (a) introdução do tubo de coleta; (b) Retirada do testemunho coletado para as análises.....	34
<b>Figura 14</b> – Coleta de amostra de água para análises química dos pontos RX1, RX3, RX5 e RX6 no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	35
<b>Figura 15</b> – Medição "in situ" do pH e temperatura nas amostras de água utilizando DIGIMED DM-2.....	35
<b>Figura 16</b> – Tratamento das amostras de sedimentos em laboratório: (a) amostragem em intervalos de 3x3 cm; (b) homogeneização e quarteamento das amostras; (c) condicionamento das alíquotas em sacos plásticos; (d) secagem e moagem das amostras para análise.....	36
<b>Figura 17</b> – Série do $^{238}\text{U}$ : do $^{210}\text{Pb}$ ao $^{210}\text{Po}$ , com indicação das meias vidas dos radionuclídeos e as energias das partículas beta e alfa emitidas (Baskaran et al., 1995-1996).....	39

<b>Figura 18</b> – Diagrama esquematizado em três fases para obter o $^{210}\text{Po}$ nas amostras de sedimentos do Ribeirão dos Bagres, Franca (SP).....	40
<b>Figura 19</b> – Diagrama esquematizado das fases para obter o $^{238}\text{U}$ nas amostras de sedimentos do Ribeirão dos Bagres, Franca (SP).....	42
<b>Figura 20</b> – Béqueres com as amostras de sedimentos na chapa.....	43
<b>Figura 21</b> – Colunas de troca iônica onde foram realizadas as separações dos isótopos de U44	
<b>Figura 22</b> – Eletrodeposição de Urânio: (a) célula de eletrodeposição, (b) solução final dentro da célula de eletrodeposição (c) célula de eletrodeposição ligada à fonte estabilizada, Modelo TCA.....	45
<b>Figura 23</b> – Amostras de U eletrodepositados em disco de aço inoxidável.....	46
<b>Figura 24</b> – Espectrômetro alfa utilizado para as medidas dos isótopos nas amostras de sedimento.....	49
<b>Figura 25</b> – Diagrama de Piper das amostras de água nos pontos RX1, RX3, RX5 e RX6 do Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	56
<b>Figura 26</b> – Distribuição da fração argila (triângulos) e silte (losangos) ao longo dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.....	64
<b>Figura 27</b> – Variação da atividade $^{210}\text{Pb}$ excesso com a profundidade nas amostras de sedimentos dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.....	71
<b>Figura 28</b> – Relação da atividade Ln do $^{210}\text{Pb}$ (não produzido) e a massa acumulada nos sedimentos dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.....	74
<b>Figura 29</b> – Idade das camadas sedimentares ao longo dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.....	76
<b>Figura 30</b> – Tempo de deposição em função da profundidade dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5, (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres, e (e) Densidade demográfica da região de Franca (SP) entre os anos de 1833 e 2010 (FONTE: IBGE, 2008).....	79
<b>Figura 31</b> – Teores de Cr (ppm) em função ao ano de deposição nos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6 coletados em 2010 no Ribeirão dos Bagres.....	83
<b>Figura A1</b> – Espectrograma alfa do $^{210}\text{Po}$ extraído da amostra RX3-1 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	101
<b>Figura A2</b> – Espectrograma alfa do $^{210}\text{Po}$ extraído da amostra RX3-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	101
<b>Figura A3</b> – Espectrograma alfa do $^{210}\text{Po}$ extraído da amostra RX5-2 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	102



<b>Figura A4</b> – Espectrograma alfa do $^{210}\text{Po}$ extraído da amostra RX6-1 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	102
<b>Figura A5</b> – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX1-3 coletadas no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	103
<b>Figura A6</b> – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX3-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	103
<b>Figura A7</b> – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX5-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	104
<b>Figura A8</b> – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX6-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).....	104

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1</b> – Pontos de coleta dos testemunhos geo-referenciados com GPS ( <i>Global Positioning System</i> ).....	32
<b>Tabela 2</b> – Energia, meia-vida e intensidade dos radionuclídeos emissores alfa (Seelmann-Eggebert et al., 1981).....	47
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros físicos e químicos das amostras de águas nos pontos RX1, RX3, RX5 e RX6, coletadas em junho de 2010 no Ribeirão dos Bagres.....	51
<b>Tabela 4</b> – Valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão dos principais óxidos (%) nas amostras de sedimentos dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	57
<b>Tabela 5</b> – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em $p = 0,05$ .....	58
<b>Tabela 6</b> – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em $p = 0,05$ .....	58
<b>Tabela 7</b> – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em $p = 0,05$ .....	59
<b>Tabela 8</b> – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em $p = 0,05$ .....	59
<b>Tabela 9</b> – Concentração da matéria orgânica (MO) nos sedimentos nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	61
<b>Tabela 10</b> – Porcentagem máxima e mínima para areia, silte e argila nas amostras de sedimentos nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	63
<b>Tabela 11</b> – $^{210}\text{Pb}$ determinado a partir dos resultados das análises de $^{210}\text{Po}$ nos sedimentos dos perfis RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	66
<b>Tabela 12</b> – Valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ , $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$ a partir dos resultados das análises de $^{238}\text{U}$ nos sedimentos do perfil RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	69
<b>Tabela 13</b> – Valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ , $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$ a partir dos resultados das análises de $^{238}\text{U}$ nos sedimentos do perfil RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	69
<b>Tabela 14</b> – Valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ , $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$ a partir dos resultados das análises de $^{238}\text{U}$ nos sedimentos do perfil RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	70

<b>Tabela 15</b> – Valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ , $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{n\~{a}o produzido}}$ a partir dos resultados das análises de $^{238}\text{U}$ nos sedimentos do perfil RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	70
<b>Tabela 16</b> – Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ nos testemunhos RX1 e RX3 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	73
<b>Tabela 17</b> – Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ nos testemunhos RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	74
<b>Tabela 18</b> – Tempo e ano de deposição de sedimentos nos testemunhos RX1 e RX3 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	75
<b>Tabela 19</b> – Tempo e ano de deposição de sedimentos nos testemunhos RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	76
<b>Tabela 20</b> – Teores de Cr total (mg/kg) nas amostras de sedimentos nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.....	81
<b>Tabela 21</b> – Valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão de Cr total (mg/kg) nas amostras de sedimentos de testemunhos coletados no Ribeirão dos Bagres.....	82
<b>Tabela A1</b> – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	105
<b>Tabela A2</b> – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	105
<b>Tabela A3</b> – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	105
<b>Tabela A4</b> – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	106
<b>Tabela A5</b> – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila, $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	106
<b>Tabela A6</b> – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila, $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	106
<b>Tabela A7</b> – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila, $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	107
<b>Tabela A8</b> – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila, $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ em sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	107

<b>Tabela A9</b> – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	107
<b>Tabela A10</b> – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	108
<b>Tabela A11</b> – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	108
<b>Tabela A12</b> – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.....	108
<b>Tabela A13</b> – Resultados das análises de $^{210}\text{Po}$ por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	109
<b>Tabela A14</b> – Resultados das análises de $^{210}\text{Po}$ por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	109
<b>Tabela A15</b> – Resultados das análises de $^{210}\text{Po}$ por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	110
<b>Tabela A16</b> – Resultados das análises de $^{210}\text{Po}$ por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	110
<b>Tabela A17</b> – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	111
<b>Tabela A18</b> – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	111
<b>Tabela A19</b> – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	111
<b>Tabela A20</b> – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).....	112
<b>Tabela A21</b> – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX1.....	112
<b>Tabela A22</b> – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX3.....	112
<b>Tabela A23</b> – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX5.....	113
<b>Tabela A24</b> – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX6.....	113

## RESUMO

---

A produção de couro, principal matéria-prima para a confecção de calçados, traz grandes benefícios econômicos para a região de Franca (SP), que é um importante pólo industrial da cadeia produtiva de couro e considerada também como a “capital do calçado”, contribuindo em grande parte para a comercialização e exportações de couros. A ânsia pela conquista de mercados e pelo lucro rápido tem provocado interesse governamental, especialmente devido às indústrias coureiras que utilizam como base o cromo no processamento do couro, gerando grandes quantidades de resíduos que, muitas vezes, são dispostos de forma inadequada, contribuindo para a deterioração rápida dos recursos hídricos e bióticos do meio ambiente. Neste sentido, o Ribeirão dos Bagres, na região de Franca, Estado de São Paulo, apresenta problemas de contaminação das águas e sedimentos por cromo e, possivelmente, outros metais pesados gerados pelas indústrias de couro localizadas dentro da cidade. O presente estudo objetivou avaliar a cronologia a partir da taxa de sedimentação no Ribeirão dos Bagres, usando o método do  $^{210}\text{Pb}$ , de maneira a acompanhar mudanças históricas ocorridas nas concentrações de cromo. Para isso, vários aspectos específicos foram determinados nos sedimentos tais como, concentração de cromo, taxa de sedimentação, a cronologia dos sedimentos, óxidos, matéria orgânica, granulometria e parâmetros físico-químicos das águas. Os resultados mostraram concentração máxima de Cr de 26,25 mg/kg e mínima de 0,83 mg/kg nos sedimentos que estão abaixo da média dos folhelhos mundiais, indicando ausência de aportes antropogênicos na área de estudos. As taxas de sedimentação obtidas com as análises de  $^{210}\text{Pb}$  situam-se entre 0,07 e 0,77 g.cm<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup> e, foram verificados sedimentos mais antigos, com idade de 177 anos e sedimentos mais recentes com idade de 4 anos. Os níveis de matéria orgânica nos sedimentos se mostraram altos quase em todos os testemunhos. A análise dos óxidos mostrou a sílica como o maior constituinte dos sedimentos, sendo as frações finas (silte e argila) predominantes e, mostrou-se particularmente importante no controle de metais totais. Em adição, as análises dos parâmetros físicos e químicos das águas indicaram que a qualidade das águas é boa, estando apta para a agricultura e pecuária.

**Palavra chave:** Ribeirão dos Bagres, sedimentos, cronologia por  $^{210}\text{Pb}$ , cromo.

## ABSTRACT

---

The production of leather, the main raw material for making shoes, bring major economic benefits to the region of Franca (SP), which is an important industrial hub in the chain production of leather and also considered as the "shoe capital", contributing largely to the marketing and exports of leather. The lust for conquest of markets and quick profit has caused government interest, especially due to leather industries that use chromium as a base in leather processing, generating large amounts of waste that are often disposed of inappropriately contributing to the rapid deterioration of water resources and biotic environment. In this sense, Ribeirão dos Bagres, in the region of Franca, São Paulo, presents problems of contamination of waters and sediments by Chrome and possibly other heavy metals that are generated by the leather industries located within the city. The objective of the present study was to evaluate the chronology from the sedimentation rate in Ribeirão dos Bagres, using the  $^{210}\text{Pb}$  method in order to track historical changes that occurred in the concentrations of chromium. To this end, various specific issues were determined in sediments such as chromium concentration, sedimentation rate chronology of sediments, oxides, organic matter, granulometry and physico-chemical parameters of water. The results showed maximum concentration of Cr in the sediments (26.25 mg / kg) and minimum (0.83 mg / kg) and are below the World's average for shales, indicating the absence of anthropogenic contributions in the area of study. The sedimentation rates obtained from the analysis of  $^{210}\text{Pb}$  are between 0.07 and 0.77 g.cm<sup>-2</sup>.ano<sup>-1</sup>, sediments were observed in the oldest age of 177 years and younger sediments at the age of four years. The levels of organic matter in sediments have shown high almost all the witnesses. The analysis showed the oxides of silica as the major constituent of the sediments, the fine fractions (silt and clay) were predominant in sediments and were particularly important in controlling total metals. In addition, the analysis of the physical and chemical parameters of water indicated that water quality is good and is suitable for agriculture and livestock.

Keyword: Ribeirão dos Bagres, sediment,  $^{210}\text{Pb}$  chronology for, chrome.

## CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO

---

### 1.1. APRESENTAÇÃO

As atividades antrópicas vêm causando problemas ambientais no uso do solo e do subsolo, e têm prejudicado também os recursos hídricos devido as atividades industriais, mineração, urbanização desordenada, agricultura, pecuária, construção de barragens visando à geração de hidroeletricidade, uso não controlado de água subterrânea, dentre outras (MACHADO, 1995). Alguns estudos têm demonstrado que ocorre grave contaminação dos sedimentos dos rios e águas próximos de zonas de industrialização e mineração, levando, também, à contaminação dos peixes, consumidos pela população ribeirinha (NRIAGU & PACYNA, 1988; ATSDR, 2000).

Os sedimentos marinhos são considerados o último reservatório de grande quantidade de substâncias e elementos eliminados nos corpos de águas costeiras, sobretudo substâncias contaminantes, como compostos clorados e metais pesados. Porém, os sedimentos são ambientes não passivos, onde ocorrem mudanças físicas e químicas, nas quais muitos dos elementos são reciclados e transformados, podendo alguns deles retornar à coluna de água (SUESS, 1980; OLSEN et al., 1982).

Dentre as substâncias que ingressam nos corpos de água, os metais pesados constituem um grupo de elementos cuja abundância nos ambientes marinhos tem sido muito estudada, devido à sua toxicidade e por ter origem natural e antropogênica (CHESTER & MURPHY, 1990; GIORDANO et al., 1992; FRENCH, 1993). Se as condições geoquímicas dos sedimentos favorecem a formação de compostos insolúveis, como metais introduzidos por diferentes fontes, antropogênicas ou natural. Isto permite que fique registrada nos sedimentos a história dos processos que aportam essas substâncias (GOLDBERG et al., 1977; BENNINGER et al., 1981).

Para avaliar as mudanças de aportes dos metais que ocorrem durante determinado tempo numa zona de deposição, pode-se utilizar um traçador que se associe às partículas sedimentárias e, dependendo da escala de tempo em que isto acontece, podem-se utilizar traçadores radioativos naturais da série do urânio, que originam diferentes radioisótopos com distintas meias-vidas e comportamento geoquímico que permite determinar os fluxos para os

sedimentos. Numa escala de 100 ~ 150 anos, o radioisótopo mais utilizado é o  $^{210}\text{Pb}$  da série do  $^{238}\text{U}$ , que tem uma meia vida de 22,3 anos, sendo o aporte atmosférico a principal fonte. Trata-se de um produto do decaimento do seu precursor, o gás inerte  $^{222}\text{Rn}$  (TUREKIAN et al., 1977; BENNINGER, 1978; SALAMANCA, 1993).

O  $^{222}\text{Rn}$  na atmosfera decai para o  $^{210}\text{Pb}$ , o qual é altamente reativo e associa-se rapidamente às partículas, precipitando-se, depois, na superfície. Isso o torna útil para estudos de fluxos de entrada e processos que determinam a distribuição dos elementos reativos nos sedimentos, como os metais pesados, permitindo, assim, estimar as taxas de sedimentação e calcular a idade dos estratos específicos na coluna de sedimentos num determinado tempo equivalentes a 5 - 7 vezes à sua meia vida, isto é, os últimos 120 anos, período no qual foram desenvolvidas as indústrias de muitas áreas urbanas.

A região de Franca (SP), nesse panorama, configura-se como um ponto estratégico de contaminação ambiental, pois nela abriga-se um dos mais importantes polos industriais do Brasil, que contém dezenas de fábricas de grande porte responsáveis por emissões de sólidos, líquidos e de gases poluentes no ambiente. Dessas indústrias, a produção de couro e calçados é a principal fonte de contaminação por cromo do sistema local Cultri (2008). O Ribeirão dos Bagres representa um ambiente no qual se conjugaram inúmeras mudanças ambientais, tais como: alterações na descarga fluvial por influência da variabilidade climática natural, rompimento de barragem e crescimento populacional. O recebimento de efluentes sem nenhum tratamento leva à poluição do Ribeirão dos Bagres que, por sua vez, deságua no Rio Sapucaí, prejudicando dessa forma toda a região norte-nordeste do Estado de São Paulo.

Apesar da exposição ao cromo gerado por produtores de couro na cidade de Franca, foram desenvolvidos até o momento poucos estudos relacionados ao impacto ao meio ambiente por parte das indústrias. Dias & Garcia (2002) apresentaram um estudo sobre a caracterização da presença de metais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) na concentração total em lodos de curtume. Foi verificado que o cromo apresentou fatores de concentração de 749 mg/kg (lodo seco) e isso foi atribuído à detecção de despejos clandestinos efetuados por curtumes localizados no município de Franca. Por outro lado, Pb, Ni, Cu e Zn apresentaram concentrações de 135 mg/kg, 59 mg/kg, 271 mg/kg e 850 mg/kg, respectivamente, não atribuídas a uma fonte específica de contaminação. Martín & Nunes (2007), por exemplo, mostraram resultados sobre efeito adverso de amostras de lodo, oriundo das estações de



tratamento de efluentes das cidades de Franca (SP) e Barueri (SP) sobre microcrustáceos de água doce.

Dessa forma, até o momento, não foi realizado nenhum tipo de estudo relacionado ao comportamento geoquímico do Cr nos sedimentos, enfocando a evolução histórica de contaminação. Neste trabalho, utiliza-se o  $^{210}\text{Pb}$  como traçador dos processos de sedimentação do material particulado para estabelecer a cronologia, método utilizado por Bonotto et al. (2005) e Bonotto & Lima (2006). Paralelamente, estuda-se nos sedimentos a distribuição do cromo pela utilidade de combinarem-se técnicas radiométricas com estudos clássicos de abundância e distribuição de contaminantes (neste caso, metais pesados) para avaliar a contaminação ou não de um metal pesado feito o cromo e seu impacto na área de estudo. Os resultados também contribuem para a formação de uma base de dados para estudos futuros, relacionados a problemas antrópicos que ocorrem em diferentes bacias hidrográficas.

## **1.2. HISTÓRIA DO SETOR INDUSTRIAL DE COURO E CALÇADO EM FRANCA**

Franca situa-se na região entre os rios Pardo e Grande e foi fundada no início do século XVIII por bandeirantes paulistas. Faz parte da 14ª Região Administrativa do estado, possuindo 328.176 habitantes. Está na região Nordeste do estado, a aproximadamente 400 km da capital paulista. Sua área total é de 609 km<sup>2</sup>, pertencendo à bacia hidrográfica do Sapucaí Mirim/Grande UGRHI 08, constituída por: Rio das canoas, Rio Pouso Alegre, Rio São João e Ribeirão Salgado (CULTRI, 2008).

A cidade de Franca um Arranjo Produtivo Local (APL) especializado na produção de calçados masculinos de couro, o que estimulou o surgimento de empresas correlatas. De acordo com Suzigan et al. (2003) e Barbosa (2004), o município constitui um exemplo perfeito de *cluster* industrial, pois concentra praticamente todo o elo produtivo da manufatura do calçado, reunindo desde o curtimento de couro (principal matéria-prima na confecção de calçados), produção de insumos (adesivos e selantes), componentes (solados e outros) e acessórios para calçado em geral, inclusive para fabricação de tênis e calçado de outros materiais, além do couro. Encontram-se também instaladas importantes fábricas produtoras de máquinas e equipamentos para a fabricação de calçados que surgiram pela necessidade de atendimento dos produtores locais e hoje fornecem seus produtos para outras regiões do país e também para o exterior. Segundo Suzigan et al. (2003), a aglomeração de produtores de calçado, de insumos e de componentes espalhou-se por diversos pequenos municípios vizinhos à Franca, como

Restinga, Patrocínio Paulista, Pedregulho, dentre outros. No entanto, Franca possui uma estrutura mais completa.

Para a compreensão da importância do *cluster* coureiro-calçadista na cidade de Franca, será traçado um breve histórico sobre a indústria, sob o prisma de Tosi (1998), que faz uma extensa pesquisa sobre a história econômica da cidade, que permitiu o surgimento e perpetuação do setor industrial do couro e calçado.

A origem do setor coureiro, posteriormente calçadista na cidade, tem seu alicerce em princípios do século XX, quando a cultura cafeeira, principal riqueza da região até então, atravessou um período de imenso declínio em virtude de diversas crises de ordem nacional e internacional. O desenvolvimento da atividade pecuária na região de Franca deu-se também mediante o fluxo migratório de habitantes das Minas Gerais frente ao declínio aurífero em fins do século XVIII. Os mineiros passaram a buscar terras férteis para a criação de gado e plantação de lavouras.

De acordo com Engler & Guiraldelli (2007), a criação do gado na região de Franca foi de fundamental importância para o surgimento da indústria calçadista na cidade, em função da grande disponibilidade do couro, matéria-prima essencial na produção de calçado. Iniciou-se a partir daí um processo de substituição do café pelo gado na região, especialmente no município de Franca, que apresenta características favoráveis de solo e relevo. Tal fato leva, inclusive, o município a transformar-se em um centro reprodutor de gado reconhecido nacionalmente no início do século passado. Com a introdução do gado, surgem os primeiros trabalhos em couro na cidade - celas de montarias, artefatos de couro e “sapatões”, desenvolvidos pelos tropeiros da região que lidavam com o gado - devido à grande quantidade de matéria-prima disponível.

Barbosa (2006) salienta que o surgimento dos curtumes na cidade ocorreu por alguns fatores, tais como o intenso fluxo de couros que transitavam pela “Estrada dos Goiares”, o que proporcionava uma facilidade para obtê-los; a existência de água em abundância em virtude dos diversos rios e córregos que circundam a região; e a forte presença de madeiras ricas em tanino. Isto porque o curtimento de couro realizado inicialmente em Franca utilizava madeiras ricas em tanino, neste caso o barbatimão, que possui em sua casca significativa quantidade desta substância química. Esta árvore era nativa da flora original do Planalto de Franca e passou a ser largamente explorada por conta da instalação de ferrovias na cidade. Para a construção dos tanques de curtimento, era utilizada a pedra tapiocanga, rica em óxidos de ferro e que

atuava como catalisador na solução de curtimento, lavagem dos couros e como fonte energética. A utilização de couro nesta época era ampla, sendo aplicada em estruturas compostas de couro, mobília, vestuário, dentre outras.

Segundo Oliveira (2003), o primeiro registro de industrialização da atividade de curtume de couro em Franca foi a partir de 1886, quando o Pe. Alonso Ferreira de Carvalho montou um curtume às margens do córrego Cubatão, com o objetivo de aproveitar o couro vindo com tropeiros de Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso.

Em Franca, em 1970, há notícias de instalação de pelo menos três curtumes em processo de mecanização, o que, conforme Barbosa (2007) indica uma tradição do setor na cidade. Profissões relacionadas à atividade coureira em Franca são uma constante há muito tempo. No entanto, as atividades de seleiro, sapateiro e lojas especializadas em selaria e sapataria organizadas na forma de empresas só apareceram nos últimos anos do século XIX. Assim, passou-se do artesanato (apesar não ter ocorrido sua extinção por completo) à implantação de indústrias, importantes no processo de perpetuação da atividade.

Atividades ligadas à cadeia produtiva do couro (como calçados, arreios, curtumes, sapateiros, sapatarias, seleiros, selarias) estavam presentes desde 1872 na cidade, quando a principal atividade era o comércio de sal. Em 1901, havia um mercado especializado na venda de produtos utilizados na confecção de calçados, arreios e selas. Nessa época, a atividade de couro e calçado em Franca comparava-se ao trabalho de alfaiates e costureiras modistas, cujas atividades indicavam serem trabalhadores independentes (TOSI, 1998).

Em 1911, a produção de calçados de Franca era expressiva, estando assim disposta: 149 botas, 25.696 botinas, 44 sapatos, 11.331 chinelos. De acordo com Tosi (1998), a cidade experimentava um progresso na indústria de couro, com a instalação de fábricas de calçados e indústria deste gênero. Após o ano de 1910, a produção de selas e calçados ultrapassa as fronteiras da cidade, sendo embarcadas na forma de encomendas para outras cidades, constituindo assim um mercado próprio.

O aumento dos embarques de couro foi impulsionado pelo processo de industrialização do setor. Até 1904, o curtimento era realizado utilizando-se lascas de barbatimão, cortadas manualmente; com o uso de máquinas de trituras, a produção aumentou. No entanto, com a escassez de matéria-prima para o curtimento (no caso o barbatimão, que estava se extinguindo juntamente com outras espécies de madeiras nobres da região), não houve crescimento da

quantidade de couros curtidos, fato que motivou Major Elias da Mota, em 1912, a viajar para o sul e investigar as condições de curtimento com cromo, bem como investigar os equipamentos mais adequados para a realização do processo.

Segundo Tosi (1998), em 1913 foi instalada pelo major Elias Mota a primeira indústria de curtume dotada de maquinarias importadas da Alemanha com a aplicação industrial de Cromo no curtimento de couro. O composto utilizado para essa finalidade é o sulfato crômico,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , também denominado sulfato trivalente e conhecido no jargão industrial como sal de cromo (MOTA, 2001).

Em 1920, há registros de três curtumes em Franca: Macedo Marx e Cia. ou Curtume Progresso, Pedro Pucci & Sobrinho, com 18 operários, e Elias Motta, conhecido como Curtume Cubatão que nesse ano possuía 81 operários. Já em 1921, foi criada a primeira fábrica de calçado de Franca, a Jaguar. A indústria possuía maquinaria que permitia uma produção diária de 150 pares, empregando 90 operários, sendo 65 trabalhando na confecção de calçado, 25 na selaria, 5 no balcão e 3 no escritório.

Na década de 1940, Franca tinha como principal indústria a de transformação de couros, e em segundo lugar a indústria de calçado e selas. As indústrias de curtumes no ano de 1939 tinham uma produção de 1.464 peles por semana, com forte tendência de aumento, principalmente destinada à exportação (TOSI, 1998). Após 1945, as fábricas relacionadas à confecção de calçado foram surgindo em Franca, como insumos – saltos, soldados vulcanizados em borracha, máquinas – solidificando assim o *cluster* coureiro-calçadista na cidade.

A região de Franca converteu-se em uma referência na indústria de calçado desde a década de 1970, quando o município já abrigava cerca de 280 a 300 empresas do setor calçadista e derivados de couro. Esse número cresceu a cada decênio, até que nas décadas de 1980 e 1990 já haviam se instalado na cidade em torno de 450 a 500 empresas, gerando uma mão-de-obra de aproximadamente 20 mil trabalhadores, como afirma o SindiFranca (2008).

Atualmente, de acordo com o mais recente cadastro geral de empregados e desempregados do Ministério de Trabalho (CAGED, 2008), Franca possui aproximadamente 28.000 empregos formais derivados de 760 indústrias de calçado, como aponta o último censo da indústria de calçado de Franca, de 2005, realizado pela UNICACEF/IPES.

Atualmente, a maioria dessas indústrias encontra-se no Distrito Industrial, localizado na zona oeste da cidade, mas também há indústrias situadas em todo o sítio urbano do município.

### 1.3. FONTES, CICLOS E USOS DO CROMO

O cromo é um metal de transição, que não ocorre livremente na natureza, mas na forma de seus compostos, podendo ser tóxico para o ser humano dependendo da sua forma de oxidação. Nestes processos ou fontes de contaminação, o cromo aparece nas formas trivalente, hexavalente e elementar. As fontes naturais de contaminação ambiental são por meio dos incêndios florestais e as erupções vulcânicas. O elevado conteúdo desse metal no ambiente tem origem nas atividades antropogênicas, como as indústrias de cromagem, a mineração, fabricação de cimento, fundições, indústria de galvanoplastia, fertilizantes, lixo urbano e industrial (curtimento de couro) para confecção de bens de consumo (WHO, 1988; ATSDR, 2000; HSDB, 2000).

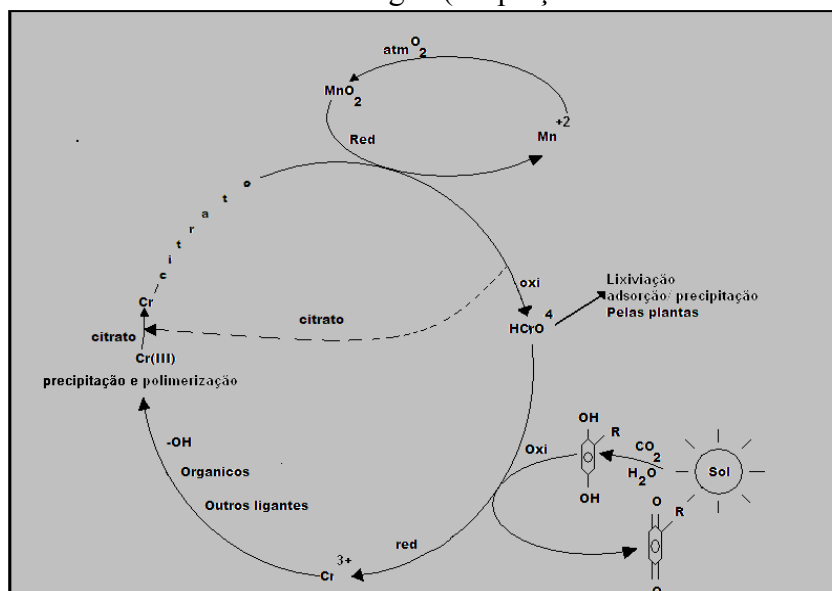
O cromo é usado principalmente na fabricação de aços inoxidáveis, estruturas de construção civil e ligas metálicas, que contêm normalmente um teor mínimo de 12 % do metal. O cromo concede a estes materiais uma resistência à corrosão, aumento significativo da dureza da camada e resistência ao atrito e ao desgaste (GIANNETTI et al., 2001).

Ele é usado em grande escala para a transformação de peles de animais em um produto resistente à biodegradação: o couro. O composto usado nesse processo é o sulfato de cromo III –  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot x \text{H}_2\text{O}$  – também denominado sulfato trivalente e conhecido no jargão industrial como sal de cromo (MOTA, 2001). O composto promove o enrijecimento da pele, garantindo a preservação do produto final. Cabe ressaltar que a legislação brasileira impõe uma série de regras rigorosas aos projetos industriais que utilizam esse elemento.

O processo de contaminação pode ser descrito através de um ciclo, iniciado quando o cromo ou seus compostos são lançados por processos industriais para corpos de água ou para a atmosfera, podendo sofrer transformações que contaminam ou não os meios (ar, água e solo). A oxidação e a redução do cromo constituem um processo cíclico. O ciclo completo do cromo (**Figura 1**) é termodinamicamente estável em um sistema em equilíbrio com o ar e com a água é menos estável. Isso nos leva a fazer suposições a respeito do comportamento desse elemento no solo. O ânion  $\text{HCrO}_4^-$  ( $\text{Cr}^{6+}$ ) é temporariamente retirado do ciclo, provavelmente em forma reduzida (NRIAGU & NIEBOER, 1988). Esse íon é reduzido num processo

conhecido como decromificação, análogo à denitrificação, que é a parte mais importante do ciclo do nitrogênio. Tal redução do  $\text{Cr}^{6+}$  é realizada pelo carbono, por meio da fotossíntese. Após a redução do cromo VI, o cromo III formado reage com diversos ligantes que podem torná-lo não reativo. Ligantes móveis, como o citrato, complexam o cromo III e o unem ao óxido de manganês da superfície do solo, local em que o cromo e citrato são oxidados. Também é possível a oxidação pelo oxigênio do ar sob a radiação UV. Quando os ligantes orgânicos estão presentes em excesso em relação ao cromo III, estes compostos orgânicos tendem a induzir a reação inversa de  $\text{MnO}_2$ , ligando o íon  $\text{Mn}^{3+}$ . Esse íon pode prevenir a formação de cromo VI ou reduzi-lo assim que ele se forma, acelerando a rotação do ciclo (BARTLETT, 1986; NRIAGU & NIEBOER, 1988).

**FIGURA 1** – Ciclo do cromo no solo e na água (adaptação de NRIAGU & NIEBOER, 1988).



#### 1.4. ASPECTOS PATOLÓGICOS DEVIDO AO CONSUMO DE CROMO

O cromo é um elemento químico identificado como essencial à nutrição humana; uma ingestão diária abaixo do nível determinado leva a sintomas de deficiência. Embora esteja presente nos organismos em pequenas quantidades, contribui para a realização de importantes funções, particularmente no metabolismo da glicose (MERTZ, 1969). No entanto, quando em concentrações elevadas e, sobretudo em estado de oxidação diferente de III, é potencialmente perigoso à saúde e ao equilíbrio ambiental (NRIAGU & NIEBOER, 1988).

O estabelecimento de limites ambientais gerais está de acordo com as concentrações que se tem verificado nas várias partes do mundo, e com os quais não se tem detectado efeitos na

saúde da população exposta. Diferente dos limites ocupacionais, que tem sido objeto de frequentes estudos de diferente natureza e de constantes avaliações, os limites ambientais gerais necessitam de maiores avaliações. Com o tempo, estes limites poderão sofrer modificações importantes devido a novas descobertas ou a mudanças nas condições em que hoje se apresenta o cromo. Tem-se para ar urbano a concentração limite máxima de  $50 \text{ ng/m}^3$ ; para água de rios,  $10 \text{ } \mu\text{/m}^3$ ; água de oceanos,  $5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ; água potável,  $0,05 \text{ mg/L}$ ; solo,  $125 \text{ mg/kg}$  em média, podendo aumentar a até  $250 \text{ mg/kg}$  (não existe um limite preciso), e, por alimentos, a ingestão diária não deve exceder de  $0,03 - 0,1 \text{ mg/dia}$ .

Uma ideia da diferença de toxicidade existente entre o Cr (VI) e Cr (III) é dada pela comparação entre os vários valores de dose referencial de exposição oral crônica (RfD – Referência Dose for Chronic Oral Exposure), apresentados pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) em seu Sistema Integrado de Informação de Risco (IRIS), onde se encontra cromo hexavalente, com  $0,005 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ , e cromo trivalente, com  $1,000 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ .

O homem pode ser exposto ao cromo por via respiratória e por via digestiva, ou, ainda, por meio do contato com a pele. Os níveis de cromo no ar e na água são geralmente baixos. A concentração total de cromo no ar varia entre  $0,01$  a  $0,03 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Os fatores que contribuem para alterar a saúde por meio da exposição ao cromo são dose, isto é, a quanto uma pessoa será exposta; a duração, ou seja, durante quanto tempo estiver e de que maneira estiver exposta. Deve-se levar em consideração a idade da pessoa exposta, o sexo, sua dieta alimentar, o estilo de vida e seu histórico de saúde.

Apesar dos efeitos negativos em altas doses, o cromo III é considerado essencial para alguns seres vivos. O cromo trivalente faz parte de pequenas biomoléculas que se encontram em pequenas quantidades no organismo do homem. Ele parece ser necessário para o metabolismo da glicose e lipídeos. Também parece ser importante para a utilização de aminoácidos em muitos sistemas, além de ser necessário na prevenção de diabetes e arteriosclerose em seres humanos. Tem-se observado que alguns complexos de cromo parecem atuar de modo a potencializar a ação da insulina, sendo por isso denominado de “fator de tolerância à glicose”. A ausência de cromo III gera uma intolerância à glicose, resultando no aparecimento de diversos distúrbios. Porém, ainda não se pode explicar com segurança como ele atua.

A inalação de cromo (III) não causa irritação no nariz ou na boca na maioria das pessoas. Estima-se em 305.000 o número de pessoas expostas ocupacionalmente ao cromo e a

seus compostos nos EUA, em seus locais de trabalho. Ainda que a exposição tenha cessado há muito tempo, é possível a ocorrência de câncer no pulmão. A ingestão de cromo, acidental ou não, provoca fortes dores abdominais, vômito, necrose tubular aguda e danos aos rins e ao fígado, hemorragia e até a morte (ATSDR, 2000). A OSHA estima que há aproximadamente 558.000 expostos ao Cr (VI), dos quais 352.000 expostos acima do nível de ação, que é de  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e 68.000 acima do limite PEL – *Permissible Exposure Limit*.

A concentração de cromo (III) em água potável é em torno de ppb (partes por bilhão). O cromo (III) está presente nos vegetais frescos, frutas, carnes, fermentos e grãos. Alimentos ácidos em contato com aço inox ou panelas de cozimento com altos níveis de cromo podem provocar o desgaste do aço inox. O nível de cromo no solo pode aumentar devido ao despejo das indústrias têxteis, de pigmentos, curtume de couro, de eletrodeposição e por meio de partículas liberadas da cinza do carvão (ATSDR, 2000).

O cromo hexavalente está classificado pela *Agency for Toxic Substance and Disease Registry* (ATSDR, 2005) em 16º lugar na lista dos maiores contaminantes de interesse ambiental. Segundo o Boletim mensal da Comissão Interna de Segurança Química do IBILCE, o cromo VI penetra facilmente nas membranas biológicas, formando complexos com o ADN, tendo ainda potencial ação oxidante sobre o mesmo. Ele altera a função das enzimas e os parâmetros químicos do sangue, diminui a resistência a agentes patógenos, causa alterações de comportamento e perda de apetite. Inalado em altas concentrações, maiores que  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , o cromo hexavalente pode causar irritação no nariz, coriza, espirros, coceira, sangramento, ulcerações e ruptura do septo nasal. Esses sintomas podem ocorrer com trabalhadores expostos ao cromo (VI) durante meses ou anos. Exposição por um longo período tem sido associada ao câncer de pulmão em trabalhadores que estiveram sujeitos a níveis de concentração do ar de 100 a 1.000 vezes maior do que encontrado no ambiente natural (GALVÃO & COREY, 1987).

A literatura mostra acidentes ocorridos com compostos de cromo; um dos primeiros relatos foi no Reino Unido em 1979, onde 1463 pessoas foram contaminadas pela liberação de trióxido de cromo sólido por parte do transporte de *container*. Além desse caso, ocorreram outros acidentes ambientais e industriais, havendo casos relatados de pessoas que ingeriram alimentos contaminados ou beberam água contaminada com compostos de cromo, ou mesmo de incidentes com ingestão de soluções de cromo. Conforme (ATSDR, 2000), é relatado um caso de óbito de um jovem de 14 anos de idade após a ingestão de  $7,5 \text{ mg}/\text{kg}$  de dicromato de potássio. Antes do óbito, a vítima apresentou fortes dores abdominais e vômito. Alto nível de



enzimas hepáticas foi encontrado no soro após 24 horas da ingestão, e um exame pós-morte mostrou necrose de fígado e rins, além de edema renal.

Outro acidente com bastante repercussão foi o caso de duas pessoas que ingeriram aveia contaminada com dicromato de potássio e apresentaram sinais e sintomas agudos de intoxicação, como dores abdominais, vômitos e diarreia (ATSDR, 2000). No Brasil, atualmente as áreas mais atingidas são os locais onde se realiza o curtimento de couro (fábricas de curtume), prejudicando principalmente os rios e estuários.

Estudos epidemiológicos demonstraram que trabalhadores de indústrias de produção de cromato têm uma maior predisposição ao desenvolvimento de câncer de pulmão. No Japão e nos Estados Unidos foi relatado um alto índice de câncer sinonasal em trabalhadores de indústrias de produtos primários de cromato (ROJAS et al., 1999).

No Brasil, uma fatalidade, não muito divulgada por sua gravidade, confirma a utilização de insumos tóxicos que são prejudiciais à saúde humana na fabricação de couro. Em setembro de 2005, dois trabalhadores morreram asfixiados quando limpavam um tanque de um curtume desativado em Patrocínio Paulista (cidade próxima a Franca). Outros dois trabalhadores ficaram internados por vários dias na santa casa de Franca. Laudos da CETESB apontou que havia cromo e sulfeto nos tanques, material com alto poder de poluição. Isto comprova que os curtumes utilizam produtos perigosos e que podem causar a morte de pessoas dependendo de sua utilização. Além do homem, plantas e animais aquáticos e terrestres uma vez expostos ao cromo apresentam distúrbios nos processos metabólicos. Desta forma, a espécie do metal e sua concentração devem ser observadas para que não ocorra deficiência ou intoxicação. (CETESB, 1990).

## **1.5. DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE CROMO EM SEDIMENTOS DE RIO**

A contaminação de um ambiente aquático por emissões de elementos-traço pode ser monitorada por teores nas águas no material particulado (em suspensão) e nos sedimentos. Na prática, a determinação dos teores de metais contaminantes nas águas fornece resultados não tão precisos devido às mudanças nos fluxos de emissão, que provocam fortes oscilações nesses teores. A maioria do cromo em águas superficiais pode estar na forma de material particulado, ou depositado nos sedimentos. Algumas partículas podem permanecer como matéria suspensa e posteriormente serem depositadas nos sedimentos. A maioria dos compostos solúveis de cromo em água superficial pode estar presente na forma cromo hexavalente, e uma pequena parte na forma cromo (III) em complexos orgânicos. O cromo hexavalente pode, entretanto, ser

reduzidos a cromo (III) por matérias orgânicas presentes na água, podendo, eventualmente, depositar-se nos sedimentos (HSDB, 2000).

O sedimento é um meio semissólido formado por minerais, água intersticial e uma mistura de compostos físico-químicos e biológicos, estruturados em macro e micro ambientes, muitas vezes interligados. Vivendo em diferentes profundidades, bilhões de bactérias são encontradas em cada grama de sedimento, metabolizando e reciclando ácidos orgânicos, nitrogênio, metano e compostos orgânicos. Sedimentos contendo determinadas concentrações de matéria orgânica concentram produtos altamente tóxicos, como amônia e sulfetos de hidrogênio (BURTON & MACPHERSON, 1995). O sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos utilizados na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos continentais pois nele podem ser acumulados compostos orgânicos e/ou inorgânicos como metais-traço, algumas vezes em concentrações elevadas (ESTEVES, 1998).

Conforme Esteves (1988), os sedimentos, principalmente suas frações granulométricas mais finas, constituem indicadores de contaminação dos ambientes aquáticos por metais-traço. Na contaminação de sistemas aquáticos, a quase totalidade de metais-traço, entre 90 – 99 %, é encontrada nos sedimentos de corrente, nos quais peixes, invertebrados e plantas acumulam menos de 1 % do total que contamina o sistema.

Os sedimentos apresentam então um quadro real de contaminação em comparação às águas que, devido às variações de fluxo, apresentam concentrações variáveis. Os metais-traço estão ligados de forma predominante ao material particulado em suspensão, precipitando nos sedimentos (FÖRSTNER & MULLER, 1974; FÖRSTNER & PATCHINEELAM, 1976; HAKANSON, 1980; FÖRSTNER & WITTMAN, 1983).

## **1.6. MÉTODOS DE DATAÇÃO**

### **1.6.1. Métodos radiométricos**

A aplicação de métodos radiométricos para geocronologia sedimentar tem mostrado considerável sucesso (RITCHIE et al., 1973; LIVINGSTONE & CAMBRAY, 1978; DURHAM & JOSHI, 1980). Destaca-se o uso dos radionuclídeos naturais  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{32}\text{Si}$  e  $^{55}\text{Fe}$ , estes dois últimos cosmogênicos e do radionuclídeo antropogênico  $^{137}\text{Cs}$ . Para datar sedimentos recentes de lagos de água doce, foi verificado que o  $^{210}\text{Pb}$  é ideal para datar

sedimentos lacustres com idades de cerca de 100 anos, e que o  $^{137}\text{Cs}$  é útil para identificar sedimentos acumulados durante o período 1963-1964 (KRISHNASWAMI et al., 1971).

Posteriormente, Koide et al. (1972, 1973) verificaram a validade do método do  $^{210}\text{Pb}$  para determinar taxas de sedimentação em lagos e baías para períodos, variando de alguns anos a um século. O uso combinado do  $^{210}\text{Pb}$  natural e  $^{137}\text{Cs}$  antropogênico foi feito por Robbins & Edgington (1975) no lago Michigan, tendo aqueles autores concluído que a mobilidade de ambos radionuclídeos nos sedimentos é pequena, e constatado que as medidas das taxas de sedimentação estavam concordantes com aquelas derivadas de métodos mais laboriosos e estabelecidos como os métodos palinológicos e estratigráficos.

Em outro estudo, Robbins et al. (1978) usaram pólen (gramíneas marinhas) de *Ambrosia* para estimar taxas de sedimentação dos lagos Ontário e Erie, e observaram que, dentro dos erros experimentais, as taxas obtidas estavam concordantes com aquelas obtidas usando o método do  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{137}\text{Cs}$ . Também, Edgington et al. (1991) usaram o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{137}\text{Cs}$  para estimar taxas de sedimentação recente no lago Baikal; em adição, seus resultados proveram informação sobre a data de eventos paleolimnológicos, existência de diferentes zonas deposicionais no lago e desenvolvimento de modelos de balanço de massa para sedimentos e contaminantes.

Hermanson (1990), Edgington et al. (1991), Baskaran et al. (1995, 1996) e Kumar et al. (1999) usaram esses dois métodos para estimar taxas de sedimentação recente em ambientes diversos como lagos, baías e plataformas continentais. Kirchner & Ehlers (1998) aplicaram os métodos combinados do  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{137}\text{Cs}$  para obter informações sobre sedimentação num ambiente costeiro sujeito a processos de erosão, perda de sedimentos e deposição de material. Com tudo isso, os radionuclídeos naturais e antropogênicos têm sido largamente usados em estudos ambientais nas últimas duas décadas, como cronômetros em processos de sedimentação marinha e lacustre, também como traçador para suprir informações sobre os caminhos seguidos por metais em ambientes aquosos. Pode-se dizer que a grande maioria destes trabalhos foi realizada no hemisfério norte, devido ao ápice das explosões nucleares (1963) e ao acidente de Chernobyl (1986), para que estes radioisótopos fossem usados como traçadores geocronológicos.

### **1.6.2. O $^{210}\text{Pb}$ como traçador geocronológico**

Os radionuclídeos naturais e antropogênicos transportados pela atmosfera, como o  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  e  $^7\text{Be}$ , são usados como traçadores de processos ocorridos em ambientes marinhos e lacustres, numa escala de tempo de uns poucos anos a algumas décadas. Os diferentes comportamentos geoquímicos desses radionuclídeos em sistemas aquosos tornam essa série de traçadores uma ferramenta valiosa para investigar tanto movimentos de massas de água como também a intensidade de remoção dos metais reativos em corpos de água (BUESSELER & SHOLKOVITZ, 1978; SANTSCHI et al., 1980; LIVINGSTONE et al., 1984; CARPENTER et al., 1987).

Dentre estes radionuclídeos, o  $^{210}\text{Pb}$  tem tido um uso crescente como traçador para determinar taxas de sedimentação de sistemas deposicionais marinhos, lacustres e fluviais, como também de taxas de deposição de neve em regiões polares, em períodos de tempo da ordem de um século (KOIDE et al., 1973; ROBBINS & EDGINGTON, 1975; CHANTON et al., 1983; CARVALHO & RAMOS, 1990; YU et al., 1995; BASKARAN et al., 1995 - 1996), e para estudar o destino de metais poluentes em áreas costeiras (BASKARAN et al., 1997).

O  $^{210}\text{Pb}$  é um radionuclídeo natural que possui uma meia vida de 22,26 anos, e pertence à série de decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$  (**Figura 2**). O  $^{210}\text{Pb}$  é largamente utilizado para determinar a idade das camadas sedimentares e a taxa de sedimentação dos últimos 100-150 anos em rios, lagos, baías e estuários em testemunhos de sedimentos, períodos no qual ocorreram grandes mudanças ambientais por consequência da urbanização e industrialização (RUIZ-FERNANDES et al., 2007).

**FIGURA 2** – Esquema de decaimento das séries naturais do Urânio e do Tório (IVANOVICH & HARMON, 1992).

Element	Uranium-238 series				Th-232 series			U-235 series			
Uranium	U-238 4.5*10 <sup>9</sup> y		U-234 245500 y						U-235 7.0*10 <sup>8</sup> y		
Protactinium		Pa-234 1.2 min								Pa-231 32800 y	
Thorium	Th-234 24.1 d		Th-230 75400 y		Th-232 1.4*10 <sup>10</sup> y		Th-228 1.91 y		Th-231 25.5 h		Th-227 18.7 d
Actinium						Ac-228 6.1 h				Ac-227 21.8 y	
Radium			Ra-226 1600 y			Ra-228 5.75 y		Ra-224 3.7 d			Ra-223 11.4 d
Francium											
Radon			Rn-222 3.8 d								
Astatine											
Polonium			Po-218 3.1 min	Po-214 0.00014 s	Po-210 138 d						
Bismuth				Bi-214 19.9 min	Bi-210 5.0 d						
Lead			Pb-214 26.8 min	Pb-210 22.3 y	Pb-206 stable			Pb-208 stable			Pb-207 stable

α-decay  
Z: -2  
N: -4

β-decay  
Z: +1  
N: +/-0

↓ decay series  
of short-lived  
nuclides

symbol of the  
element — Pa-231  
mass number — 32500  
half-life —

particle reactivity  
 low  
 intermediate  
 high

### 1.6.3. Deposição de <sup>210</sup>Pb em sedimentos

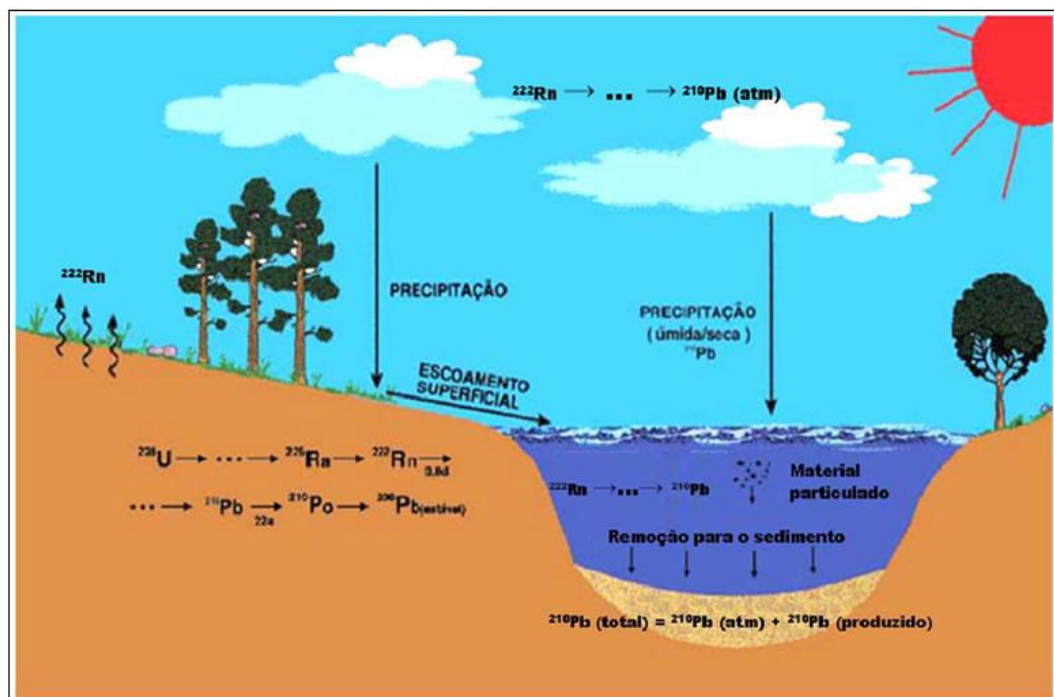
O <sup>238</sup>U presente nas rochas, depois de uma série de decaimentos, forma o <sup>226</sup>Ra, um radioisótopo cuja meia-vida é de 1622 anos, e que, ao emitir uma partícula alfa, decai para o <sup>222</sup>Rn, também um radioisótopo cuja meia-vida é de 3,8 dias (APPLEBY & OLDFIELD, 1978).

Como o <sup>222</sup>Rn é um gás, parte dele consegue se difundir por entre os poros da rocha e escapar para atmosfera, onde, depois de uma série de decaimentos, forma o <sup>210</sup>Pb de meia-vida relativamente longa (22,26 anos). Este <sup>210</sup>Pb formado é então absorvido pelas partículas em suspensão no ar e removido da atmosfera através de deposição seca ou úmida. Uma vez alcançando a superfície da Terra, o <sup>210</sup>Pb é transportado pelo escoamento superficial para os rios e lagos e é depositado nos sedimentos de fundo. O <sup>210</sup>Pb presente nos sedimentos e proveniente da deposição atmosférica é chamado de <sup>210</sup>Pb em excesso, não suportado ou não produzido (ALVAREZ-IGLESIAS et al., 2007). Porém, além do <sup>210</sup>Pb não produzido, os sedimentos também possuem uma concentração de atividade proveniente do <sup>210</sup>Pb formado

por conta do decaimento do  $^{226}\text{Ra}$  presente nos sedimentos, chamado de  $^{210}\text{Pb}$  suportado ou produzido.

Como o  $^{226}\text{Ra}$  tem uma meia-vida muito maior que de seus filhos, o  $^{226}\text{Ra}$  encontra-se em equilíbrio secular com eles, o que permite a determinação da concentração de atividade do  $^{210}\text{Pb}$  produzido (REINIKAINEM et al., 1997). Como os modelos utilizados para determinar a taxa de sedimentação de ambientes aquáticos levam em conta apenas o  $^{210}\text{Pb}$  em excesso, ele pode ser determinado através da diferença entre a concentração de atividade total de  $^{210}\text{Pb}$  e a concentração de atividade do  $^{210}\text{Pb}$  suportado presente nos sedimentos (**Figura 3**).

**FIGURA 3** – Dinâmica do  $^{210}\text{Pb}$  no meio ambiente (LIMA, 1996).



#### 1.6.4. Modelos para a determinação da taxa de sedimentação utilizando o $^{210}\text{Pb}$

O  $^{210}\text{Pb}$  é o principal método de avaliação da dinâmica de sedimentação moderna (KOIDE et al., 1972, 1973; GOLDBERG & BRULAND, 1974; ROBBINS, 1978; GOLDBERG et al., 1978;). Porém, observações indicam que a grande maioria dos perfis de  $^{210}\text{Pb}$  não se enquadra às suposições requeridas pelo método de datação. Por exemplo, a migração de sedimentos pode afetar profundamente a distribuição de radioisótopos em ambientes onde a quantidade de testemunhos é relativamente baixa e os sedimentos presentes estão bastante misturados. Além disso, variações intrínsecas na determinação da atividade de  $^{210}\text{Pb}$  nos sedimentos ocorrem em resposta à natureza do próprio processo de sedimentação, que é afetada por mudanças na composição do sedimento e variações na taxa de sedimentação de acordo com o clima (KRISHASWANI et al., 1980; OLSEN et al., 1981; DeMASTER & COCHRAN, 1982; NITTROUER et al., 1983, 1984; GARDNER et al., 1987).

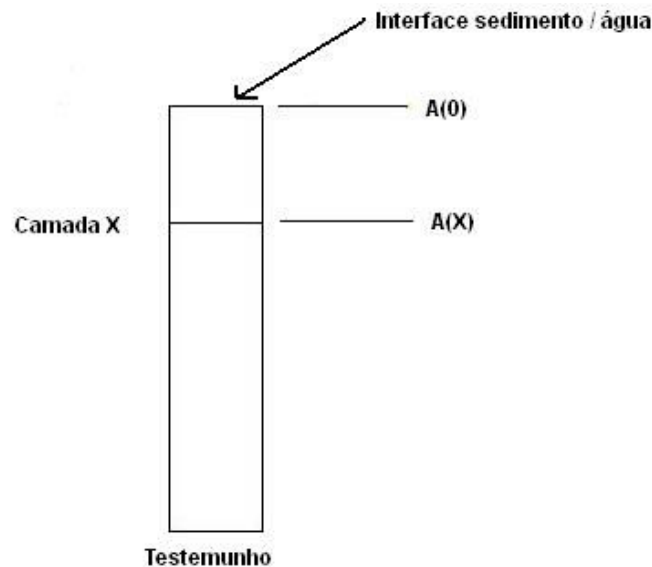
Para corrigir as dificuldades que apresenta o método cronológico de  $^{210}\text{Pb}$ , vários modelos foram inicialmente utilizados na interpretação de dados de perfis. Estes modelos empíricos predizem os efeitos de sedimentação e a causa de distribuição de  $^{210}\text{Pb}$ , resolvendo explicitamente a taxa de sedimentação por uma equação que descreve a distribuição de  $^{210}\text{Pb}$  (GOLDBERG & KOIDE, 1962; GOLDBERG, 1963; APPLEBY & OLDFIELD, 1978; ROBBINS, 1978; OFFICER, 1982; CHRISTENSEN, 1982).

##### 1.6.4.1. Concentração Inicial Constante - CIC

Este modelo assume que, na escala de tempo estudada, a concentração inicial de  $^{210}\text{Pb}$  no sedimento é constante (FAURE, 1986; REINIKAINEN et al., 1997), ou seja, o modelo leva em consideração a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso em cada fatia da coluna sedimentar por unidade de massa seca. Este modelo é mais adequado a regiões com uma deposição de sedimentos permanente, sem sofrer interferência de correntes ou movimentos bruscos da lâmina d'água (ROBBINS et al., 1978) **Figura 4**. A atividade de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $A(x)$ , varia com o acúmulo de massa seca de sedimento,  $m$ , em determinada profundidade de acordo com a equação (1):

$$A(x) = A(0) \cdot e^{(-\lambda_{210} \cdot m/r)} \quad (1)$$

**FIGURA 4** – Esquema do modelo CIC



Onde:

$A(x)$  = atividade do  $^{210}\text{Pb}$  em excesso na camada sedimentar a ser datada;

$A(0)$  = atividade inicial do  $^{210}\text{Pb}$  em excesso;

$m$  = massa seca acumulada por unidade de área ( $\text{g}/\text{cm}^2$ );

$r$  = taxa de sedimentação ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ano}$ );

$\lambda$  = Constante de decaimento do  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03114 \text{ ano}^{-1}$ ).

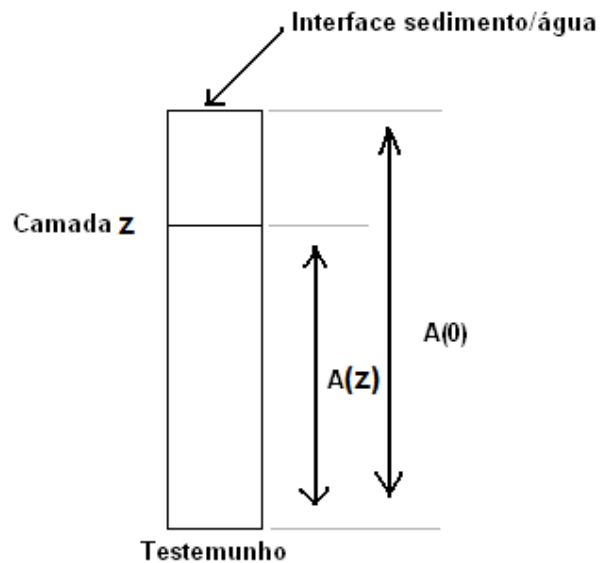
#### 1.6.4.2. Taxa de Suprimento Constante – CRS

Este modelo foi desenvolvido inicialmente por Goldberg (1963). Em seguida Robbins (1978) criou o termo Modelo de Fluxo Constante (CF), enquanto que Appleby & Oldfield (1978) o designaram como Modelo de Taxa Constante de fornecimento (CRS). O modelo assume que ocorre ausência de resuspensão do material depositado e um fluxo constante de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso na interface água-sedimento, independentemente da variação da taxa de sedimentação, ou seja, é estabelecida uma taxa de sedimentação constante ao longo de uma coluna sedimentar de tamanho definido (APPLEBY & OLDFIELD, 1978; ABRIL, 2004; MIZUGAKI et al., 2006) (**Figura 5**). Este modelo é mais apropriado em regiões de grande interferência nas deposições de sedimentos, no qual há uma distribuição irregular da atividade. O excesso de  $^{210}\text{Pb}$  a uma profundidade  $z$  de um perfil igualar-se-á ao fluxo (constante) integrado durante o correspondente intervalo de tempo. Considerando a profundidade  $z$ , a equação é dada por:

$$A(z) = A(0) \cdot e^{(-\lambda t)} \quad (2)$$



**FIGURA 5** – Esquema do modelo CRS



Onde:

$A(z)$  = atividade residual acumulativa do  $^{210}\text{Pb}$  “não produzido” nos sedimentos a uma profundidade  $z$ ;

$A(0)$  = atividade total do  $^{210}\text{Pb}$  “não produzido” na coluna de sedimentos.

A idade dos sedimentos à profundidade  $z$  é, então;

$$t = (1/\lambda) \ln [A(0)/A(z)] \quad (3)$$

e a velocidade de sedimentação  $V$  é:

$$V = \lambda A(z)/P(z) \quad (4)$$

Onde:

$P(z)$  = atividade de  $^{210}\text{Pb}$  “não produzido” à profundidade  $z$ .

## **CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS**

---

### **2.1. OBJETIVOS GERAIS**

- Avaliar a cronologia a partir da taxa de sedimentação recente no Ribeirão dos Bagres, usando o método do  $^{210}\text{Pb}$ , de maneira a acompanhar mudanças históricas ocorridas nas concentrações de cromo ao longo dos testemunhos.

### **2.2. ETAPAS DO TRABALHO**

- Determinar a taxa de sedimentação na área estudada e a cronologia das camadas sedimentares, utilizando o  $^{210}\text{Pb}$  em testemunhos amostrados;
- Quantificar a concentração do cromo nos testemunhos, visando datar os eventos relacionados com variações dessas concentrações nos últimos 100 anos;
- Determinar os parâmetros físico-químicos das águas;

- Determinar os principais óxidos nos sedimentos para definir a relação com a geoquímica do cromo;
- Quantificar a matéria orgânica, que é um parâmetro importante na mobilização do Cr no perfil dos sedimentos, e;
- Determinar a granulometria dos sedimentos.

### **2.3. JUSTIFICATIVAS**

O elevado crescimento populacional, além do incremento da quantidade de estabelecimentos industriais e o aumento acentuado de produção, principalmente em relação às indústrias do setor coureiro-calçadista no município de Franca/SP, têm provocado gradativamente maior geração de resíduos sólidos, de esgotos domésticos e impermeabilização do solo, contribuindo para a deterioração da qualidade das águas de abastecimento público. Neste caso, buscou-se avaliar, no Ribeirão dos Bagres, os riscos potenciais causados pelos resíduos tóxicos de modo a fornecer subsídios a políticas públicas.

A importância deste projeto está relacionada com a possibilidade de exposição humana a substâncias tóxicas, neste caso o cromo, em áreas contaminadas por processos antropogênicos (processamento de couro). Ademais, o Ribeirão dos Bagres, foco do projeto, recebe efluentes domésticos e de indústrias antes de desaguar no Rio Sapucaí, importante drenagem que se presta ao abastecimento público de diferentes setores de população daquela região.

Nesse sentido, tornou-se relevante estudar com mais detalhes a cronologia dos sedimentos do rio e avaliar o comportamento geoquímico do cromo nos sedimentos, visando determinar a taxa de sedimentação, um importante parâmetro descritivo das bacias hidrográficas e que possibilita paralelamente acompanhar a evolução dos níveis de concentração do cromo no sistema aquático. Trata-se de um estudo que contribuirá para avaliar o cenário de manejo de bacias hidrográficas urbanas, incluindo registros desde a época pré-industrial no Brasil até os dias atuais, constituindo-se em uma contribuição pioneira para a área de estudo. A análise conjunta das variáveis propostas em área de conservação totalmente inserida em malha urbana pode ser considerada pioneira para o Brasil e pouco explorada em regiões tropicais.

## **CAPÍTULO 3 – LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO**

---

### **3.1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO**

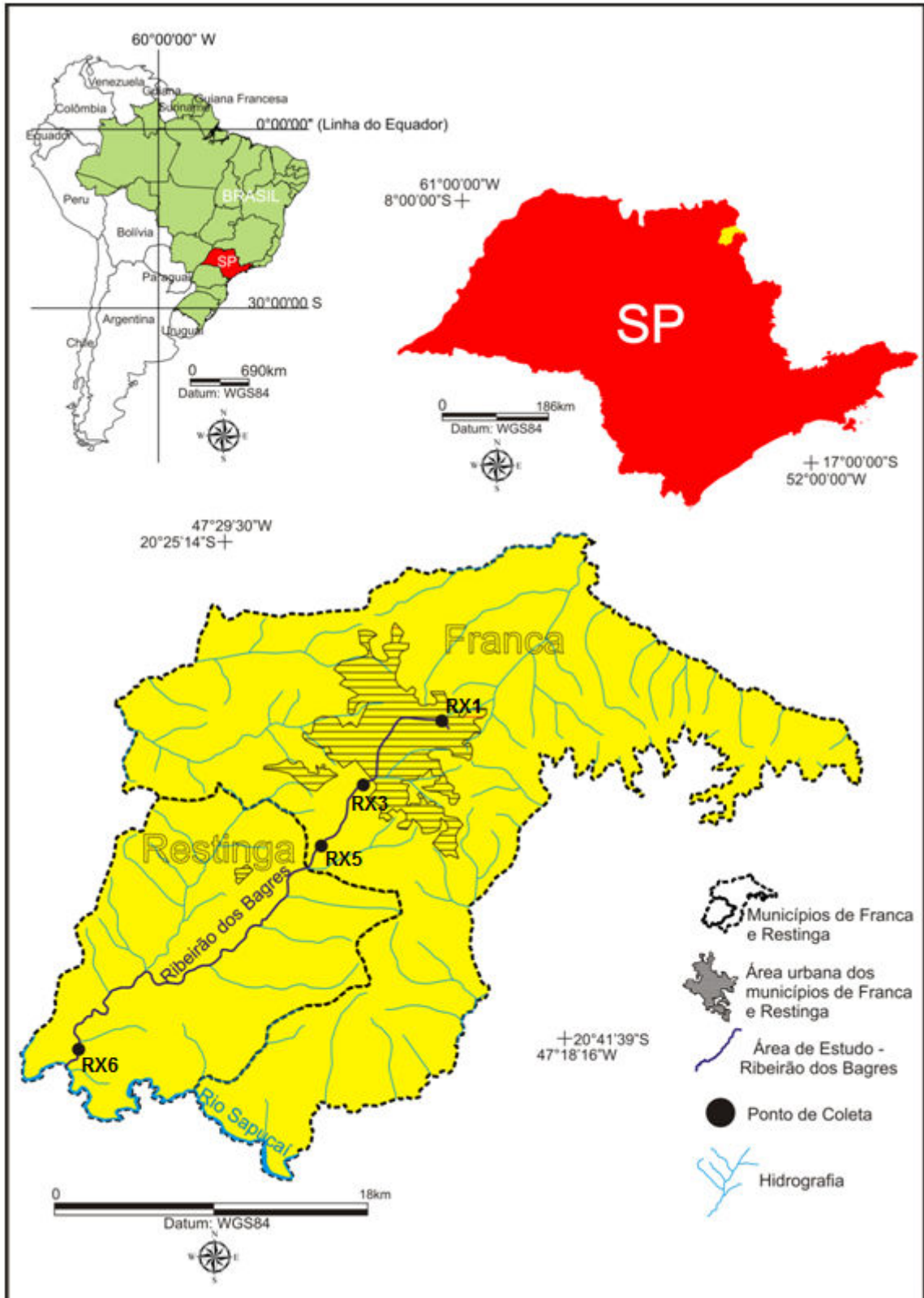
A área de estudo compreende o município de Franca, localizado na porção nordeste do estado de São Paulo, mais especificamente o Ribeirão dos Bagres (**Figura 6**). Franca ocupa uma área de 609 km<sup>2</sup>, sendo 84 km<sup>2</sup> de área urbana (2002), e está em uma altitude média de 1.040 m (em planalto variando de 760 m a 1.060 m) entre as latitudes 20°30' e 20°35'S e as longitudes 47°22' e 47°27'W. Faz limite com cidades paulistas como Batatais, Cristais Paulista e Patrocínio Paulista, e divisa com as cidades mineiras de Ibiraci e Claraval. O acesso à área pode ser realizado partindo da cidade de São Paulo pela Rodovia Anhanguera (SP-330) até a cidade de Ribeirão Preto, de onde se segue pela Rodovia Candido Portinari (SP-334) até a cidade de Franca.

### 3.2. ASPECTOS GEOLÓGICOS

As unidades geológicas que ocupam a maior parte da região de Franca são as rochas Mesozoicas pertencentes ao Grupo São Bento (rochas sedimentares das formações Pirambóia e Botucatu) e as rochas ígneas basálticas da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná. Seguem-se, em termos de área de distribuição, os sedimentos correlacionados à Formação Itaqueri, de idade Cretácica a Terciária, e os sedimentos Quaternários. Duas reduzidas ocorrências de arenitos da Formação Aquidauana (Grupo Tubarão da Bacia do Paraná) são encontradas nos extremos nordeste e sudeste da área.

Segundo Almeida et al. (1980), esta porção da Bacia do Paraná sofre forte influência tectônica dos terrenos geológicos localizados no sudeste do estado de Minas Gerais, que apresentam uma evolução tectônica Proterozoica bastante complexa comparada à evolução Fanerozoica da bacia, pois regionalmente ocorrem unidades geotectônicas Pré-Cambrianas em contato direto com uma bacia sedimentar Fanerozoica que, além de possuir um comportamento ascensional expressivo durante o Mesozoico, com atividades magmáticas gerais, apresentam forte controle estrutural balizado pela atividade Neotectônica durante o Cenozoico.

**Figura 6** – Mapa de localização da área de estudo. Ribeirão dos Bagres na região de Franca (SP).

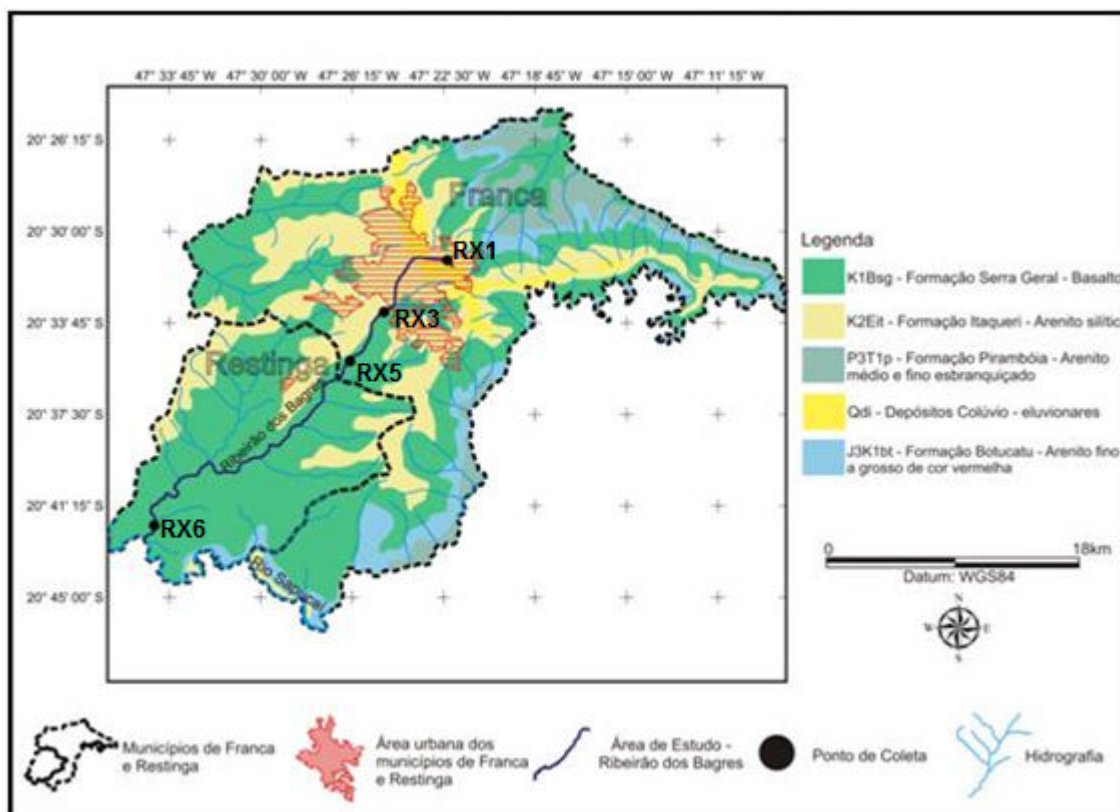


As rochas quartzíticas do Grupo Canastra, consideradas de idade Mesoproterozoica, são as únicas representantes do embasamento cristalino expostas na região, tendo área de ocorrência de pequena expressão na sua porção nordeste (**Figura 7**).

No aspecto geomorfológico, a região de Franca está inserida em sua maior parte na Província Geomorfológica das Cuestas Basálticas e parcialmente na Província do Planalto Ocidental Paulista, segundo a subdivisão geomorfológica do estado de São Paulo proposta por Ponçano et al. (1979) e Almeida (1964), adotada no Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981b). Segundo esses autores, a cidade de Franca apresenta um relevo escarpado nos limites com a Depressão Periférica, assim como de uma sucessão de grandes plataformas estruturais, de relevo suavizado, incluídas para o interior, em direção à calha do Rio Paraná.

Por outro lado, esta província é classificada por Ross & Moroz (1997) como uma unidade morfoestrutural dos Planaltos Residuais de Franca e de Batatais. Nessa unidade, predominam formas de relevo denudacionais, cujo modelado é constituído por colinas de topos aplanados ou tabulares, com vales pouco entalhados. As altimetrias variam entre 800 m e 1.100 m. Por se tratar de terras altas, circundadas por terras baixas, é um centro disperso de drenagem.

**Figura 7** – Mapa geológico da região de Franca, São Paulo (IBGE, 2005)



### 3.3. CLIMA E VEGETAÇÃO

A região apresenta condições de clima que, de acordo com a classificação de Köppen (1948), está entre o grupo A (tropical quente) e o grupo C (mesotérmico), com inverno seco e verão chuvoso. O clima é influenciado por três grandes correntes devido ao predomínio de massas de ar marítimas sobre as continentais.

Os índices pluviométricos variam entre 1100 mm e 1500 mm, com valores médios de 1370 mm/ano (DAEE, 1974). São observadas duas estações: a úmida, que abrange os meses de outubro a março, e a seca, de abril a outubro. A temperatura média anual é da ordem de 23° C, com intervalos compreendidos entre 13° C e 30° C. Nos meses de dezembro e janeiro, a insolação apresenta valores entre 40% e 56%, e nos meses de julho e agosto, os valores são de 50% a 80% (CETESB, 1980).

A vegetação na região de Franca apresentava cobertura vegetal original pertencente aos domínios de Mata Atlântica e de Cerrado nas áreas de contato principalmente entre Savana e Floresta Estacional Semidecidual. A partir de meados do século XIX, houve uma redução significativa dessa vegetação natural devido à expansão da fronteira agrícola, com a introdução da cultura do café na região de mata (solo fértil), à exploração da madeira para uso como lenha ou dormentes ou, ainda, matéria-prima para casas e móveis e, em parte, à pastagem (ABAG-RP, 2006).

Ab'Saber (1968) classifica a área de Franca dentro de uma faixa de transição entre o Domínio dos Chapadões Florestados (dominantes no Planalto Ocidental Paulista) e os Chapadões Revestidos de Cerrados (dominantes no Triângulo Mineiro e no sudeste de Goiás), mostrando-se como um “mosaico cerrado-mata”. Esta área é transicional tanto do ponto de vista das formas de relevo como das condições ecológicas do solo, da vegetação e da história do povoamento. O mesmo autor considera a área como um dos remanescentes mais bem preservados dos chapadões do setor norte-oriental da Bacia do Paraná.

De acordo com levantamento da ABAG-RP (2006), os tipos de vegetais encontrados na região de Franca são: Cerrado (1267,2 ha), floresta estacional (2262,4 ha), floresta secundária (364,2 ha), vegetação riparia (7266,0 ha) e reflorestamento com eucalipto (33,1 ha), sendo este último praticamente insignificante.



### 3.4. HIDROGRAFIA

As regiões/bacias hidrográficas do estado de São Paulo segundo o Sistema de Informação para o Gerenciamento de Recursos Hídricos do estado de São Paulo estão classificadas em: Bacia do Rio Tietê, Região Hidrográfica da Vertente Paulista do Rio Grande, Bacia do Rio Paraíba do Sul, Região Hidrográfica da Vertente Paulista do Rio Paranapanema, Região Hidrográfica Aguapeí/Peixe e Região Hidrográfica de São José dos Dourados; cada uma delas apresenta pequenos afluentes de água (pequenas bacias) (SIGRH, 2006). Tais rios pertencentes às UGRHIs (Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo) constituem unidades territoriais “com dimensões e características que permitem e justifiquem o gerenciamento descentralizado dos recursos hídricos” (art. 20 da Lei Estadual 7663 de 30/12/1991) e, em geral, são formadas por partes de bacias hidrográficas ou por um conjunto delas, que de forma alguma podem ser consideradas como bacias hidrográficas.

A região de Franca é bem drenada, cortada a nordeste pelo Rio das Canoas; a norte, pelo Ribeirão do Macaco e do Pouso Alto; a noroeste, pelo Ribeirão do Salgado; a sul, pelo Rio Sapucaí; e ao sudeste, pelo Ribeirão das Macaúbas, sendo que o Rio Sapucaí é o de maior volume de água e, conseqüentemente, de maior importância da região. Esses rios pertencem à Região Hidrográfica da Vertente Paulista do Rio Paranapanema, a UGRHI-8 (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos de Sapucaí Mirim/Grande – 8) que apresenta uma área de 9.166 km<sup>2</sup> de extensão e localizada no nordeste do estado de São Paulo (**Figura 6**).

O abastecimento de água na UGRHI-8 é de responsabilidade da SABESP, atendendo a uma população de 266.617 habitantes em Franca, além do que é exportado para o município de Restinga e do que é perdido, que correspondem, aproximadamente, a 29%. As grandes partes de água consumidas pela região de Franca provêm do Rio Canoas (porção paulista), maior manancial de abastecimento de água da cidade e das unidades aquíferas como: o Aquífero Superficial (Cobertura Cenozoica), Formação Serra Geral (é o mais importante da região) e o Aquífero Botucatu (porção livre e confinada) (SIGRH, 2006).

O Ribeirão dos Bagres, foco de estudo, é considerado como sub-bacia; faz parte da UGRHI-8 e é o principal rio que corta a zona urbana de Franca. Nasce na região do Jardim Riviera (Zona leste), a 1050 m de altitude, e deságua no Rio Sapucaí, no município de

Restinga (SP). Em toda sua extensão urbana, o Ribeirão dos Bagres não possui mata nativa; em seu lugar, foi construída uma das avenidas de maior trânsito da cidade, a Marginal dos Bagres (Av. Hélio Palermo, no Alto Bagres; Av. Antonio Barbosa Filho, após o Vale dos Bagres até a região do Galo Branco; Av. das Seringueiras no complexo viário Cubatão/Bagres).

O Ribeirão dos Bagres recebe efluentes domésticos e de indústrias antes de desaguar no Rio Sapucaí, importante drenagem que serve de abastecimento público a toda a região norte-nordeste do estado de São Paulo, como os municípios de Franca, São José da Bela Vista, Patrocínio Paulista, Cristais Paulista, Restinga e Batatais. Segundo relatório do IPT (1998), no município de Franca, a maioria das indústrias geradoras de efluentes enquadra-se como indústrias de curtume de couro e fabricação de sapatos. Como grande parte da água consumida em Franca também provém dos aquíferos da região, esta prática de disposição pode comprometer a sua qualidade, tornando-os vulneráveis à contaminação.

## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

---

Nesta seção, serão descritos todos os aspectos relacionados aos locais escolhidos para este estudo. Contempla os pontos de coleta de amostras e as descrições dos materiais e métodos empregados na execução das diversas fases analíticas.

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram utilizados o LABOGEO – Laboratório de Geoquímica; o LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – *Campus* de Rio Claro; o laboratório de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense – UFF (Niterói – RJ); e o laboratório do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP.

### 4.1. COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E TRATAMENTO EM LABORATÓRIO

Para a realização deste trabalho, foram coletados quatro testemunhos de sedimentos no Ribeirão dos Bagres em Franca – SP (**Figura 8**). Os sítios de amostragem compreenderam coletas a montante e a jusante da saída da descarga dos curtumes, sendo: sítios RX1 e RX3 (antes), sítio RX5 (próximo aos curtumes) e sítio RX6 (depois).

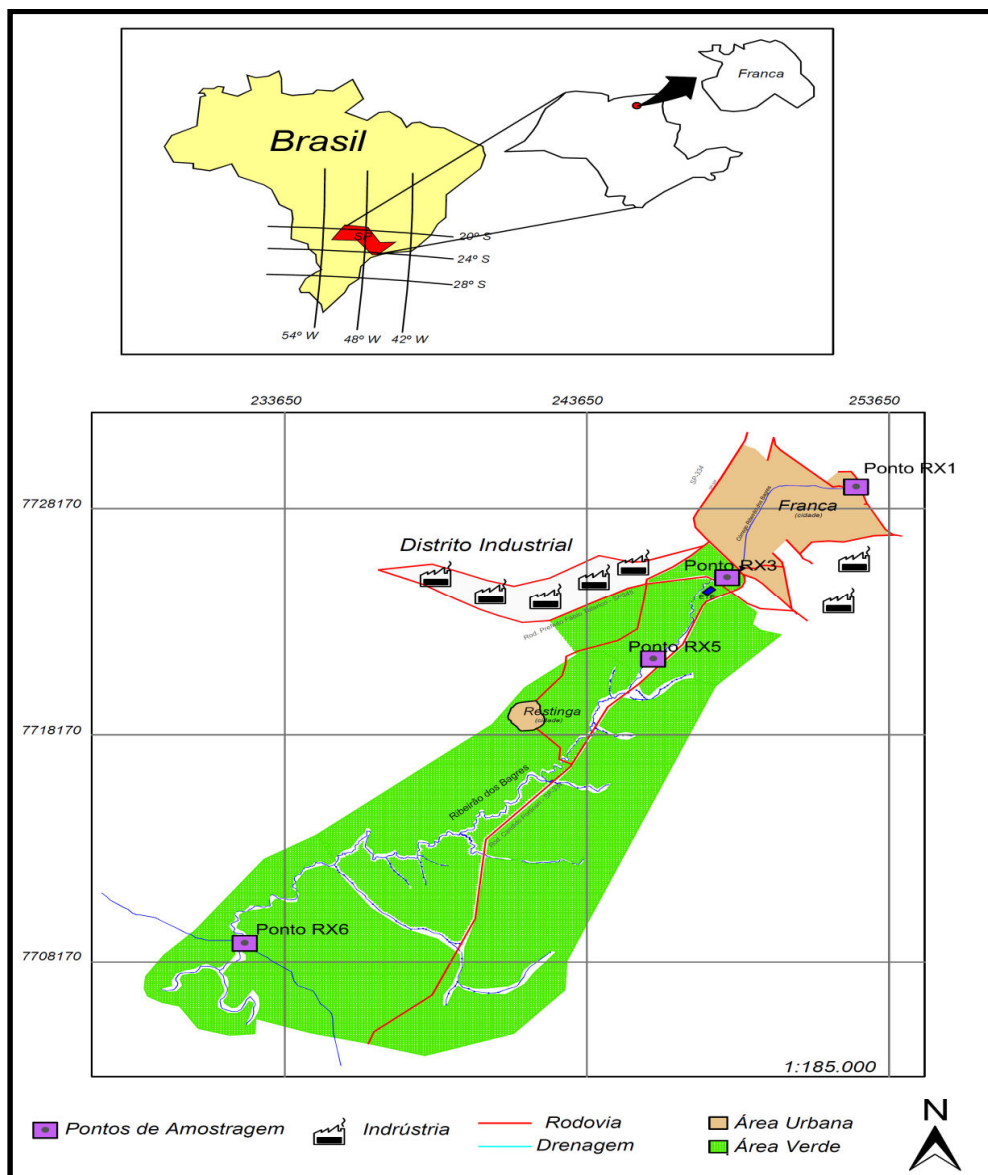
Estes setores foram escolhidos em função das esperadas anomalias geoquímicas antrópicas em sedimentos, indicadas em trabalhos com problemas ambientais similares por Bonotto et al. (2005) e Bonotto & Lima (2006). Estes pontos de amostragem foram georreferenciados com GPS (*Global Positioning System*) em coordenadas UTM e marcados com piquete de PVC (**Tabela 1**) (**Figuras 9-12**). Pelo menos quatro testemunhos de sedimentos recentes (30 cm de profundidade) foram coletados durante a época de menor índice pluviométrico. Os sedimentos foram coletados com tubos de acrílico (5 cm de diâmetro) previamente lavados e ambientados com água do local de amostragem (**Figura 13**).

As amostras de água foram coletadas nos mesmos pontos de coleta dos sedimentos RX1, RX3, RX5, RX6. Um litro de água de cada local de amostragem foi coletado nas

margens do rio, diretamente em garrafas plásticas, previamente lavadas no laboratório e, no próprio local, lavadas com a água do próprio rio. As amostras foram coletadas diretamente na corrente do rio, com a boca da garrafa sempre voltada em direção ao fluxo da água (**Figura 14**). Para melhor preservação, parte das amostras foi acidificada no próprio local a pH 1 com solução de HNO<sub>3</sub>, conforme recomendado na literatura (AGUDO, 1987).

Na **Figura 15** pode-se observar que, para todas as amostras de água, foram determinados os parâmetros físico-químicos (pH e T) em temperatura ambiente, por meio de eletrodos específicos inseridos diretamente na amostra (equipamento DIGIMED DM-2) e adequadamente calibrados.

**FIGURA 8** – Localização mais detalhada dos pontos de coleta. Pontos RX1, RX3, RX5 e RX6 no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



**TABELA 1** – Pontos de coleta dos testemunhos georreferenciados com GPS (*Global Positioning System*).

Testemunho	Coordenadas UTM	Identificação
<b>RX1</b>	0252559 / 7729096	Nascente
<b>RX3</b>	0248270 / 7725150	Antes (Distrito Industrial)
<b>RX5</b>	0245803 / 7721567	ETE + 600m
<b>RX6</b>	0232180 / 7709239	Descarga (Sapucaí)

**FIGURA 9** – Ponto RX1, nascente do Ribeirão dos Bagres no Jardim Ribeira, região de Franca (SP).



**FIGURA 10** – Ponto RX3, antes do distrito industrial de curtume e calçado, região de Franca (SP).



**FIGURA 11** – Ponto RX5, a 600 metros da estação de tratamento de esgoto (ETE), região de Franca (SP).



**FIGURA 12** – Ponto RX6, próximo à descarga no rio Sapucaí, região de Franca (SP).



**FIGURA 13** – Aspectos da coleta de sedimentos no Ribeirão dos Bagres: (a) introdução do tubo de coleta; (b) Retirada do testemunho coletado para as análises.



**(a)**



**(b)**



**FIGURA 14** – Coleta de amostra de água para análises químicas dos pontos RX1, RX3, RX5 e RX6 no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



**FIGURA 15** – Medição “*in situ*” do pH e da temperatura nas amostras de água utilizando DIGIMED DM-2.



No laboratório, os tubos com sedimentos amostrados (10-30 cm) foram inicialmente seccionados aproximadamente de 3 cm em 3 cm (totalizando 32 amostras) e acondicionados bem fechados e congelados em bolsas de plástico até futuras análises. Para a determinação da concentração de cromo total, matéria orgânica,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{238}\text{U}$  e dos óxidos, uma porção de cada amostra foi separada e seca em estufa a cerca de  $60^\circ\text{C}$  por um período de 24 horas, para preservação da matéria orgânica e minimização da perda de elementos voláteis e, em seguida, pulverizada em moinho (**Figura 16**). A alíquota da amostra destinada à determinação da granulometria foi apenas congelada até o emprego dos procedimentos em laboratórios da UFF (Niterói-RJ).

**FIGURA 16** – Tratamento das amostras de sedimentos em laboratório: (a) amostragem em intervalos de 3x3 cm; (b) homogeneização e quarteamento das amostras; (c) condicionamento das alíquotas em sacos plásticos; (d) secagem e moagem das amostras para análise.



(a)



(b)



(c)

(d)

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS**

### **4.2.1. Determinação dos parâmetros físicos e químicos das águas**

Sua realização foi no laboratório do CEA (Centro de Estudos Ambientais) da UNESP. Para as análises químicas das águas, foi usado 1 litro de amostra, aproximadamente. Nessas amostras, foram determinados o pH, a condutividade, os cátions (cálcio  $\text{Ca}^{2+}$ , magnésio  $\text{Mg}^{2+}$ , potássio  $\text{K}^{2+}$ , sódio  $\text{Na}^+$ ) e ânions (cloreto  $\text{Cl}^-$ , nitrato  $\text{NO}_3^-$ , sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ , bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ ). A condutividade foi determinada por potenciometria, o sódio, por espectrometria de absorção atômica, e as concentrações de Cl, K, Ca, Mg,  $\text{SiO}_2$ , nitrato e sulfato, por colorimetria.

## **4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS**

### **4.3.1. Determinação dos principais óxidos nos sedimentos**

A determinação dos teores dos principais óxidos presentes nos sedimentos foi efetuada no LABOGEO – Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE/UNESP *campus* de Rio Claro, mediante a Espectrometria de Fluorescência de Raios X, utilizando um equipamento tipo *Philips*®, modelo PW2400. Detalhes adicionais na metodologia de análises podem ser encontrados em (VERGOTTI, 2008; NERY, 2009 e SABARIS, 2010).

### **4.3.2. Determinação do teor de matéria orgânica**

Os teores de matéria orgânica foram determinados segundo o método titrimétrico de Walkley-Black, (1934). Sua realização foi no LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE/UNESP.

Foram usadas, nesse procedimento, amostras secas na estufa (~ 1 g de sedimento total). As alíquotas de sedimentos foram colocadas num frasco de Erlenmeyer. Após a pesagem, às amostras foram adicionados 20 ml de  $\text{HNO}_3$ ; depois, foram adicionados 10 ml de dicromato de potássio 1M. Após agitação, foram adicionados 100 ml de água deionizada e, finalmente,

realizada a filtragem. Imediatamente depois do procedimento analítico, foram usados 25 ml da solução para quantificar a matéria orgânica mediante o espectrofotômetro tipo *Hach*®, modelo DR2000, seguindo a metodologia descrita no manual de instruções (HACH, 1992).

Os resultados obtidos com essa técnica apresentam boa correlação com os dados obtidos por outras técnicas e.g. via seca – Perda ao fogo Dean (1974), Bengtsson & Enell (1986) e Heiri et al. (2001). É por esse motivo que pode ser empregado como uma estimativa do conteúdo de matéria orgânica.

#### **4.3.3 Determinação da granulometria em sedimentos**

As análises granulométricas dos sedimentos foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Química da UFF, utilizando-se o difrator granulométrico a *laser* (analisador de partículas granulométricas, modelo Cilas 1064).

As amostras de sedimento foram descongeladas, e 5 g de amostras úmidas foram adicionados em uma proveta, sendo pesadas na sequência. Logo após, foi realizado um pré-tratamento das amostras, adicionando peróxido de hidrogênio para remover a matéria orgânica até chegar ao fim da reação. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e eliminou-se o sobrenadante. Adicionaram-se 10 ml de um dispersante para desagregar as partículas (hexametáfosfato de sódio) em cada proveta e, na sequência, introduzido em um agitador mecânico por 24 horas. Em seguida, adicionou-se água ao material que foi peneirado em malha de 500 µm (limite inferior). Nas amostras processadas neste estudo não foram encontradas partículas maiores que 500 µm, exceto ocasionais fragmentos vegetais.

Colocou-se, por fim, a amostra no analisador, e a quantificação das frações granulométricas entre 0,04 e 500 µm foram realizadas pelo fenômeno de difração, que apresenta 100 peneiras virtuais entre as faixas citadas, utilizando-se 10 minutos de sonificação para dispersão da amostra.

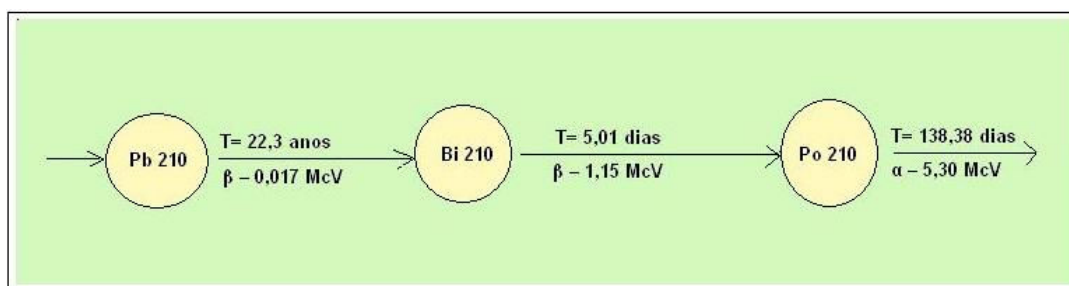
#### **4.3.4. Determinação do $^{210}\text{Po}$ nos sedimentos por espectrometria alfa**

A determinação dos teores de  $^{210}\text{Po}$  e  $^{210}\text{Pb}$  foi conduzida no LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (IGCE/UNESP). A determinação do  $^{210}\text{Pb}$  foi feita através da

medida da atividade alfa de seu descendente, o  $^{210}\text{Po}$  (ROBBINS & EDGINGTON, 1975; CHANTON et al., 1989; BASKARAN et al., 1995-1996).

O  $^{210}\text{Pb}$  decai para  $\text{Bi}^{210}$  (meia-vida de 5 dias), e este, para  $^{210}\text{Po}$  (meia-vida de 138,4 dias) (Figura 17). O equilíbrio radioativo entre esses radionuclídeos é estabelecido em torno de dois anos, de modo que depois desse tempo a atividade  $^{210}\text{Po}$  na amostra é equivalente à do  $^{210}\text{Pb}$ .

**FIGURA 17** – Série do  $^{238}\text{U}$ : do  $^{210}\text{Pb}$  ao  $^{210}\text{Po}$ , com indicação das meias-vidas dos radionuclídeos e as energias das partículas beta e alfa emitidas (BASKARAN et al., 1995-1996).



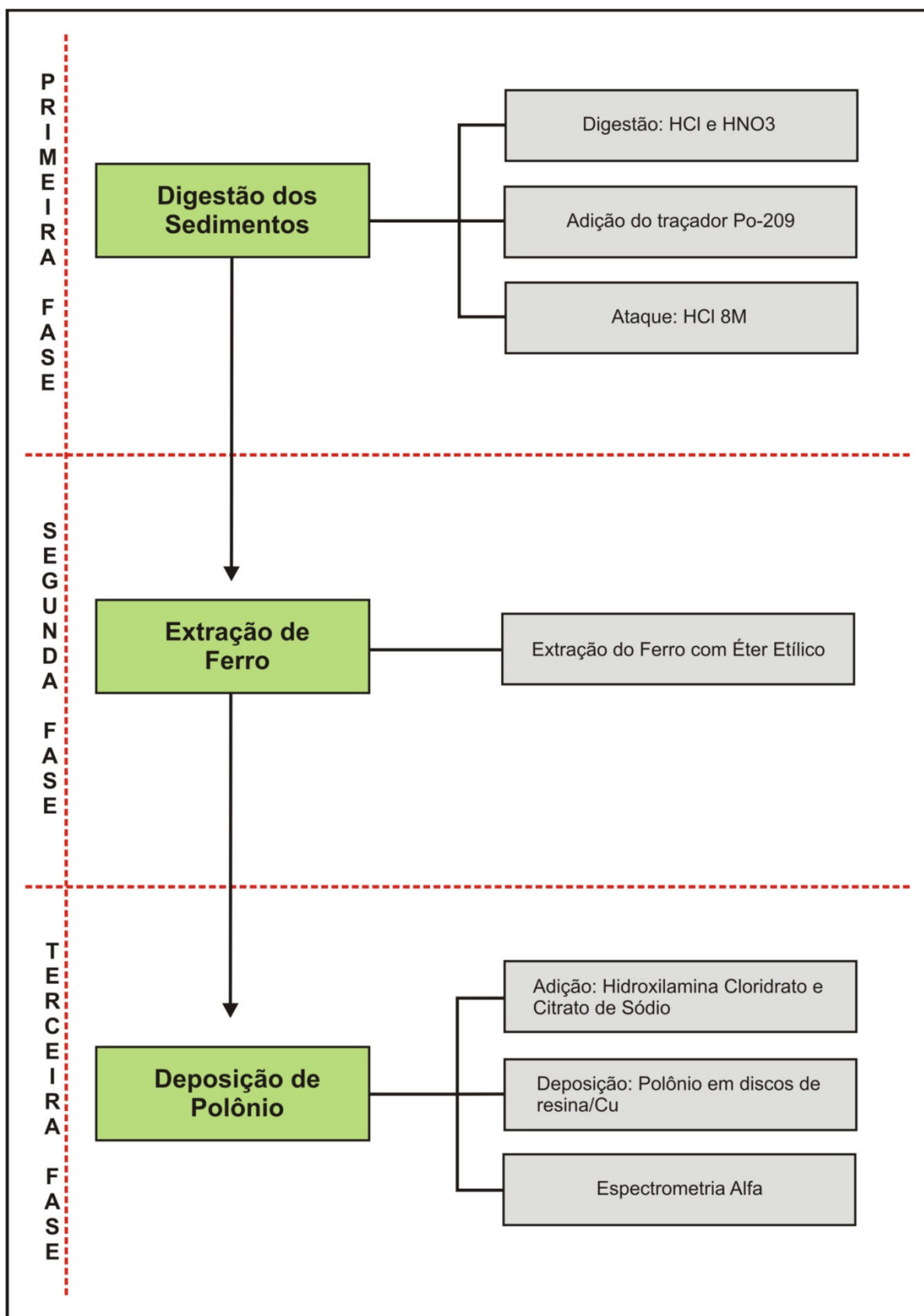
O procedimento de extração do  $^{210}\text{Po}$  das amostras de sedimento foi realizado em diferentes fases químicas (Figura 18).

### ***Primeira fase – Digestão dos sedimentos***

Para a digestão dos sedimentos, foi pesado aproximadamente 1 g de cada fração com uso do béquer de teflon. A seguir, foram adicionados 10 ml de água régia. Essas soluções foram mantidas em chapa aquecedora em torno de  $100^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos.

Após resfriar, a solução foi filtrada num funil de vidro munido de papel de filtro com ajuda de água deionizada até 30 ml aproximadamente. Depois, foi adicionado a cada amostra 0,2 ml do traçador Po-209 (atividade igual a 7,68 dpm, o qual possui uma energia de emissão alfa apropriada à mensuração de  $^{210}\text{Po}$ ). Em seguida, foram levadas para a chapa aquecedora a uma temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$  por 4 horas, aproximadamente, até secagem. Depois de resfriar à temperatura ambiente, foram adicionados 20 ml de HCl 8M.

**FIGURA 18** – Diagrama esquematizado em três fases para obter o  $^{210}\text{Po}$  nas amostras de sedimentos do Ribeirão dos Bagres, Franca (SP).



### ***Segunda fase – Extração do Ferro***

Para extração do  $\text{Fe}^{3+}$  existente na solução resultante da primeira fase, foi utilizado um solvente orgânico (30 ml de éter etílico), adicionado a um funil de separação, onde o solvente entrou em contato com a fase inorgânica (solução obtida a partir da digestão dos sedimentos). O ferro é transferido para a fase orgânica, após agitação contínua do funil de separação.

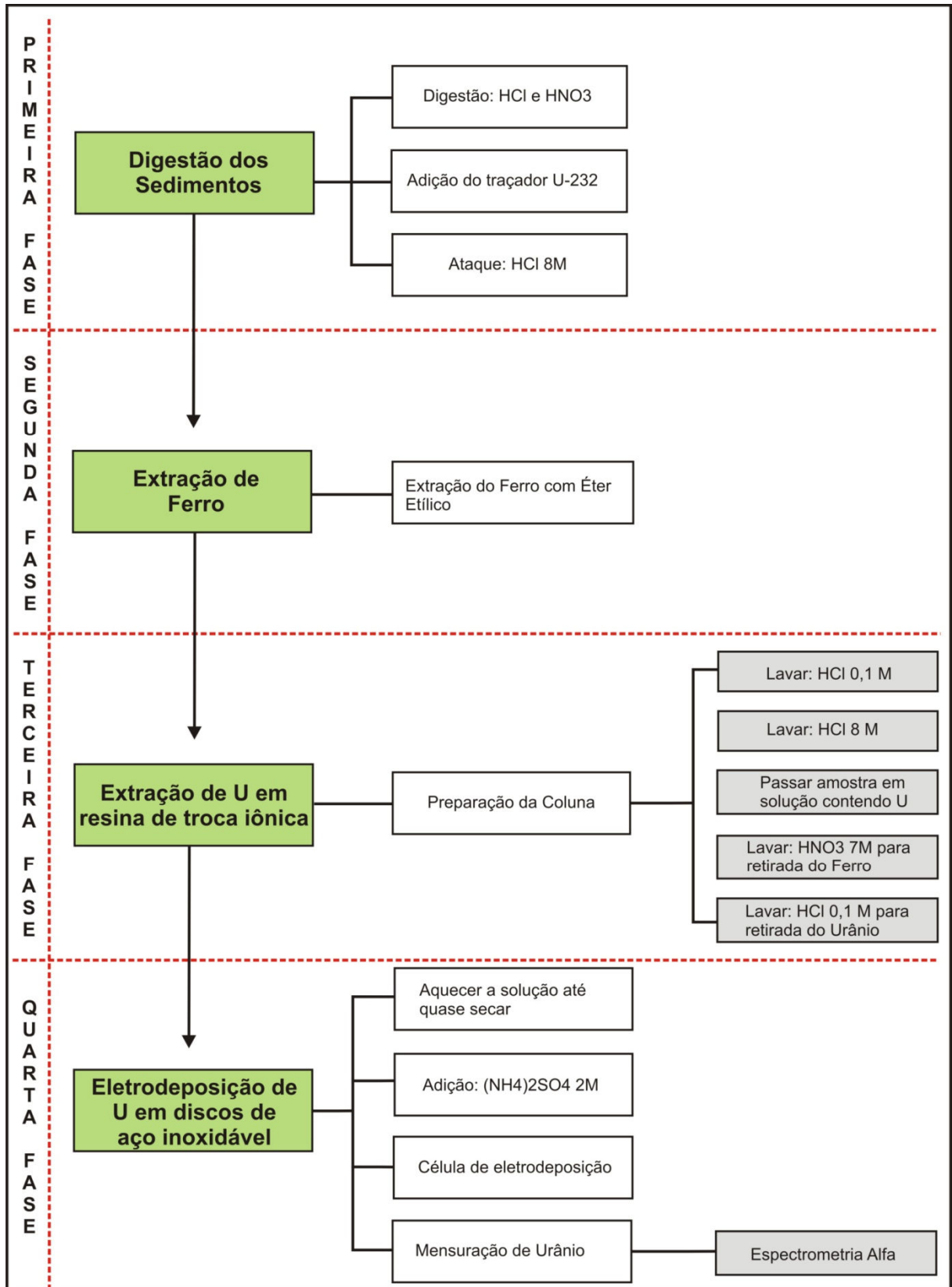
### ***Terceira fase – Deposição do polônio nas lâminas de cobre***

Nesta última fase do procedimento, foi realizada a deposição do polônio em lâminas de cobre onde inicialmente foram adicionados a cada alíquota 5 ml de hidroxilamina cloridrato 20%, e 2 ml de citrato de sódio 25% (JIA et al., 1999), com posterior ajuste do pH a 2 com o uso de peagâmetro (FLYNN, 1968), mediante solução concentrada de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Depois, foi introduzido um disco de cobre na solução de maneira que a face do disco ficasse para cima durante a deposição do polônio. Com ajuda de uma chapa aquecedora sob agitação constante entre  $85^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ , foi realizada a deposição num intervalo de 90 minutos (FLYNN, 1968). Depois desse tempo, o disco foi retirado da solução, lavado com água destilada e seco sob lâmpada de secagem. Uma vez obtido o disco de cobre contendo o polônio-210, foi realizada a quantificação deste elemento mediante o espectrômetro de partículas alfa.

#### **4.3.5. Determinação do $^{238}\text{U}$ nos sedimentos por espectrometria alfa**

Foi necessário quantificar o  $^{238}\text{U}$  e o  $^{234}\text{U}$  para avaliar a presença de  $^{210}\text{Pb}$  nas amostras de sedimento. A determinação dos teores de  $^{238}\text{U}$  nas amostras de sedimentos foi realizada no LABIDRO – Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (IGCE/UNESP) através de Espectrometria Alfa. Detalhes serão também mencionados por fases analíticas, representadas na **Figura 19**.

**FIGURA 19** – Diagrama esquematizado das fases para obter o  $^{238}\text{U}$  nas amostras de sedimentos do Ribeirão dos Bagres, Franca (SP).





### ***Primeira fase – Digestão dos sedimentos***

Para a digestão dos sedimentos, foram pesados 3 g de cada fração, aproximadamente, adicionados em um béquer de teflon. A seguir, foram adicionados 30 ml de água régia (HCL: HNO<sub>3</sub> = 3:1). Essas soluções foram mantidas em chapa aquecedora aproximadamente a 100° C por 10 minutos (**Figura 20**).

Após resfriar, a solução foi filtrada num funil de vidro munido de papel de filtro com ajuda de água deionizada até 30 ml aproximadamente. Depois, foi adicionado, em cada amostra, 0,2 ml do traçador <sup>232</sup>U em equilíbrio radioativo (atividade igual a 4,4 dpm, o qual possui uma energia de emissão alfa apropriado à mensuração pretendida). A seguir, foram levadas para uma chapa à temperatura de 200° C por 4 horas aproximadamente, até secagem. Depois de resfriar à temperatura ambiente, foram adicionados 20 ml de HCl 8M.

**FIGURA 20** – Béqueres com as amostras de sedimentos na chapa.



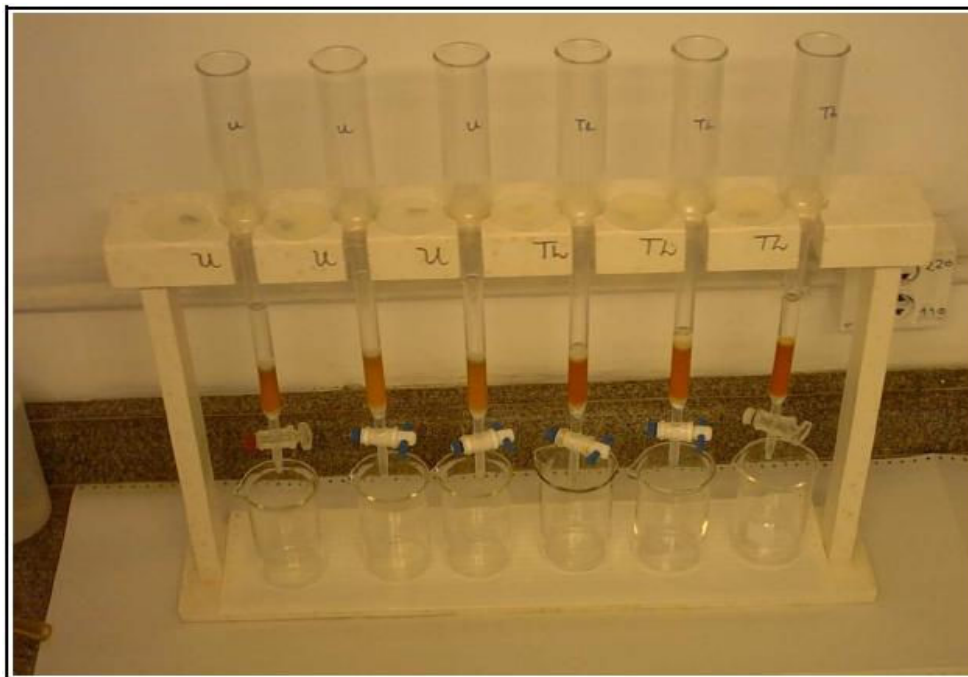
### ***Segunda fase – Extração do Ferro***

Para extração do  $\text{Fe}^{3+}$  existente na solução resultante da primeira fase, foi utilizado um solvente orgânico (30 ml de éter etílico), usando um funil de separação, onde o solvente entrou em contato com a fase inorgânica (solução obtida a partir da digestão dos sedimentos). O ferro é transferido para a fase orgânica, após agitação contínua do funil de separação.

### ***Terceira fase – Extração de urânio em coluna de troca iônica***

A coluna contendo resina trocadora de íons foi lavada com 30 ml de HCl 0,1M e a vazão foi ajustada para 20 gotas por minuto (**Figura 21**). Em seguida, foi passada na coluna a solução de 40 ml de HCl 8M. Posteriormente, a solução contendo urânio das fases anteriores foi passada através da coluna e, em seguida, passaram-se 40 ml da solução de  $\text{HNO}_3$  7M para eliminação do ferro que foi retido na coluna. Em seguida, a coluna foi diluída com 60 ml de HCl 0,1M para liberar o urânio retido na coluna. A solução final contendo urânio foi levada à chapa aquecedora até sua total secagem.

**FIGURA 21** – Colunas de troca iônica onde foram realizadas as separações dos isótopos de U.



#### ***Quarta fase – Eletrodeposição de urânio em discos de aço inoxidável***

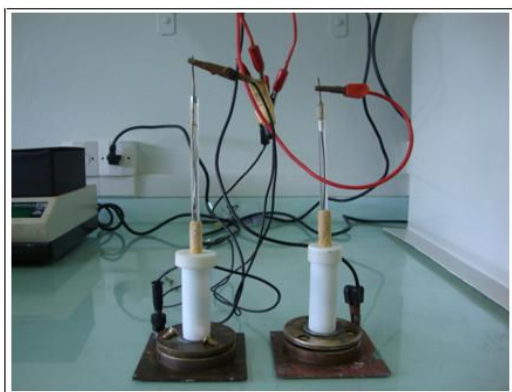
A determinação dos isótopos de urânio por espectrometria alfa requer a utilização de fontes delgadas contendo o material extraído, preparadas a partir da deposição uniforme desse elemento.

A solução de 60 ml obtida na fase anterior foi evaporada na chapa até restar por volta de três gotas, adicionando-se na sequência 10 ml de solução eletrolítica  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  2M. Após isso, a solução foi transferida para a célula de eletrodeposição e ajustou-se o seu pH para 2,4. Conduziu-se a eletrólise numa corrente constante de 300 mA aplicada por uma fonte DC durante 3 horas (**Figura 22**). Em seguida, removeu-se o disco com água destilada e foi efetuada sua secagem sob lâmpada infravermelha. Depois de obtido o disco seco, o passo seguinte consistiu na mensuração dos isótopos de urânio mediante a espectrometria alfa (**Figura 23**).

**FIGURA 22** – Eletrodeposição de Urânio: (a) célula de eletrodeposição, (b) solução final dentro da célula de eletrodeposição (c) célula de eletrodeposição ligada à fonte estabilizada, Modelo TCA.



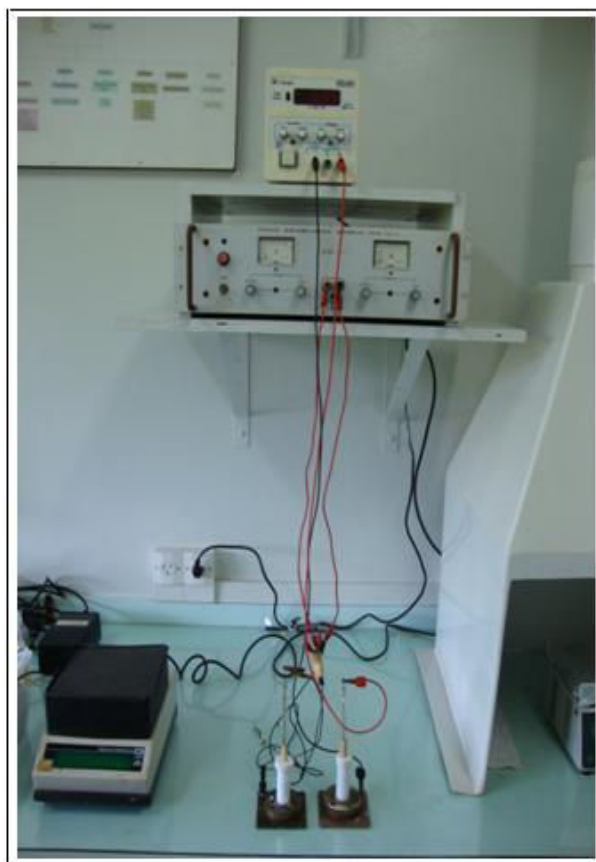
(a)

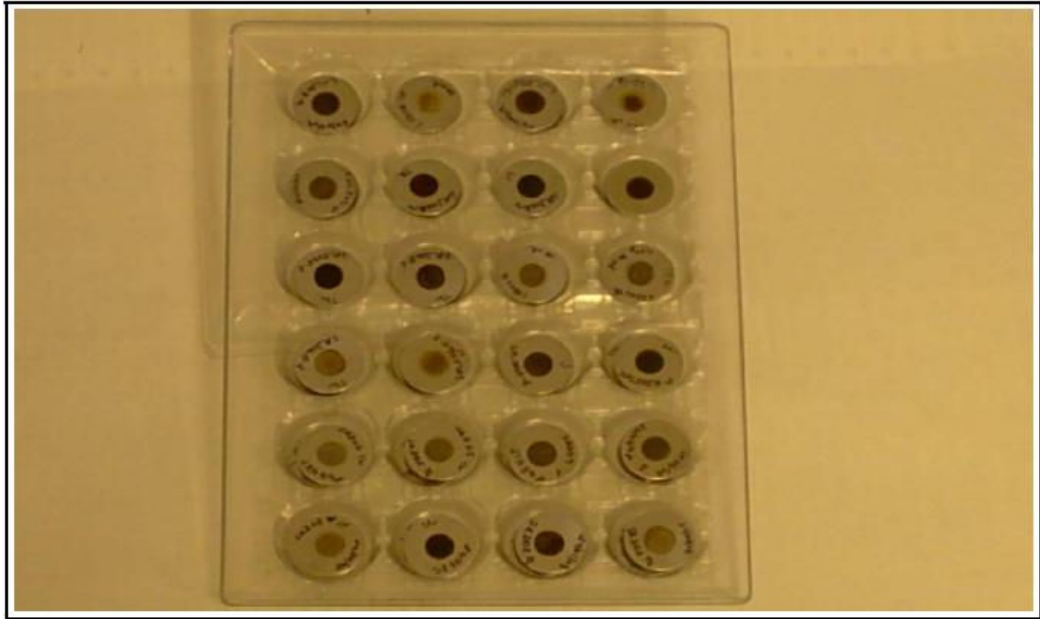


(b)

(c)

**FIGURA 23** – Amostras de U eletrodepositadas em disco de aço inoxidável.





#### 4.3.6. Espectrometria alfa

A espectrometria alfa permite identificar e quantificar os núclídeos emissores de partícula alfa presente nas séries naturais de decaimento do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , e tem sido muito utilizada na análise de radionuclídeos em amostras ambientais (GARCIA-ORELLANA & GARCÍA-LÉON, 2002; ELYAHYAOUI et al., 2003; LOPPI et al., 2003; BONOTTO & LIMA, 2006). No presente trabalho, a espectrometria alfa foi utilizada para a determinação direta dos isótopos de  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  e determinação indireta da atividade do  $^{210}\text{Pb}$ , efetuando-se a contagem alfa de seu filho, o  $^{210}\text{Po}$ , de acordo com a metodologia descrita por (SILVA, 1998; BONOTTO et al., 2005; BONOTTO & LIMA, 2006; VERGOTTI, 2008; SABARIS & BONOTTO, 2011 e NERY & BONOTTO, 2011).

A técnica baseia-se na detecção da energia das partículas alfa por um detector de silício do tipo barreira de superfície, que permite identificar os espectros dos radioisótopos e, a partir da sua análise, determinar as concentrações presentes na amostra. A partícula alfa possui massa relativamente grande, constituída de dois prótons e dois nêutrons, com carga  $2+$ , que, num curto alcance, interage rapidamente com a matéria (KNOLL, 1989). Assim, as medidas no espectrômetro alfa devem ser feitas a vácuo para evitar que a partícula seja absorvida pelo ar. A amostra eletrodepositada deve apresentar uma camada bem fina, compacta e uniforme para evitar problemas de autoabsorção e melhorar a resolução dos espectros (IVANOVICH &

HARMON, 1992). A **Tabela 2** apresenta a energia, meia-vida e intensidade dos radionuclídeos emissores alfa.

**TABELA 2** – Energia, meia-vida e intensidade dos radionuclídeos emissores alfa (Seelmann-Eggebert et al., 1981).

Nuclídeo	Meia-Vida (anos)	Energia (MeV)
$^{238}\text{U}$	$4,5 \times 10^9$	4,19 (77 %)
		4,14 (23 %)
$^{234}\text{U}$	$2,48 \times 10^5$	4,77 (72,5 %)
		4,72 (27,5 %)
$^{232}\text{U}$	72	5,32 (68 %)
		5,26 (23 %)
$^{232}\text{Th}$	$1,39 \times 10^{10}$	4,00 (77%)
		3,95 (23%)
$^{230}\text{Th}$	$8,0 \times 10^4$	4,68 (76,3%)
		4,62 (23,4%)
$^{229}\text{Th}$	7340	4,85 (56,2%)
		4,90 (10,8%)
		4,81 (8,4%)

Todas as amostras foram processadas quimicamente em várias fases, desde a separação de elementos interferentes até a preparação de lâminas de fenolite cobreada contendo o  $^{210}\text{Po}$  e o  $^{238}\text{U}$  extraídos, conforme explicado anteriormente. Foram utilizados como traçadores os radioisótopos  $^{209}\text{Po}$  e  $^{232}\text{U}$ . O  $^{209}\text{Po}$  tem uma meia-vida de 7340 anos e emite partículas alfa com energias de 4,81; 4,85 e 4,90 MeV, enquanto o  $^{232}\text{U}$  tem uma meia-vida de 72 anos e emite partículas alfa com energia de 5,32 MeV (ASARO & PERLMAN, 1995).

Para determinar o rendimento químico da metodologia, utilizou-se um traçador radioativo contendo um isótopo do elemento de interesse. Esse traçador não deve conter radionuclídeos que estejam presentes naturalmente na amostra e as energias das partículas alfa emitidas pelos radionuclídeos da amostra devem ser diferentes das emitidas pelo traçador, para que não ocorra sobreposição dos picos desses radionuclídeos no espectro (IVANOVICH & MURRAY, 1992).

Os traçadores empregados foram: 0,2 mL do traçador  $^{209}\text{Po}$  (atividade = 7,68 dpm/mL) e 0,5 mL do traçador  $^{232}\text{U}$  (atividade 4,4 dpm/mL) fornecidos pelo mesmo LABIDRO –

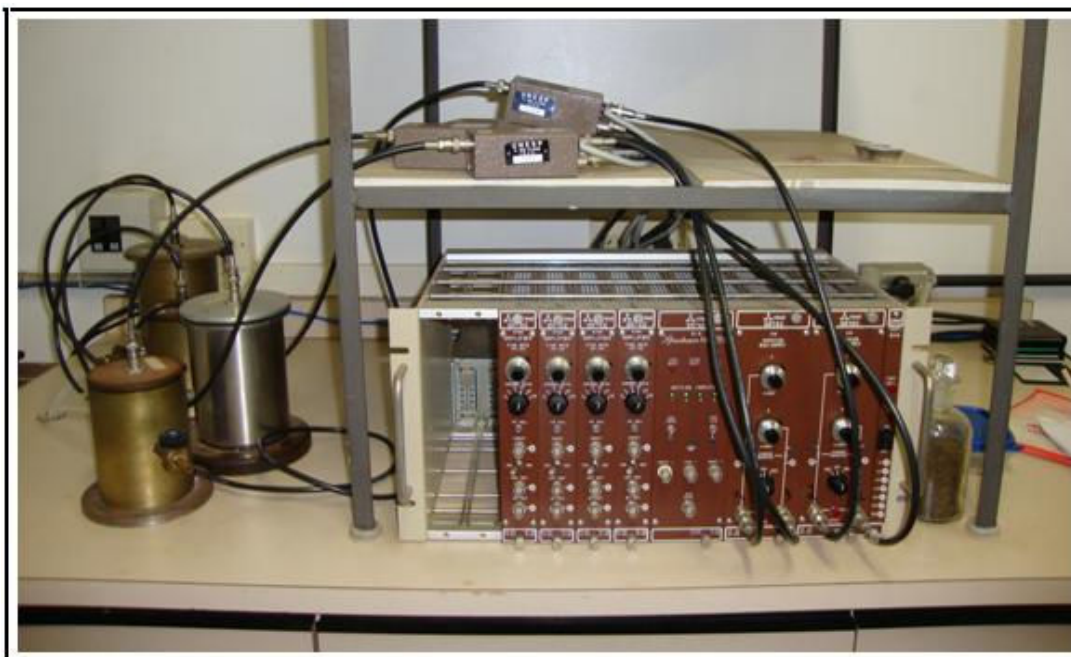
Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – *Campus* de Rio Claro.

As fontes obtidas apresentam uma camada de material depositado extremamente fina e uniforme, muito conveniente para a realização da espectrometria nuclear, uma vez que não ocorre a absorção de partículas alfa pela camada depositada. O uso da espectrometria alfa para a determinação das partículas alfa emitidas por uma fonte radioativa permite conhecer os emissores  $\alpha$  contidos na fonte. Ressalta-se que a absorção dessas partículas em qualquer camada da fonte estudada (autoabsorção) não é um efeito negligenciável, exigindo sempre que ela possua espessura extremamente reduzida após as separações químicas prolongadas (BONOTTO et al., 2005).

Segundo Anderson (1961); Sheen (1962); Goulding (1964); Walter & Boshart (1966) e Edwards (1968), para a determinação das atividades de interesse na pesquisa, submeteram-se os discos preparados à técnica de espectrometria alfa. Empregou-se detector de estado sólido para a espectrometria nuclear, que apresenta resolução espectrométrica superior em relação a outros tipos de detectores.

Além de melhor resolução, outras vantagens que esse detector oferece em relação aos de cintilação e a gás também residem no tamanho, portabilidade, estabilidade, rápida resposta, eliminação da necessidade de altas voltagens de polarização e baixa taxa de contagem do fundo radioativo. Nas **Figuras A1 – A8** (Apêndice), encontram-se alguns espectrogramas alfa obtidos para o  $^{210}\text{Po}$  e  $^{238}\text{U}$ . Eles se referem às amostras dos perfis RX1, RX3, RX5 e RX6 coletadas no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP). A **Figura 21** mostra o espectrômetro alfa utilizada.

**FIGURA 24** – Espectrômetro alfa utilizado para as medidas dos isótopos nas amostras de sedimento.



#### 4.3.7. Determinação da concentração de cromo nos sedimentos

A determinação de cromo total nas amostras de sedimentos foi efetuada no LABIDRO- Laboratório de Isótopos e Hidroquímica – do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) da UNESP – *Campus* de Rio Claro. Para o procedimento analítico, foram usados 6 g de amostra, à qual foram adicionados 50 ml de solução multiácida ( $\text{H}_2\text{O}$ -HCL-  $\text{HNO}_3$ ), sendo transferida para béquer de vidro. Após o ataque multiácido, foram separados 25 ml da solução e adicionados o cromo reativo 1, 2 em pó e o cromo reativo ChromaVer 3 em pó. Após agitação, as concentrações de cromo foram determinadas mediante espectrofotômetro *Hach*®, modelo DR2000, (HACH, 1992).

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO



## 5.1. ANÁLISES DAS ÁGUAS

### 5.1.1. Concentração de cromo e parâmetros físicos e químicos nas águas

Os parâmetros considerados referem-se ao pH, condutividade elétrica, cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ), ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) e cromo, cujos resultados das análises químicas estão apresentados na **Tabela 3**.

Nos pontos RX1 e RX6, os pHs das águas superficiais foram próximos à neutralidade, com uma pequena tendência de alcalinidade (7,08-7,34). Os pHs para as águas superficiais dos pontos RX3 e RX5 foram ligeiramente ácidos (6,82-6,97), com tendência à neutralidade. Esta acidez pode estar relacionada à presença de ácidos húmicos formados a partir da degradação da matéria orgânica, cuja ocorrência é abundante neste tipo de ambientes (PONNAMPERUMA, 1972).

O pH contribui indiretamente para a precipitação de elementos químicos tóxicos como os metais pesados ou, ainda, pode exercer efeitos sobre a solubilidade de nutrientes (CETESB, 2006). As medidas obtidas do pH desse trabalho estão dentro dos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), que é de 6,9 a 9,0. Outros critérios de proteção para a vida aquática colocam o pH entre os valores de 6 e 9. Em termos de potabilidade, para o abastecimento da população, o pH tem que estar em torno de 6,5 e 8,5, de acordo com a Portaria nº 1.469/2000 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2000).

Em relação à condutividade elétrica das águas do Ribeirão dos Bagres, observa-se que o ponto RX1 exibiu um valor de 67,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , e o ponto RX3 exibiu um valor maior de 133,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , o qual aumentou nos pontos RX5 (916  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e RX6 (489  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

As concentrações para os ânions estão registradas na **Tabela 3**. O cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) apresentou enormes variações de concentração nos pontos de coleta, com concentrações mínimas de 2,05 mg/L (no ponto RX1) e 11,5 mg/L (no ponto RX3). As maiores concentrações foram de 140 mg/L (no ponto RX5) e 65,1 mg/L (no ponto RX6). Todos estes valores estão abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), que é de 250 mg/L.

**TABELA 3** – Parâmetros físicos e químicos das amostras de água nos pontos RX1, RX3, RX5 e RX6, coletadas em junho de 2010 no Ribeirão dos Bagres.

Parâmetro	Ponto de coleta			
	RX1	RX3	RX5	RX6
pH	7,08	6,97	6,82	7,34
Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	67,6	133,4	916	489
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	2,05	11,5	149	65,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	14	21,2	53,4	39
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	0,33	1,69	97,9	39,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	24,1	33,3	84	88,3
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	5,7 ± 0,1	10,9 ± 0,1	29,6 ± 0,4	10,8 ± 0,1
K <sup>+</sup> (mg/L)	1,85 ± 0,01	3,33 ± 0,02	12,1 ± 0,1	3,25 ± 0,04
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	0,82 ± 0,01	2,36 ± 0,01	4,50 ± 0,01	2,76 ± 0,01
Na <sup>+</sup> (mg/L)	5,33 ± 0,03	9,52 ± 0,04	114,2 ± 0,1	50,7 ± 0,8
Cr ( $\mu\text{g/L}$ )	< LQ*	< LQ*	154 ± 1	14,0 ± 0,5

LQ\* = Limite de quantificação = 20,2797ppb.

O nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) apresentou variações pequenas em suas concentrações: as mínimas foram registradas nos primeiros pontos de coleta (14 mg/L – RX1, e 21,2 mg/L – RX3) e as máximas de 53,4 mg/L, no ponto RX5, e 39 mg/L, no ponto RX6. Os resultados de nitrato foram comparados com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005). Os valores foram superiores aos limites estabelecidos pela referida resolução, que é de 10,0 mg/L para o nitrato, principal forma de ocorrência do nitrogênio nas águas. Concentrações elevadas desse anion demonstram condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte de nitrogênio-nitrato são os dejetos de humanos e animais. Os nitratos estimulam o desenvolvimento das plantas, sendo que organismos aquáticos, como algas, florescem na presença deles e, quando em elevadas concentrações em lagos, rios e represas, podem conduzir a um crescimento exagerado, processo denominado de eutrofização.

O sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), no ponto RX1, apresentou uma concentração muito baixa (0,33 mg/L) comparada com os pontos RX3 (1,69 mg/L), RX5 (97,9 mg/L) e RX6 (39,9 mg/L). Todos os valores ficaram abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), que é de 250 mg/L. Os sulfatos são geralmente sais solúveis originados pela oxidação do enxofre presente nas rochas e lixiviação de compostos sulfatados como gipsita e anidrita. Em condições anóxicas, em pH próximo da neutralidade e valores de Eh abaixo de -120 mV, o sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pode ser reduzido à forma de sulfeto (S<sup>2-</sup>), o qual pode reagir formando sulfetos de metais (como greigita e pirita). Importante lembrar que a atividade microbiana tende a degradar o material orgânico de elevado peso molecular, produzindo ácidos orgânicos simples (SPOSITO & PAGE, 1985; CLARK et al., 1998). Bactérias redutoras de sulfato utilizam moléculas orgânicas simples para obter energia por redução de sulfato,

potencializando a formação dos sulfetos ligantes de metais na forma estável e insolúvel em condições anóxicas (CLARK et al., 1998; BAIRD, 2002). Nas águas subterrâneas, os teores de sulfato são geralmente inferiores a 100 mg/L (SANTOS, 1997).

Para o bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), foram registrados também valores mínimos nos primeiros pontos, isto é, 24,1 mg/L (RX1) e 33,3 mg/L (RX3). As concentrações são mais elevadas nos pontos RX5 (84 mg/L) e RX6 (88,3 mg/L). O bicarbonato é um íon que não se oxida nem se reduz em águas naturais, podendo se precipitar facilmente na forma de bicarbonato de cálcio  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Em águas doces, geralmente varia entre 50 mg/L e 350 mg/L, podendo atingir até 800 mg/L. Na forma de bicarbonato de cálcio, é benéfico aos vegetais (CETESB, 2004).

As concentrações dos cátions também estão registradas na **Tabela 3**. Para o cálcio, ( $\text{Ca}^{2+}$ ) foram encontradas concentrações mínimas de 5,7 mg/L (RX1), 10,9 mg/L (RX3) e 10,8 mg/L (RX6). O ponto RX5 exibiu uma maior concentração (29,6 mg/L), quase o dobro dos valores encontrados nos outros pontos. O cálcio é um dos elementos mais abundantes nas águas e rochas, e está presente principalmente nos minerais de calcita, aragonita e dolomita, rochas calcárias. Nas águas meteóricas, os teores de cálcio estão em torno de 0,1 mg/L a 10 mg/L, e nas águas do Oceano Atlântico, estão em torno de 480 mg/L (NERY, 2009). O cálcio é benéfico para a agricultura, principalmente no crescimento dos vegetais e sua abundância em água para irrigação favorece a redução dos perigos da alta concentração de sódio no solo (SANTOS, 1997; CETESB, 2006).

As concentrações de potássio ( $\text{K}^+$ ) nas águas tiveram pequenas variações. No ponto RX1, o valor foi de 1,85 mg/L; em RX3, foi de 3,33 mg/L; e em RX6, de 3,25 mg/L. Esses valores foram triplicados no ponto RX5 (12,1 mg/L). O potássio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais, já que rochas que contêm potássio são relativamente resistentes às ações de intemperismo. Entretanto, sais de potássio são largamente usados nas indústrias e em fertilizantes para agricultura, entrando nas águas doces com descargas industriais e lixiviação das terras agrícolas. O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os seus sais são altamente solúveis (CETESB, 2004).

O magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) apresentou pequenas diferenças em concentração nos quatro pontos de coleta, valores de 0,82 mg/L a 2,76 mg/L (pontos RX1, RX3 e RX6). No ponto RX5, a concentração foi um pouco maior, de 4,50 mg/L. Esse elemento ocorre principalmente em rochas carbonatadas, e, juntamente com o cálcio, é responsável pela dureza das águas. A

duresa das águas é definida como a capacidade da água precipitar sabões devido à presença de íons de cálcio e magnésio, como também de outros metais polivalentes, que podem aparecer em águas naturais em quantidades significantes. Águas duras ou salobras apresentam maior concentração de bicarbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio, magnésio e sódio. O uso doméstico das águas duras produz incrustações nas tubulações e indesejáveis entupimentos. A presença de magnésio nas águas meteóricas está na faixa de 0,4 a 1,6 mg/L. Nas águas do Oceano Atlântico, apresentam um valor médio de 1.410 mg/L (SANTOS, 1997; CETESB, 2006).

A variação em concentração de sódio ( $\text{Na}^+$ ) foi dominante em todos os pontos de coleta, com valor mínimo de 5,33 mg/L (ponto RX1) e 9,52 mg/L (ponto RX3). No ponto RX6, o valor foi mais elevado (50,7 mg/L), mas inferior ao do ponto RX5, que exibiu um valor de 114,2 mg/L. O sódio pode originar-se principalmente de esgotos domésticos, fertilizantes, indústrias de papel e celulose. É comumente medido onde a água é utilizada para beber ou para a agricultura, particularmente na irrigação.

A concentração de cromo (Cr) nas águas nos pontos RX1 e RX3 situa-se abaixo do limite de determinação do método correspondente a 20,2797 ppb, enquanto que para o ponto RX5 foi de 154  $\mu\text{g/L}$ , e para o ponto RX6 foi de 14,0  $\mu\text{g/L}$ . Estes valores são elevados, ultrapassando o limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) e legislação peruana (MEM, 1969), que é de 0,05  $\mu\text{g/L}$ .

O cromo está presente nas águas nas formas trivalente e hexavalente. Na forma trivalente, é essencial ao metabolismo humano, e sua carência causa doenças. Já na forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno; sendo assim, os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. Os organismos aquáticos inferiores podem ser prejudicados por concentrações de cromo acima de 0,1 mg/L, enquanto o crescimento de algas já se torna inibido em casos de concentrações de cromo entre 0,030 mg/L e 0,032 mg/L. O cromo, como outros metais, acumula-se nos sedimentos, e é comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas (GIANNETTI et al., 2001). Nota-se claramente na **Tabela 3** que os ânions e cátions das águas do Ribeirão dos Bagres apresentaram maior concentração no ponto RX5, possivelmente devido a sua proximidade à ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) e ao Distrito Industrial de Franca.

De acordo com Tosi (1998), Franca, que é um importante polo industrial, gera diariamente cerca de 160 toneladas de resíduos sólidos de classe 1 provenientes de curtumes, fábricas e artefatos. Neste sentido, observa-se que o setor coureiro de Franca é considerado tradicional com relação a problemas ambientais, como o da poluição dos córregos, que ocasiona a extinção de peixes e torna a água imprópria para o consumo. (CDCC, [2012?]) aponta que no ano de 1990 as águas dos córregos que cortam a cidade de Franca e região encontravam-se entre as mais poluídas do estado de São Paulo. A poluição era visível e a água exalava um odor característico, transportando diversos detritos.

Segundo a CETESB (1990), o Córrego dos Bagres qualificava-se como impróprio, apresentando um índice de 0 – 19% de agentes poluidores, o mais alto grau de poluição das águas. A principal causa desta poluição foi o despejo de produtos químicos pelos curtumes existentes na cidade.

No presente trabalho, os resultados obtidos nas análises das águas do Ribeirão dos Bagres coletadas em 2010 foram comparados com os padrões de qualidade das águas estabelecidos pela resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (BRASIL, 2005), que apresenta os critérios de classificação das águas doces, salobras e salinas.

Classe Especial – Águas destinadas para:

- abastecimento para consumo humano com desinfecção;
- preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;
- preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

Classe 1 – Águas que podem ser destinadas para:

- consumo humano, após tratamento simplificado;
- proteção das comunidades aquáticas;
- irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- proteção de comunidades aquáticas em terras indígenas;
- recreação do contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme resolução CONAMA nº 274, de 2000.

Classe 2 – Águas que podem ser destinadas para:

- abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;

- proteção das comunidades aquáticas, a aquicultura e a atividade de pesca;
- irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, de parques, jardins, campos de esporte e de lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
- recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme resolução CONAMA nº 274, de 2000.

Classe 3 – Águas que podem ser destinadas para:

- abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- pesca amadora, recreação e dessedentação de animais;
- irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

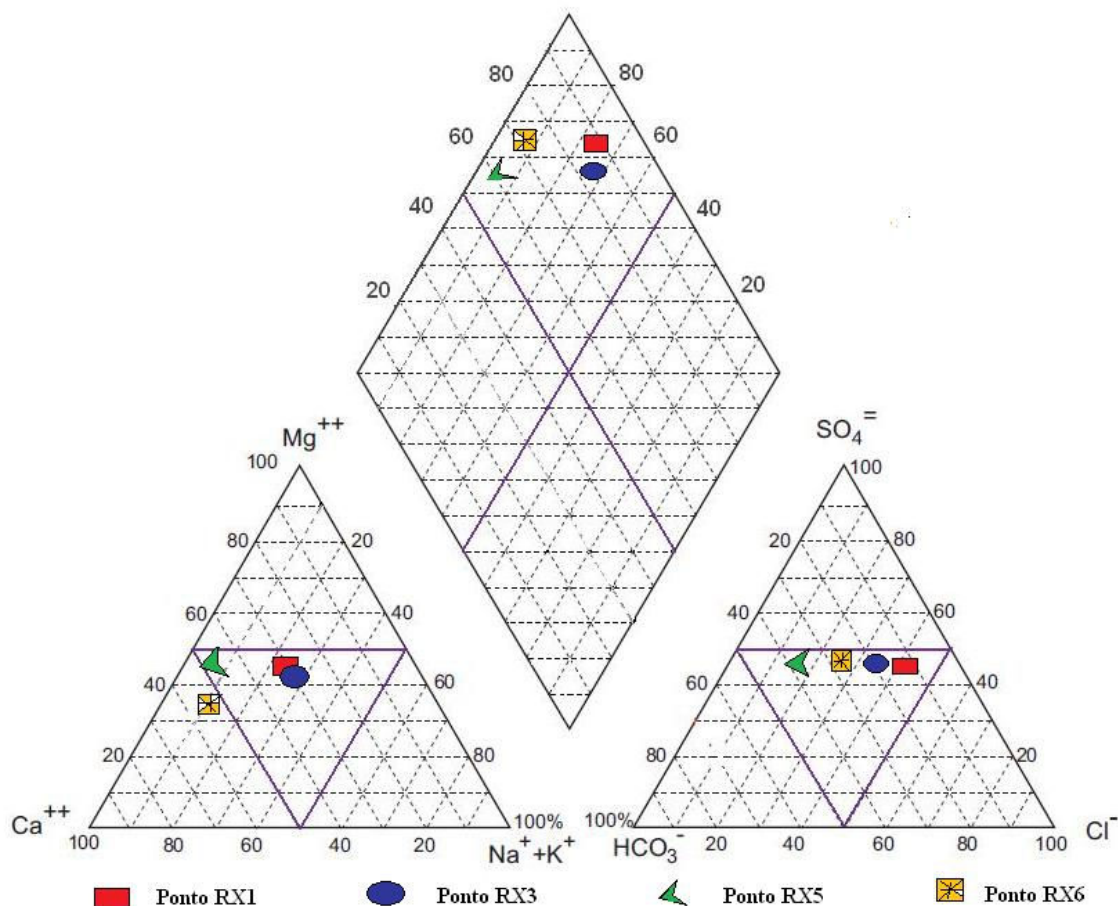
Classe 4 – Águas que podem ser destinadas para:

- a navegação e harmonia paisagística.

Segundo o Comitê das Bacias Hidrográficas, na situação atual, o Ribeirão dos Bagres enquadra-se na classe 4. A região de Franca (SP) constitui uma região com intensa atividade industrial referente a processamento de couro (curtumes), em que são utilizadas várias substâncias tóxicas, consideradas nocivas ao meio ambiente. Nessa região, toda a água utilizada no curtume, antes de ser despejada no rio, passa por tratamento, visando a reduzir os impactos da poluição, seguindo as normas do Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976.

Também foi determinado o caráter químico das águas do Ribeirão dos Bagres na região de Franca (SP) a partir dos dados da **Tabela 3** (cátions e ânions), que levam em conta os parâmetros representados no diagrama de Piper (1944). Os resultados ajudam na visualização das faces químicas das águas em cada ponto de coleta (**Figura 25**).

**FIGURA 25** – Diagrama de Piper das amostras de água nos pontos RX1, RX3, RX5 e RX6 do Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).



Com base nos resultados do diagrama de Piper, a caracterização química das águas permitiu estabelecer semelhanças ou diferenças entre águas dos diferentes pontos de coletas do Ribeirão dos Bagres. Para o ponto RX1, são mistas quanto aos ânions e aos cátions dissolvidos. Para o ponto RX3, as águas são sulfatadas quanto aos ânions dissolvidos, e mistas quanto aos cátions dissolvidos. Em relação às águas dos pontos RX5 e RX6, são mistas quanto aos ânions, e cálcicas quanto aos cátions dissolvidos (**Figura 25**).

## 5.2. ANÁLISES DOS SEDIMENTOS

### 5.2.1. Principais óxidos

A **Tabela 4** sumariza os valores máximos, mínimos, a média, a mediana, e o desvio padrão dos principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica (MO) nos sedimentos. Os dados obtidos nas concentrações dos óxidos em cada testemunho são apresentados nas **Tabelas A1 – A4** (Apêndice). As **Tabelas 5 – 8** apresentam as matrizes de correlação entre os óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica (MO).

**TABELA 4** – Valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão dos principais óxidos (%) nas amostras de sedimentos dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.

Testem.		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	MO
RX1	Média	76,94	1,91	9,46	7,37	0,03	0,24	0,04	0,24	0,30	0,02	3,48	7,89
	Mediana	76,67	1,91	9,66	7,32	0,03	0,23	0,03	0,23	0,31	0,02	3,63	7,78
	D. Padr.	1,45	0,08	1,19	0,56	0,02	0,07	0,03	0,03	0,06	0,00	0,85	1,62
	Máximo	79,19	2,07	10,91	8,63	0,07	0,39	0,11	0,30	0,38	0,02	4,28	9,90
	Mínimo	74,87	1,82	7,60	6,73	0,02	0,17	0,02	0,22	0,22	0,02	1,69	6,06
RX3	Média	86,48	0,99	4,36	3,73	0,03	0,35	0,54	0,34	0,27	0,07	2,84	3,06
	Mediana	88,99	0,83	3,53	3,17	0,03	0,32	0,42	0,34	0,27	0,06	2,04	2,90
	D. Padr.	5,08	0,33	1,53	1,29	0,01	0,08	0,34	0,03	0,02	0,03	1,60	1,08
	Máximo	90,28	1,51	7,32	6,35	0,06	0,51	1,34	0,39	0,33	0,15	6,42	5,24
	Mínimo	75,62	0,66	3,06	2,71	0,02	0,26	0,32	0,30	0,25	0,05	1,64	2,00
RX5	Média	74,33	2,07	8,28	7,67	0,05	0,35	0,38	0,29	0,22	0,17	6,19	4,71
	Mediana	72,38	2,13	8,64	8,35	0,06	0,35	0,36	0,28	0,23	0,16	6,25	4,89
	D. Padr.	5,93	0,37	2,03	1,34	0,01	0,04	0,08	0,02	0,04	0,06	2,73	2,13
	Máximo	83,26	2,72	10,70	8,88	0,07	0,41	0,52	0,32	0,26	0,25	9,61	7,22
	Mínimo	68,46	1,49	4,51	5,20	0,04	0,28	0,26	0,27	0,15	0,08	2,30	1,98
RX6	Média	64,07	4,24	12,13	10,26	0,09	0,32	0,08	0,19	0,20	0,14	8,29	4,39
	Mediana	62,90	4,15	11,98	10,59	0,08	0,32	0,08	0,19	0,19	0,14	8,56	3,90
	D. Padr.	5,19	1,22	2,41	1,96	0,03	0,08	0,03	0,02	0,05	0,01	1,81	1,31
	Máximo	75,06	6,26	14,96	12,16	0,15	0,46	0,14	0,22	0,28	0,15	10,50	6,36
	Mínimo	58,54	2,35	9,00	6,31	0,04	0,21	0,04	0,16	0,14	0,10	5,52	3,00



**TABELA 5** – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em  $p = 0,05$ .

Variável	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	MO
SiO <sub>2</sub>	1,00											
TiO <sub>2</sub>	-0,07	1,00										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,98</b>	0,11	1,00									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	<b>0,83</b>	-0,10	1,00								
MnO	0,30	0,09	-0,32	0,07	1,00							
MgO	0,38	0,16	-0,39	-0,16	-0,19	1,00						
CaO	0,54	0,00	-0,56	-0,10	-0,02	<b>0,83</b>	1,00					
Na <sub>2</sub> O	<b>0,86</b>	-0,30	<b>-0,86</b>	0,00	-0,07	0,30	0,55	1,00				
K <sub>2</sub> O	0,27	<b>0,75</b>	-0,24	0,56	0,00	0,48	0,13	-0,04	1,00			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
LOI	-0,52	<b>-0,73</b>	0,43	<b>-0,86</b>	-0,13	-0,15	-0,21	-0,31	-0,68	-	1,00	
MO (%)	0,47	-0,57	-0,47	-0,36	0,56	-0,07	0,27	0,33	-0,41	-	0,15	1,00

**TABELA 6** – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em  $p = 0,05$ .

Variável	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	MO
SiO <sub>2</sub>	1,00											
TiO <sub>2</sub>	<b>-0,93</b>	1,00										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,98</b>	<b>0,94</b>	1,00									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,99</b>	<b>0,95</b>	<b>0,96</b>	1,00								
MnO	<b>-0,66</b>	0,55	0,56	<b>0,68</b>	1,00							
MgO	<b>-0,62</b>	0,50	0,53	<b>0,62</b>	0,26	1,00						
CaO	<b>-0,81</b>	0,59	<b>0,71</b>	<b>0,79</b>	<b>0,73</b>	<b>0,73</b>	1,00					
Na <sub>2</sub> O	<b>-0,65</b>	0,56	0,51	<b>0,71</b>	<b>0,80</b>	0,56	<b>0,84</b>	1,00				
K <sub>2</sub> O	<b>-0,92</b>	<b>0,74</b>	<b>0,86</b>	<b>0,89</b>	<b>0,71</b>	<b>0,75</b>	<b>0,91</b>	<b>0,67</b>	1,00			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>-0,96</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,94</b>	<b>0,72</b>	<b>0,71</b>	<b>0,94</b>	<b>0,76</b>	<b>0,97</b>	1,00		
LOI	<b>-0,99</b>	<b>0,87</b>	<b>0,97</b>	<b>0,96</b>	<b>0,66</b>	<b>0,62</b>	<b>0,83</b>	<b>0,61</b>	<b>0,95</b>	<b>0,97</b>	1,00	
MO (%)	<b>-0,85</b>	<b>0,69</b>	<b>0,83</b>	<b>0,78</b>	<b>0,79</b>	0,44	<b>0,78</b>	0,52	<b>0,90</b>	<b>0,86</b>	<b>0,89</b>	1,00

**TABELA 7** – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em  $p = 0,05$ .

Variável	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	MO
SiO <sub>2</sub>	1,00											
TiO <sub>2</sub>	-0,11	1,00										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,93</b>	-0,10	1,00									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,92</b>	0,18	<b>0,88</b>	1,00								
MnO	-0,46	<b>0,67</b>	0,19	0,27	1,00							
MgO	<b>-0,65</b>	0,41	0,41	<b>0,70</b>	0,50	1,00						
CaO	<b>-0,81</b>	-0,07	<b>0,69</b>	0,55	<b>0,62</b>	0,47	1,00					
Na <sub>2</sub> O	<b>0,92</b>	0,01	<b>-0,82</b>	<b>-0,88</b>	-0,31	<b>-0,69</b>	<b>-0,72</b>	1,00				
K <sub>2</sub> O	<b>-0,89</b>	-0,24	<b>0,90</b>	<b>0,71</b>	0,28	0,43	<b>0,84</b>	<b>-0,83</b>	1,00			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>-0,89</b>	0,06	<b>0,73</b>	<b>0,69</b>	<b>0,63</b>	<b>0,65</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,86</b>	1,00		
LOI	<b>-0,95</b>	0,09	<b>0,82</b>	<b>0,79</b>	<b>0,60</b>	<b>0,66</b>	<b>0,92</b>	<b>-0,91</b>	<b>0,89</b>	<b>0,99</b>	1,00	
MO (%)	<b>-0,95</b>	0,17	<b>0,79</b>	<b>0,78</b>	<b>0,63</b>	<b>0,68</b>	<b>0,89</b>	<b>-0,91</b>	<b>0,87</b>	<b>0,98</b>	<b>0,99</b>	1,00

**TABELA 8** – Matriz de correlação de Pearson entre os principais óxidos, perda ao fogo (LOI) e matéria orgânica no testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres. Todas as correlações da matriz são significantes em  $p = 0,05$ .

Variável	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	MO
SiO <sub>2</sub>	1,00											
TiO <sub>2</sub>	-0,35	1,00										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,82</b>	-0,22	1,00									
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>-0,70</b>	<b>0,76</b>	0,21	1,00								
MnO	-0,31	<b>0,91</b>	-0,14	0,52	1,00							
MgO	-0,31	<b>0,99</b>	-0,25	<b>0,71</b>	<b>0,94</b>	1,00						
CaO	-0,52	<b>0,65</b>	0,19	<b>0,71</b>	0,57	<b>0,60</b>	1,00					
Na <sub>2</sub> O	0,52	0,54	<b>-0,89</b>	0,18	0,37	0,54	0,14	1,00				
K <sub>2</sub> O	-0,56	-0,32	<b>0,82</b>	-0,18	-0,09	-0,31	-0,15	<b>-0,86</b>	1,00			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>-0,80</b>	<b>0,78</b>	0,38	<b>0,89</b>	<b>0,70</b>	-0,31	<b>0,74</b>	-0,01	0,06	1,00		
LOI	<b>-0,74</b>	-0,27	<b>0,93</b>	0,06	-0,16	-0,29	-0,05	<b>-0,89</b>	<b>0,94</b>	0,23	1,00	
MO (%)	-0,57	-0,15	<b>0,69</b>	-0,07	0,03	-0,13	-0,24	<b>-0,66</b>	<b>0,92</b>	0,13	<b>0,87</b>	1,00

O coeficiente de correlação entre os principais óxidos, LOI e matéria orgânica foi calculado a partir dos valores das **Tabelas A1-A4** (Apêndice). O primeiro aspecto a ser observado em relação à variação desses parâmetros em função da profundidade dos testemunhos RX3, RX5 e RX6 é a boa relação da matéria orgânica com a perda ao fogo (coeficientes de correlação:  $r = 0,89$ ;  $r = 0,99$  e  $r = 0,87$ ). Em contraste, o perfil RX1 apresentou coeficiente de correlação não significativo ( $r = 0,15$ ). O índice de perda ao fogo é um parâmetro que se relaciona diretamente com a matéria orgânica, justificando, portanto, a correlação significativa encontrada nos três perfis.

Em todos os testemunhos, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é o principal constituinte nos sedimentos, atingindo os seguintes valores máximos e mínimos: (79,19% e 74,87% - RX1; 90,28% e 75,62% - RX3; 83,26% e 68,46% - RX5; 75,06% e 58,54% - RX6. As concentrações variam ao longo de cada perfil. O segundo componente de maior concentração nos sedimentos é o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cujos valores máximos e mínimos são: 8,63%-6,73% em RX1; 7,32%-3,06% em RX3; 10,70%-4,51% em RX5; e 14,96%-9,00% em RX6. O terceiro componente em abundância é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com valores máximos e mínimos de: 8,63%-6,73% em RX1; 6,35%-2,71% em RX3; 8,88%-5,20% em RX5; e 12,16%-6,31% em RX6. Em geral, os sedimentos mostram ser constituintes de rochas presentes na área de estudo, nas quais predominam minerais constituídos por Si, Al e Fe.

Na **Tabela 5**, a matriz de correlação entre a sílica e os outros parâmetros apresentados no testemunho RX1 indica a obtenção de valores significativos com  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $r = 0,86$ ) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,98$ ). Para o testemunho RX3, a sílica forneceu uma relação significativa com todos os óxidos (**Tabela 6**). Com exceção de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MnO}$ , no testemunho RX5, a sílica apresenta correlação significativa com os demais óxidos (**Tabela 7**). Em relação ao testemunho RX6, a sílica apresenta coeficiente de correlação significativo com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,82$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,70$ ),  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r = -0,80$ ) e LOI ( $r = -0,74$ ) (**Tabela 8**).

### 5.2.2. Matéria orgânica e relação com o cromo

A caracterização da qualidade e quantidade do material orgânico sedimentar de sistemas lacustres e marinhos é de suma importância para se reconhecer a origem, os processos e as características da composição geoquímica do ambiente estudado (MEYERS, 1994). Os

resultados das concentrações da matéria orgânica (MO) presente nos sedimentos dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 são apresentados na Tabela 8.

No momento da abertura dos testemunhos, os perfis de sedimentos apresentaram um odor de sulfeto, aparentando serem ricos em matéria orgânica, com granulometria predominantemente fina na base e nas profundidades intermediárias do testemunho, com ligeira tendência de aumento na direção do topo. Pode-se também observar a presença de diferentes tipos de coloração de sedimentos, variando entre tons cinza e preto. Constatou-se que a cor mais intensa foi devido à maior concentração de matéria orgânica.

Mudanças de coloração dos sedimentos indicam uma mudança das condições de oxidação dos ambientes deposicionais. Segundo Clark et al. (1998), mudanças de coloração dos sedimentos de tons marrom ou vermelho para tons preto ou cinza indicam mudança de um ambiente oxidado para um ambiente reduzido. Esta condição reduzida provavelmente foi a responsável pelo odor de sulfeto observado nos testemunhos, pois, nestes ambientes, o íon sulfeto ( $S^{2-}$ ) é gerado a partir da redução dos íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), através de bactérias anaeróbicas (CARVALHO, 2001).

**TABELA 9** – Concentração da matéria orgânica (MO) nos sedimentos nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Matéria Orgânica (%)			
	Testemunho RX1	Testemunho RX3	Testemunho RX5	Testemunho RX6
0 - 3	8,90	5,24	7,22	3,60
3 - 6	9,72	3,46	6,82	3,52
6 - 9	8,94	2,92	6,66	3,00
9 - 12	6,06	2,20	4,40	5,06
12 - 15	6,66	2,06	5,38	6,14
15 - 18	6,36	3,68	2,78	6,36
18 - 21	9,90	2,00	2,40	4,20
21 - 24	6,60	2,88	1,98	3,24

Nos testemunhos RX1 e RX6 (**Tabela 9**), o conteúdo de matéria orgânica cresce do topo para profundidades medianas e diminui, desde então, em direção aos níveis mais profundos. Em RX1, o valor máximo é de 9,90% na profundidade de 18-21 cm, e o valor mínimo é de 6,06% em 9-12 cm de profundidade. O testemunho RX6 apresenta uma situação

semelhante, com concentração de matéria orgânica de 3,00% (mínimo) e 6,36% (máximo), quase nos mesmos níveis de profundidade do testemunho RX1.

O comportamento da matéria orgânica nos testemunhos RX3 e RX5 (**Tabela 9**) é diferente daquele nos testemunhos RX1 e RX6. Os valores de MO diminuem do topo em direção a profundidades medianas (0-12 cm), onde se observa um ligeiro aumento (12-18 cm) e diminuição a partir desta posição até a base dos testemunhos. De acordo com a **Tabela 9**, o pico de concentração de MO em ambos os testemunhos ocorre nas primeiras camadas, ou seja, 0-15 cm de profundidade. Por outro lado, as concentrações menores de MO nestes perfis encontram-se na base dos testemunhos (18-24 cm), com valores entre 1,98 % e 2,00%.

A principal fonte de matéria orgânica para os sedimentos lacustres e marinhos são os detritos da comunidade fitoplantônica que vive na zona fótica desses corpos d'água (MEYERS, 1997). Entretanto, ambientes deposicionais próximos a rios possuem uma grande contribuição de detritos de matéria orgânica terrestre para os sedimentos. A contribuição relativa destas formas de matéria orgânica para os sedimentos é fortemente influenciada pela produtividade algal, produtividade de plantas terrestres e pelo processo de transporte (MEYERS, 1997; MEYERS, 2003). Por isso, a caracterização do material orgânico sedimentar é de suma importância para se conhecer a origem, os processos e as características da composição geoquímica do ambiente estudado, pois esse material guarda registros sobre as condições ambientais passadas (MEYERS, 1997; HEDGES & OADES, 1997).

Os coeficientes de correlação entre MO e Cr, calculados a partir dos dados inseridos nas **Tabelas 9 e 20**, estão apresentados nas **Tabelas A15 – A18** (Apêndice), os quais oscilam entre -0,38 e 0,35. A eficiência da MO em ligar com metais depende de suas propriedades complexantes. Há uma tendência desses constituintes químicos se associarem fortemente por reações de formação de quelatos, nas quais as substâncias húmicas representam um papel importante no transporte e fixação de metais nos sedimentos (AIKEN et al., 1985).

### **5.2.3. Granulometria e relação com o cromo**

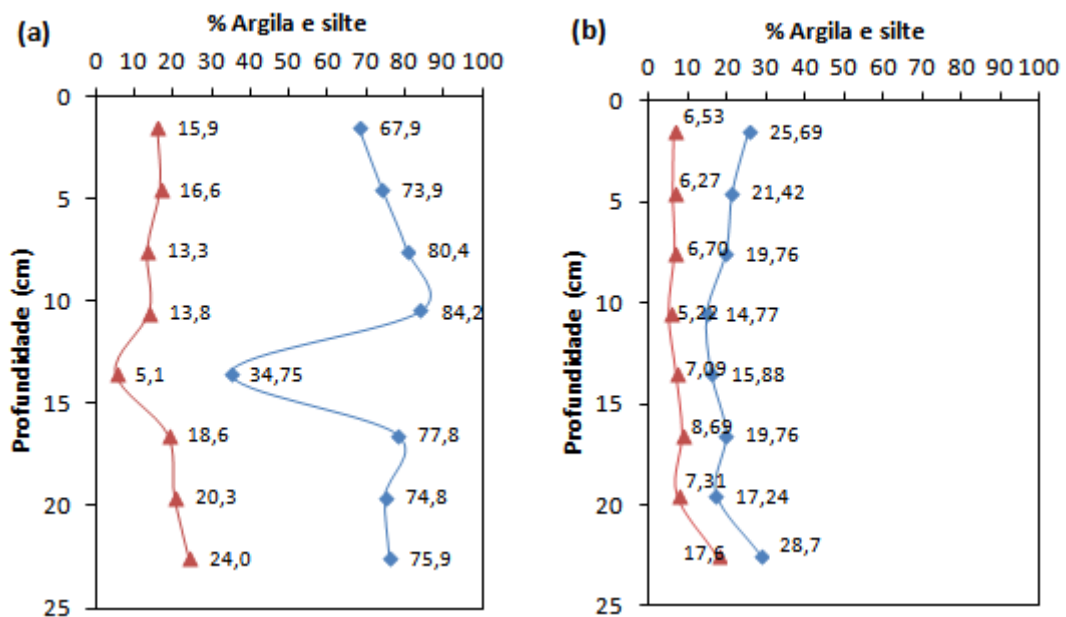
As informações granulométricas simplificadas observadas nos quatro pontos de amostragem RX1, RX3, RX5 e RX6 do Ribeirão dos Bagres estão registradas na **Tabela 10**. Ela mostra de forma resumida os valores máximos e mínimos para as quantidades de areia,

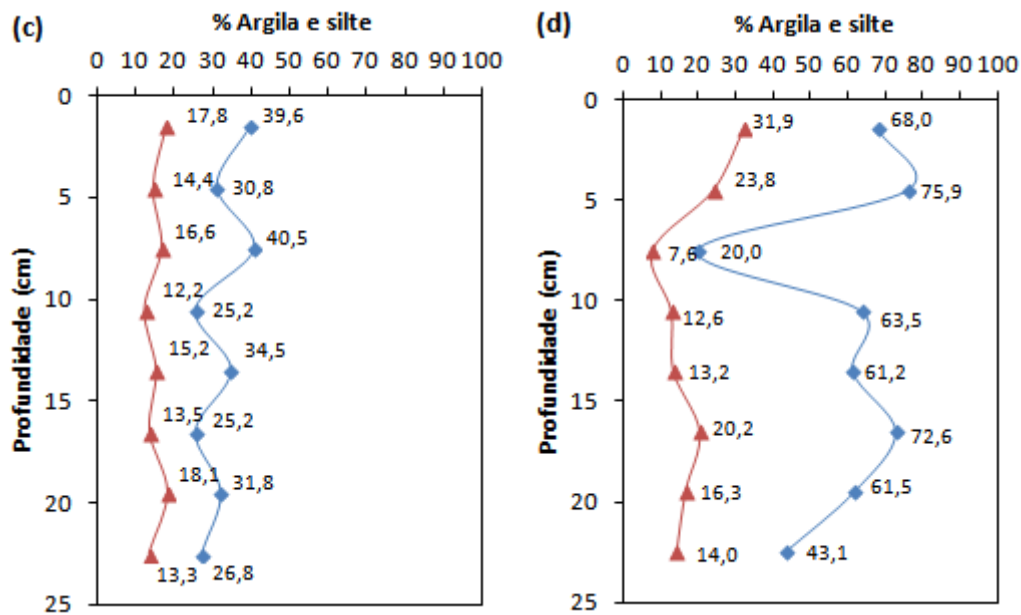
silte e argila. A **Figura 23** apresenta de forma gráfica os resultados de granulometria de cada testemunho coletado. Nessa figura, são mostrados os dados de areia, silte e argila. A fração complementar dos 100% em cada gráfico refere-se à proporção de areia omitida nas referidas figuras. Os dados detalhados das frações granulométricas estão representados nas Tabelas **A9** – **A12** (Apêndice).

**TABELA 10** – Porcentagem máxima e mínima para areia, silte e argila nas amostras de sedimentos nos testemunhos RX1, RX3, Rx5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.

Testemunho	Areia		Silte		Argila	
	% máx.	% mín.	% máx.	% mín.	% máx.	% mín.
<b>RX1</b>	60,12	0,00	84,22	34,75	24,08	5,14
<b>RX3</b>	80,01	53,67	28,72	14,77	17,61	5,22
<b>RX5</b>	62,49	42,48	40,56	25,24	18,18	12,27
<b>RX6</b>	72,34	0,00	75,94	20,00	31,92	7,66

**FIGURA 26** – Distribuição da fração argila (triângulos) e silte (losangos) ao longo dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.





A granulometria dos sedimentos nos testemunhos RX1 e RX6 amostrados foi predominantemente siltosa no topo dos perfis, com valores máximos (84,2% em RX1, 9-12 cm e 75,9% em RX6, 3-6 cm). Essa porcentagem diminui em profundidades intermediárias das colunas sedimentares, com o incremento da fração areia, que superou os 50% em profundidades intermediárias dos perfis (**Figura 26 a-d**). Ao longo dos perfis RX1 e RX6, a concentração da fração argila foi elevada (24,08% a 31,92%), sendo ligeiramente maior à medida que crescia a quantidade de silte.

Nos perfis RX3 e RX5, ao contrário dos testemunhos RX1 e RX6, a fração silte foi baixa, com valores máximos de 28,72% em RX3 (21-24 cm) e 40,56% em RX5 (6-9 cm). Essas concentrações mantiveram-se relativamente constantes ao longo dos perfis (Figuras 19 b-c), cujos valores de areia foram da ordem de 62,49% a 80,01%. Em relação à fração argila, as concentrações foram relativamente baixas (17,61% e 18,18%); os demais valores praticamente se mantêm em toda a coluna dos sedimentos (**Figuras 26 b-c**), coincidindo com os níveis siltosos.

Embora este estudo tenha focado a concentração de Cr nas colunas sedimentares, aspectos texturais dos sedimentos podem ser um dos principais fatores de controle da distribuição de metais-traço nesses ambientes (HORNBERGER et al., 1999). Por outro lado, as partículas mais finas, tais como argila e silte, possuem superfícies com alta capacidade de absorção e, conseqüentemente, desempenham um papel importante no controle da deposição

de metais-traço. Além disso, as partículas mais finas dos sedimentos possuem matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês absorvidos à sua superfície, ajudando no controle da deposição dos metais-traço (IP et al., 2006). Ukpong (1997) descreve que os substratos são formados por vários processos geomorfológicos, que incluem o transporte e a deposição de sedimentos por canais de fluxo, canais abandonados e subsidência. Desde que a intensidade desses processos não varie, a distribuição do tamanho de partículas mantém-se.

#### 5.2.4. O $^{210}\text{Pb}$ presente nos sedimentos

Os resultados detalhados para obtenção dos teores de  $^{210}\text{Po}$  encontram-se nas **Tabelas A13 – A16** (Apêndice). Porém, esses resultados não podem ser utilizados para representar a atividade total de  $^{210}\text{Pb}$  nos estratos dos testemunhos. Então, é necessário fazer correções devido ao decaimento radioativo ocorrido no intervalo de tempo compreendido entre a separação química do  $^{210}\text{Po}$  e a finalização das contagens alfa, caso seja longo. Como isso não ocorreu, tornou-se desnecessária a correção. A **Tabela 11** mostra os teores do  $^{210}\text{Pb}$  total obtidos através dos dados representados nas **Tabelas A13 - A16** do Apêndice, onde  $^{210}\text{Po} = ^{210}\text{Pb}$  em virtude do equilíbrio radioativo entre esses nuclídeos.

Uma questão que merece análise mais detalhada diz respeito ao estabelecimento do equilíbrio radioativo entre o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{210}\text{Pb}$ . A **Figura 2** (seção 1.6.2) mostra que o  $^{226}\text{Ra}$  atinge o  $^{210}\text{Pb}$  após 4 decaimentos alfa e 2 decaimentos beta. Nessa sucessão de decaimento, é produzido o gás  $^{222}\text{Rn}$ , que se difunde para a fase líquida ou para a atmosfera e, portanto, apenas uma parcela do radônio produzido nos sedimentos pelo decaimento do  $^{226}\text{Ra}$  contribuirá para a geração de  $^{210}\text{Pb}$ . Este aspecto tem que ser levado em conta no tratamento dos dados para a geração do  $^{210}\text{Pb}$  “produzido”.



**TABELA 11** –  $^{210}\text{Pb}$  determinado a partir dos resultados das análises de  $^{210}\text{Po}$  nos sedimentos dos perfis RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Atividade/massa $^{210}\text{Pb}$ (dpm/g)			
	Testemunho RX1	Testemunho RX3	Testemunho RX5	Testemunho RX6
0 - 3	0,89	2,02	2,10	1,17
3 - 6	0,71	0,88	2,55	1,06
6 - 9	1,16	0,69	2,14	0,87
9 - 12	0,79	0,32	5,66	1,21
12 - 15	1,18	0,64	3,28	12,04
15 - 18	1,11	0,76	1,29	2,06
18 - 21	0,83	0,55	1,48	0,71
21 - 24	0,81	0,56	1,77	1,52

### 5.2.5. O $^{238}\text{U}$ presente nos sedimentos

Os resultados detalhados para a obtenção de  $^{238}\text{U}$  nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 são apresentados nas **Tabelas A17 – A24** (Apêndice).

Para estimar a taxa de sedimentação, o método do  $^{210}\text{Pb}$  requer valores precisos do  $^{210}\text{Pb}$  "não produzido" ao longo da coluna dos sedimentos, os quais são obtidos a partir dos valores de  $^{210}\text{Pb}$  "total" e  $^{210}\text{Pb}$  "produzido" (LIMA, 2000). A atividade de  $^{210}\text{Pb}$  "não produzido" foi calculada efetuando-se a diferença entre a atividade total de  $^{210}\text{Pb}$  e a atividade do  $^{210}\text{Pb}$  "produzido", conforme indica a equação:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{"não produzido"}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{"total"}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{"produzido"}}$$

O  $^{210}\text{Pb}$  "produzido" foi obtido a partir da atividade específica do  $^{238}\text{U}$  e aplicação do fator de correção devido ao escape de  $^{222}\text{Rn}$ , o qual corresponde a 0,16 (Lima, 2000). Os valores das atividades do  $^{210}\text{Pb}$  total (Pbt),  $^{210}\text{Pb}$  produzido (Pbs) e  $^{210}\text{Pb}$  não produzido (Pbxs) dos testemunhos são apresentados nas **Tabelas 12 – 15**. Os perfis das atividades  $^{210}\text{Pb}$  em excesso dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 são apresentados na **Figura 27**.

Ambientes que possuem taxa de sedimentação constante geralmente apresentam perfil exponencial de decaimento radioativo do radioisótopo  $^{210}\text{Pb}$  em excesso (REINIKAINEN et al., 1997). O perfil do  $^{210}\text{Pb}$  em excesso do testemunho RX1 (**Figura 27a**) mostrou-se constante em todo o testemunho, o que pode ser reflexo da elevada dinâmica do rio, com oscilações entre processos de erosão e sedimentação ao longo do tempo, indicando um ambiente de taxa de sedimentação anual bem variada. Além disso, o processo de bioturbação e redistribuição vertical de metais traço, provocados pela diagênese da matéria orgânica dos sedimentos, podem ter contribuído para a não observação do decaimento exponencial do  $^{210}\text{Pb}$  em excesso no testemunho RX1.

Conforme a **Figura 27b**, o testemunho RX3 apresentou uma tendência a diminuir as atividades de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso do topo em direção à base do testemunho. Porém, podem ser verificadas algumas descontinuidades ao longo do perfil, indicando talvez mudança na taxa de sedimentação e/ou variação bruscas da composição granulométrica dos sedimentos, ao longo do tempo, na região de Franca (SP).

Os testemunhos RX5 e RX6 apresentaram uma atividade constante de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso nas primeiras camadas do perfil (0-9 cm de profundidade), com tendência de aumento da atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso nas profundidades intermediárias (9-15 cm), sugerindo mudança na taxa de sedimentação.

Em geral, os dados mostram uma expressiva variação nas concentrações do  $^{210}\text{Pb}$  em excesso ao longo dos testemunhos, com atividades médias que variam entre 0,76 e 2,55 dpm/g. A atividade mínima foi encontrada no testemunho RX3, com 0,53 dpm/g, e atividade máxima foi encontrada no testemunho RX6, com 12,01 dpm/g, conforme ilustram as **Figuras 27 a-d**.

Esses resultados podem ser comparados quanto à diferença de localização geográfica e circulação atmosférica com aqueles apresentados por Salamanca (1993), que estudou a taxa de sedimentação em uma zona temperada (Bahia Concepción), os quais são inferiores aos da zona estudada. Em geral, neste trabalho, o aporte atmosférico de  $^{210}\text{Pb}$  ao leste do Oceano Pacífico é baixo (0,2 dpm/cm<sup>2</sup>, Turekian et al., 1977) alcançando 0,4 dpm.cm<sup>-2</sup>. ano<sup>-1</sup> na Bahia Concepción. Isso talvez se deva ao fato de que a zona não apresenta fontes de aporte de  $^{222}\text{Rn}$ .

O  $^{210}\text{Pb}$  em excesso geralmente está fortemente associado ao material particulado dos rios, principalmente os mais finos, o que o torna uma ferramenta útil para reconstruir o histórico de poluição de uma determinada área, já que grande parte dos poluentes também possui afinidade por esse material (CONRAD et al., 2007). Como a concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  decai conforme sua meia-vida, o perfil de decaimento radioativo *versus* a profundidade pode fornecer informações sobre a taxa de sedimentação de um determinado ambiente aquático.

Conforme Ruiz-Fernández et al. (2003), o fluxo de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso em ambientes sedimentares é controlado pelas características do clima da região, escoamento superficial e pela origem de massa do ar predominante na região (oceânica ou continental). Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2010), a dinâmica das massas de ar da região de Franca é caracterizada pelo domínio das massas de ar equatorial continental e continental tropical (responsáveis pelo calor, umidade e chuva de verão) e massa polar tropical Atlântica na maior parte do ano. Esta pode ser uma explicação para os valores de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso encontrados nos testemunhos, visto que a massa de ar oceânica geralmente possui menor atividade de  $^{210}\text{Pb}$  do que massas continentais (RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2003).

Entretanto, os trabalhos de Moreira & Rebello (1986), realizados na região noroeste da baía de Guanabara, e o de Borges (2006), realizado no Rio Estrela, que deságua na região noroeste da baía de Guanabara, mostram valores de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso cerca de 7 e 10 vezes, respectivamente, maiores do que os encontrados no Rio Iguaçu e na APA de Guapimirim.

**TABELA 12** – Valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$  a partir dos resultados das análises de  $^{238}\text{U}$  nos sedimentos do perfil RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Atividade Específica $^{210}\text{Pb}_T$ (dpm/g)	Atividade Específica $^{238}\text{U}$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “produzido” $\text{Pb}_S$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “não produzido” $\text{Pb}_{XS}$ (dpm/g)
0 - 3	0,89	0,16	0,03	0,86
3 - 6	0,71	0,27	0,04	0,67
6 - 9	1,16	0,11	0,02	1,14
9 - 12	0,79	1,27	0,20	0,59
12 - 15	1,18	0,16	0,03	1,15
15 - 18	1,11	0,15	0,02	1,09
18 - 21	0,83	0,07	0,01	0,82

21 - 24	0,81	0,40	0,06	0,75
---------	------	------	------	------

**TABELA 13** – Valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$  a partir dos resultados das análises de  $^{238}\text{U}$  nos sedimentos do perfil RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Atividade Específica $^{210}\text{Pb}_T$ (dpm/g)	Atividade Específica $^{238}\text{U}$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “produzido” $\text{Pb}_S$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “não produzido” $\text{Pb}_{XS}$ (dpm/g)
0 - 3	2,02	1,06	0,17	1,85
3 - 6	0,88	0,32	0,05	0,83
6 - 9	0,69	0,01	0,00	0,69
9 - 12	0,32	0,03	0,00	0,32
12 - 15	0,64	0,03	0,00	0,64
15 - 18	0,76	0,63	0,10	0,66
18 - 21	0,55	0,13	0,02	0,53
21 - 24	0,56	0,03	0,00	0,56

**TABELA 14** – Valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$  a partir dos resultados das análises de  $^{238}\text{U}$  nos sedimentos do perfil RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.

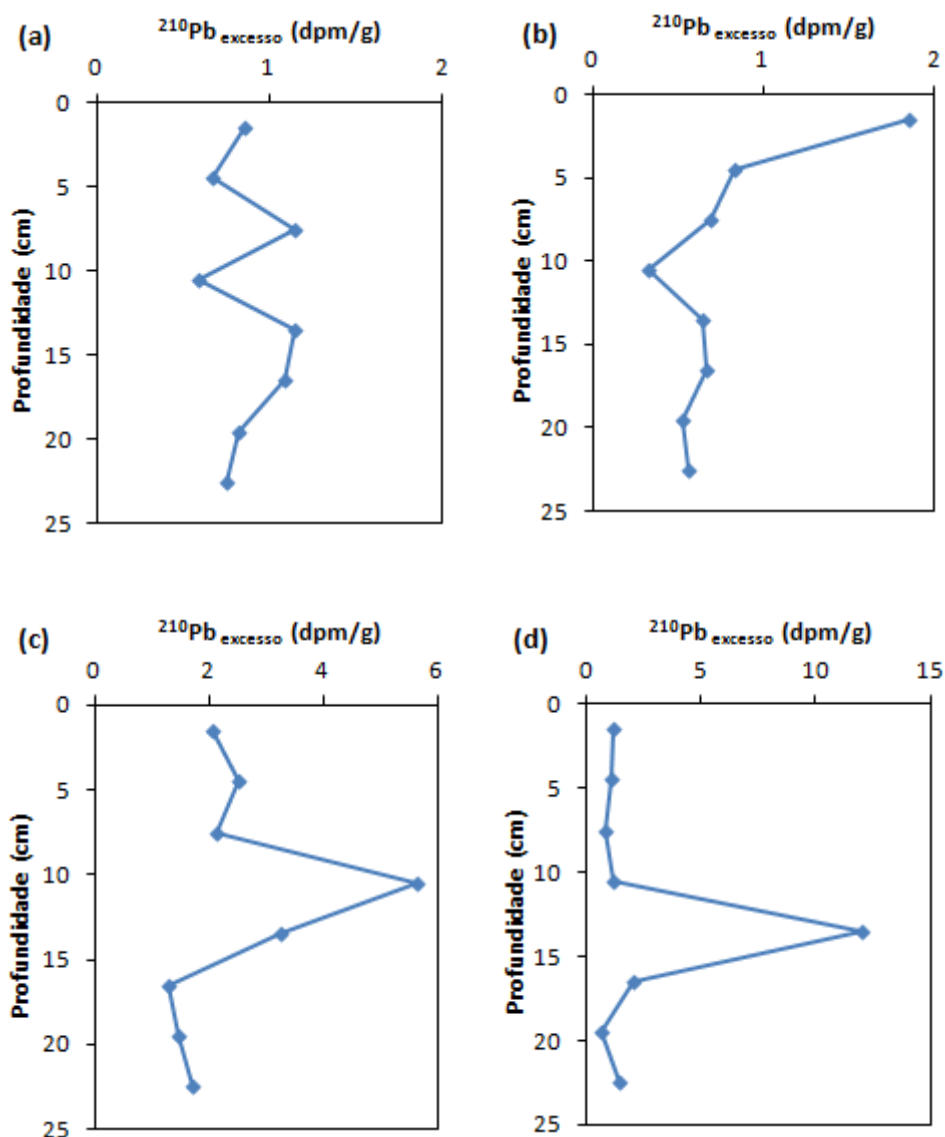
Profundidade (cm)	Atividade Específica $^{210}\text{Pb}_T$ (dpm/g)	Atividade Específica $^{238}\text{U}$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “produzido” $\text{Pb}_S$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “não produzido” $\text{Pb}_{XS}$ (dpm/g)
0 - 3	2,10	0,30	0,05	2,05
3 - 6	2,55	0,31	0,05	2,50
6 - 9	2,14	0,10	0,02	2,12
9 - 12	5,66	0,16	0,03	5,63
12 - 15	3,28	0,14	0,02	3,26
15 - 18	1,29	0,13	0,02	1,27
18 - 21	1,48	0,19	0,03	1,45
21 - 24	1,77	0,40	0,06	1,71

**TABELA 15** – Valores de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{produzido}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{não produzido}}$  a partir dos resultados das análises de  $^{238}\text{U}$  nos sedimentos do perfil RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Atividade Específica $^{210}\text{Pb}_T$ (dpm/g)	Atividade Específica $^{238}\text{U}$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “produzido” $\text{Pb}_S$ (dpm/g)	$^{210}\text{Pb}$ “não produzido” $\text{Pb}_{XS}$ (dpm/g)
0 - 3	1,17	0,21	0,03	1,14
3 - 6	1,06	0,08	0,01	1,05
6 - 9	0,87	0,14	0,02	0,85
9 - 12	1,21	0,16	0,03	1,18

12 - 15	12,04	0,19	0,03	12,01
15 - 18	2,06	0,18	0,03	2,03
18 - 21	0,71	0,24	0,04	0,67
21 - 24	1,52	0,24	0,04	1,48

FIGURA 27 – Variação da atividade  $^{210}\text{Pb}$  excesso com a profundidade nas amostras de sedimentos dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.



### 5.2.6. Taxa de Sedimentação mediante o método do $^{210}\text{Pb}$

Existem dois modelos matemáticos tradicionalmente empregados na literatura para a determinação da taxa de sedimentação nos perfis sedimentários. O primeiro é o modelo CIC (*Constant Initial Concentration*) (FAURE, 1986; REINIKAINEN et al., 1997). O segundo

modelo é o CRS (*Constant Rate of Supply*) (ABRIL, 2004; MIZUGAKI et al., 2006; APPLEBY & OLDFIELD, 1992), citados na seção 1.6.4 desta tese.

No presente trabalho foi utilizando o modelo matemático CIC (*Constant Initial Concentration*) onde tanto a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  quanto a taxa de sedimentação devem ser constantes. A atividade de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $A(x)$ , varia com o acúmulo de massa seca de sedimento,  $m$ , em determinada profundidade de acordo com a equação:

$$A(x) = A(0) \cdot e^{(-\lambda_{210} \cdot m/r)} \quad (5)$$

A equação (5) pode ser descrita como:

$$\ln A(x) - \ln A(0) = (-\lambda_{210}/r) \cdot m \quad (6)$$

Assim, quando o  $\ln$  da atividade  $A$  de  $^{210}\text{Pb}$  “não produzido” é representado em função da massa seca acumulada por unidade de área  $m$ , obtém-se um perfil linear de  $^{210}\text{Pb}$ , com o coeficiente de inclinação da curva correspondendo a  $-\lambda_{210}/r$ . Consequentemente, a taxa de sedimentação  $r$  pode ser determinada a partir da inclinação da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados.

O valor do  $\ln$  da atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso ao ser representado em função da massa seca acumulada propicia a eliminação de efeitos de compactação (ROBBINS, 1978). Isso se deve ao fato de que ao se representar dados de  $^{210}\text{Pb}$  em função da profundidade, geralmente ocorre diminuição da inclinação da reta na superfície devido a efeitos da compactação, a qual é reduzida proximamente à superfície.

As Tabelas 16 e 17 apresentam os parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação. Na Figura 28, encontram-se ilustrados  $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (dpm/g) dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 em função das massas acumuladas ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ), calculadas conforme o método CIC. Nota-se claramente que retas podem ser ajustadas aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, conforme os procedimentos adotados pelos pesquisadores

que têm feito uso do método. A constante de decaimento do  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03114 \text{ ano}^{-1}$ ) foi dividida pelo módulo do coeficiente angular da reta.

Os dados das camadas de 0-9 cm do testemunho RX5 e de 0-12 cm dos testemunhos RX1 e RX6 não foram considerados na determinação da taxa de sedimentação porque se mostraram espalhados, provavelmente devido a algumas variações na sedimentação durante os últimos 50 anos, por exemplo: aumento da produção de sedimentos devido a mudanças climáticas e uso do solo na região; substituição da vegetação nativa por plantações agrícolas, ocasionando aceleração do processo erosivo do rio. (**Figura 28a-c-d**). Apesar destes dados obtidos não terem sido considerados para o cálculo das taxas de sedimentação, eles se mostraram importantes na determinação do tempo de deposição e o ano de deposição dos sedimentos para os testemunhos RX1, RX5 e RX6.

Os coeficientes de correlação dos dados considerados significativos foram estatisticamente avaliados conforme Bonotto (2004), sendo aceitáveis ao nível de significância de 5% para o testemunho RX1 e para a primeira equação da reta do testemunho RX3, e de 20% para a segunda equação da reta do testemunho RX3 e para os testemunhos RX5 e RX6 (**Figura 28**).

Em geral, as taxas de sedimentação obtidas a partir das retas correspondem a  $0,77 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$  (RX1);  $0,19 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$  (RX5); e  $0,13 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$  (RX6). Observa-se que o testemunho RX3 exibe duas taxas de sedimentação distintas; corresponde a  $0,07 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$  de 0 até 12 cm de profundidade; a partir desta profundidade (12 até 24 cm), foi verificado um aumento na taxa de sedimentação (para  $0,59 \text{ g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ ) (**Figura 28b**).

**TABELA 16** – Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do  $^{210}\text{Pb}$  nos testemunhos RX1 e RX3 coletados no Ribeirão dos Bagres.

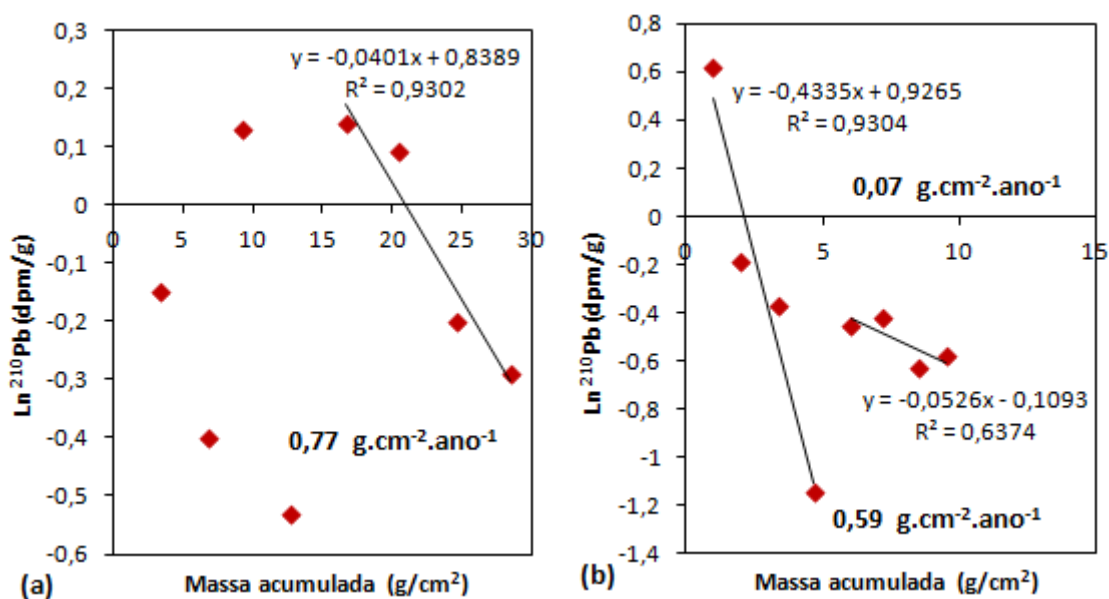
Profundidade (cm)	Testemunho RX1			Testemunho RX3		
	Massa acum/a ( $\text{g/cm}^2$ )	$^{210}\text{Pb}$ em excesso $\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)	$\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)	Massa acum/a ( $\text{g/cm}^2$ )	$^{210}\text{Pb}$ em excesso $\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)	$\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)
0 - 3	3,38	2,96	1,09	1,00	6,57	1,88
3 - 6	6,86	2,33	0,85	1,99	2,88	1,06
6 - 9	9,26	3,84	1,35	3,37	2,30	0,83
9 - 12	12,78	2,44	0,89	4,68	1,06	0,06
12 - 15	16,67	3,90	1,36	6,03	2,14	0,76
15 - 18	20,52	3,69	1,31	7,16	2,43	0,89
18 - 21	24,58	2,75	1,01	8,52	1,83	0,60

21 - 24	28,50	2,63	0,97	9,53	1,86	0,62
---------	-------	------	------	------	------	------

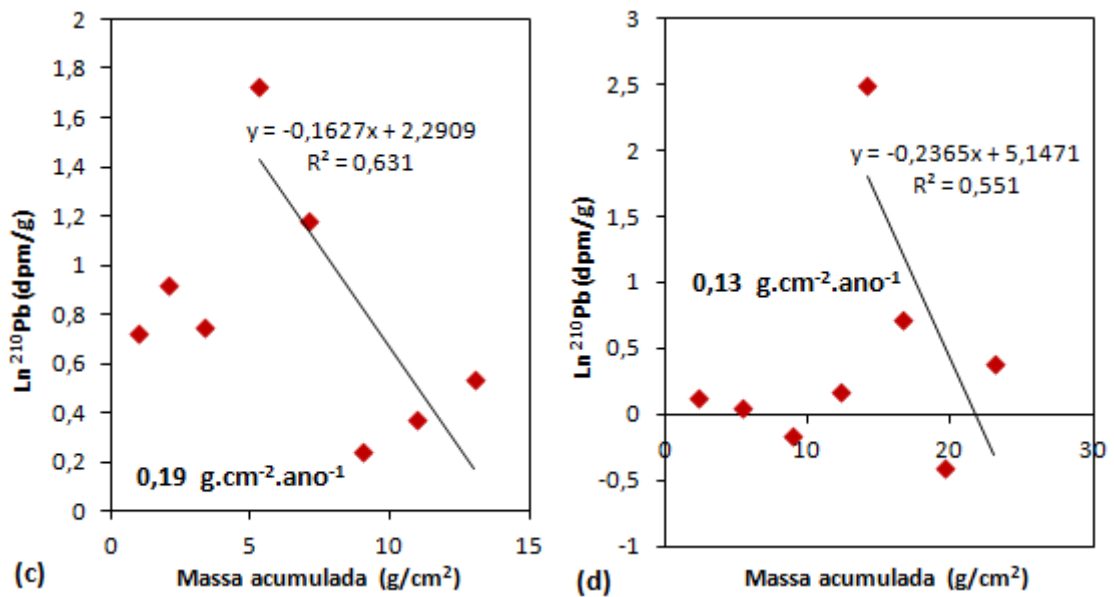
**TABELA 17** – Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do  $^{210}\text{Pb}$  nos testemunhos RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Testemunho RX5			Testemunho RX6		
	Massa acum/a ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	$^{210}\text{Pb}$ em excesso $\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)	$\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)	Massa acum/a ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	$^{210}\text{Pb}$ em excesso $\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)	$\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (dpm/g)
0 - 3	1,01	6,96	1,94	2,31	3,86	1,35
3 - 6	2,10	8,46	2,14	5,43	3,51	1,26
6 - 9	3,33	7,13	1,96	8,87	2,89	1,06
9 - 12	5,30	18,84	2,94	12,22	3,99	1,38
12 - 15	7,08	10,90	2,39	14,16	40,09	3,69
15 - 18	9,05	4,28	1,45	16,70	6,83	1,92
18 - 21	10,99	4,92	1,59	19,65	2,32	0,84
21 - 24	13,03	5,83	1,76	23,05	5,03	1,62

**FIGURA 28** – Relação da atividade  $\ln$  do  $^{210}\text{Pb}$  (não produzido) e a massa acumulada nos sedimentos dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.







Quando a massa acumulada/área é dividida pela taxa de sedimentação, torna-se possível estimar o tempo necessário para a deposição dos estratos na coluna sedimentar; esses valores são mostrados nas **Tabelas 18-19**. Eles foram obtidos com referência ao ano de 2010, que foi o período de coleta. A **Figura 29** apresenta os perfis das idades dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 com a profundidade e correspondem a períodos de sedimentação de aproximadamente 37 anos para o testemunho RX1, 66 e 82 anos para o testemunho RX3, 69 anos para o testemunho RX5, e 177 anos para o testemunho RX6.

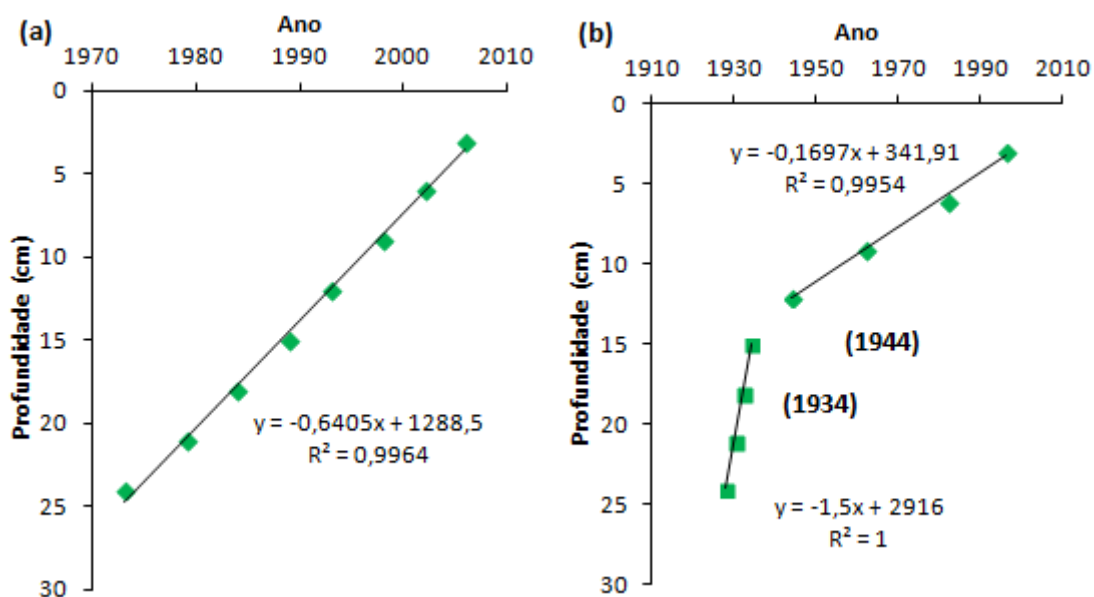
**TABELA 18** – Tempo e ano de deposição de sedimentos nos testemunhos RX1 e RX3 coletados no Ribeirão dos Bagres.

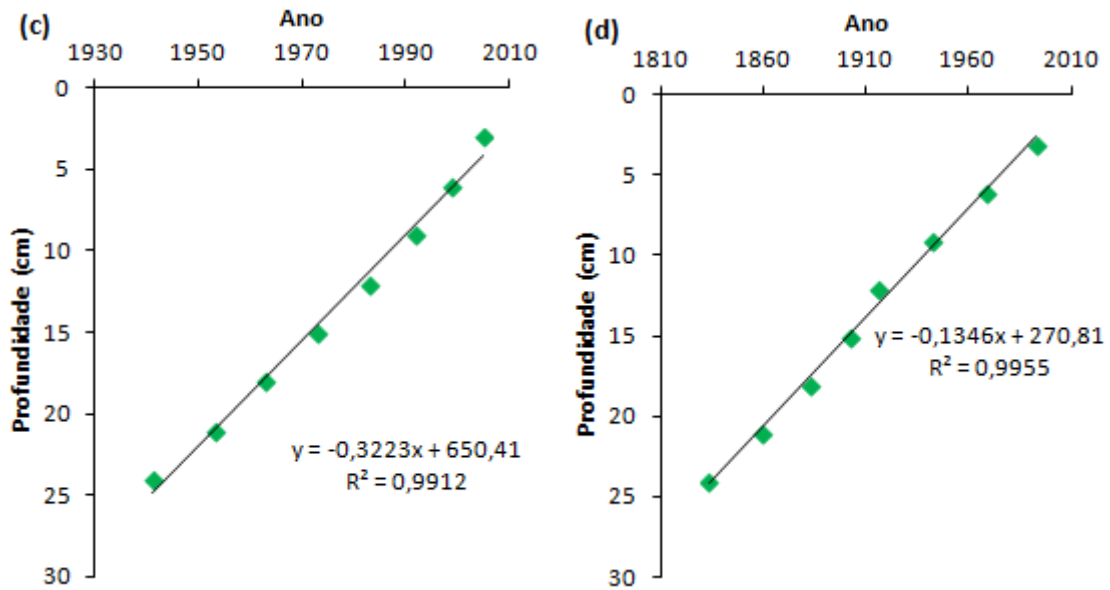
Profundidade (cm)	Testemunho RX1			Testemunho RX3		
	Massa acum./a (g/cm <sup>2</sup> )	Tempo de deposição (anos)	Ano de deposição	Massa acum./a (g/cm <sup>2</sup> )	Tempo de deposição (anos)	Ano de deposição
3	3,38	4	2006	1,00	14	1996
6	6,86	8	2002	1,99	28	1982
9	9,26	12	1998	3,37	48	1962
12	12,78	17	1993	4,68	66	1944
15	16,67	21	1989	6,03	76	1934
18	20,52	26	1984	7,16	78	1932
21	24,58	31	1979	8,52	80	1930
24	28,50	37	1973	9,53	82	1928

**TABELA 19** – Tempo e ano de deposição de sedimentos nos testemunhos RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Testemunho RX5			Testemunho RX6		
	Massa acum./a (g/cm <sup>2</sup> )	Tempo de deposição (anos)	Ano de deposição	Massa acum./a (g/cm <sup>2</sup> )	Tempo de deposição (anos)	Ano de deposição
3	1,01	5	2005	2,31	17	1993
6	2,10	11	1999	5,43	41	1969
9	3,33	18	1992	8,87	68	1942
12	5,30	27	1983	12,22	94	1916
15	7,08	37	1973	14,16	108	1902
18	9,05	47	1963	16,70	128	1882
21	10,99	57	1953	19,65	151	1859
24	13,03	69	1941	23,05	177	1833

**FIGURA 29** – Idade das camadas sedimentares ao longo dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5, (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres.





A **Figura 30** ilustra o tempo de deposição em função da profundidade dos testemunhos; verifica-se a obtenção de excelentes coeficientes de correlação ( $r = 0,99$ ) para todos os testemunhos amostrados. Quando a espessura total da coluna de sedimentos é dividida pelo tempo de deposição (**Tabelas 18-19**), é possível determinar a taxa de sedimentação linear, com dimensão  $LT^{-1}$ . A **Figura 30e** apresenta o histórico da densidade demográfica da região de Franca (SP).

Os resultados das idades das camadas sedimentares em função da profundidade do testemunho RX1 indicaram uma taxa de sedimentação linear de 3,2 mm/ano nos 15 cm de profundidade (ano de 1989), o que equivale a um tempo de deposição de 37 anos. A deposição mais antiga encontrada na base do testemunho foi no ano de 1973 (**Figura 30a**).

O testemunho RX3 apresentou duas taxas de sedimentação distintas: a primeira foi de 1,4 mm/ano de 24 cm até 15 cm de profundidade (equivalente aos anos 1928 - 1934); a partir dessa profundidade, foi verificado um aumento na taxa de sedimentação de 1,4 mm/a para 1,8 mm/a (equivalente aos anos 1944 – 1996), que compreende os primeiros 66 anos de deposição sedimentar (**Figura 30b**).

Essa mudança na taxa de sedimentação também pode estar relacionada com o acelerado aumento demográfico ocorrido na região de Franca e o crescimento das indústrias de curtume iniciada no final do século XIX. Conforme o IBGE (2008) e a **Figura 30e**, a partir da metade do século XX iniciaram-se acentuados processos de urbanização, industrialização e

crescimento demográfico na região de Franca. Além disso, entre 1902 e 1940, observa-se uma evolução urbana da cidade, com a construção de igrejas, praças, teatros e cinemas. Também foram realizadas obras pela empresa construtora Francana, no ano 1927, em que se percebe um aumento nas construções de bairros na região (Arquivo Histórico... [1994]). Isso provavelmente justifique o aumento da taxa de sedimentação em 15 cm de profundidade, embora também seja provável que o aumento no acúmulo de sedimentos deve-se às precipitações na região.

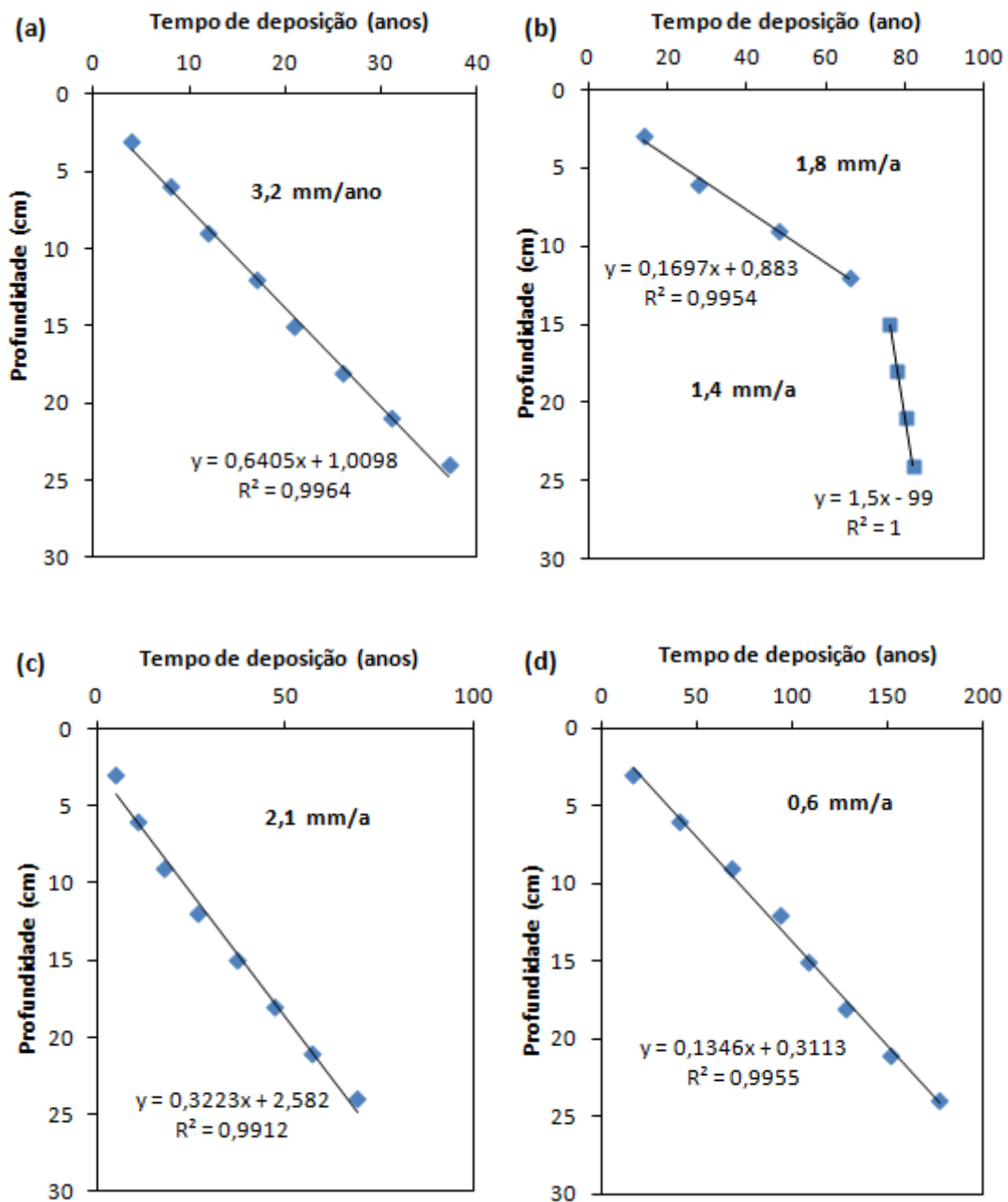
Godoy et al. (1998) também verificaram uma mudança na taxa de sedimentação na região da APA de Guapimirim. Esses autores estimaram que a taxa de sedimentação de 0-39 cm de profundidade foi de 8,6 mm/a, e de 39-54 cm de profundidade foi de 1,9 mm/a. A taxa mais recente na coluna sedimentar estudada por Godoy et al. (1998) mostrou-se superior à taxa estimada mais recente no testemunho RX3 (1,8 mm/a). Porém, a taxa de sedimentação mais antiga no testemunho RX3 (1,4 mm/a) mostrou-se inferior à taxa mais antiga estimada por Godoy et al. (1998) (**Figura 30b**).

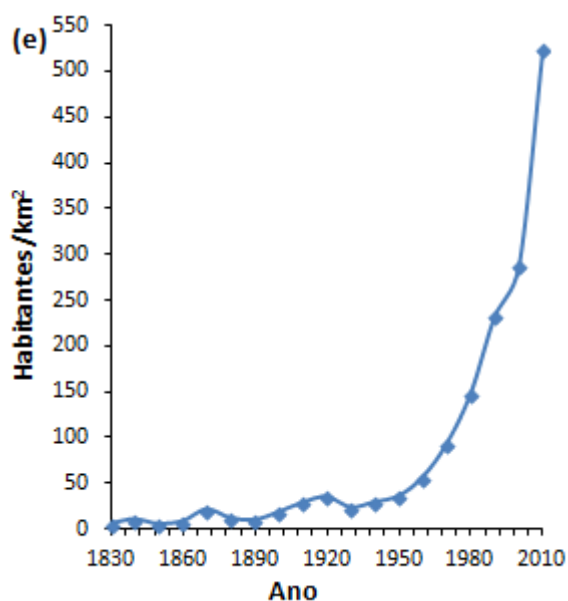
O testemunho RX5 apresentou uma taxa de sedimentação linear de 2,1 mm/ano (equivalente ao ano 1983), com um tempo de deposição de aproximadamente 69 anos (**Figura 30c**). O testemunho RX6 mostrou uma taxa de sedimentação linear de 0,6 mm/ano nos últimos 12 cm (equivalente ao ano 1902), que compreende quase dois séculos (177 anos), tempo de deposição mais antigo em relação aos outros testemunhos estudados (**Figura 30d**).

Em geral, observa-se que a maior taxa de sedimentação encontra-se no ponto RX1 (nascente do rio), localizado dentro da cidade de Franca, e os resultados obtidos indicam que os períodos de máxima industrialização foram dentro da cidade coincidindo com os anos nos quais têm sido produzidas variações máximas nas taxas de sedimentação. O ponto RX6 apresenta uma taxa de sedimentação considerada mais baixa comparada aos outros pontos, possivelmente pela diminuição da superfície da água, embora tenha influenciado na velocidade da sedimentação. Essa variação da taxa de está relacionada diretamente com o relevo da região, pois se observa uma taxa de deposição menor em áreas de relevo mais movimentado do que em aquelas regiões topograficamente mais suaves. Isso ocorre porque em regiões topograficamente mais acidentadas os sedimentos são preferencialmente transportados pela corrente aquosa ao invés de serem depositados. Na **Tabela 1** e a **Figura 8** (secção 4.1) mostra a localização exata dos pontos de coleta onde foram amostrados os testemunhos dos quais foram obtidas as taxas de sedimentação. Essa variação é notada

quando se comparam os pontos de uma mesma bacia hidrográfica, onde as menores taxas de sedimentação estão associadas aos pontos topograficamente mais altos. Nesse caso, o ponto RX1 (nascente do Ribeirão dos Bagres) apresenta um comportamento diferente, em que a maior taxa de sedimentação está associada ao ponto topograficamente mais elevado.

**FIGURA 30** – Tempo de deposição em função da profundidade dos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5, (d) RX6, coletados no Ribeirão dos Bagres, e (e) Densidade demográfica da região de Franca (SP) entre os anos de 1833 e 2010 (FONTE: IBGE, 2008).





### 5.2.7. Distribuição de cromo e tempo de deposição nos sedimentos

Os resultados para as concentrações do cromo total em função da profundidade nos testemunhos no Ribeirão dos Bagres coletados em junho de 2010 estão mostrados na **Tabela 20**. A **Tabela 21** mostra um resumo dos valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão do cromo analisado neste estudo. A **Figura 31** mostra os perfis das concentrações do cromo com a profundidade nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6, respectivamente.

**TABELA 20** – Teores de Cr total (mg/kg) nas amostras de sedimentos nos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 coletados no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Cromo (ppm)			
	Testemunho RX1	Testemunho RX3	Testemunho RX5	Testemunho RX6
0 - 3	2,50	14,67	19,17	26,25
3 - 6	24,58	7,50	10,83	24,50
6 - 9	15,42	2,50	14,17	21,67
9 - 12	9,17	18,75	8,75	21,67
12 - 15	0,83	8,00	13,33	11,50
15 - 18	12,50	5,83	2,08	10,50
18 - 21	6,67	6,67	12,50	10,00
21 - 24	14,17	9,58	16,67	7,08

O teor de cromo varia entre 0,83 ppm e 24,58 ppm no testemunho RX1, e de 2,08 ppm a 19,17 ppm nos testemunhos RX3 e RX5; para o testemunho RX6, varia de 7,08 ppm a 26,25 ppm (**Tabela 20**). Nota-se que os sedimentos de RX1 e RX6 apresentaram, em média,

maiores concentrações de cromo em comparação às dos testemunhos RX3 e RX5. Entretanto, a distribuição do cromo com a característica geomorfológica e topográfica da área deve ser cautelosa, considerando que relações texturais podem ter implicado nesse aspecto, conforme discutidos na seção 5.2.3 deste trabalho.

Nos testemunhos RX1, RX5 e RX6, foram observadas concentrações de Cr mais elevadas no topo dos testemunhos (3-6 cm/RX1; 0-3 cm/RX5 e RX6), com valores médios de 10,98 mg/kg, 9,86 mg/kg e 14,38 mg/kg, respectivamente. Essas concentrações diminuíram em direção à base dos testemunhos, aumentando em profundidades intermediárias (12,50 mg/kg em 15-18 cm/RX1; e 13,33 mg/kg em 12-15 cm/RX5).

O cromo em RX3 mostrou um comportamento diferente em relação aos outros testemunhos, com concentrações máximas observadas na profundidade intermediária do testemunho (9-12 cm) (valor de 18,75 mg/kg); a partir daí, essas concentrações diminuíram em direção ao topo e base da coluna do perfil. Os quatro testemunhos coletados no Ribeirão dos Bagres exibiram padrão de variabilidade semelhante em relação à concentração e fração silte (**Figura 26**). Possivelmente, diferentes padrões de distribuição de concentração ao longo dos testemunhos RX1, RX3, RX5 e RX6 foram consequência dos diferentes tipos texturais de sedimentos amostrados (seção 5.2.3).

**TABELA 21** – Valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão de Cr total (mg/kg) nas amostras de sedimentos de testemunhos coletados no Ribeirão dos Bagres.

Profundidade (cm)	Cromo (ppm)			
	Testemunho RX1	Testemunho RX3	Testemunho RX5	Testemunho RX6
<b>Média</b>	10,73	9,19	12,19	16,55
<b>Mediana</b>	10,84	7,75	12,92	16,59
<b>Desvio Padrão</b>	7,69	5,19	5,21	7,60
<b>Máximo</b>	24,58	18,75	19,17	26,25
<b>Mínimo</b>	0,83	2,50	2,08	7,08

Outros estudos realizados no Brasil têm demonstrado grande variação de concentração deste metal nos sedimentos. Argollo (1999), Mestrinho (1998) e Baptista Neto & Da Silva (1996), por exemplo, apresentaram resultados de concentração de cromo em sedimentos com valores entre 70 ppm e 102 ppm; 6 ppm e 249 ppm; e 5 ppm e 155 ppm, respectivamente. A nível internacional, Ergin et al. (1991) apontaram maiores concentrações de cromo nos sedimentos do estuário do Chifre Dourado (Turquia), com valores entre 242 ppm e 485 ppm.

Por outro lado, Subramanian et al. (1998) apresentam concentrações entre 21 ppm e 100 ppm no estuário do rio Ganges (Índia).

As concentrações de cromo nos quatro testemunhos deste estudo foram comparadas às concentrações médias dos folhelhos globais (Cr = 90 mg/kg – TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961) e com os valores de referência da Agência Ambiental Canadense (TEL = 37,3 mg/kg, PEL = 90 mg/kg – Environmental Canada, 2003) e da Agência Americana de Proteção Ambiental (ERL = 81 mg/kg, ERM = 370 mg/kg – US EPA, 2001). O confronto dos dados obtidos nos testemunhos amostrados (RX1, RX3, RX5 e RX6) mostraram concentrações médias inferiores à média dos folhelhos e dos valores de referência, pois corresponderam: RX1 (10,73 mg/kg), RX3 (9,19 mg/kg), RX5 (12,19 mg/kg) e RX6 (16,55 mg/kg) (**Tabela 21**).

O ano de amostragem de 2010 foi utilizado como referência para o estabelecimento da cronologia a partir do topo de cada testemunho. Então, foi possível determinar o ano no qual teria acontecido a deposição dos sedimentos (**Tabelas 18 e 19**). O teor de cromo (ppm) em função do ano de deposição está apresentado na **Figura 31**.

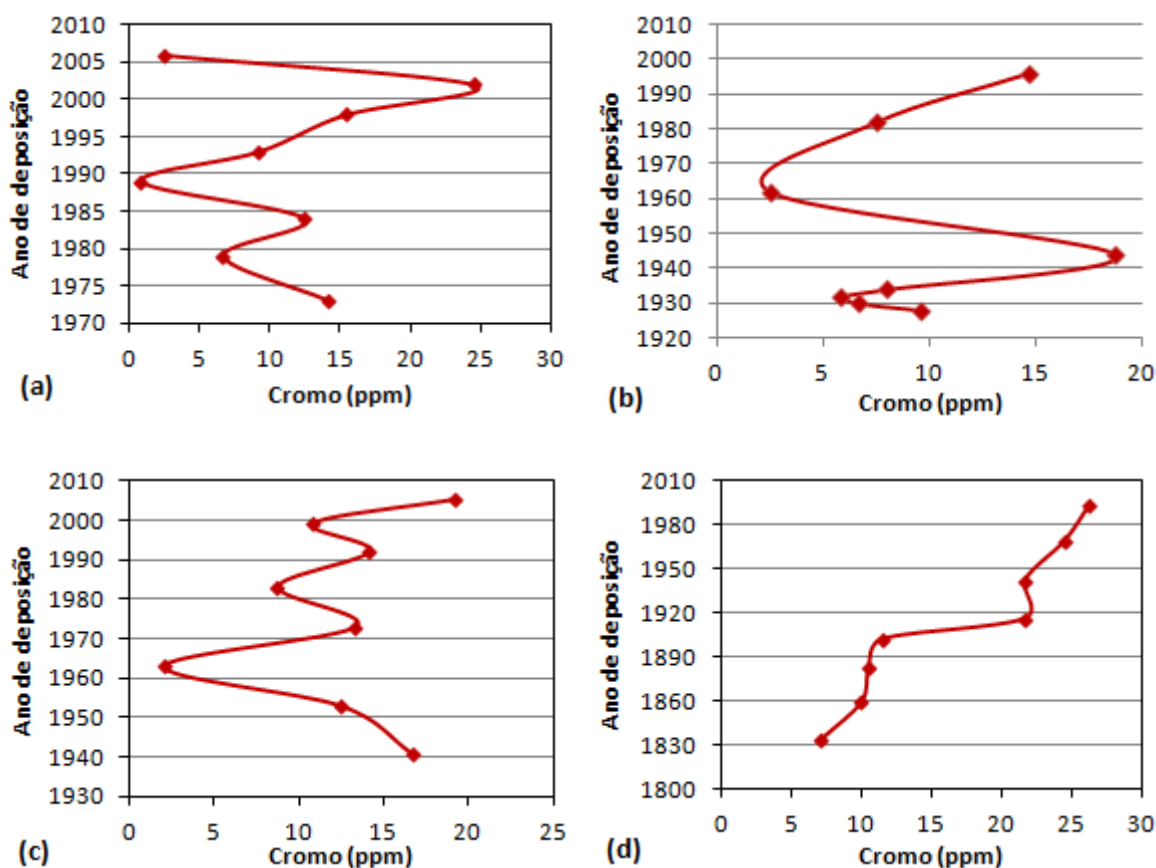
Em RX1, o teor de cromo é mais elevado no topo do testemunho na profundidade de 3-6 cm (equivalente ao ano de 2002); então, sofre diminuição na profundidade de 12-15 cm (equivalente ao ano de 1989). A partir dessa profundidade até a base, ou seja, de 15-18 cm e 21-24 cm, a concentração de cromo aumenta (**Figura 31a**). Em RX3, o cromo mostrou um comportamento semelhante ao RX1, tendo concentrações elevadas no topo (0-3 cm) (equivalente ao ano de 1996); então, essa concentração diminui fortemente na profundidade de 6-9 cm (equivalente ao ano de 1962). No ano de 1944, o cromo mostrou uma concentração acentuada na profundidade de 9-12 cm; a partir dela, diminui em direção à base do testemunho (**Figura 31b**).

Em RX5, o comportamento do cromo é complexo: os teores na base e no topo (em torno de 13,33 ppm) são mais altos no topo de 0-3 cm, que equivale ao ano de 2005, e base de 21-24 cm, equivalente ao ano de 1941, ocorrendo valores intermediários na profundidade de 12-15 cm (equivalente ao ano de 1973) (**Figura 31c**).



Em RX6, o teor de cromo mostrou concentrações mais elevadas em 0-12 cm (equivalente ao período de 1916 a 1993 em torno de 26,25 ppm) e, a partir daí, comportou-se de modo mais ou menos constante (em torno de 10 ppm) (**Figura 31d**).

**FIGURA 31** – Teores de Cr (ppm) em função ao ano de deposição nos testemunhos (a) RX1, (b) RX3, (c) RX5 e (d) RX6 coletados em 2010 no Ribeirão dos Bagres.



As atividades ligadas à produção de couro (calçado, arreios, curtumes, sapateiros, etc) estavam presentes já desde 1872 na cidade de Franca, quando a principal atividade econômica era o comércio de sal. Segundo Oliveira (2003), o primeiro registro de industrialização de curtume em Franca ocorreu às margens do córrego Cubatão no ano de 1886. Em 1901, havia um mercado especializado na venda de produtos de couro; até 1904, o curtimento era realizado utilizando-se lascas de barbatimão, cortadas manualmente; no entanto, a produção aumentou com o uso de máquinas de triturar.

Porém, em 1912, começou a escassez de matéria-prima para o curtimento (no caso, o barbatimão), ano no qual não houve crescimento da quantidade de couros curtidos. Em 1913,

foi instalado o primeiro curtume de maquinário importado da Alemanha com o uso de cromo para o curtimento do couro. A partir de 1920, o crescimento das indústrias de curtume foi avançando tanto que, a partir de 1939, a produção de couro teve uma forte tendência de aumento, principalmente destinada à exportação.

Porém, o comportamento de cromo nas camadas de 0-3 cm, 9-12 cm e 21-24 cm de profundidade está associado a diferentes períodos da história do município. Na **Figura 31**, observa-se que as maiores concentrações de cromo na base dos testemunhos RX3, RX5 e RX6 estão registradas nos anos de 1940 até 1960, possivelmente porque na década de 1940 Franca tinha como principal indústria a de transformação de couros, com produção de aproximadamente 1464 peles por semana, principalmente destinadas à exportação para a Europa (TOSI, 1998). É importante destacar que o processo de urbanização e industrialização ocorreu em Franca de forma acentuada após o ano de 1930. Um aspecto que contribui com o impulso industrial ocorrido em Franca e merece destaque é a migração das indústrias produtoras de calçado que se retiram do Rio de Janeiro em busca de localidades onde a mão de obra ocorria em abundância e com remuneração menor.

Conforme a **Figura 31**, outro incremento de cromo nos sedimentos a partir das décadas dos 70 e 80 provavelmente está associado ao despejo de efluentes industriais e esgoto doméstico. Em geral, a taxa de sedimentação pode estar influenciada tanto pelos processos de industrialização e urbanização e variações sazonais da área. Por volta de 1984, foi instalado o distrito industrial DINFRA (Distrito Industrial de Franca) no sudeste da cidade, bem como uma estação de tratamento secundário dos efluentes provenientes dos curtumes chamada AMCOA (Associação dos Manufaturadores de Couro do Distrito Industrial). A produção e exportação das indústrias foram aumentando até atingir 35% da produção nos anos de 1980 até 1990, atingindo a produção máxima em 1986.

Analisando os últimos 20 anos, de 1990 até 2009, verifica-se que ocorreram três grandes crises no setor industrial. Em 1994, o dólar ficou abaixo da moeda brasileira; posteriormente, de 2005 até 2007, o dólar foi desvalorizado, causando fechamentos de fábricas e queda na produção de couro. Em meados de 2008, o setor enfrentou a instabilidade e incerteza da economia mundial, principalmente dos EUA, principal comprador dos produtos francanos.

Uma amostragem de 100 - 150 cm de profundidade poderia proporcionar a obtenção de anos de deposição mais antigos, atingindo até o início de introdução do cromo no meio ambiente. Portanto, verifica-se que o método de datação como o  $^{210}\text{Pb}$ , além de determinar as taxas de sedimentação de cada camada de um perfil sedimentário, também pode indicar as idades relativas de cada intervalo de profundidade, fornecendo uma avaliação da contaminação na região ao longo da sua história.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

---

Com base nos resultados das análises efetuadas nas águas e sedimentos em testemunhos coletados no Ribeirão dos Bagres, Franca (SP), foi possível chegar às conclusões expostas a seguir.

Os sedimentos exibiram concentrações de cromo abaixo da média dos folhelhos globais e dos valores máximos propostos pelas agências ambientais canadenses e americanas. Assim, pode-se dizer que as concentrações do elemento estão dentro dos níveis geogênicos.

A cronologia dos sedimentos utilizando o  $^{210}\text{Pb}$  possibilitou determinar taxas de sedimentação entre 0,07 e 0,77  $\text{g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ . Observe-se que no RX1 onde a maior taxa de sedimentação (0,77  $\text{g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ ) esta associada ao ponto topograficamente mais elevado. Isto pode estar relacionada a uma maior ação antrópica localizada dentro da cidade. Nota-se também, que são superiores às taxas de sedimentação determinadas em zonas temperadas (Bahía Concepción – Chile).

Os sedimentos mais antigos determinados na aplicação do  $^{210}\text{Pb}$ , têm 177 anos, no testemunho RX6, que corresponde ao ponto de descarga para o rio Sapucaí, e os mais recentes têm 4 anos (testemunho RX1- nascente do rio). Usando como referencia o ano de amostragem (2010) o estabelecimento da cronologia a partir do topo de cada testemunho coletado no Ribeirão dos Bagres foi possível determinar um histórico anterior da atividade industrial de couro. Porém, na década de 70 e 80 (mais especificamente em 1970) começa as exportações das indústrias de couro, constatando-se tendência de elevada concentração de cr a partir desse período, possivelmente associado às atividades antrópicas da região.

Em relação às análises dos parâmetros físicos e químicos das águas do Ribeirão dos Bagres, elas indicaram que a qualidade das águas é classificando como rio classe 4, destinadas à navegação, à harmonia paisagística e aos usos menos exigentes. Foram reconhecidas duas amostras de água nas quais os limites estabelecidos para as águas são superados em Cr. Esses pontos são o RX5 (próximo à ETE e distrito industrial de Franca) e RX6 (descarga no rio Sapucaí). Recomenda-se efetuar um estudo de especiação química nas zonas onde a qualidade não é boa quanto ao cromo, com o propósito de estabelecer os níveis de biodisponibilidade desse elemento e determinar a magnitude do perigo para a vida animal e vegetal nessa região.

A aparente contradição observada no RX5, com concentrações de cromo ao mesmo tempo mais baixas nos sedimentos e com maior concentração e mobilidade nas águas, parece estar relacionada com o papel desempenhado pela matéria orgânica e as frações mais finas. O ambiente redutor ali formado estaria provocando a redução do Cr para formas químicas mais estáveis, como sulfetos e outros parâmetros presentes no ambiente.

Os níveis de matéria orgânica (MO) nos sedimentos foram mais altos nos testemunhos RX1, RX5 e RX6, indicando que sua maior presença pode ser condicionante das maiores concentrações de metais observadas nos sedimentos. A matéria orgânica exerce um papel muito importante devido às suas propriedades complexantes, que proporcionam capacidade de transporte e deposição dos metais nos sedimentos. Em adição, foram observadas correlações muito baixas entre matéria orgânica e o Cr, o que pode acontecer devido ao fato de que o Cr está complexado a outros elementos mais estáveis.

Observou-se também correlação significativa entre o teor de MO e a perda ao fogo em três testemunhos, indicando a dependência do índice de perda ao fogo com a presença de matéria orgânica nos sedimentos. Também foi observado que o maior constituinte dos sedimentos foi a sílica, que apresentou uma correlação significativa com a MO dos testemunhos, uma vez que, quando diminui a sílica, há um aumento na superfície específica dos sedimentos, levando, também, a um aumento da capacidade de troca/absorção de cátions.

## REFERÊNCIAS

---

- ABRIL, J.M. Constraints on the use of  $^{137}\text{Cs}$  as a time-maker to support CRS and SIT chronologies. **Environmental Pollution**, v.129, p.32-37, 2004.
- AB'SABER, A.N. **Ritmo da epirogênese pós-cretácea e setores das superfícies neogênicas em São Paulo**. IGEO/USP – Geomorfologia 13. São Paulo, 1968.
- AIKEN, G.R.; MGNIGHT, D.; WERSHW, R.L.; MARCCARHY. **Humic substances in soil, sediment and water**, New York, John Willey & Sons, 691p, 1985.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P.; QUINTANA, B.; RUBIO, B.; PÉREZ-ARLUCEA, M. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  chronology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.98, p.229-250, 2007.
- AGUDO, E.G. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, CETESB, 1987.
- ALMEIDA, F.F.M.; DE, FREITAS, R.O.; DE, MEZZALIRA, S. **A geologia do Estado de São Paulo**. [s. 1.]: [s.n.], 1964.
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; DAVINO, A.; HARALDY, N.L.E. **Informações Geofísicas sobre o oeste mineiro e seu significado geotectônico**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, São Paulo, v.52, n.1, 1980.
- ANDERSON, H.L. Alpha particle thickness gauge using a solid state detector. **Nuclear Instruments and Methods**, v.12, p.111-114, 1961.
- APPLEBY, P.G.; OLDFIELD, F. The calculation of  $^{210}\text{Pb}$  dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. **Catena** v.5, p.1-8, 1978.
- APPLEBY, P.G.; OLDFIELD, F. Applications of lead –  $^{210}\text{Pb}$  to sedimentation studies. In: M. Ivanovich and R. S. Harmon (Editors), Uranium-series Disequilibrium. **Oxford Science**, New York, N. Y. p.731-778, 1992.
- ABAG – RP. Associação Brasileira do Agronegócio da região do Ribeirão Preto. Disponível em: <[HTTP://www.abagrpnpm.embrapa.br/areas/](http://www.abagrpnpm.embrapa.br/areas/)>. Acesso em: 15 julh. 2006.
- ARQUIVO HISTÓRICO MUNICIPAL DE FRANCA “Capitão Hipólito Antônio Pinheiro”. Título: **aspectos populacionais**. Franca, 1994. Documento sem paginação.
- ASARO, F.; PERLMAN, I. **Decay properties of  $^{232}\text{U}$** . Physical Review. v.99. n.1, p.37-41, 1995.

ARGOLLO, R.M. **Determinação da velocidade de sedimentação recente na baía de Todos os Santos usando Pb-210**. Apresentado no 6º Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, Rio de Janeiro, 1999.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U. S. Department of Health & Human Services, 2000.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **ToxFAQs™ for Chromium**. 2001. Disponível em: <[HTTP://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html](http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html)> e <http://www.atsr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.html>>. Acesso em: 8 dez. 2010.

ATSDR–Top20. **Hazardous substances**. 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html>>. Acesso em: 29 abr. 2010.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de: Reaio M.A.L.; Cabrera, L. C. M. 2 ed. Porto Allegre: Bookman, 622p, 2002.

BARTLETT, R.J. Chromium oxidation in soils and water: measurements and mechanisms. In: Serrone, D. M. (Ed.). **The chromium symposium**. Pittsburgh: Industrial Health Foundation, 1986.

BARBOSA, A. de S. **Empresário Fabril e Desenvolvimento Econômico: Empreendedores, Ideologia e Capital na Indústria do calçado (Franca 1920-1990)** 285f. Tese de Doutorado em Sociologia. Faculdade de ciências e letras – Universidade estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2004.

BARBOSA, A. de S. **Empresariado fabril de desenvolvimento econômico: empreendedores, ideologia e capital na indústria do calçado (Franca 1920-1990)**. São Paulo: Hucitec; Fapesp, 2006.

BARBOSA, A. de S. **Novos empreendedores na indústria do calçado: formação social e ação empresarial (Franca, 1990-2005)**. Relatório de Pesquisa. Franca: FAPESP – Inifran – NEIC, 2007.

BASKARAN, M.; A.S. NAIDU. <sup>210</sup>Pb-derived chronology and fluxes of <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs isotopes into continental shelf sediments, East Chukchi Sea, Alaskiam Arctic. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.59, p.4435-4448, 1995.

BASKARAN, M.; SHAUNNA, A.; PETER, S.; JAMES, B.; MICHAEL, C.; DAN, A.; MATTHEW, R.; COLMER.; VYACHESLAV, M. Pu, <sup>137</sup>Cs and excess <sup>210</sup>Pb in Russian Arctic sediments. **Earth Planet. Sci. Lett**, v.140, p.243-257, 1996.

BASKARAN, M.; M. RAVICHANDRAN.; T.S. BIANCHI. Cycling of <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb in a High DOC, Shallow, Turbid Estuary of South-east Texas. **Est. Coastal and Shelf Sci**. v.45, p.165-176, 1997.

BAPTISTA NETO, J.A.; DA SILVA, M.A.M. **Caracterização dos sedimentos de fundo e dinâmica da enseada de Jurujuba (baía de Guanabara), Niterói, RJ.** Pesquisa v.23(1/2), p.7-12, 1996.

BENGTSSON, L.; ENELL, M. **Chemical analysis.** In Berglund, B.E (Ed), Handbook of Holocene Paleoecology and Paleohidrology. John Wiley & Sons Ltd. Chichester p.423-451, 1986.

BENNINGER, L.  $^{210}\text{Pb}$  balance in Long Island Sound. **Geochin. Cosmochim. Acta** v.42, p.1165-1174, 1978.

BENNINGER, L.; KRISHNASWAMI, S. Sedimentary processes in the inner New York Bight: Evidence from excess  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$ . **Earth planet. Sci. Lett.** v.53, p.158-174, 1981.

BONOTTO, D.M. **Radiatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani.** São Paulo - Editora UNESP. p. 151, 2004.

BONOTTO, D.M.; ALMEIDA, K.Y.M.; DE, SIEBER, S.S. **Sedimentation rates at Corumbataí River basin, Brazil, from  $^{210}\text{Pb}$ -derived chronology.** In: Des E. Walling & A. J. Horowitz (Eds.) Sediment Budgets 1. IAHS Press, Wallingford, p.294-302, 2005.

BONOTTO, D.M.; LIMA, J.L.N.  $^{210}\text{Pb}$ -derived chronology in sediment cores evidencing the anthropogenic occupation history at Corumbataí River basin, Brazil. **Environmental Geology**, v.50, v.4, p. 595-611, 2006.

BORGES, A.C. **Dinâmica do fósforo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação.** Dissertação (Mestrado em Geociências). Departamento de Geoquímica. Universidade Federal Fluminense, UFF. Niterói. 66f, 2006.

BUESSELER, K.O.; SHOLKOVITZ, E.R. The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic:  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  ratios and their significance. **Geochin. Cosmochim. Acta** v.51, p.2623-2637, 1978.

BURTON, G.A.J.; MACPHERSON, C. Sediment toxicity testing issues and methods. **Handbook of ecotoxicology.** Boca Raton: Lewis p.70-82, 1995.

BRASIL. Ministério da saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria nº 1469 de 29 de dezembro de 2000.** Disponível em: <[HTTP://abas.org.br/arquivos/portaria\\_1469.pdf](http://abas.org.br/arquivos/portaria_1469.pdf)>. Acesso em: 12 out. 2010.

BRASIL. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento bem como estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** 23p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 16 out. 2010.



CAGED – Cadastro Geral de Empregados e Desempregados. **Governo Federal, Lei nº 4.923/65**, que instituiu o registro permanente de admissões e dispensa de empregados, sob o regime da Consolidação das Leis do Trabalho - CLT. 2008. Disponível em: <<http://www.portal.mte.gov.br/caged/>> Acesso em: 18 set. 2012.

CARPENTER, R.; BEASLEY, T.M.; ZAHNLE, D.; SOMAYAJULU, B.L.K. Cycling of fallout (Pu, <sup>241</sup>Am, <sup>137</sup>Cs) and natural (U, Th, <sup>210</sup>Pb) radionuclides in Washington continental slope sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta.** v.51, p.1897-1921, 1987.

CARVALHO, FERNANDO P.; LUÍS A. R. **Lead-210 chronology in marine sediments from the Northern continental margin of Portugal.** II Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Ed. Universidade Nova Lisboa v.1, p.143-151, 1990.

CARVALHO, M.D.F.B.D.O. **Modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos.** Niterói, 2001. f.221 Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) Departamento de Geoquímica. Universidade Federal Fluminense – UFF.

CDCC. Centro de Divulgação Científica e Cultural – USP. **Impactos ambientais In: Educação ambiental através da visão integrada de bacia hidrográfica via internet Franca-SP.** São Carlos [2012?]. Disponível em: <<http://educar.sc.usp.br/biologia/prociencias/cp/Franca/impact.htm>>. Acesso em: 30 de set. 2012.

CETESB - Enco- Dae. **Controle da poluição das águas subterrâneas.** Projeto Ribeirão Preto. [s.l.]:[s.n.]. 281p, 1980.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico. **Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo.** Série Relatórios, São Paulo, 1990.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico. **Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo,** 2004.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico. **Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo,** 2006.

CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico. **Variáveis de qualidade das águas, São Paulo.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 16 de out. 2010.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicenna dominated mangrove sediment: a geochemical model. **Chemical Geology,** Amsterdam. v.149, p.147-171, 1998.

CONRAD, C.F.; FUGATE, D.; DAUS, J.; CHISHOLM-BRAUSE, C.J.; KUEHL, S.A. Assessment of the historical trace metal contamination of sediment in the Elizabeth River, Virginia. **Marine Pollution Bulletin**, v.54, n.4, p.385-395, 2007.

CULTRI, CAMILA DO NASCIMENTO. **Ações ambientais articuladas na sustentabilidade: estudos de múltiplos casos na indústria calçadista**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2008.

CHANTON, J.P.; CHRISTOPHER, S.M.; GEORGE, W.K. Lead-210 Geochronology in changing coastal environment. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v.47, p.1791-1804, 1983.

CHANTON, J.P.; MARTENS, C.S.; KIPPHUT, G.W. Lead-210 sediment geochronology in changing coastal environment. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.47, p.1791-1804, 1989.

CHESTER, R.; MURPHY, K. Metals in the Marine Atmosphere. In Heavy Metals in the **Marine Environment**. (Furness, R. & P. Rainbow eds) CRC Press. Inc New York. p.27-49, 1990.

CHRISTENSEN, E.R. A model for radionuclides in sediments influenced by mixing and compaction. **Journal Geophys. Res.** v.87, p.566-572, 1982.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica. **Estudo de águas subterrâneas, Região Administrativa 6 Ribeirão Preto**. São Paulo. v.2, 1974.

DeMASTER, D.J. & COCHRAN, J.K. Particle mixing rates in deep-sea sediments determined from excess  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{32}\text{Si}$  profiles. **Earth Planet. Sci. Lett.** v.61, p.257-271, 1982.

DEAN, W.E.J.R. **Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods**. J.Sed. Petrol, v.44, p.242-248, 1974.

DIAS, L.V. & GARCIA, O.JR. **Caracterização do resíduo gerado no tratamento de águas residuárias domésticas quanto à presença de metais**: Estudo de caso. Instituto de química, Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho – Araraquara, 2002.

DURHAM, R.W.; JOSHI, S.R. Recent sedimentation rates,  $^{210}\text{Pb}$  fluxes and particles setting velocities in Lake Huron, Laurention Lakes. **Chemical Geology**, v.31, p.53-66, 1980.

EDGINGTON, D.N.L; J.V. KLUMP.; J.A. ROBBINS, Y.S. KUSNER, V.D. PAMPURA.; I.V. SANDIMIROV. Sedimentation rates, residence times and radionuclide inventories in Lake Baikal from  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in sediment cores. **Nature**, v.350, p.601-604, 1991.

EDWARDS, K.W. Isotopic analysis of uranium in natural waters by alpha spectrometry-U.S. Geol. Suru. **Water-Supply** paper 1-26, 1968.

ELYAHYAOU, A.; ZARKI, R.; CHIADLI, A. A method for the rapid radiochemical analysis of uranium and thorium isotopes in impure carbonates. **Applied Radiation and**

(isotopes, v.58, p.119-124, 2003.

ENGLER, H.B.R.; GUIRALDELLI, R. **Trabalhadores migrantes na indústria calçadista de Franca-SP: identidade, memória e narrativa**. In: VII Encontro Regional Sudeste de História Oral. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2007.

ENVIRONMENTAL CANADA. **Canadian Sediment Quality Guide-line for the Protection of Aquatic Life, Summary Tables Update**, 2003. Disponível em: <[http://www.ccme.ca/publications/ceqg\\_rcqe.html](http://www.ccme.ca/publications/ceqg_rcqe.html)>. Acesso em: 10 de set. 2008.

ERGIN, M.; SAYDAM, Ö BASTÜRK, E.E.; R YÖRÜK. Heavy metals concentration in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the north-eastern Sea of Marmara. **Chemical Geology**, v.91, p.269-285, 1991.

ESTEVEES, F.A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência. P.575, 1988.

ESTEVEES, F.A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência. p.190-207, 1998.

FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. Ed. Wiley and Sons. New York, 1986.

FLYNN, W.W. The determination of low levels of polonium-210 in the environmental materials. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, n.43, p.221-227, 1968.

FÖRSTNER, U.; MULLER, G. Schewermwtalle in Flussen und Seen als ausdrück der umweltverschumuzung. **Springer-Verlag**. New York, p.225, 1974.

FÖRSTNER, U.; PATCHINEELAM, S.R. Binung und remobilizierung von Schwermetallen in Fluvitilen. **Chemikerzeitung**, p.49-57, 1976.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. 2.ed. Berlin, **Springer- Verlag**, p.486, 1983.

FRENCH, P. Post-industrial pollutant levels in contemporary Severn estuary intertidal sediments, compared to pre-industrial. **Mar Pollut. Bull.** v.26 p.30-35, 1993.

GALVÃO, L.A.C.; COREY, G. **Arsenico**. México: OPS; OMS, (Serie Vigilância, 3). p.70, 1987.

GARCIA-ORELLANA, J.; GARCÍA-LEÓN, M. An easy method to determine  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  by alpha spectrometry in marine environmental samples. **Applied Radiation and isotopes**, v.56, p.633-636, 2002.

GARDNER, L.R.; SHARMA, P.; MOORE, W.S. A generation model for effect of bioturbation by salt marsh sediments. **J. Environ. Radioact.** v.5, p.23-36, 1987.

GIANNETTI, B.F.; ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H.; VENDRAMET, O. **Nosso Cromo de cada dia: Benefícios e Riscos**. Revista de Graduação da Engenharia Química,

Ano IV. v.8, p.55-58. 2001. Disponível em:<<http://www.hottopos.com.br/regeq&biaggio.htm>>  
Acesso em: 20 nov. 2010.

GIORDANO. P.; L. MUSMECI, L.; CIARALLI; VERNILLO; CHIRICO; PICCIONI.; S. CONSTANTINI. Total contents and sequential extractions of Hg, Cd y Pb in coastal sediments. **Mar. Poll. Bull.** v.24, p.350-357, 1992.

GOLDBERG, E.D.; BRULAND, K. **Radioactive geochronologies**. In the Sea Volumen 5: Marine Chemistry (Ed. Goldberg E. D.). Wiley-Interscience, New York, 1974.

GOLDBERG, E.D.; GAMBLE, J.; GRIFFIN.; M. KOIDE. Pollution history of Narragansent Bay as recorded in its sediments. **Estuar. Coast. Mar. Sci.** v.5, p.549-561, 1977.

GOLDBERG, E.D.; KOIDE, M. Geochronological studies of deep-sea sediments by the Io/Th method. **Geochim. Cosmochim. Acta.** v.26, p.417-450, 1962.

GOLDBERG, E.D. **Geochronology with lead-210**. In Radioactive Dating, p.121-131. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1963.

GOLDBERG, E.D.; HODGE, V.; KOIDE, M.; GRIFFIN, J.; BRICKER, O.P.; MATISOFF, G.; HOLDREN, G.R.; BRAUN, R. A pollution history of Chesapeake bay. **Geochim. Cosmochim. Acta.** v.42, p.1413-1425, 1978.

GOULDING, F.S. **Semiconductor detector-their properties and applications, Nucleonics.** 22n.5, p.54, 1964.

GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; BRAGANCA, M. J.; WANDERLEY, C.; MENDES, L.B. A study of Guanabara Bay Sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.227, p.157-160, 1998.

HACH. **Water analysis handbook**. 2nd. ed. Loveland: Hach Co. 1992.

HAKANSON, L. An ecological risk index aquatic pollution control. A sediment logical approach and environmental samples. **Water Research**, v.14, p.975-1001, 1980.

HEDGES, J.I.; OADES, J.M. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. **Organic Geochemistry**, v.27, p.319-361, 1997.

HERMANSON, M.H. <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs chronology of sediments from small, shallow Arctic lakes. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.54, p.1443-1451, 1990.

HEIRI, O.; LOTTER, A.F.; LEMCKE, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility of results. **Journal of Paleolimnology**, v.25, p.101-110, 2001.

HORNBERGER, M. L.; LUOMA, S. N.; GENN, A. V.; FULLER, C.; ANIMA, R. Historical trends of metals in the sediments of san Francisco Bay, California. **Marine Chemistry**, v.64, p.39-55, 1999.

HSDB – Hazardous Substance Data Bank. Copper. In: Tomes CPS™ System. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: **Micromedex**. CD-ROM, 2000.

IBAMA, 2010. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/>. Acesso em: 20 out. 2010.

IBGE, 2008. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Densidade demográfica nos censos demográficos de 1872 a 2007, segundo as grandes regiões do Estado de São Paulo. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/contagem\\_final/tabela1\\_1\\_20.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/contagem_final/tabela1_1_20.pdf). Acesso em 20 out. 2010.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo. **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo/SP**. São Paulo: IPT (Série Monografias). (Série Monografias n.5, v.1). p.94, 1981b.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo. **Relatório de Atividades**. Boletim impresso. São Paulo/SP, 1998.

IP, C.C.M.; LI, X.-D.; ZHANG, G.; WAI, O.W.H.; LI, Y.-S. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. **Environmental Pollution**, v.147, n.2, p.311-323, 2006.

IVANOVICH, M & MURRAY, A. Spectroscopic methods. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. Uranium-series disequilibrium: Applications to environmental problems. **Marine and Environment Science**. Oxford: Clarendon Press, 2nd edition, p.127-173, 1992.

JIA, G. et al.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  determination in environmental samples. **Applied Radiation and Isotopes**, Roma, Italy, v55, p.115-120, 1999.

KNOLL, G.F. **Radiation detection and measurement**, John Wiley and Sons, New York. 1989.

KOËPPEN, W. **Climatología con un estudio de los climas de la Tierra**, versión Hendrichs. P. R. México: Fondo de cultura Económica. P.478, 1948.

KOIDE, MINORU, A.S.; EDWARD D. G. Marine geochronology with  $^{210}\text{Pb}$ . **Earth Planet. Sci. Lett**, v.14, p.442-446, 1972.

KOIDE, M.; KENNETH W. B. & EDWARD D. G. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lakes sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.37, p.1171-1187, 1973.

KIRCHNER, G.; EHLERS, H. Sediment geochronology in changing coastal environments: potentials and limitations of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  methods. **Journal of Coastal Res**, v.14, n.2, p. 483-492, 1998.

KRISHNASWAMI, S.; D. LAL, J. M. MARTIN.; M. MEYBECK. Geochronology of lake sediments. **Earth Planet. Sci. Lett**, v.11, p.407-414, 1971.

KRISHNASWAMI, S.; BENNINGER, L.K.; ALLER, R.C.; VON DAMM, K.L. Atmospherically derived radionuclides as tracers of sediment mixing and accumulation in near shore marine and lake sediments; evidence from  $^7\text{Be}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$ . **Earth Planet Sci. Lett**. v.47, p.307-318, 1980.

KUMAR, U.S.; NAVADA, S.V.; RAO, S.M.; NACHIAPPA N, R.M.P.; BHISHM KUMAR, T. M. KRISHNAMOORTHY.; JHA, S.K.; SHUKLA, V.K. Determination of recent sedimentation rates and pattern in lakes Naini, India by  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  dating techniques. **Applied Radiation and Isotopes**, v.51, p.97-105, 1999.

LIMA, J.L.N. **Hidroquímica pluvial e fluvial na Bacia do Rio Corumbataí (SP) e relações com o uso do Pb-210 como geocronômetro**. 260f. tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

LIMA, A.L.C. **Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) estudo de caso: Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro 106f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química Analítica, PUC-Rio, 1996.

LIVINGSTONE, H.D.; R.S. CAMBRAY. Confirmation of Cs-137 dating by algal stratigraphy in Rosthene Mere. **Nature**, v.276, p.259-261, 1978.

LIVINGSTONE, H.D.; KUPERMAN, S.L.; BOWEN, V.T.; MOORE, R.M. Vertical profile of artificial radionuclide concentrations in the Central Arctic Ocean. **Geochim. Cosmochim. Acta** v.48, p.2195-2203, 1984.

LOPPI, S.; RICCOBONO, F.; ZHANG, Z.H., SAVIC, S., IVANOV, D., PIRITSOS, S.A. Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan area. **Environmental Pollution**, 125: 277-280, 2003.

MACHADO, I.F. **O meio ambiente e a mineração**. In: Economia mineral do Brasil. Coord. Barboza, F. L. M. E GURMENDI, A. C. Brasília: DNPM, 1995.

MARTÍN, C.J.; NUNES, A.M. **Avaliação da Toxicidade do lodo de esgoto de duas estações de tratamento para o invertebrado aquático Daphnia similis**. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, Curitiba, v.17, p.1-8, 2007.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v.114, p.289-302, 1994.

MEYERS, P.A. **Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes**, *Organic Geochemistry*, v.27, p.213-250, 1997.

MEYERS, P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, v.34, p.261-289, 2003.

MIZUGAKI, S.; NAKAMURA, F.; ARAYA, T. Using dendrogeomorphology and  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  radiochronology to estimate recent changes in sedimentation rates Kushiro Mire, Northern Japan, resulting from land use change and river channelization. *Catena*, v.68, p.25-40, 2006.

MEM – Ministerio de Energía y Minas. **Ley General de Aguas**. D.L. 17752, 1969.

MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological reviews*, v.49, n.2, p.163-239, abr. 1969.

MESTRINHO, S.S.P. **Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos na região estuarina do rio Paraguaçu – Bahia**. Tese de doutorado em Geoquímica. Universidade Federal da Bahia, 1998.

MOREIRA, I.; REBELLO, A.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  fluxes in a sediment core from Guanabara Bay, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v.15, p.195-198, 1986.

MOTA, J. S. **Eco-eficiência: avaliação de sustentabilidade de indústria do couro no MS**. 2001. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento Sustentável) – Universidade de Brasília, Brasília, 2001.

NERY, J.R.C. **Determinação da taxa de sedimentação na Foz do Rio Amazonas usando o  $^{210}\text{Pb}$  como geocronômetro**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 114f, 2009.

NERY, J.R.C.; BONOTTO, D.M.  $^{210}\text{Pb}$  and composition data of near-surface sediments and interstitial waters evidencing anthropogenic inputs in Amazon River mouth, Macapá, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. v.102, p.348-362, 2011.

NITTROVER, C.A.; DeMASTER, D.J.; McKEE, B.A.; CUTSHALL, N.H. & LARSEN, I.L. The effect of sediment mixing on Pb-210 accumulation rates for the Washington continental shelf. *Mar. Geol.* v.54, p.201-221, 1983-1984.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*, v.33, p.134-139, 1988.

NRIAGU, J.O.; NIEBOER, E. Chromium in the natural and human environments. **Ontario: Wiley Inter-Science**, 1988.

OFFICER, C.B. Mixing, sedimentation rate and age dating for sediment cores. **Mar. Geol.** v.46, p.261-278, 1982.

OLSEN, C.; SIMPSON, H.J.; PENG, T.H.; BOPP, R.T.; TRIER, R.M. Sediment mixing and accumulation rate effects on radionuclide depth profiles in Hudson estuary sediments. **J. Geophys. Res.** v.86, p.11020-11028, 1981.

OLSEN, C.; CUTSSAHALL, N.; LARSEN, I. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environment. **A review. Mar. Chem.** v.11, p.501-533, 1982.

OLIVERA, C.M.B. **O modelo GECON na indústria coureiro-calçadista do Polo de Franca: análise de sua aplicabilidade em curtumes de médio porte.** Dissertação (Mestrado em administração). FACEF. Franca, 2003.

PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. **Trans. Amer. Geophysical Union**, v.25, p.914-928, 1944.

PONNAMPERUMA, F.N. **The chemistry of submerged soil.** Advances in Agronomy, San Diego. v.24, p.29-96, 1972.

PONÇANO, W.L.; BISTRICHI, C.A.; CARNEIRO, C.D.R.; ALMEIDA, M.A.; PIRES NETO, A.G.; ALMEIDA, F.F.M. O conceito de Sistemas de Relevo Aplicado ao Mapeamento Geomorfológico do estado de São Paulo. In: **Simpósio Regional de Geologia, 2.**, Rio Claro. **Actas.** Rio Claro: SBG, 1979. v.2, p.253-262, 1979.

SINDIFRANCA. Sindicato de Calçados de Franca. **Artigos, Resenha Estatística**, 2008. Disponível em: <<http://www.sindifranca.org.br/artigos.asp>>. Acesso em: 20 out. 2012.

REINIKAINEN, P.; MERILÄINEM, J.; VIRTANEN, A.; VEIJOLA, H.; AYSTO, J. Accuracy of  $^{210}\text{Pb}$  dating in two annually laminated lake sediments with high  $^{137}\text{Cs}$  background. **Applied Radiation and Isotopes**, v.48, n.7, p.1009-1019, 1997.

RITCHIE, J.C.; J.R. MCHENRY.; A.C. GILL. Dating recent reservoir sediments. **Limnol. Oceanogr**, v.18, p.254-263, 1973.

ROBBINS, J.A.; EDGINGTON, D.N.L. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using  $\text{Pb}^{210}$  and  $\text{Cs-137}$ . **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.39, p.285-304, 1975.

ROBBINS, J.A. **Geochemical and geophysical applications of radioactive lead isotopes.** In: Biogeochemistry of Lead (ed. Nriago J.P.) p.285-393. North Holland. Amsterdam, 1978.

ROBBINS, J.A.; EDGINGTON, D.N.; KEMP, A.L. Comparative  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and pollen geochronologies of sediment from lakes Ontário and Erie. **Q. Res.**, v.10, p.256-278, 1978.

ROJAS, E.; L.A.; POIRIER, L.A.; OSTROSKY-EWGMAN, P. Are metals dietary carcinogens? **Mutations research**, Amsterdam, v.443, p.157-181, 1999.



ROSS, J.L.S.; MOROZ, I.C. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: Laboratório de Geomorfologia do Depto. de Geografia FFLCH-USP/Laboratório de Cartografia Geotécnica-Geologia Aplicada - IPT/FAPESP, 63p, 1997.

RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; HILLAIRE-MARCEL, C.; PAEZ-OSUNA, F.; GHALEB, B.; SOTO-JIMÉNEZ, M. Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico. **Applied Geochemistry**, v.18, p.577-588, 2003.

RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; HILLAIRE-MARCEL, C.; PAEZ-OSUNA, F.; GHALEB, B.; CABALLERO, M.  **$^{210}\text{Pb}$  chronology and trace metal geochemistry at los Tuxtlas, Mexico, as evidences by a sedimentary record from the Lago Verde crater lake**, Quaternary Research, v.27, 2 p.181-192, 2007.

SABARIS, T.P.P. **O método geocronológico do Pb-210 aplicado no estudo da taxa de sedimentação em uma porção da bacia do rio Atibaia (SP)**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 153f, 2010.

SABARIS, T.P.P.; BONOTTO, D.M. Sedimentation rates in Atibaia River basin, São Paulo State, Brazil, using  $^{210}\text{Pb}$  as geochronometer. **Applied Radiation and Isotopes**, v.69, p.275-288, 2011.

SANTOS, A.C. Noções de hidroquímica. In: Feitosa, F. C., Manoel Filho, J. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM; LABHID/EFPE. Cap.5, p.81-108, 1997.

SANTSCHI, P.H.; Y. -H LI, J.J.; BELL, R.M.; TRIER E K. KAWTALUK. Pu in coastal marine environments. **Earth Planet Sci. Lett.** v.51, p.285-292, 1980.

SALAMANCA, M. **Sources and sinks of  $^{210}\text{Pb}$  to Concepción Bay**. Chile. Ph. D. Dissertation, Marine Sciences Research Center, State University of New York. P.85, 1993.

SEELMANN-EGGEBERT, W.; PFENNING, G.; MÜNDEL, H.; KLEWE-NEBENIUS, H. **Chart of the nuclides**. Institut für Radiochemie, 1981.

SHEEN, E. M. **Alpha monitor with solid-state detector**, **Nuclear Instrument and Methods**. v.17, p.140-144, 1962.

SILVA, P.S.C. **Determinação de radionuclídeos pertencentes às séries naturais do  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  nos fosfatos do Arquipélago de Abrolhos (BA)**. Dissertação de Mestrado, Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, 83f, 1998.

SIGRH – Sistema de Informação para o Gerenciamento de Recursos Hídricos do estado de São Paulo, 2006. Disponível em: <[http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/ARQS/RELATORIO/CRH/1063/ugrhi\\_06\\_10.pdf](http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/ARQS/RELATORIO/CRH/1063/ugrhi_06_10.pdf)> Acesso em: 10 de out. 2010.

SUBRAMANIAN, V.; JHA, P.K. & GRICKEN, R.V. Heavy metals in the Ganges estuary. **Marine Pollution Bulletin**. 19(6), p.290-293, 1998.

SUZIGAN, WILSON et al. Coeficientes de Gini locais - GL: aplicações à indústria de calçado do estado de São Paulo. **Nova Economia**, Belo Horizonte, p.39-60, jul-dez, 2003.

SUESS, E. Particulate organic flux in the ocean surface, productivity and oxygen utilization. **Nature**. v. 288, p.260-263, 1980.

SPOSITO, G.; PAGE, A. L. Circulation of metal in the environment. In: **Dekker, M. Metal ions. In biological systems**. Nova York: Sigel. v.18, p.107-121, 1985.

THORNTHWAITE, C.W. **An approach towards a rational classification of climate**. Geographical Review, London, v.38, p.55-94, 1948.

TOSI, P.G. **Capitais no interior: Franca e a história da indústria coureiro-calçadista (1860-1945)**. Tese (Doutorado em Economia) – Programa de Pós-graduação em Economia, Universidade Estadual Campinas, Campinas, 1998.

TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. Distribution of elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of American Bulletin**. v.72, p.175-192, 1961.

TUREKIAN, K.; NOZAKI, Y.; BENNINGER, L. Geochemistry of atmospheric Radon and Radon product. *Ann. Ver. Earth Planet. Sci.* v.5, p.227-255, 1977.

UKPONG, L.E. Mangrove swamp at a saline/fresh water interface near Creek Town, Southeastern Nigeria. **Catena**. v.29, p.61-71, 1997.

U. S. EPA. **Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: technical manual**, US EPA: Washington. p.2, 2001.

VERGOTTI, M. **Uso do <sup>210</sup>Pb no estudo da deposição de mercúrio em lagos da bacia do rio Madeira (RO)**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 114f, 2008.

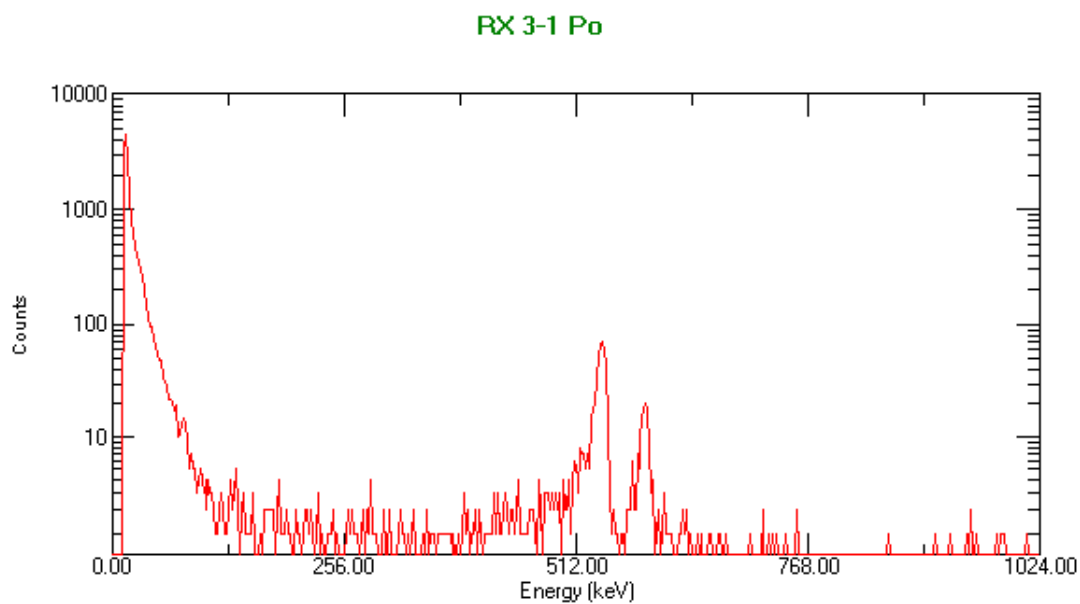
WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromatic acid titration method. **Soil Science**, v.37, p.29-38, 1934.

WALTER, F. J.; BOSCHART, R. R. **Low background counting of betas and alphas with silicon detector – Nuclear Instruments and Methods**. v,42, p.1-14, 1966.

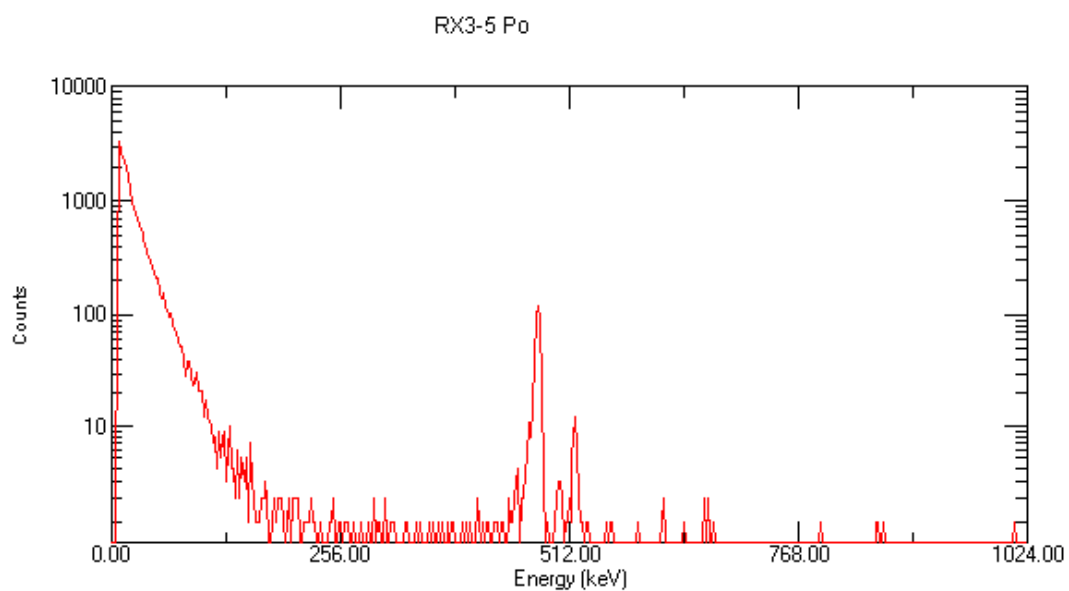
WHO – World Health Organization. **Chromium**. (Environmental Health Criteria, 61. Geneva, 1988.

YU, K.N.; YOUNG, E. C.M.; STOKES, M. J.; GUAN, Z. J. Determination of sedimentation rates in eastern sea areas of Hong Kong with gamma-ray spectrometry. **Nucl. Geophys.** v.9, n.1, p.73-81, 1995.

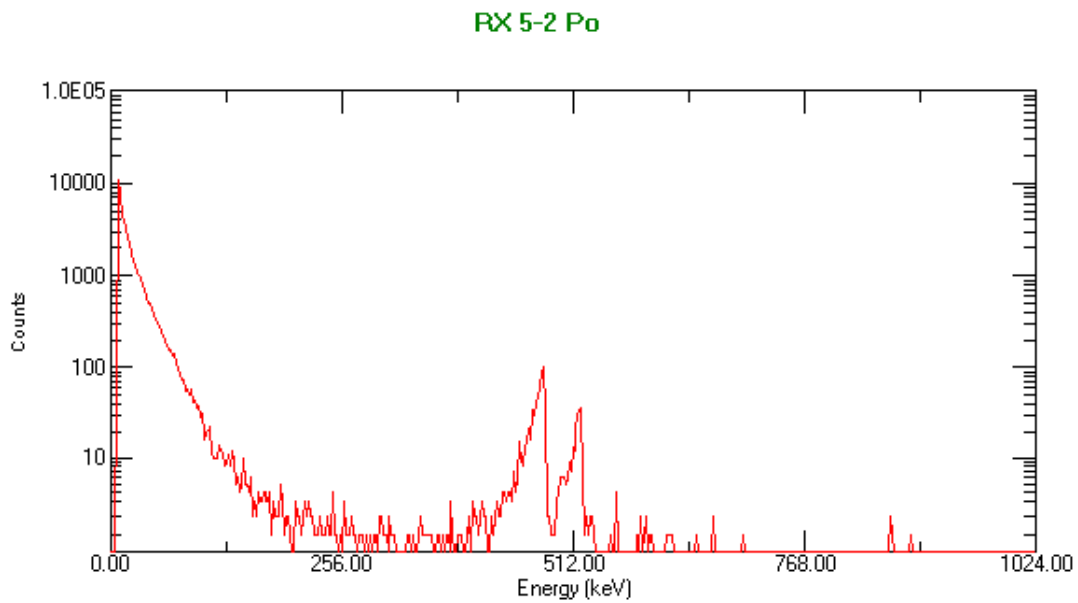
## APÊNDICE



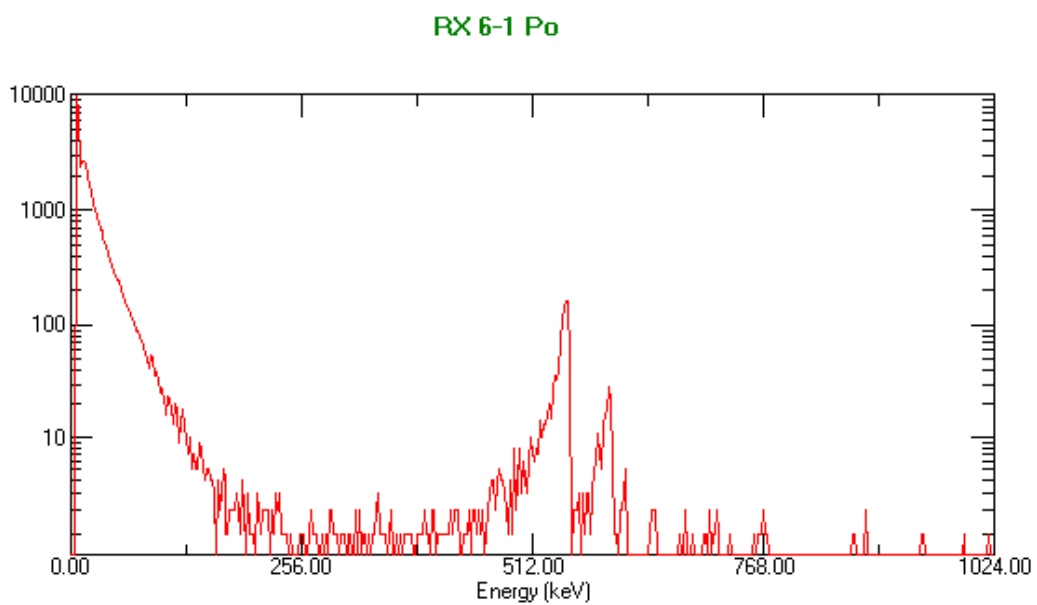
**FIGURA A1** – Espectrograma alfa do  $^{210}\text{Po}$  extraído da amostra RX3-1 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



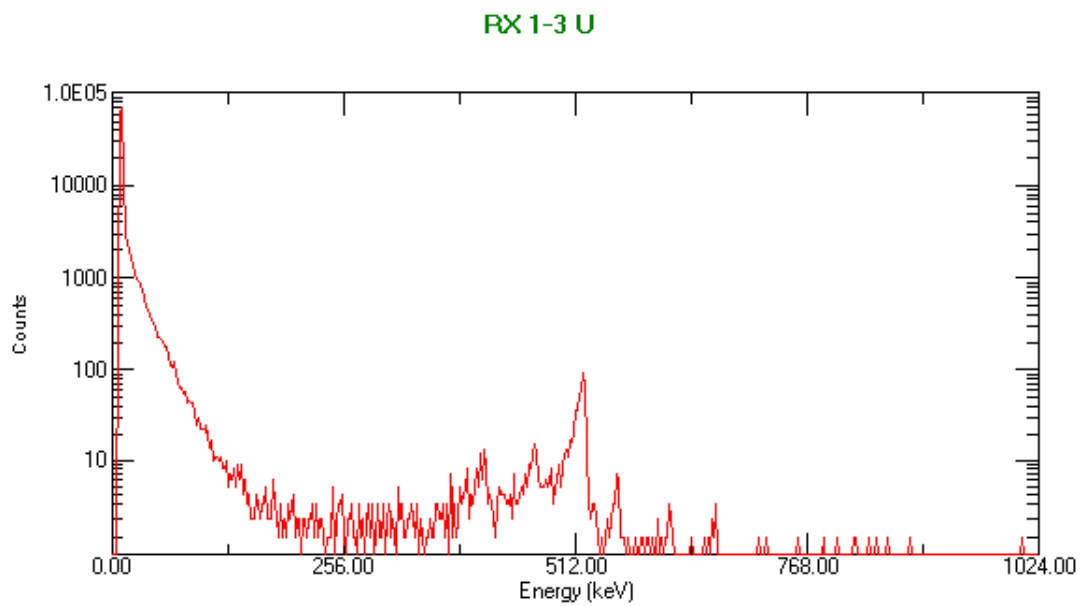
**FIGURA A2** – Espectrograma alfa do  $^{210}\text{Po}$  extraído da amostra RX3-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



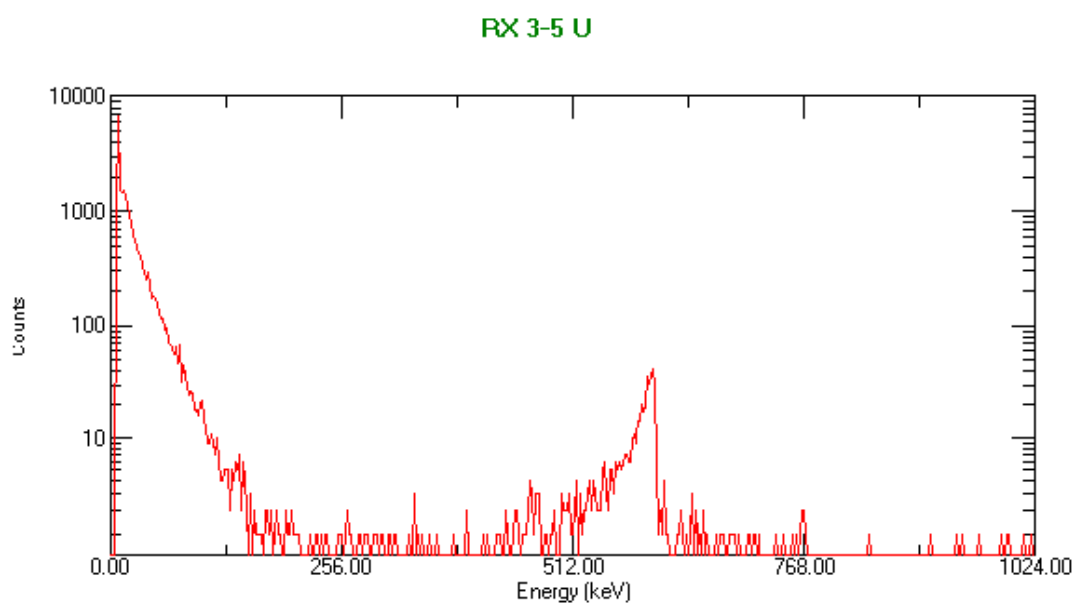
**FIGURA A3** – Espectrograma alfa do  $^{210}\text{Po}$  extraído da amostra RX5-2 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



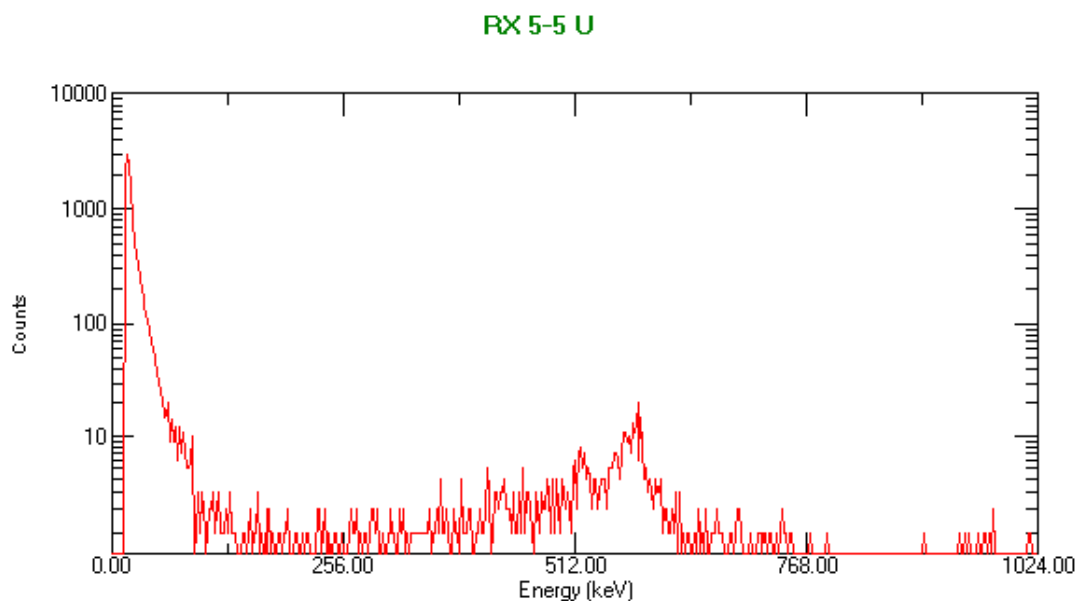
**FIGURA A4** – Espectrograma alfa do  $^{210}\text{Po}$  extraído da amostra RX6-1 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



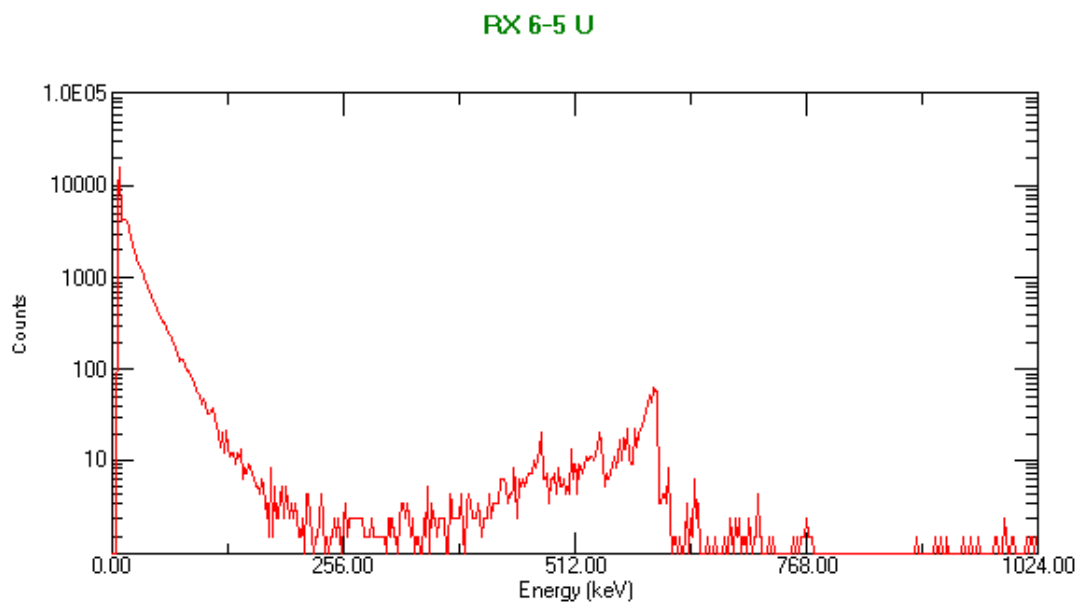
**FIGURA A5** – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX1-3 coletadas no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



**FIGURA A6** – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX3-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



**FIGURA A7** – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX5-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).



**FIGURA A8** – Espectrograma alfa do U extraído da amostra RX6-5 coletada no Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP).

**TABELA A1** – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
0 - 3	79,19	1,83	7,60	7,48	0,03	0,2	0,04	0,3	0,26	0,02	3,07
3 - 6	77,81	1,92	8,65	7,32	0,07	0,22	0,03	0,23	0,31	0,02	3,42
6 - 9	78,42	1,90	8,24	7,08	0,03	0,39	0,11	0,27	0,31	0,02	3,23
9 - 12	76,90	2,07	9,79	8,63	0,03	0,23	0,03	0,23	0,38	0,02	1,69
12 - 15	76,44	1,92	9,52	7,38	0,02	0,28	0,03	0,23	0,35	0,02	3,84
15 - 18	76,10	1,87	10,37	6,73	0,02	0,26	0,02	0,23	0,30	0,02	4,10
18 - 21	75,75	1,82	10,57	7,01	0,03	0,17	0,02	0,22	0,23	0,02	4,17
21 - 24	74,87	1,91	10,91	7,32	0,03	0,19	0,03	0,22	0,22	0,02	4,28

**TABELA A2** – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
0 - 3	75,62	1,51	7,32	6,35	0,06	0,51	1,34	0,39	0,33	0,15	6,42
3 - 6	89,92	0,70	3,20	2,82	0,05	0,26	0,39	0,33	0,26	0,05	1,99
6 - 9	88,75	0,79	3,55	3,11	0,04	0,32	0,68	0,35	0,26	0,07	2,07
9 - 12	90,28	0,77	3,06	2,83	0,02	0,42	0,33	0,31	0,27	0,05	1,64
12 - 15	89,87	0,66	3,51	2,71	0,02	0,29	0,32	0,30	0,25	0,05	2,01
15 - 18	84,68	1,21	5,53	3,89	0,03	0,32	0,32	0,30	0,27	0,06	3,39
18 - 21	89,23	0,87	3,41	3,22	0,03	0,37	0,45	0,35	0,26	0,05	1,77
21 - 24	83,46	1,40	5,33	4,91	0,04	0,32	0,45	0,36	0,27	0,08	3,39

**TABELA A3** – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
0 - 3	68,46	2,18	9,61	8,40	0,07	0,37	0,52	0,27	0,25	0,25	9,61
3 - 6	70,19	2,07	8,85	8,30	0,06	0,41	0,45	0,27	0,26	0,24	8,90
6 - 9	69,39	2,18	9,83	8,47	0,06	0,34	0,42	0,27	0,25	0,22	8,57
9 - 12	74,57	1,95	8,05	8,40	0,04	0,37	0,32	0,27	0,21	0,15	5,68
12 - 15	69,87	2,26	10,70	8,88	0,05	0,35	0,37	0,28	0,25	0,16	6,82
15 - 18	76,46	1,71	8,43	7,71	0,04	0,33	0,34	0,30	0,21	0,12	4,34
18 - 21	82,47	1,49	6,26	5,20	0,04	0,28	0,34	0,31	0,21	0,11	3,32
21 - 24	83,26	2,72	4,51	5,98	0,06	0,34	0,26	0,32	0,15	0,08	2,30



**TABELA A4** – Principais óxidos e LOI (%) presentes nas amostras de sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
0 - 3	58,54	4,38	14,68	12,16	0,08	0,32	0,14	0,17	0,20	0,15	9,21
3 - 6	64,74	4,48	11,09	11,62	0,08	0,33	0,10	0,20	0,16	0,13	7,06
6 - 9	66,95	6,26	9,00	11,03	0,15	0,46	0,11	0,22	0,14	0,15	5,52
9 - 12	61,54	5,48	11,18	12,10	0,10	0,40	0,07	0,20	0,19	0,14	8,59
12 - 15	61,14	3,92	14,27	9,13	0,10	0,31	0,08	0,16	0,28	0,13	10,50
15 - 18	60,36	3,66	14,96	9,56	0,08	0,29	0,07	0,17	0,26	0,14	10,45
18 - 21	64,27	3,36	12,79	10,16	0,06	0,27	0,05	0,17	0,19	0,13	8,54
21 - 24	75,06	2,35	9,05	6,31	0,04	0,21	0,04	0,20	0,17	0,10	6,49

**TABELA A5** – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila, <sup>210</sup>Pb<sub>total</sub> e <sup>210</sup>Pb<sub>excesso</sub> em sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Variável	Cr	MO	areia	silte	argila	<sup>210</sup> Pb <sub>t</sub>	<sup>210</sup> Pb <sub>xs</sub>
Cr	1,00						
MO	0,25	1,00					
areia	-0,55	-0,15	1,00				
silte	0,55	0,13	-0,98	1,00			
argila	0,41	0,16	-0,82	0,68	1,00		
<sup>210</sup> Pb <sub>t</sub>	-0,36	-0,27	0,51	-0,45	-0,56	1,00	
<sup>210</sup> Pb <sub>xs</sub>	-0,35	-0,21	0,51	-0,46	-0,53	1,00	1,00

**TABELA A6** – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila, <sup>210</sup>Pb<sub>total</sub> e <sup>210</sup>Pb<sub>excesso</sub> em sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Variável	Cr	MO	areia	silte	argila	<sup>210</sup> Pb <sub>t</sub>	<sup>210</sup> Pb <sub>xs</sub>
Cr	1,00						
MO	0,14	1,00					
areia	0,08	-0,36	1,00				
silte	-0,02	0,63	-0,94	1,00			
argila	-0,13	-0,03	-0,91	0,70	1,00		
<sup>210</sup> Pb <sub>t</sub>	0,19	0,90	-0,22	0,51	-0,17	1,00	
<sup>210</sup> Pb <sub>xs</sub>	0,19	0,90	-0,22	0,51	-0,17	1,00	1,00

**TABELA A7** – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila,  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$  em sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Variável	Cr	MO	areia	silte	argila	$^{210}\text{Pb}_t$	$^{210}\text{Pb}_{xs}$
Cr	1,00						
MO	0,35	1,00					
areia	-0,64	-0,64	1,00				
silte	0,65	0,72	-0,99	1,00			
argila	0,53	0,32	-0,89	0,80	1,00		
$^{210}\text{Pb}_t$	0,47	0,57	-0,59	0,58	0,53	1,00	
$^{210}\text{Pb}_{xs}$	0,47	0,47	-0,59	0,58	0,54	1,00	1,00

**TABELA A8** – Coeficientes de correlação de Pearson entre o cromo, matéria orgânica, areia, silte, argila,  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$  em sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Variável	Cr	MO	areia	silte	argila	$^{210}\text{Pb}_t$	$^{210}\text{Pb}_{xs}$
Cr	1,00						
MO	-0,38	1,00					
areia	-0,19	-0,36	1,00				
silte	0,09	0,50	-0,97	1,00			
argila	0,39	-0,06	-0,84	0,69	1,00		
$^{210}\text{Pb}_t$	-0,31	0,59	-0,01	0,10	-0,21	1,00	
$^{210}\text{Pb}_{xs}$	-0,31	0,59	-0,01	0,10	-0,21	1,00	1,00

**TABELA A9** – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 - 3	0,13	4,21	11,76	18,49	17,85	15,16	10,78	5,66	15,97
3 - 6	0,00	0,06	9,35	19,33	17,70	16,79	12,89	7,22	16,67
6 - 9	0,00	0,00	6,22	20,71	19,62	18,94	14,00	7,17	13,35
9 - 12	0,00	0,00	1,88	22,26	19,63	19,42	14,79	8,12	13,89
12 - 15	15,51	26,88	17,72	12,61	8,53	5,92	4,99	2,70	5,14
15 - 18	0,00	0,00	3,50	20,11	19,19	18,21	13,09	7,28	18,64
18 - 21	0,00	0,00	4,76	19,62	18,56	17,19	12,23	7,25	20,39
21 - 24	0,00	0,00	0,00	1,66	18,95	24,26	20,93	10,12	24,08

**TABELA A10** – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 - 3	7,83	36,75	23,21	11,57	5,67	3,32	2,60	2,52	6,53
3 - 6	12,55	40,06	19,70	9,13	4,71	2,87	2,39	2,33	6,27
6 - 9	13,45	44,93	15,15	7,24	4,42	3,12	2,58	2,41	6,70
9 - 12	23,01	51,23	5,76	4,72	3,57	2,21	2,07	2,20	5,22
12 - 15	18,33	50,23	8,46	4,13	3,78	3,14	2,42	2,41	7,09
15 - 18	12,25	45,54	13,75	6,49	4,30	3,35	2,80	2,82	8,69
18 - 21	15,53	48,52	11,40	5,37	3,64	2,98	2,65	2,60	7,31
21 - 24	9,14	30,20	14,33	9,28	6,41	4,62	3,99	4,41	17,61

**TABELA A11** – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 - 3	12,74	17,30	12,44	10,81	9,42	6,99	6,13	6,29	17,89
3 - 6	10,85	33,50	10,34	8,07	7,39	5,77	4,79	4,80	14,49
6 - 9	6,50	23,65	12,60	10,30	9,40	7,78	6,67	6,40	16,69
9 - 12	10,08	39,44	12,97	7,23	5,47	4,48	3,97	4,10	12,27
12 - 15	7,03	27,21	15,91	10,32	7,44	6,03	5,42	5,38	15,27
15 - 18	11,56	40,34	9,28	5,98	5,74	4,79	4,35	4,40	13,57
18 - 21	13,49	26,30	10,19	9,10	7,09	5,77	4,81	5,07	18,18
21 - 24	10,22	38,40	11,12	7,25	6,16	4,83	4,27	4,36	13,39

**TABELA A12** – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 - 3	0,00	0,00	0,00	2,31	15,10	17,91	17,36	15,39	31,92
3 - 6	0,00	0,00	0,19	12,81	19,62	17,75	14,45	11,31	23,87
6 - 9	7,55	41,67	23,12	8,35	4,18	2,70	2,27	2,50	7,66
9 - 12	0,00	2,50	21,36	22,88	15,21	10,08	7,73	7,59	12,64
12 - 15	0,00	2,37	23,15	24,70	14,63	8,81	6,80	6,28	13,24
15 - 18	0,00	0,00	7,06	22,82	17,80	12,63	9,85	9,59	20,25
18 - 21	0,00	3,24	18,84	22,03	15,06	9,97	7,44	7,06	16,36
21 - 24	5,77	20,74	16,28	15,97	10,59	6,47	4,98	5,14	14,06

**TABELA A13** – Resultados das análises de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Tempo de Contagem (horas)	Massa (g)	Po 209			Taxa de Contagem (cpm)	Po 210			Taxa de Contag. (cpm)	Atividade A210 (dpm)	A210/m (dpm/g) Pb total
			Canal A início	Canal B final	Num. de Contagem		Canal A início	Canal B final	Num. de Contagem			
0 - 3	40,40	1,00	519	563	1552	0,64	575	609	178	0,07	0,89	0,89
3 - 6	40,40	1,00	451	489	1097	0,45	507	539	99	0,04	0,71	0,71
6 - 9	29,78	1,00	515	547	405	0,22	573	611	69	0,03	1,16	1,16
9 - 12	29,80	1,00	486	562	794	0,44	577	613	82	0,04	0,79	0,79
12 - 15	29,81	1,00	439	487	809	0,45	503	535	120	0,07	1,18	1,18
15 - 18	29,80	1,00	418	476	978	0,55	482	512	137	0,08	1,11	1,11
18 - 21	40,38	1,00	499	549	627	0,25	571	599	80	0,03	0,83	0,83
21 - 24	40,36	1,00	417	473	1233	0,51	482	512	126	0,05	0,81	0,81

**TABELA A14** – Resultados das análises de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Tempo de Contagem (horas)	Massa (g)	Po 209			Taxa de Contag. (cpm)	Po 210			Taxa de Contag. (cpm)	Atividade A210 (dpm)	A210/m (dpm/g) Pb total
			Canal A início	Canal B final	Num. de Contag.		Canal A início	Canal B final	Num. de Contag.			
0 - 3	41,22	1,00	492	551	817	0,32	565	601	218	0,08	2,02	2,02
3 - 6	76,43	1,00	501	549	1771	0,38	571	599	223	0,04	0,88	0,88
6 - 9	41,23	1,00	429	475	1374	0,55	491	515	120	0,05	0,69	0,69
9 - 12	76,44	1,00	390	482	4432	0,97	486	514	179	0,04	0,32	0,32
12 - 15	41,25	1,00	443	485	694	0,28	509	525	57	0,02	0,64	0,64
15 - 18	54,55	1,00	472	556	3724	1,13	567	603	360	0,11	0,76	0,76
18 - 21	41,24	1,00	495	557	1443	0,58	583	605	105	0,04	0,55	0,55
21 - 24	54,56	1,00	431	487	1695	0,52	509	527	120	0,04	0,56	0,56

**TABELA A15** – Resultados das análises de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Tempo de Contagem (horas)	Massa (g)	Po 209			Taxa de Contag. (cpm)	Po 210			Taxa de Contag. (cpm)	Atividade A210 (dpm)	A210/m (dpm/g) Pb total
			Canal A início	Canal B final	Num. de Contag.		Canal A início	Canal B final	Num. de Contag.			
0 - 3	47,68	1,00	439	475	1129	0,39	484	512	300	0,10	2,10	2,10
3 - 6	67,89	1,00	423	481	1051	0,26	492	524	337	0,08	2,55	2,55
6 - 9	47,67	1,00	441	487	1440	0,50	499	527	387	0,13	2,14	2,14
9 - 12	67,88	1,00	421	473	1061	0,26	527	555	747	0,18	5,66	5,66
12 - 15	47,68	1,00	458	484	447	0,16	507	527	184	0,06	3,28	3,28
15 - 18	67,87	1,00	523	547	441	0,10	577	597	94	0,02	1,29	1,29
18 - 21	47,66	1,00	519	549	478	0,16	571	597	104	0,03	1,48	1,48
21 - 24	67,87	1,00	427	481	1134	0,28	488	520	252	0,06	1,77	1,77

**TABELA A16** – Resultados das análises de  $^{210}\text{Po}$  por espectrometria alfa dos sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Tempo de Contagem (horas)	Massa (g)	Po 209			Taxa de Contag. (cpm)	Po 210			Taxa de Contag. (cpm)	Atividade A210 (dpm)	A210/m (dpm/g) Pb total
			Canal A início	Canal B final	Num. de Contag.		Canal A início	Canal B final	Num. de Contag.			
0 - 3	46,68	1,00	486	556	1836	0,65	565	607	273	0,10	1,17	1,17
3 - 6	46,63	1,00	511	551	752	0,26	567	601	116	0,03	1,06	1,06
6 - 9	46,68	1,00	433	487	1683	0,60	509	527	184	0,07	0,87	0,87
9 - 12	46,67	1,00	382	488	1803	0,64	491	527	273	0,10	1,21	1,21
12 - 15	51,41	1,00	452	490	412	0,13	546	578	619	0,20	12,04	12,04
15 - 18	51,40	1,00	423	489	1449	0,47	494	528	374	0,12	2,06	2,06
18 - 21	51,39	1,00	501	547	206	0,06	569	587	38	0,00	0,71	0,71
21 - 24	51,41	1,00	394	476	1466	0,47	480	512	283	0,09	1,52	1,52

**TABELA A17** – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX1 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Massa (g)	Tempo de Contagem (min)	N238 ± <sup>s</sup> N238 (contagens)	N232 ± <sup>s</sup> N232 (contagens)	C' 238 ± <sup>s</sup> C' 238 (ppm)
0 - 3	3,00	185.527	336 ± 18,38	1899 ± 43,65	0,21 ± 0,02
3 - 6	3,00	365.985	117 ± 12,04	386 ± 20,35	0,36 ± 0,04
6 - 9	3,00	176.942	117 ± 10,91	918 ± 30,40	0,15 ± 0,02
9 - 12	3,00	88.490	133 ± 11,62	93 ± 9,95	1,70 ± 0,25
12 - 15	3,00	176.983	102 ± 10,95	579 ± 24,43	0,21 ± 0,03
15 - 18	3,00	179.733	71 ± 9,46	428 ± 21, 12	0,20 ± 0,03
18 - 21	3,00	93.682	201 ± 14,25	2763 ± 52,62	0,09 ± 0,01
21 - 24	3,00	88.489	152 ± 13,04	341 ± 18,95	0,53 ± 0,06

**TABELA A18** – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX3 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Massa (g)	Tempo de Contagem (min)	N238 ± <sup>s</sup> N238 (contagens)	N232 ± <sup>s</sup> N232 (contagens)	C' 238 ± <sup>s</sup> C' 238 (ppm)
0 - 3	3,00	188.218	1122 ± 33,50	941 ± 30,68	1,42 ± 0,09
3 - 6	3,00	188.259	255 ± 16,82	699 ± 26,96	0,43 ± 0,04
6 - 9	3,00	88.430	3 ± 5,57	179 ± 14,39	0,02 ± 0,04
9 - 12	3,00	90.672	92 ± 9,70	2766 ± 52,65	0,04 ± 0,00
12 - 15	3,00	88.470	20 ± 6,16	619 ± 25,24	0,04 ± 0,01
15 - 18	3,00	90.623	389 ± 20,42	545 ± 23,94	0,85 ± 0,07
18 - 21	3,00	88.471	24 ± 7,21	161 ± 13,75	0,18 ± 0,06
21 - 24	3,00	188.181	12 ± 5,48	382 ± 20,00	0,04 ± 0,02

**TABELA A19** – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX5 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Massa (g)	Tempo de Contagem (min)	N238 ± <sup>s</sup> N238 (contagens)	N232 ± <sup>s</sup> N232 (contagens)	C' 238 ± <sup>s</sup> C' 238 (ppm)
0 - 3	3,00	251.842	224 ± 15,03	672 ± 26,04	0,40 ± 0,04
3 - 6	3,00	169.712	129 ± 11,36	377 ± 19,42	0,41 ± 0,05
6 - 9	3,00	104.320	38 ± 8,12	320 ± 18,65	0,14 ± 0,03
9 - 12	3,00	171.561	393 ± 20,27	2104 ± 46,07	0,22 ± 0,02
12 - 15	3,00	251.798	47 ± 8,66	293 ± 17,92	0,19 ± 0,04
15 - 18	3,00	251.855	30 ± 6,93	194 ± 14,56	0,18 ± 0,05
18 - 21	3,00	264.586	63 ± 8,06	303 ± 17,58	0,25 ± 0,04
21 - 24	3,00	251.830	128 ± 11,31	287 ± 16,94	0,53 ± 0,06

**TABELA A20** – Concentração de urânio obtida por espectrometria alfa nos sedimentos do testemunho RX6 coletado no Ribeirão dos Bagres, Região de Franca (SP).

Profundidade (cm)	Massa (g)	Tempo de Contagem (min)	N238 ± 'N238 (contagens)	N232 ± 'N232 (contagens)	C' 238 ± 'C' 238 (ppm)
0 - 3	3,00	259.828	309 ± 17,64	1329 ± 36,54	0,28 ± 0,02
3 - 6	3,00	159.204	46 ± 6,93	495 ± 22,38	0,11 ± 0,02
6 - 9	3,00	325.265	113 ± 11,45	704 ± 26,87	0,19 ± 0,02
9 - 12	3,00	159.227	72 ± 8,49	398 ± 19,87	0,22 ± 0,03
12 - 15	3,00	259.800	195 ± 14,59	918 ± 30,59	0,25 ± 0,02
15 - 18	3,00	90.654	79 ± 9,85	394 ± 20,30	0,24 ± 0,03
18 - 21	3,00	181.443	240 ± 16,37	890 ± 30,30	0,32 ± 0,03
21 - 24	3,00	273.112	543 ± 23,69	2044 ± 45,41	0,32 ± 0,02

**TABELA A21** – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX1.

Amostra	Profundidade (cm)	Massa (g)	<sup>238</sup> U (ppm)	<sup>238</sup> U (dpm/g)
RX1 - 1	0 - 3	3,00	0,21	0,16
RX1 - 2	3 - 6	3,00	0,36	0,27
RX1 - 3	6 - 9	3,00	0,15	0,11
RX1 - 4	9 - 12	3,00	1,70	1,27
RX1 - 5	12 - 15	3,00	0,21	0,16
RX1 - 6	15 - 18	3,00	0,20	0,15
RX1 - 7	18 - 21	3,00	0,09	0,07
RX1 - 8	21 - 24	3,00	0,53	0,40

**TABELA A22** – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX3.

Amostra	Profundidade (cm)	Massa (g)	<sup>238</sup> U (ppm)	<sup>238</sup> U (dpm/g)
RX3 - 1	0 - 3	3,00	1,42	1,06
RX3 - 2	3 - 6	3,00	0,43	0,32
RX3 - 3	6 - 9	3,00	0,02	0,01
RX3 - 4	9 - 12	3,00	0,04	0,03
RX3 - 5	12 - 15	3,00	0,04	0,03
RX3 - 6	15 - 18	3,00	0,85	0,63
RX3 - 7	18 - 21	3,00	0,18	0,13
RX3 - 8	21 - 24	3,00	0,04	0,03

**TABELA A23** – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX5.

<b>Amostra</b>	<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b><sup>238</sup>U (ppm)</b>	<b><sup>238</sup>U (dpm/g)</b>
<b>RX5 - 1</b>	<b>0 - 3</b>	3,00	0,40	0,30
<b>RX5 - 2</b>	<b>3 - 6</b>	3,00	0,41	0,31
<b>RX5 - 3</b>	<b>6 - 9</b>	3,00	0,14	0,10
<b>RX5 - 4</b>	<b>9 - 12</b>	3,00	0,22	0,16
<b>RX5 - 5</b>	<b>12 - 15</b>	3,00	0,19	0,14
<b>RX5 - 6</b>	<b>15 - 18</b>	3,00	0,18	0,13
<b>RX5 - 7</b>	<b>18 - 21</b>	3,00	0,25	0,19
<b>RX5 - 8</b>	<b>21 - 24</b>	3,00	0,53	0,40

**TABELA A24** – Resumo das concentrações de U para o testemunho RX6.

<b>Amostra</b>	<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b><sup>238</sup>U (ppm)</b>	<b><sup>238</sup>U (dpm/g)</b>
<b>RX6 - 1</b>	<b>0 - 3</b>	3,00	0,28	0,21
<b>RX6 - 2</b>	<b>3 - 6</b>	3,00	0,11	0,08
<b>RX6 - 3</b>	<b>6 - 9</b>	3,00	0,19	0,14
<b>RX6 - 4</b>	<b>9 - 12</b>	3,00	0,22	0,16
<b>RX6 - 5</b>	<b>12 - 15</b>	3,00	0,25	0,19
<b>RX6 - 6</b>	<b>15 - 18</b>	3,00	0,24	0,18
<b>RX6 - 7</b>	<b>18 - 21</b>	3,00	0,32	0,24
<b>RX6 - 8</b>	<b>21 - 24</b>	3,00	0,32	0,24