

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente**

**ESTUDO GEOQUÍMICO E CRONOLÓGICO (Pb-210) DE SEDIMENTOS  
DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ALAMBARI EM SÃO JOSÉ DOS  
CAMPOS (SP)**

João Pedro Massari de Mello

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” (UNESP)  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
*Campus* de Rio Claro

**ESTUDO GEOQUÍMICO E CRONOLÓGICO (Pb-210) DE  
SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ALAMBARI EM  
SÃO JOSÉ DOS CAMPOS (SP)**

JOÃO PEDRO MASSARI DE MELLO

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *Campus* de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) para obtenção do título de mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro (SP)

2021

M527e

Mello, João Pedro Massari de

Estudo geoquímico e cronológico (Pb-210) de sedimentos da  
bacia hidrográfica do Rio Alambari em São José dos Campos  
(SP) / João Pedro Massari de Mello. -- Rio Claro, 2021

108 f. : il., tabs., fotos, mapas + 1 CD-ROM

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista  
(Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Geoquímica. 2. Contaminação. 3. Refinaria. 4.  
Sedimentos. 5. Taxa de Sedimentação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

JOÃO PEDRO MASSARI DE MELLO

**ESTUDO GEOQUÍMICO E CRONOLÓGICO (Pb-210) DE SEDIMENTOS DA  
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ALAMBARI EM SÃO JOSÉ DOS CAMPOS (SP)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *Campus* de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto  
IGCE - UNESP Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Amauri Antônio Menegário  
CEA - UNESP Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Jorge Luis Nepomuceno de Lima  
UNIR - Porto Velho (RO)

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 19 de outubro de 2021

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) por proporcionar as condições e estruturas necessárias ao aprendizado dos conhecimentos adquiridos em Geociências e Meio Ambiente.

Ao Professor Doutor Daniel Marcos Bonotto pelas orientações, ensinamentos, paciência, compreensão, incentivo e principalmente amizade fundamentais ao longo do mestrado para o desenvolvimento deste trabalho e para os meus conhecimentos em Geociências e Meio Ambiente. Sem dúvidas os ensinamentos e exemplos de uma pessoa tão bondosa como o professor Daniel foram fundamentais também para o meu desenvolvimento como pessoa.

Ao Fabio de Oliveira Thomazini pelas grandes ajudas que me deu nas análises laboratoriais, assim como por todas as dúvidas solucionadas, pela paciência para ensinar e pela amizade.

Ao professor Dr. Amauri Antônio Menegário, ao professor Dr. Jorge Luis Nepomuceno de Lima e ao professor Dr. Jairo Roberto Jiménez-Rueda pelo enorme prazer de tê-los em minha banca e por todas informações, sugestões e correções que contribuíram muito com a minha dissertação.

À toda a minha família e em especial aos meus pais, Fernanda e Fernando, aos meus irmãos Rafael, Bela e Nina pelo amor imensurável, apoio e compreensão ao longo de toda a vida e também durante o mestrado. Sem dúvida são pessoas incríveis e cujo amor é infinito e recíproco. Obrigado por me apoiarem ao longo da minha vida e por me propiciarem momentos maravilhosos nas nossas vidas.

À minha namorada Vanessa, minha grande parceira, pessoa que eu admiro infinitamente e a quem só tenho elogios pela pessoa que é. Um agradecimento especial pelo amor, amizade, carinho, apoio e companhia. Obrigado por estar sempre presente na minha vida em todos os momentos que preciso e obrigado por todos os momentos maravilhosos que compartilhamos juntos com muito amor.

Ao meu amigo. Felipe (Deco), pela amizade e companheirismo e com quem sempre tive conversas que me auxiliaram muito em meu desenvolvimento como pessoa e cuja parceria e amizade são de valia inestimável. Só tenho a agradecer por ter essa amizade e te elogiar como pessoa.

Ao meu amigo Rabelo pela amizade e companheirismo ao longo dos anos e com quem compartilhei vários momentos da vida. Só tenho a agradecer pela amizade e é uma grande satisfação compartilhar grandes momentos juntos.

Aos meus amigos em geral que estiveram comigo ao longo do mestrado. Principalmente à Isa Lee e ao Vitor (Cats), amigos que admiro e cujas amizades só tenho a agradecer

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), meu agradecimento pela concessão da bolsa de mestrado concedida através do processo 134444/2019-1.

E a todos estendo meu obrigado com muito amor.

## RESUMO

Esta dissertação apresenta um estudo geoquímico e cronológico (Pb-210) de sedimentos coletados no Rio Alambari, no Município de São José dos Campos, Estado de São Paulo. O rio se situa nas adjacências da Refinaria Henrique Lage (Revap - Petrobras). Foram realizados 4 trabalhos de campo, sendo que na quarta campanha foram coletados três testemunhos indeformados, um a montante da refinaria e dois a jusante da refinaria, a fim de se observar a influência da Revap nos sedimentos do Rio Alambari. A partir dos sedimentos coletados foram realizados experimentos de perda ao fogo (LOI), granulometria, determinação da idade dos sedimentos a partir do modelo *Constant Rate of Supply* (CRS) e determinação da taxa de sedimentação. A partir dos dados obtidos foram realizadas correlações entre as diferentes variáveis analisadas. A análise granulométrica denotou que a maior parte dos sedimentos apresentam tamanho areia e foi notado que o aumento na quantidade dos sedimentos de tamanho silte e argila é diretamente proporcional ao aumento da perda ao fogo (LOI). A determinação da idade dos sedimentos e da taxa de sedimentação foi realizada através do método CRS e se identificou que o sedimento mais antigo se encontra na amostra do ponto 1 com cerca de 74 anos, a montante da refinaria, enquanto as amostras 2.1 e 2.2 se situam a jusante da refinaria. Já na Amostra do ponto 2.1, os sedimentos mais antigos da amostra se depositaram há 34 anos, por volta do ano de 1986. As taxas de sedimentação média variaram entre 0,363 g/cm<sup>2</sup>.ano e 1,68 g/cm<sup>2</sup>.ano. A sílica foi identificada como o principal constituinte em todos os três testemunhos analisados, com concentrações médias variando entre 41,63% e 82,58%. Foi notada uma correlação inversamente proporcional entre a sílica e os óxidos de alumínio, ferro e titânio. Por meio da espectrometria de fluorescência de raios X foram identificados elementos que podem ser associados ao petróleo e seus derivados, como paládio, níquel e vanádio, que podem indicar uma eventual influência da refinaria sobre a bacia do Rio Alambari. A presença desses elementos possivelmente indica a contaminação do Rio Alambari e de seus sedimentos por efluentes ou vazamentos advindos de contaminantes da Refinaria Henrique Lage (Revap). O paládio, níquel e vanádio encontrados a jusante da refinaria possivelmente indicam a correlação com contaminantes de derivados de petróleo vindos da Revap, que se sedimentaram junto dos sedimentos a jusante. Tais elementos são importantes

para correlacionar as diversas contaminações que já ocorreram provenientes da Refinaria Henrique Lage com os sedimentos depositados ao longo do Rio Alambari.

*Palavras-chaves: Bacia de Taubaté, coeficiente de correlação, contaminação, geoquímica, refinaria, Rio Alambari, São José dos Campos, sedimentos, taxa de sedimentação.*



## ABSTRACT

This dissertation presents a geochemical and chronological study ( $Pb-210$ ) of sediments collected in the Alambari River, in the City of São José dos Campos, State of São Paulo. The river is located adjacent to the Henrique Lage Refinery (Revap - Petrobras). Four field works were carried out, and in the fourth campaign three undisturbed samples were collected, one upstream of the refinery and two downstream of the refinery, in order to observe the influence of Revap on the sediments of the Alambari River. From the collected sediments, loss on ignition (LOI) experiments, granulometry, determination of the age of the sediments from the Constant Rate of Supply (CRS) model and determination of the sedimentation rate were carried out between the different variables analyzed. The particle size analysis denoted that most of the sediments are sand size and was possible to notice that the increase in the amount of silt and clay size sediments is directly proportional to the increase in loss on ignition (LOI). The determination of the age of the sediments and the sedimentation rate was carried out using the CRS method and it was identified that the oldest sediment is found in the sample of point 1 with about 74 years, upstream of the refinery, while samples 2.1 and 2.2 are located downstream of the refinery. In the Sample in point 2.1, the oldest sediments in the sample were deposited 34 years ago, around 1986. The average sedimentation rates varied between  $0.363 \text{ g/cm}^2\cdot\text{year}$  and  $1.68 \text{ g/cm}^2\cdot\text{year}$ . Silica was identified as the main constituent in all three samples analyzed, with mean concentrations ranging between 41.63% and 82.58%. An inversely proportional correlation was noted between silica and aluminum, iron and titanium oxides. X-ray fluorescence spectrometry identified elements that can be associated with petroleum and its derivatives, such as palladium, nickel and vanadium, which may indicate a possible influence of the refinery on the Alambari River basin. The presence of these elements possibly indicates the contamination of the Alambari River and its sediments by effluents or leaks arising from contaminants from the Henrique Lage Refinery. The palladium, nickel and vanadium found downstream from the refinery possibly indicate a correlation with oil derivatives contaminants coming from Revap, which have settled in the sediments downstream. Such elements are important to correlate the various contaminations that have already occurred from the Henrique Lage Refinery with the sediments deposited along the Alambari River. These elements

serve as tracers to identify the contamination of organic compounds from the refinery, which reached the Alambari River.

*Keywords: Taubaté Basin, correlation coefficient, contamination, geochemistry, refinery, Alambari River, São José dos Campos, sediments, sedimentation rate.*

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de decaimento das séries naturais do Urânio e do Tório (IVANOVICH & HARMON, 1992). .....	22
Figura 2 - Ciclo hidrogeoquímico do $^{210}\text{Pb}$ no meio ambiente. Onde: $^{210}\text{Pbt}$ (chumbo total); $^{210}\text{Pbs}$ (chumbo produzido); $^{210}\text{Pbxs}$ (chumbo não-produzido). Fonte: Lima, 2000. ....	23
Figura 3 -. Localização do município de São José dos Campos. Divisão do município em perímetros rural e urbano e divisões distritais. Fonte: Modificado de Plano Diretor de São José dos Campos. ....	27
Figura 4 – Localização da Revap, drenagens, vias de acesso e pontos de coletas de amostras.....	28
Figura 5 - Localização da Bacia de Taubaté no Estado de São Paulo e principais cidades. Fonte: Carvalho et. al., 2011.....	29
Figura 6 - Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté. Fonte: Fernandes e Chang, 2003. ....	30
Figura 7 - Mapa geológico esquemático da Bacia de Taubaté. 1: Rocha do embasamento; 2: Formação Resende; 3: Formação Tremembé; 4: Formação São Paulo; 5: Formação Pindamonhangaba; 6: Sedimentos Quaternários. Fonte: Carvalho et al., 2011.....	31
Figura 8 - Quadro litoestratigráfico e evolução tectono-sedimentar do RCSB. Fonte: Vidal et al., 2004.....	34
Figura 9 - Carta geomorfológica do Município de São José dos Campos. Fonte: Nascimento, 2005. ....	35
Figura 10 – Hidrografia do perímetro urbano de São José dos Campos com a localização dos pontos de coleta de amostras ao longo do Rio Alambari. Fonte: Modificado de Plano Diretor de São José dos Campos. ....	40
Figura 11 – Equipamento inicialmente utilizado na tentativa de coletar amostras dos testemunhos. Em A, 2 tubos cilindros junto do suporte para transportar a amostra. Em B, tubo cilíndrico com 50 centímetros de comprimento. Em C, tubo metálico com tudo de acrílico dentro. ....	41
Figura 12 – Equipamento utilizado na coleta dos testemunhos de sedimentos. Em A, equipamento fechado. Em B, equipamento aberto. Em C, interior do tubo de diâmetro de 5 cm, apresentando a borracha que auxilia na sucção da amostra. ....	42

Figura 13 – Rio Alambari no Parque Alambari. ....	43
Figura 14 – Momento da coleta da amostra do ponto 1. ....	43
Figura 15 – Coleta da amostra no ponto 1 Em A preparação do armazenamento da amostra coletada no ponto 1. Em B, testemunho do ponto 1 com seu topo e base identificados. ....	44
Figura 16 – Represamento de água no Rio Alambari. ....	44
Figura 17 – Locais de coletas das amostras 2.1 e 2.2 no canal Rio Alambari e na margem do rio ....	45
Figura 18 – Testemunhos dos pontos 2.1 e 2.2 armazenados e lacrados em sacos plásticos, tendo seu topo e sua base devidamente diferenciados.....	45
Figura 19 – Exemplo de um dos discos confeccionados para a análise por fluorescência de Raios X com 5 centímetros de diâmetro. ....	49
Figura 20 - Em “A”, da esquerda para direita, pode se ver a base das amostras “AM-1 40 - 45cm”, “AM-2.1 25-30cm” e “AM-2.2 20-25cm”. Em “B”, as mesmas amostras evidenciando o lado analisado. Todas as amostras apresentam 5 cm de diâmetro. ....	50
Figura 21 - Gráficos de correlação entre profundidade (eixo x, em cm) e os percentuais de areia e silte+argila dos sedimentos de fundo (eixo y, em %). ....	56
Figura 22 - Gráficos de correlação entre profundidade (em cm) e percentuais de LOI e os percentuais dos sedimentos de fundo. Também estão identificados os coeficientes de correlação (r). ....	58
Figura 23 - Gráficos do tempo de deposição ( $\Delta$ anos - eixo Y) por profundidade (centímetros - eixo X). ....	68
Figura 24 – Gráficos da taxa de sedimentação (g/cm <sup>2</sup> .anos - eixo Y) por Profundidade (centímetros, eixo X). ....	69
Figura 25 - Gráficos de dispersão de SiO <sub>2</sub> x Na <sub>2</sub> O e SiO <sub>2</sub> x CoO das diferentes seções das Amostras 1, 2.1 e 2.2. R <sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação. ....	80
Figura 26 - Gráficos de dispersão de SiO <sub>2</sub> x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r=-0,997), SiO <sub>2</sub> x Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r=-0,995), SiO <sub>2</sub> x TiO <sub>2</sub> (r=-0,99), SiO <sub>2</sub> x MgO (r=-0,866), SiO <sub>2</sub> x P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (r=-0,963), SiO <sub>2</sub> x SO <sub>3</sub> (r=-0,872), SiO <sub>2</sub> x MnO (r=-0,688) das diferentes seções da Amostra 1. R <sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação. ....	81
Figura 27 - Gráficos de dispersão de SiO <sub>2</sub> x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r=-0,999), SiO <sub>2</sub> x Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r=-0,993), SiO <sub>2</sub> x TiO <sub>2</sub> (r=-0,998), SiO <sub>2</sub> x MgO (r=-0,981), SiO <sub>2</sub> x P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (r=-0,92), SiO <sub>2</sub> x SO <sub>3</sub> (r=-0,996), SiO <sub>2</sub> x MnO (r=-0,84) das diferentes seções da Amostra 2.1. R <sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação. ....	82

Figura 28 - Gráficos de dispersão de SiO <sub>2</sub> x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r=-0,932), SiO <sub>2</sub> x Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (r=-0,958), SiO <sub>2</sub> x TiO <sub>2</sub> (r=-0,922), SiO <sub>2</sub> x MgO (r=-0,944), SiO <sub>2</sub> x P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (r=-0,813), SiO <sub>2</sub> x SO <sub>3</sub> (r=-0,639), SiO <sub>2</sub> x MnO (r=-0,132) das diferentes seções da Amostra 2.2. R <sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação. ....	83
Figura 29 - Correlação da média de sílica com a média de LOI nos três testemunhos. R representa o coeficiente de correlação. ....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos de coleta de amostras .....	41
Tabela 2 – Dados Obtidos a partir do experimento de LOI para as fatias do testemunho do Ponto 1.....	51
Tabela 3 - Dados Obtidos a partir do experimento de LOI para as fatias do testemunho 2.1 .....	52
Tabela 4 - Dados Obtidos a partir do experimento de LOI para as fatias do testemunho do Ponto 2.2.....	52
Tabela 5 - Valores (em %) de média, mediana, desvio padrão, máximas e mínimas de perda ao fogo (LOI) dos sedimentos dos testemunhos das Amostra 1, 2.1 e 2.2. ....	53
Tabela 6 - Dados Obtidos a partir da análise granulométrica para as amostras do testemunho do Ponto 1. ....	54
Tabela 7 - Dados Obtidos a partir da análise granulométrica para as amostras do testemunho do Ponto 2.1. ....	54
Tabela 8 - Dados Obtidos a partir da análise granulométrica para as amostras do testemunho do Ponto 2.2. ....	55
Tabela 9 - Média das diferentes seções dos três testemunhos. Variáveis: areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e silte+ argila. ....	55
Tabela 10 – Dados obtidos para determinação do 210Pb não produzido. Concentração de atividade de 210Pb total (210PbT) (em dpm/g) e de 210Pb produzido (210Pbs) (em dpm/g) a partir dos valores de eU nas amostras de sedimentos do testemunho 1. ...	60
Tabela 11 - Dados obtidos para determinação do 210Pb não produzido. Concentração de atividade de 210Pb total (210PbT) (em dpm/g) e de 210Pb produzido (210Pbs) (em dpm/g) a partir dos valores de eU nas amostras de sedimentos do testemunho 2.1. ....	60
Tabela 12 - Dados obtidos para determinação do 210Pb não produzido. Concentração de atividade de 210Pb total (210PbT) (em dpm/g) e de 210Pb produzido (210Pbs) (em dpm/g) a partir dos valores de eU nas amostras de sedimentos do testemunho 2.2. ....	61
Tabela 13 - Determinação das idades de cada seção dos três testemunhos. Como resultado, as duas colunas finais representam a idade de deposição e ano de deposição de cada camada.....	62

Tabela 14 - Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ no testemunho 1. Massa úmida total e Massa seca total em g; Área em $\text{cm}^2$ .....	63
Tabela 15 - Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ no testemunho 2.1. Massa úmida total e Massa seca total em g; Área em $\text{cm}^2$ .....	64
Tabela 16 - Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do $^{210}\text{Pb}$ no testemunho 2.2. Massa úmida total e Massa seca total em g; Área em $\text{cm}^2$ .....	64
Tabela 17 - Taxa de sedimentação das diferentes seções da Amostra 1. ....	65
Tabela 18 - Taxa de sedimentação das diferentes seções da Amostra 2.1. ....	66
Tabela 19 - Taxa de sedimentação das diferentes seções da Amostra 2.2. ....	66
Tabela 20 - Resultados (em %) das análises por espectrometria de fluorescência de raios X das seções da Amostra 1.....	70
Tabela 21 – Resultados (em %) das análises por espectrometria de fluorescência de raios X das seções da Amostra 2.1.....	71
Tabela 22 – Resultados (em %) das análises por espectrometria de fluorescência de raios X das seções da Amostra 2.2.....	72
Tabela 23 - Valores de média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo dos principais óxidos e perda ao fogo (LOI) dos sedimentos dos testemunhos Amostra 1, Amostra 2.1 e Amostra 2.2.....	74
Tabela 24 - Níveis de significância adotados para os coeficientes de correlação.....	75
Tabela 25 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes do testemunho amostra 1.....	76
Tabela 26 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes do testemunho amostra 2.1.....	76
Tabela 27 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes do testemunho amostra 2.2.....	77
Tabela 28 - Correlação da sílica com outros óxidos e com a perda ao fogo.....	77
Tabela 29 - Profundidade e ano de deposição de paládio (em %) nas Amostra 2.1 e Amostra 2.2.....	86
Tabela 30 - Profundidade e ano de deposição da detecção de níquel (em %) nas amostras 1, 2.1 e 2.2.....	88

Tabela 31 - Profundidade e ano de deposição da detecção de vanádio (em %) na amostra 2.2 .....	88
--	----



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1. Apresentação .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2. Histórico da Refinaria de São José Dos Campos (SP) .....</b>	<b>19</b>
<b>1.3. Problemas Ambientais Associados à Refinaria em Perímetro Urbano ...</b>	<b>20</b>
<b>2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Justificativas .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2. Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Pb-210 Como Traçador Geocronológico .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Datação por Pb-210.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3. Modelos para a Determinação da Taxa de Sedimentação.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.1. Modelo CF:CS .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3.2. Modelo CRS.....</b>	<b>26</b>
<b>4. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1. Localização e Acesso à Área de Estudo.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2. Aspectos Geológicos .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2.1 Evolução da Área.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3. Geomorfologia.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4. Clima e Vegetação .....</b>	<b>36</b>
<b>4.5. Hidrografia e Hidrogeologia .....</b>	<b>37</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2. Coleta das Amostras de Testemunhos de Sedimentos.....</b>	<b>39</b>
<b>5.3. Análises em Laboratório .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.1. O Método Gravimétrico LOI (<i>Loss On Ignition</i>).....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.2. Análise Granulométrica.....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.3. Análise do Pb-210 nos Sedimentos .....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.4. Análise Química dos Sedimentos por Fluorescência de Raios X. ....</b>	<b>48</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>

6.1. O Método Gravimétrico LOI ( <i>Loss On Ignition</i> ).....	51
6.2. Análise Granulométrica.....	54
6.3. Determinação da Taxa de Sedimentação Mediante o Método do Pb-210	59
6.3.1. Determinação da Idade das Seções Através do Método do 210Pb – Modelo CRS.....	61
6.3.2. Determinação da Taxa de Sedimentação a Partir do Método do 210Pb – Modelo CRS.....	63
6.4. Análise Geoquímica dos Sedimentos por Fluorescência de Raios X. ....	70
6.5. Análise dos Principais Óxidos.....	73
6.6. Análise dos Constituintes em Relação com o Meio Ambiente .....	85
6.6.1. Constituintes Determinados no Rio Alambari com a Refinaria Henrique Lages (Revap) .....	85
6.6.2. Paládio .....	86
6.6.3. Níquel e Vanádio .....	87
7. CONCLUSÕES .....	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
9. ANEXOS .....	100
9.1. ANEXO 1 - Resultados Detalhados das Análises Granulométricas em Gramas.....	100
9.2. ANEXO 2 - Resultados Detalhados das Análises Granulométricas em Percentual.....	101
9.3. ANEXO 3 - Resultados Detalhados Obtidos Para a Determinação do 210Pb Não Produzido na Amostra 1 .....	102
9.4. ANEXO 4 - Resultados Detalhados Obtidos Para a Determinação do 210Pb Não Produzido na Amostra 2.1 .....	103
9.5. ANEXO 5 - Resultados Detalhados Obtidos para a Determinação do 210Pb Não Produzido na Amostra 2.2 .....	104
9.6. ANEXO 6 - Resultados Detalhados que Levaram à Determinação da Idade e Ano de Deposição.....	105
9.7. ANEXO 7 - Constituintes Encontrados na Fluorescência de Raios X ....	106
9.8. ANEXO 8 - Constituintes Encontrados na Fluorescência de Raios X ....	107

<b>9.9. ANEXO 9 - Valores de Média, Mediana, Desvio Padrão, Máximas e Mínimas dos Constituintes dos Sedimentos Encontrados .....</b>	<b>108</b>
--	------------

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Apresentação

A questão ambiental progressivamente se mostra mais presente em meio aos perímetros urbanos. Os problemas ambientais atrelados à geologia também ocorrem em determinadas regiões. Porém, a ação antrópica muitas vezes é responsável por acelerar alguns processos geológicos naturais, além de ser responsável por grande parte das contaminações em solos, subsolos e drenagens, podendo ser nocivo ao meio ambiente e a população.

Dentre as substâncias que ingressam nos ambientes subaquáticos, os metais pesados constituem um grupo de elementos cuja abundância nos ambientes com corpos d'água tem sido estudada, devido à sua toxicidade e por ter origem natural e antropogênica (FRENCH, 1993). O método de datação de Pb-210 pode ser aplicado para a medida da taxa de acumulação de sedimentos no meio ambiente (SHARMA *et al.*, 1987). O Pb-210 quando ao adentrar em um rio, lago ou oceano, acaba se depositando no fundo por processos de sedimentação e de trocas químicas, juntando-se as camadas de sedimentos. Porém, além de possuir o chumbo-210 originado da atmosfera, o sedimento também contém Pb-210 gerado pelo decaimento de Ra-226.

O Pb-210 gerado pelo decaimento é muito reativo e se associa 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.

O chumbo-210 originado na atmosfera e presente no sedimento é denominado como Pb-210 “não produzido” e o chumbo-210 resultante do decaimento do rádio-226 do próprio sedimento é denominado como Pb-210 “produzido”. Conhecendo-se a entrada de Pb-210 na área em que se quer investigar, o seu tempo de residência no sedimento, e não tendo migração significativa do sedimento, a concentração de chumbo-210 “não-produzido” diminui conforme aumenta a profundidade, devido ao decaimento radioativo. Portanto, a idade do sedimento em uma profundidade específica pode ser calculada a partir da atividade do Pb-210 “não-produzido”.

A área de estudo deste trabalho se localiza na porção leste do Estado de São Paulo e corresponde a uma área enquadrada no território do Município de São José

dos Campos e está inserida na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, sendo drenada pelo Rio Paraíba do Sul e seus afluentes. Próxima à área de pesquisa se localiza a refinaria de petróleo Refinaria Henrique Lage (Revap), sendo uma área suscetível a contaminações.

Assim, através dos experimentos adequados foram identificados elementos que compõem os diferentes testemunhos coletados, estes talvez associados aos compostos orgânicos possivelmente advindos do processo de refino do petróleo.

Também pode se denotar que a região de estudo se insere na Bacia de Taubaté e em seu contexto de evolução geológica, que se apresenta como uma bacia do tipo rifte, de sedimentação com característica continental e sintectônica, associada a ambientes fluviais e lacustres (APPI *et al.*, 1986; CHANG *et al.*, 1989; RICCOMINI, 1989). A sedimentação da Bacia de Taubaté apresenta sequências típicas de uma sedimentação continental e o preenchimento da bacia pode ser separado em duas fases: a primeira corresponde a uma fase sin-tectônica ao rifte, com deposição de sedimentos do Grupo Taubaté, composto pelas formações Resende, Tremembé e São Paulo; a segunda está relacionada a uma fase posterior à tectônica diastrófica, com a deposição da Formação Pindamonhangaba e de depósitos aluviais e coluviais (RICCOMINI, 1989). Geomorfologicamente, a região de estudo se situa no Vale Rio Paraíba do Sul entre a Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar.

## **1.2. Histórico da Refinaria de São José Dos Campos (SP)**

A Refinaria Henrique Lage ou Refinaria do Vale do Paraíba (Revap) é uma refinaria de petróleo da Petrobras, localizada no município brasileiro de São José dos Campos, no Estado de São Paulo.

A construção da refinaria foi iniciada em 19 de fevereiro de 1974 e foi planejada para viabilizar as metas do segundo Plano Nacional de Desenvolvimento. Foi a quarta e última refinaria a entrar em funcionamento no Estado de São Paulo e a última a ser construída no país. A inauguração da refinaria se deu em 1980 e a unidade homenageia o engenheiro naval Henrique Lage.

A refinaria ocupa uma área de aproximadamente 10,3 km<sup>2</sup>. Dentre os produtos confeccionados na refinaria pode se listar: asfalto diluído, cimento asfáltico, coque, enxofre, gás carbônico, gasolina, Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), hidrocarboneto leve de refinaria (HLR), nafta, óleo combustível, óleo diesel, propeno, querosene de aviação (QAV-1) e solvente médio. A refinaria é capaz de processar 40.000 m<sup>3</sup>/d

(252.000 barris/dia), equivalente a 14% da produção nacional de derivados de petróleo e é capaz de processar 100% petróleo nacional, operando nos dias atuais com um *mix* que varia de 80% a 90% de petróleo nacional e o restante de petróleo importado. Atualmente, é a terceira maior refinaria do país.

O mercado sob influência da refinaria abrange todo Vale do Paraíba, Litoral Norte do Estado de São Paulo, Sul de Minas Gerais, Grande São Paulo, Centro-Oeste do Brasil e Sul do Rio de Janeiro. A Henrique Lage abastece 80% da demanda de querosene de aviação no mercado paulista e 100% do Aeroporto Internacional de Guarulhos.

A refinaria destaca-se pela localização geográfica, às margens da Rodovia Presidente Dutra, com acesso aos principais centros consumidores: São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e ao Porto de São Sebastião, no litoral norte Paulista.

### **1.3. Problemas Ambientais Associados à Refinaria em Perímetro Urbano**

Ao longo da história da Revap ocorreram vazamentos de óleos e contaminação do ar que podem ser prejudiciais à população que mora na cidade de São José dos Campos. Dentre as preocupações também pode se destacar as contaminações nos solos e das drenagens (rios e córregos) dos arredores da refinaria, sendo que a contaminação pode atingir até mesmo o Rio Paraíba do Sul, que dista cerca de 4,5km da refinaria.

Na drenagem que é foco da pesquisa em questão pode se denotar que já ocorreram contaminações advindas da refinaria. Em outubro de 1998 ocorreu um vazamento de 60 mil litros de óleo no Rio Alambari, sendo que dos 6 km do rio, a Cetesb avalia que 1,5 km foram atingidos pelo derramamento de óleo da Revap, contaminando cerca de 25% da drenagem.

Em setembro de 2019, um incêndio na Refinaria Henrique Lage teve como consequência a explosão de um tanque de resíduo de destilação à vácuo. O produto derramado após a explosão foi contido no dique do tanque e nas canaletas, na parte interna da refinaria. As chamas geraram grandes nuvens negras ao longo de todo um dia em parte da cidade de São José dos Campos. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) multou a Revap, da Petrobras, em R\$ 198,9 mil por dano ambiental após o ocorrido. Segundo a Cetesb, o incêndio causou prejuízos ambientais.

## 2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

### 2.1. Justificativas

A importância deste estudo se relaciona com a preocupação ambiental, contaminação do meio ambiente e a proximidade humana de substâncias contaminantes por processos antropogênicos, como refinamento do petróleo.

Por diversas vezes foram anunciados problemas de vazamentos e contaminações do meio ambiente advindas da Refinaria Henrique Lage (Revap). Nesse sentido se torna relevante estudar com mais detalhes a cronologia dos sedimentos do Rio Alambari e avaliar o comportamento geoquímico dos elementos químicos nos sedimentos, visando determinar a taxa de sedimentação e a idade dos sedimentos, que são importantes parâmetros descritivo das bacias hidrográficas e que possibilita paralelamente acompanhar a evolução dos níveis de concentração de contaminação no sistema aquático.

### 2.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consistiu em determinar a idade dos sedimentos e a taxa de sedimentação em uma porção da bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, na região de São José dos Campos (SP), utilizando o método de datação com o Pb-210 *Constant Rate of Supply* (CRS) para estabelecimento da cronologia das camadas sedimentares, de maneira a correlacionar as diferentes variáveis e acompanhar mudanças históricas ocorridas nas concentrações dos diferentes elementos e dos contaminantes ao longo dos testemunhos.

Assim, para se atingir esse objetivo, várias etapas foram desenvolvidas, por exemplo:

- Quantificação da perda ao fogo, que é um parâmetro importante, correlato à quantidade de matéria orgânica, na mobilização de alguns elementos químicos no perfil dos sedimentos;
- Determinação da granulometria dos sedimentos;
- Determinação da idade dos sedimentos;
- Determinação da taxa de sedimentação na área estudada e a cronologia das camadas sedimentares, utilizando o  $^{210}\text{Pb}$  em testemunhos amostrados;
- Identificação de possíveis elementos associados à contaminação ambiental.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos do estudo e do método geocronológico do Pb-210 aplicado na datação da coluna de sedimentos e na estimativa da taxa de sedimentação das amostras coletadas.

#### 3.1. Pb-210 Como Traçador Geocronológico

O radioisótopo chumbo-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) com meia-vida de 22,26 anos é um radionuclídeo natural originado a partir da série de decaimento do urânio-238 ( $^{238}\text{U}$ ) (Figura 1), na qual segue o rádio-226 ( $^{226}\text{Ra}$ ). O radioisótopo  $^{226}\text{Ra}$  (meia-vida 1622 anos) decai e produz o gás inerte radônio-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) (meia-vida 3,83 dias) seguindo uma série de nuclídeos com meia-vida curta, até produzir o  $^{210}\text{Pb}$ . Uma fração de átomos de  $^{222}\text{Rn}$  formado pelo decaimento do  $^{226}\text{Ra}$  no solo escapa para atmosfera onde decai para o  $^{210}\text{Pb}$ , o qual se deposita na superfície terrestre e ecossistemas aquáticos (Figura 2). O  $^{210}\text{Pb}$  que atinge a superfície aquática é rapidamente adsorvido pelo material particulado fino (siltes e argilas principalmente) e se depositando no fundo de rios, lagos e oceanos. Essa precipitação é considerada constante sobre cada unidade de área, para uma mesma região, sendo dependente de uma série de fatores que se relacionam com as características do solo, ventilação e índice pluviométrico (CAZOTTI *et al.*, 2006).

Figura 1 - 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  
32500 y ← half-life

mass  
number → 231

particle reactivity

low (blue)

intermediate (yellow)

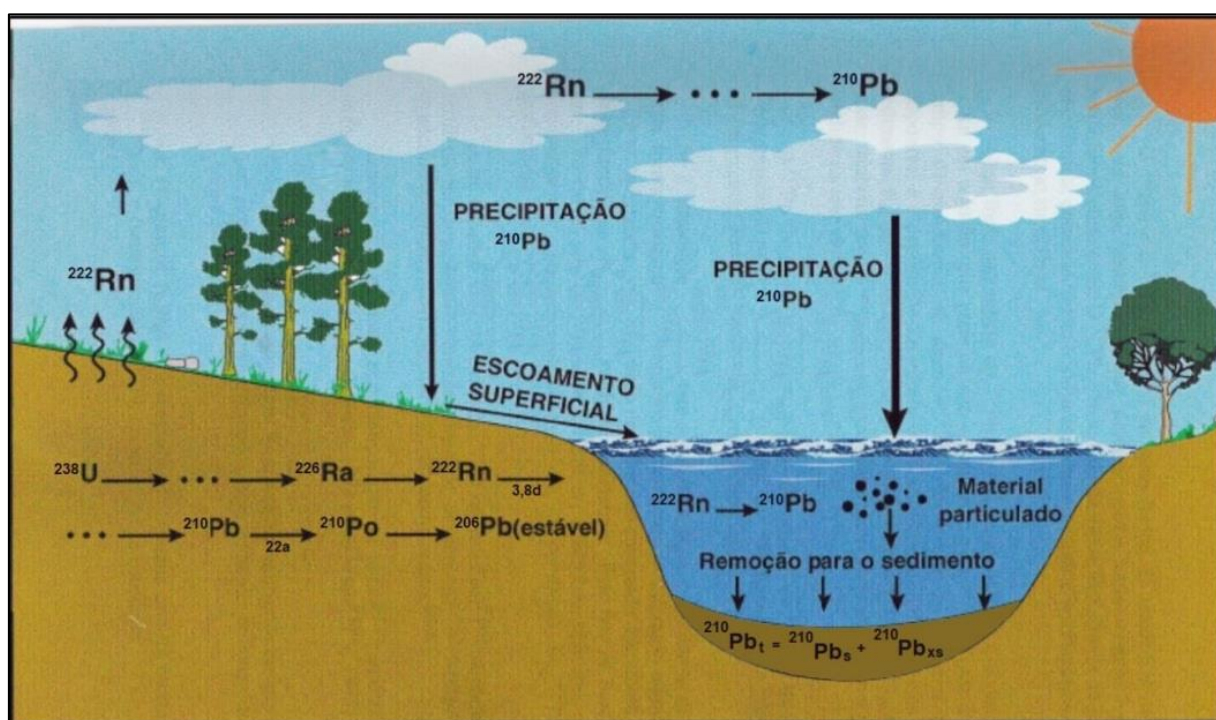
high (orange)



Os sedimentos existentes nos corpos de água geram uma superfície de soterramento para particulados orgânicos e inorgânicos. Desde que exista sempre a interação entre hidrosfera e atmosfera, a grande maioria dos elementos traço, tanto radioativos como estáveis, são introduzidos nos sedimentos por meio de escoamento superficial e precipitação atmosférica (SIMÕES FILHO, 1993).

O  $^{210}\text{Pb}$  existente nos sedimentos proveniente da precipitação atmosférica e escoamento superficial é denominado chumbo “não-produzido” ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ), enquanto que o  $^{210}\text{Pb}$  originado no próprio ambiente pelo decaimento radioativo do  $^{226}\text{Ra}$  e incorporado aos sedimentos é denominado chumbo “produzido” ( $^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$ ). A soma dessas duas variáveis resulta no chumbo total presente nos sedimentos ( $^{210}\text{Pb}_{\text{t}}$ ) como exibido na Figura 2.

Figura 2 - Ciclo hidrogeoquímico do  $^{210}\text{Pb}$  no meio ambiente. Onde:  $^{210}\text{Pb}_{\text{t}}$  (chumbo total);  $^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$  (chumbo produzido);  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (chumbo não-produzido).  
Fonte: Lima, 2000.



A quantificação do  $^{210}\text{Pb}$  na coluna de sedimentos para estudos geocronológicos pode ser realizada de maneira indireta ao se medir a atividade radioativa do bismuto-214 ( $^{214}\text{Bi}$ ) e do polônio-210 ( $^{210}\text{Po}$ ). A atividade do  $^{214}\text{Bi}$  pode ser medida por espectrometria gama, tendo em vista a simplicidade do método, por não ser destrutivo, não demandar preparos químicos, não utilizar traçador radioativo e, ainda, por possibilitar a análise simultânea de diferentes radionuclídeos (DUARTE, 2002). Já a técnica de mensuração do  $^{210}\text{Po}$  também apresenta

vantagens já que esse nuclídeo pode ser identificado com grande precisão por espectrometria alfa, que é uma técnica mais sensível e sua extração química dos sedimentos é relativamente simples.

O método de datação por  $^{210}\text{Pb}$  é baseado no decaimento radioativo do  $^{210}\text{Pb}$  com a profundidade em uma coluna de sedimentos. Ao se considerar que o fornecimento de  $^{210}\text{Pb}$  para um corpo aquoso e seu tempo de residência no corpo d'água sejam razoavelmente constantes, que o  $^{210}\text{Pb}$  “produzido” nos sedimentos está em equilíbrio radioativo com o  $^{226}\text{Ra}$ , que a taxa de sedimentação é constante e que não há migração significativa de  $^{210}\text{Pb}$  dentro da coluna sedimentar, então, a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  não produzido irá decrescer em função da profundidade (correlação inversamente proporcional entre a quantidade de  $^{210}\text{Pb}$  não produzido e a profundidade) devido ao seu decaimento radioativo, de acordo com a expressão:

$$P_{(x)} = P_0 \exp\left(-\frac{\lambda x}{V}\right)$$

onde: P é a atividade radioativa do  $^{210}\text{Pb}$  na superfície da coluna sedimentar no instante  $t = 0$ ,  $\lambda$  é a constante de decaimento do  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03114 \text{ anos}^{-1}$ ), e V é a velocidade de sedimentação obtida pelo ajuste exponencial dos dados medidos de  $^{210}\text{Pb}$  ( $P(x)$ ), com a profundidade X.

O  $^{210}\text{Pb}$  tem sido utilizado com frequência e bastante sucesso como traçador na datação de sedimentos recentes em um intervalo de tempo da ordem de até cerca de 150 anos aproximadamente (LIMA, 2000); (JETER, 2000); (BONOTTO & LIMA, 2006); (VERGOTTI, 2008); (NERY, 2009); (MATAMET, 2013). De modo geral, todas as pesquisas citadas anteriormente envolvem a estimativa da taxa de sedimentação em ambientes aquáticos de rios e lagos e, ainda, o estudo do registro histórico na coluna sedimentar de impactos antropogênicos ocorridos aproximadamente nos últimos 150 anos, como por exemplo, a contaminação por efluentes urbanos, tanto domésticos quanto industriais.

### 3.2. Datação por Pb-210

No método de datação por  $^{210}\text{Pb}$ , normalmente se assume que existem condições de equilíbrio radioativo nos sedimentos entre as atividades do  $^{210}\text{Pb}$  e de seus antecessores  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{238}\text{U}$  (BRENNER *et al.*, 1994). Dessa forma, o  $^{226}\text{Ra}$  é frequentemente utilizado para determinar a atividade do  $^{210}\text{Pb}$  “produzido”

no sedimento. No entanto, se ocorrer uma entrada adicional ou remoção de quaisquer dos antecessores de  $^{210}\text{Pb}$ , logo, a condição de equilíbrio não será obedecida. Dado que o  $^{226}\text{Ra}$  decai para o  $^{210}\text{Pb}$  via  $^{222}\text{Rn}$ , a adição ou escape de radônio dos sedimentos irá resultar em excesso ou empobrecimento do “filho”, ou seja, do chumbo “produzido” ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ps}}$ ) (IMBODEN & STILLER, 1982).

A estimativa da taxa de sedimentação baseada na geocronologia do  $^{210}\text{Pb}$  necessita de determinações precisas das variações do chumbo não produzido ao longo da coluna de sedimentos. Porém, em algumas pesquisas, os valores de chumbo não produzido para uma determinada profundidade tem sido obtidos assumindo-se que a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  é devida somente ao chumbo produzido (BASKARAN & NAIDU, 1995).

### **3.3. Modelos para a Determinação da Taxa de Sedimentação**

A estimativa da taxa de sedimentação é importante em investigações biogeoquímicas em ambientes aquáticos de rios e de lagos, já que os sedimentos têm o papel efetivo de não só acumular espécies, nutrientes e contaminantes, mas também de interagir com a coluna de água (BICUDO, 2007). Assim, padrões espaciais e temporais de sedimentação influenciam nos ciclos existentes nesses sistemas de deposição de sedimentos.

A geocronologia por meio do  $^{210}\text{Pb}$  é o principal método de analisar a dinâmica da taxa de sedimentação recente (últimos 150 anos) (KOIDE *et al.*, 1972, 1973); (GOLDBERG & BRULAND, 1974); (GOLDBERG *et al.*, 1978); (ROBBINS, 1978). Porém, estudos indicam que boa parte dos perfis de  $^{210}\text{Pb}$  não se satisfazem os requerimentos do método de datação. A migração de sedimentos pode afetar profundamente a distribuição de radioisótopos em ambientes onde a quantidade de testemunho é relativamente baixa e os sedimentos se encontram muito misturados (GOLDBERG & KOIDE, 1962); (ROBBINS & EDINGTON, 1975); (NITTROUER *et al.*, 1983, 1984); (GARDNER *et al.*, 1987). Dessa forma, alguns modelos utilizados na geocronologia dos sedimentos utilizando o  $^{210}\text{Pb}$  procuram minimizar os problemas intrínsecos causados, principalmente pela migração do  $^{210}\text{Pb}$  no sedimento, variações da taxa de sedimentação e compactação da coluna de sedimentos.

Dos modelos de datação utilizados com maior frequência na literatura pode se destacar o de Fluxo Constante e Sedimentação Constante (CF:CS) e o modelo de Taxa Constante de Fornecimento (CRS)

### 3.3.1. Modelo CF:CS

O modelo denominado CF:CS (Fluxo Constante e Sedimentação Constante) (APPLEBY & OLDFIELD, 1978) é utilizado em ambientes em que as informações disponíveis sugerem um fluxo constante da água para o sedimento de  $^{210}\text{Pb}$  não produzido e uma taxa de sedimentação também constante com o tempo, gerando perfis que apresentam uma diminuição exponencial da atividade em função da profundidade da coluna de sedimentos (ROBBINS *et al.*, 1978). Nesse modelo, a atividade de  $^{210}\text{Pb}$   $P(m)$ , varia com o acúmulo de massa seca de sedimentos,  $(m)$ , em determinada profundidade, assim como mostrado na equação:

$$P(m) = P_0 \exp\left(-\frac{\lambda m}{V}\right)$$

onde: a velocidade  $(V)$  corresponde à taxa de acumulação de massa (em gramas) por unidade de tempo. Essa aproximação é necessária devido às mudanças ocorridas na taxa de acumulação provocadas por variações na porosidade dos sedimentos pela sua compactação após o soterramento.

### 3.3.2. Modelo CRS

O modelo CRS (Taxa Constante de Fornecimento) foi inicialmente proposto por Goldberg (1963) e, em estudos posteriores desenvolvido por Robbins (1978) e Appleby & Oldfield (1978). O modelo em questão é aplicado quando a taxa de sedimentação varia com o tempo e o fluxo de  $^{210}\text{Pb}$  para os sedimentos remanescentes é constante (ROBBINS, 1978). O excesso de  $^{210}\text{Pb}$  a uma profundidade de um perfil se igualará ao fluxo, constante, durante o correspondente intervalo de tempo. Considerando a profundidade  $X$ , as equações são:

$$A(x) = A_0 \exp(-\lambda t)$$

onde:  $A(x)$  é a atividade radioativa residual cumulativa do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido nos sedimentos a uma profundidade  $X$  e  $A_0$  é a atividade total do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido na coluna de sedimentos. A idade dos sedimentos à uma certa profundidade  $X$  é:

$$t = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \ln \left[\frac{A_0}{A(x)}\right]$$

e a velocidade de sedimentação  $(V)$  é:

$$V = \frac{\lambda A(x)}{P(x)}$$

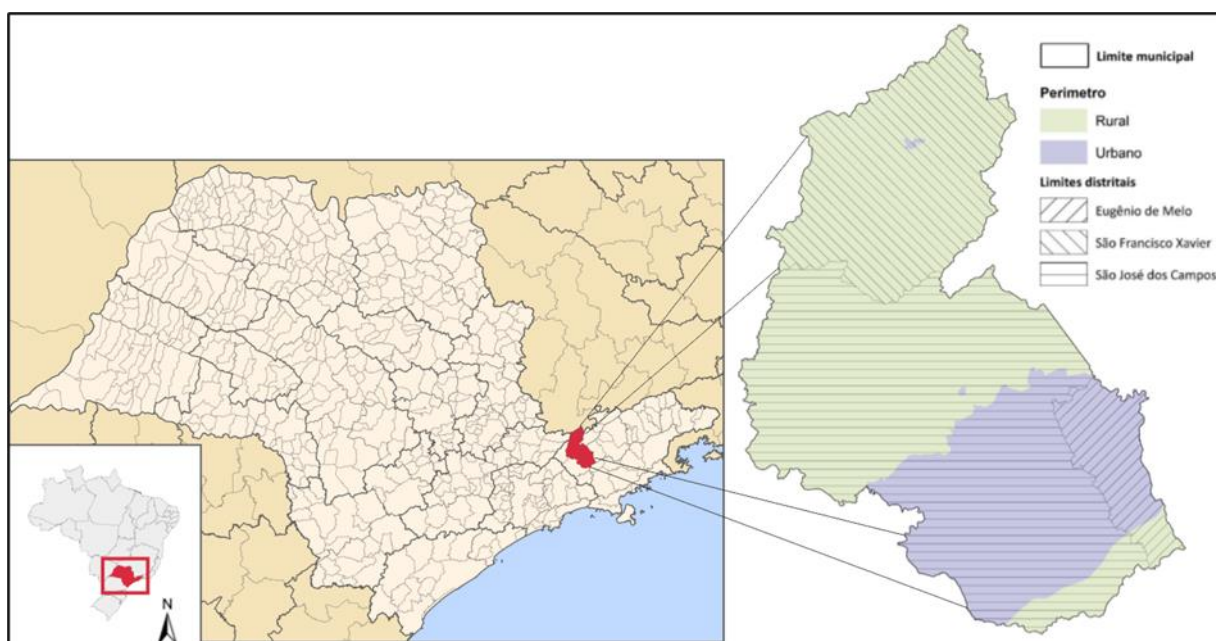
onde:  $P(x)$  é a atividade de  $^{210}\text{Pb}$  não produzido à profundidade  $X$ .

## 4. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

### 4.1. Localização e Acesso à Área de Estudo

A área de estudo se situa ao longo do Rio Alambari no Município de São José dos Campos, localizado na porção leste do Estado de São Paulo (Figura 3), distando cerca de 81 km ao leste da capital do estado. Como coordenadas de referência para o município pode se adotar a latitude  $23^{\circ}10'45''S$  e a longitude  $45^{\circ}53'14''W$ . O município se encontra no Vale Paraíba Paulista, entre a Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar e apresenta uma área de 1099,409 m<sup>2</sup>, da qual 353,9 km<sup>2</sup> estão em perímetro urbano. A altitude média de São José dos Campos é de 620 m, sua população estimada em 2020 é de 729737 habitantes e faz limites com 9 outros municípios, sendo eles ao norte Camanducaia e Sapucaí-Mirim, ao sul Jacareí e Jambuí, ao leste Monteiro Lobato e Caçapava, e ao oeste Igaratá, Joanópolis e Piracaia.

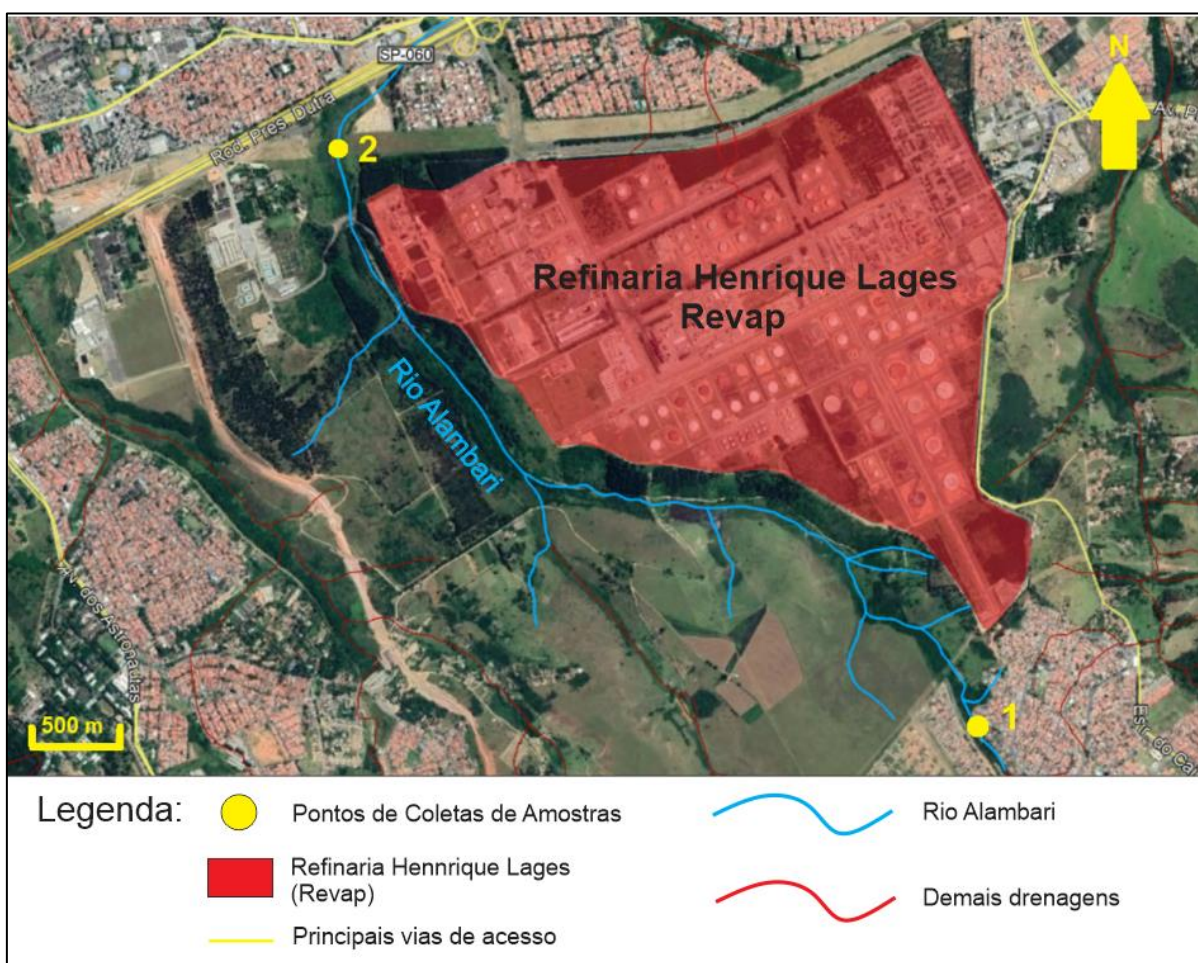
Figura 3 -. Localização do município de São José dos Campos. Divisão do município em perímetros rural e urbano e divisões distritais. Fonte: Modificado de Plano Diretor de São José dos Campos.



Os principais acessos à São José dos Campos são através da rodovia BR-116 (Rodovia Presidente Dutra), rodovia que divide o município ao meio, cortando a cidade no eixo sudoeste-nordeste, e através da Rodovia SP-99 (Rodovia dos Tamoios), rodovia que se inicia em São José dos Campos e termina em Caraguatatuba, no Litoral Norte do estado.

Já os pontos de coletas de amostras podem ser acessados por vias e regiões localizadas próximas à Refinaria Henrique Lage (Revap) (Figura 4). O primeiro ponto de coleta pode ser acessado através do Bairro Campos de São José e fica no Parque Alambari, próximo à Rua Hanna Youssef Chabchoul. O segundo ponto de coleta pode ser acessado através da marginal da Rodovia Presidente Dutra, do lado oposto ao bairro Vila Tatetuba, em um terreno sem construções próximo à Revap.

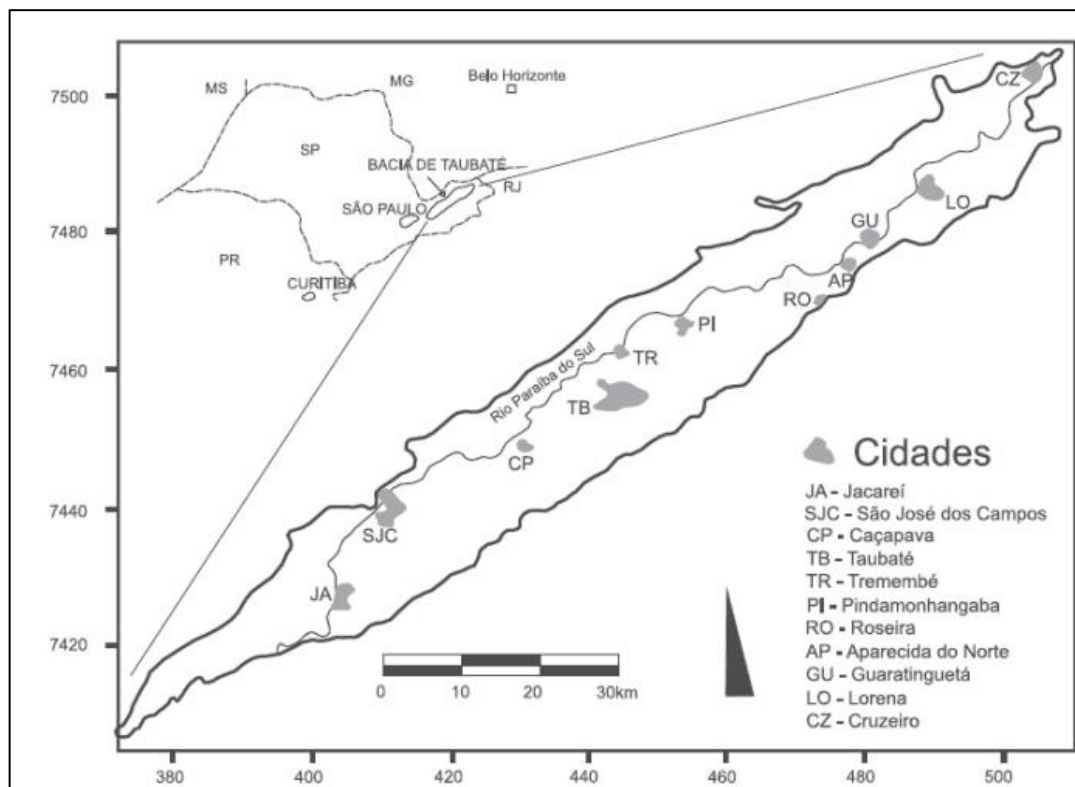
Figura 4 - Localização da Revap, drenagens, vias de acesso e pontos de coletas de amostras.



#### 4.2. Aspectos Geológicos

A área de estudo insere-se no contexto da Bacia de Taubaté, situada na região sudeste do Brasil, a leste do Estado de São Paulo. Geomorfologicamente, o local de estudo se encontra no Vale Rio Paraíba do Sul entre a Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar. A Bacia de Taubaté possui uma forma alongada na direção ENE-WSW com largura de 20 km e comprimento aproximado de 170 km, com cerca de 3200 km<sup>2</sup> de área (VIDAL *et al.*, 2004; RICCOMINI, 2004) (Figura 5).

Figura 5 - Localização da Bacia de Taubaté no Estado de São Paulo e principais cidades. Fonte: Carvalho et. al., 2011.



A Bacia de Taubaté pertence a um conjunto de bacias tafrogênicas cenozoicas, que é denominado por Riccomini (1989) de Rifte Continental do Sudeste Brasileiro (RCSB), uma feição tectônica de idade cenozoica, que se situa entre as cidades de Curitiba, no Paraná, e Barra de São João, no Rio de Janeiro. Essas bacias tafrogênicas (Taubaté, São Paulo, Curitiba, Resende e Volta Redonda) constituem uma única depressão alongada na direção ENE-WSW, e acompanham as principais estruturas do embasamento da região (RICCOMINI et. al., 2004).

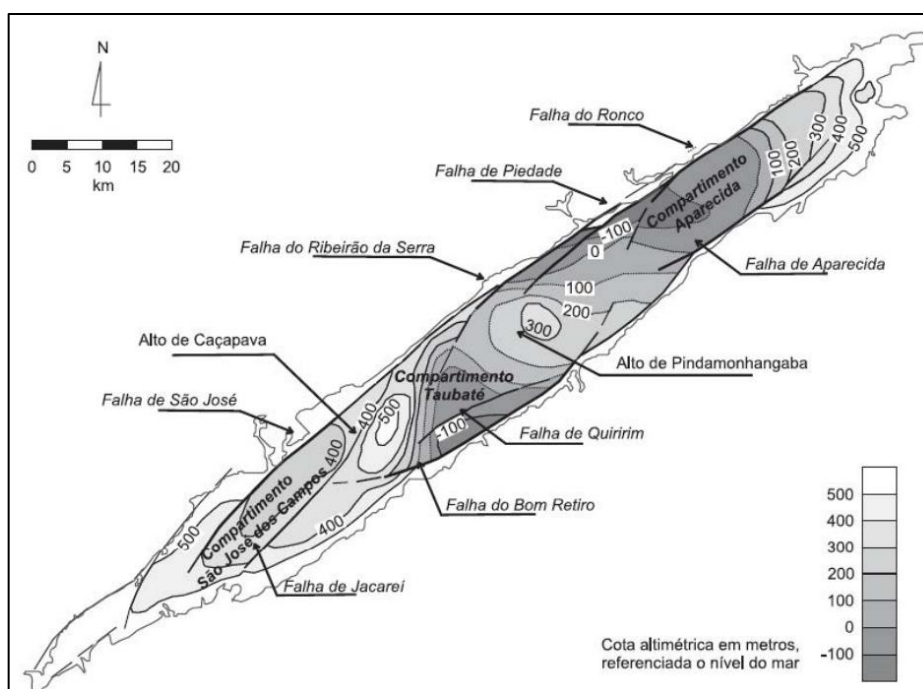
Localizada no segmento central do RCSB, a Bacia de Taubaté está associada à tectônica distensiva de idade paleógena. Fernandes (1993) disse que sua forma alongada está condicionada por antigas descontinuidades de direção geral ENE-WSW do embasamento, e tal fator favorece a atuação de uma tectônica ressurgente.

O embasamento da bacia sedimentar de Taubaté é composto por rochas ígneas e metamórficas do Cinturão de Dobramentos Ribeira, com idades que vão desde o Paleoproterozoico até o Neoproterozoico (HASUI E POÇANO, 1978). Seu arcabouço é formado por hemigrábens separados por zonas de acomodação, com depocentros invertidos, em uma típica geometria de bacia do tipo rifte (HASUI E POÇANO, 1978).

As rochas que compõem o embasamento pré-cambriano da Bacia de Taubaté correspondem às rochas do Grupo Açungui, que é dividido em Complexo Embu e Complexo Pilar. O Complexo Embu é o que mais representa o substrato da bacia, composto principalmente por migmatitos homogêneos, oftálmicos, neolíticos e facoidais, com intercalações de metassedimentos do Complexo Pilar, com a presença de corpos metabásicos (FERNANDES, 1993).

A estruturação do embasamento da Bacia de Taubaté foi proposta por diversos pesquisadores que estudaram a profundidade e a morfologia do embasamento (MARQUES, 1990; PADILHA *et al.*, 1991; FERNANDES, 1993). Entretanto, estudos recentes de Fernandes e Chang (2001, 2003) sugerem uma subdivisão da bacia em três compartimentos denominados, de sudoeste para nordeste, como São José dos Campos, Taubaté e Aparecida. Os altos estruturais diferenciados por esses pesquisadores são o Alto de Caçapava e Alto de Pindamonhangaba (Figura 6).

Figura 6 - Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté. Fonte: Fernandes e Chang, 2003.

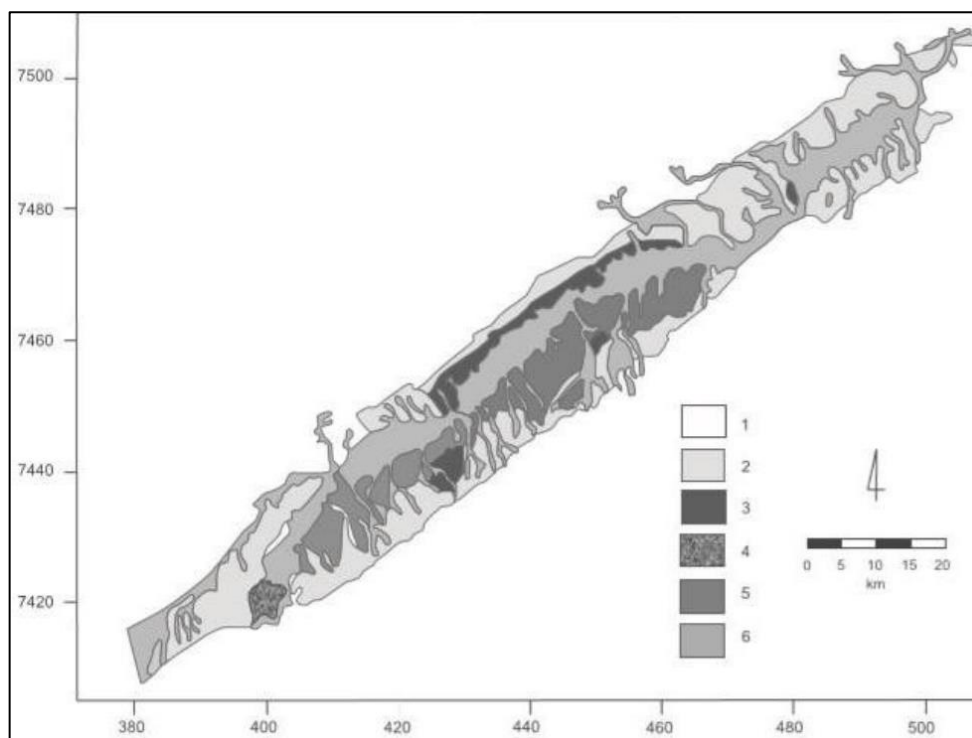


A disposição de sedimentos da Bacia de Taubaté é tipicamente continental e seu preenchimento pode ser separado em duas fases: sendo que a primeira se atrela a uma fase sin-tectônica ao rifte, com deposição de sedimentos do Grupo Taubaté, composto pelas formações Resende, Tremembé e São Paulo. E, a segunda está relacionada a uma fase posterior à tectônica diastrófica, com a deposição da



Formação Pindamonhangaba e de depósitos aluviais e coluviais, como indicados na Figura 7 (RICCOMINI, 1989).

Figura 7 - Mapa geológico esquemático da Bacia de Taubaté. 1: Rocha do embasamento; 2: Formação Resende; 3: Formação Tremembé; 4: Formação São Paulo; 5: Formação Pindamonhangaba; 6: Sedimentos Quaternários. Fonte: Carvalho *et al.*, 2011.



A evolução sedimentar da primeira fase assimila um sistema de leques aluviais relacionados à planície fluvial de rios entrelaçados inseridos na base e nas porções laterais da bacia sedimentar, representado pela Formação Resende, assim como um sistema lacustre com registro na porção central da bacia, representado pela Formação Tremembé (CARVALHO *et al.*, 2011). Também são reconhecidos depósitos associados a sistemas fluviais meandringantes, referentes à Formação São Paulo (CARVALHO *et al.*, 2011).

A fase pós tectônica diastrófica é correspondida por um sistema fluvial meandrante que se dispõe na porção central da bacia, e é referente às rochas da Formação Pindamonhangaba e também à uma diversidade de depósitos aluviais e coluviais pleistocênicos.

A Formação Resende é representada por orto e para conglomerados nas áreas proximais e de arenitos intercalados por lamitos nas porções medianas e distais dos leques aluviais, além de arenitos fluviais em rios entrelaçados axiais às bacias

(RICCOMINI, 2004; VIDAL *et al.*, 2004). Ela representa a maior porção do pacote sedimentar paleogênico.

O sistema de leques aluviais da Formação Resende apresenta gradação vertical e lateral para um sistema tipo “*playa lake*” lacustre da Formação Tremembé, sendo esta última presente na porção central da Bacia de Taubaté (RICCOMINI E COIMBRA, 1992).

Estudos de Riccomini (2004) e Vidal *et al.* (2004) corroboram para o reconhecimento das principais litofácies da Formação Tremembé: argilitos verdes maciços, ritmitos formados pela alternância de folhelhos e margas, dolomitos tabulares e arenitos com estratificação cruzada sigmoidal e granodecrescência de areia média até silte, além de arenito grosso arcoseano.

A unidade de topo do Grupo Taubaté, a Formação São Paulo, tem ambiente deposicional identificado como fluvial meandrante, e tem ocorrência restrita na porção sudoeste da Bacia de Taubaté (RICCOMINI, 2004).

A Formação São Paulo é composta por arenitos grossos conglomeráticos, com abundante estratificação cruzada, siltitos e argilitos laminados e arenitos médios e grossos gradando para sedimentos mais finos (VIDAL *et al.*, 2004).

Um novo e atuante sistema fluvial meandrante se desenvolve nas porções central e sudoeste da bacia, e deposita, em contato angular com o Grupo Taubaté (principalmente Formação Tremembé), os sedimentos da Formação Pindamonhangaba (MANCINI, 1995). A Formação Pindamonhangaba foi proposta por Ricomini (1989), que apresentou o primeiro mapeamento da unidade. Esta unidade foi dividida por Mancini (1995) em dois membros interdigitados, o membro Rio Pararangaba e o membro Presidente Dutra. O primeiro corresponde à fácies de canal de sistema fluvial meandrante de granulação grossa enquanto que o segundo é relacionado à deposição em planícies de inundação de sistema fluvial meandrante de granulação fina. O pacote areno-argiloso da Formação Pindamonhangaba se encontra soterrado e recoberto por sedimentos coluviais e aluviais datados do Quaternário (RICCOMINI, 1989, MANCINI, 1995).

#### **4.2.1 Evolução da Área**

O rifteamento da Bacia de Taubaté está atrelado a tectônica ressurgente instalada devido às descontinuidades (falhas) do embasamento cristalino pré-cambriano (RICCOMINI, 1989). A tectônica extensional resultou no desenvolvimento

de grábens assimétricos, limitados por falhas que mudam de vergência ao longo da bacia, formando um padrão alternado (FERNANDES & CHANG, 2001).

Os estudos geofísicos de Padilha *et al.* (1991) indicam um modelo transtensional para a tectônica da bacia. Para Hasui & Poçano (1978), estruturas rúpteis se formaram durante o Ciclo Brasileiro e posteriormente essas estruturas foram novamente ativadas durante o período do Terciário Superior.

Porém, Riccomini *et al.* (2004) associa a formação da bacia a um rifteamento ocorrido no Paleógeno de extensão NW-SE. O pesquisador também afirma que o desenvolvimento desse rifte gerou uma série de bacias separadas (São Paulo, Taubaté Resende e Volta Redonda), que antes pertenciam a uma mesma bacia de deposição, durante a reativação do Neógeno, devido a tectônica deformadora do *rift*.

Estudos mais recentes denotam que a Bacia de Taubaté foi formada durante o Paleógeno por extensão pura (bacia tipo *rift*) ou por extensão transtensional (bacia *pull-apart*), e que foi ativada novamente no Neógeno por compressão ou transpressão (COGNÉ *et al.*, 2013).

A denominação de Sistema de Riftes Cenozoicos de Sudeste do Brasil (SRCSB) foi designada por Zalán e Oliveira (2005) para denominar o RCSB, com o intuito de definir um modelo de evolução genética. Os autores sugerem que as altitudes atuais das montanhas que circundam o SRCSB são resultado de dois eventos de alçamento. O primeiro pulso ocorre entre 85 e 65 Ma e tem natureza regional e epirogenética, atrelado à um momento em que a Placa Sul Americana passa sobre uma anomalia térmica, soerguendo a Serra do Mar Cretácea de maneira maciça e uniforme. Esse soerguimento constituiu um megaplanalto de cerca de 300 mil km<sup>2</sup> de extensão, conforme os autores. No período pós-soerguimento, este megaplanalto é então nivelado por uma superfície de aplainamento.

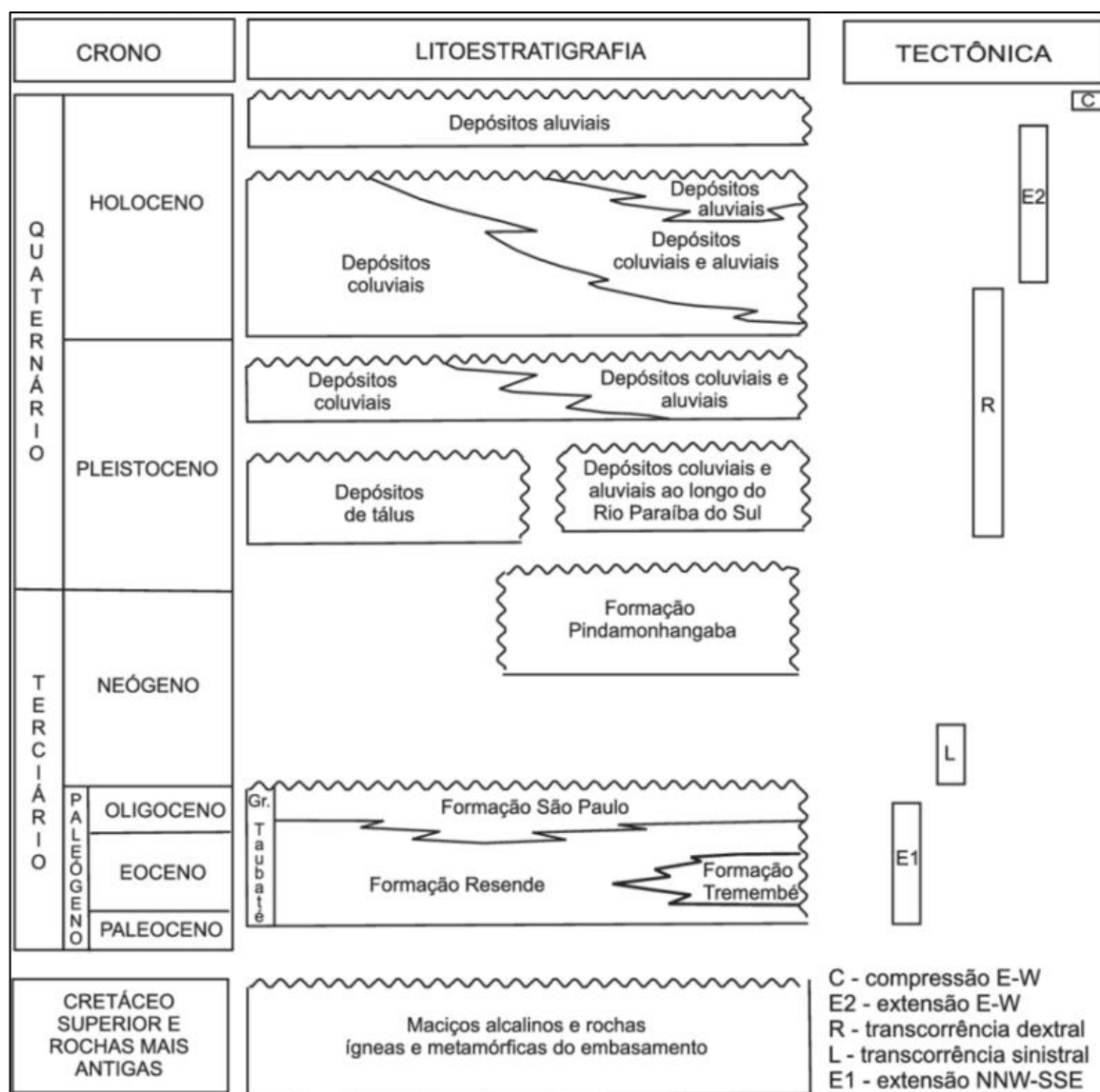
O segundo evento tem origem de colapso. A Serra do Mar Cretácea constituía um planalto desnivelado em relação às bacias adjacentes, com flanco leste abrupto. Com o avanço da subsidência da bacia, a estabilidade isostática no local acarretou em um colapso gravitacional do megaplanalto no fim do Paleoceno.

A interpretação de Zalán e Oliveira (2005) é que os falhamentos do megaplanalto chegaram a grandes profundidades, fazendo com que material mantélico juvenil viesse à superfície, e então começa o aprisionamento de depósitos clásticos nas regiões onde houve formação de grábens. Esse colapso continua no Neoceno,

Oligoceno e Eomioceno, idade da maioria dos depósitos do SRCBS (ZALÁN E OLIVEIRA, 2005).

A Figura 8, adaptada por Vidal *et al.* (2004) dos trabalhos de Riccomini (1989) e Mancini (1995), agrupa a litoestratigrafia e a evolução tectono-sedimentar do RCSB.

Figura 8 - Quadro litoestratigráfico e evolução tectono-sedimentar do RCSB. Fonte: Vidal *et al.*, 2004.



### 4.3. Geomorfologia

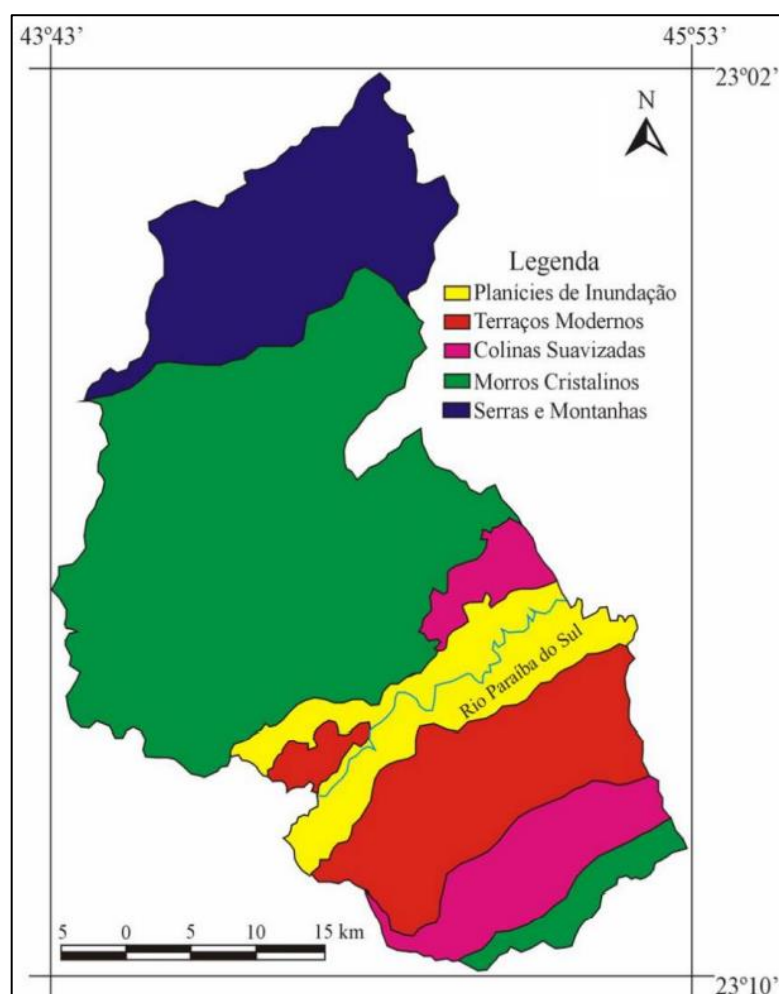
O Vale do Paraíba é caracterizado por uma superfície muito rebaixada embutida em rochas Pré-Cambrianas, delimitada pelas serras da Mantiqueira a nordeste e do Mar a sudeste. No Pré-Cambriano (Ciclo Brasileiro), a movimentação tectônica produziu um relevo formado por dobras, falhas e intrusões, que posteriormente, nos períodos Paleo-Mesozóico, passou por sucessivos ciclos erosivos. Esses contínuos

processos erosivos denudacionais esculpíram formas de relevo predominantemente aplainadas, retilinizadas e colinosas (NASCIMENTO, 2005).

Assim, nessa superfície de erosão, após milhões de anos sem atividade tectônica significativa, ocorreu uma nova movimentação (Reativação Waldeniana), denominada Sistema de Riftes da Serra do Mar (ALMEIDA, 1967) ou Rifte Continental do Sudeste do Brasil (RICCOMINI, 1989), que gerou o abatimento escalonado através de falhas normais gerando as escarpas da Serra da Mantiqueira e da Serra do Mar. Concomitantemente, formou-se o Vale do Paraíba do Sul, situado sobre uma fossa ou vale tectônico, preenchido por sedimentos (HASUI e ALMEIDA, 1978).

No que se refere à geomorfologia do município de São José dos Campos (Figura 9), área de estudo do presente trabalho, está muito condicionada à tectônica e foi esculpida por processos erosivos e de agradaciação (NASCIMENTO, 2005). A região urbana de São José dos Campos está concentrada em uma superfície muito rebaixada em relação aos limites totais do município.

Figura 9 - Carta geomorfológica do Município de São José dos Campos. Fonte: Nascimento, 2005.



Assim, a morfografia determinou o local do desenvolvimento urbano, que se concentrou, inicialmente, nas áreas planas e suavizadas dos terraços e das colinas. Porém, o avanço acelerado desse crescimento urbano tem causado alguns problemas do espaço urbano, como a utilização de encostas e várzeas para fins de urbanização (NASCIMENTO, 2005).

#### **4.4. Clima e Vegetação**

São variados os tipos climáticos existentes na bacia do Rio Paraíba do Sul devido a sua heterogeneidade topográfica e variação latitudinal. Para Hirata (1994), os principais tipos climáticos da região são: o clima subtropical, típico de áreas de serras e morros, que é representado por temperaturas médias de 18 °C e chuvas pouco intensas na faixa de 1000 mm ao ano; o clima tropical, identificado no fundo do vale do rio Paraíba do Sul, representado por temperaturas médias anuais superiores a 18 °C e por invernos secos e verões úmidos, bem definidos; e o clima tropical úmido, com temperaturas médias elevadas e maior média pluviométrica dentre os tipos, sendo característico da região da Serra do Mar.

De acordo com Marengo e Alves (2005), a média da temperatura anual para a região da bacia hidrográfica do Paraíba do Sul oscila entre 18 °C e 24 °C. Com base em dados climáticos coletados entre 1992 e 2005, Folhes & Fisch (2006) puderam observar uma média de 21,9 °C de temperatura para a região de Taubaté, sendo considerada uma média amena, próxima da normal climatológica.

Tratando do regime de chuvas, os índices de precipitação variam entre cerca de 1200 e 1300 mm/ano no vale do rio Paraíba do Sul (SOARES *et al.*, 2008). Para as regiões da Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar, os índices de precipitação são maiores atingindo valores entre 1300 a 2800 mm/ano (SOARES *et al.*, 2008).

Essa pluviosidade mostrada está fortemente controlada pela variação sazonal na região. No verão, ocorrem 44 % das chuvas, enquanto que somente 7 % ocorrem no inverno. Os 49 % restantes são divididos de maneira aproximada entre as estações de outono e primavera (FOLHES & FISCH, 2006).

O período de verão se apresenta como chuvoso e tem uma precipitação acumulada entre 200 e 250 mm ao mês nos meses de máxima precipitação (dezembro e janeiro), enquanto que no inverno, o intervalo entre os meses de maio a agosto

corresponde ao período mais seco do ano, com uma precipitação acumulada inferior a 50 mm ao mês. (MARENGO e ALVES, 2005).

Hirata (1994) aponta que a atuação do relevo no clima é nítida: o vale se situa entre duas serras escarpadas de direção preferencial SW-NE, o que determina a gênese das precipitações do tipo orográfica. Assim, os índices pluviométricos da bacia apontam para maiores volumes de chuvas nas faces escarpadas, que são voltadas para o oceano e menores quando associadas ao fundo de vale, onde se localiza a cidade de São José dos Campos.

Na região de São José dos Campos, o clima é tido como quente e temperado, e existe uma pluviosidade significativa ao longo do ano. De acordo com a Köppen e Geiger o clima é classificado como Cfa, com 19,4 °C de temperatura média e 1269 mm de pluviosidade média anual (dados do Climate-Data, 2021).

Ao tratar da vegetação, grande parte da vegetação original foi substituída por pastagem para plantações dentre outras funções. A vegetação original e predominante no município é a mata atlântica, sendo que a vegetação nativa remanescente está mais presente nas encostas da Serra da Mantiqueira, principalmente no Distrito São Francisco Xavier, e às margens do Rio Paraíba do Sul e dos principais afluentes, nas denominadas matas ciliares. Fora das áreas onde o predomínio é de matas remanescente e ciliar, as principais áreas verdes estão nos parques municipais e reservas ecológicas.

#### **4.5. Hidrografia e Hidrogeologia**

A área do estudo em questão está inserida na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, que se estende por territórios que pertencem a três estados da região sudeste, com uma rede de drenagem de aproximadamente 57.000 km<sup>2</sup>, sendo 24 % dessa área em São Paulo, 36 % em Minas Gerais e 40 % no Rio de Janeiro.

Tratando da Bacia do Rio Paraíba do Sul, essa bacia tem como principal rio o Rio Paraíba do Sul, que é gerado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna e banha os três estados que a bacia abrange. Os seus principais afluentes são os rios Jaguari, Paraibuna, Pomba e Muriaé, pela margem esquerda, e os rios Piraí, Piabanha e Dois Rios, pela margem direita. Deságua no Oceano Atlântico, em São João da Barra, após ter percorrido 1180 km (AMORIM e FERREIRA, 2000).

É comum que as vazões fluviais apresentem uma alta variabilidade sazonal. Entretanto, na região do Vale do Paraíba, as vazões apresentam certa regularidade,

sofrendo menor efeito da sazonalidade, que é garantida pelos reservatórios de cabeceira (rios Paraitinga/Paraibuna e Jaguari) (MARENGO e ALVES, 2005).

O Rio Paraíba do Sul é responsável por abastecer cerca de 15 milhões de pessoas, dentre as quais 87 % residem em regiões metropolitanas (IBGE, 1996). Ao considerar o aumento da população e o aumento da concentração da população residente em áreas urbanas, a tendência é que seja ainda mais necessária uma inteligente gestão de recursos hídricos para abastecer novas indústrias e residências urbanas.

A bacia do Rio Paraíba do Sul é subdividida em quatro sub-bacias, a saber: bacia do Baixo Paraíba Sul, bacia Muriaé/Pomba, bacia Paraibuna e bacia do Alto Paraíba Sul. A estação fluviométrica analisada neste trabalho está localizada na bacia do Alto Paraíba Sul, mais precisamente na sub-bacia hidrográfica do Ribeirão dos Putins, um dos afluentes da margem direita do Rio Paraíba do Sul.

A região de São José dos Campos (área de estudo) juntamente com a região de Lorena, são as mais favoráveis para a exploração de recursos hídricos, devido às suas altas taxas de vazões (10 a 200 m<sup>3</sup>/h), em contraposição a região central da bacia, que apresenta características menos promissoras para a exploração com vazões entre 20 e 30 m<sup>3</sup>/h (DAEE, 1977; TEISSEDRE e MARIANO, 1978).

Contudo, a área da Bacia de Taubaté, é bastante estudada. Mais de 700 poços já foram catalogados na bacia (CAMPOS, 1993) e novos estudos surgem a fim de melhor entender as condições dos aquíferos, dado o seu grande potencial de exploração e sua heterogeneidade geológica.

Os aquíferos da Bacia do Taubaté são em sua maior parte, caracterizados pela interdigitação de arenitos e lamitos e estão sob condições freáticas ou pouco confinadas, onde a pressão só ultrapassa a hidroestática em áreas limitadas (DAEE 1977; VIDAL e KIANG, 2004). O fluxo de água subterrânea acompanha, em geral, as cotas topográficas, em direção a principal drenagem da bacia (Rio Paraíba do Sul) (VIDAL e KIANG, 2004).

Hirata e Carvalho (2012) classificam Sistema Aquífero Taubaté (SATA) como livre a semiconfinado, granular, com extensão limitada, descontínuo, heterogêneo e anisotrópico. Estudos hidroquímicos de Vidal & Kiang (2004) denotam a maior ocorrência de águas de baixa salinidade no SATA, com mediana dos valores STD (Sólidos Totais Dissolvidos) de 134 mg/L e 75 % dos dados com valores inferiores a 214 mg/L.



## **5. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo estão descritas as técnicas utilizadas no estudo da estimativa da taxa de sedimentação da drenagem adjacente à Refinaria Revap, por meio do método geocronológico do Pb-210. Também estão detalhados os métodos utilizados na caracterização geoquímica dos sedimentos.

### **5.1. Revisão Bibliográfica**

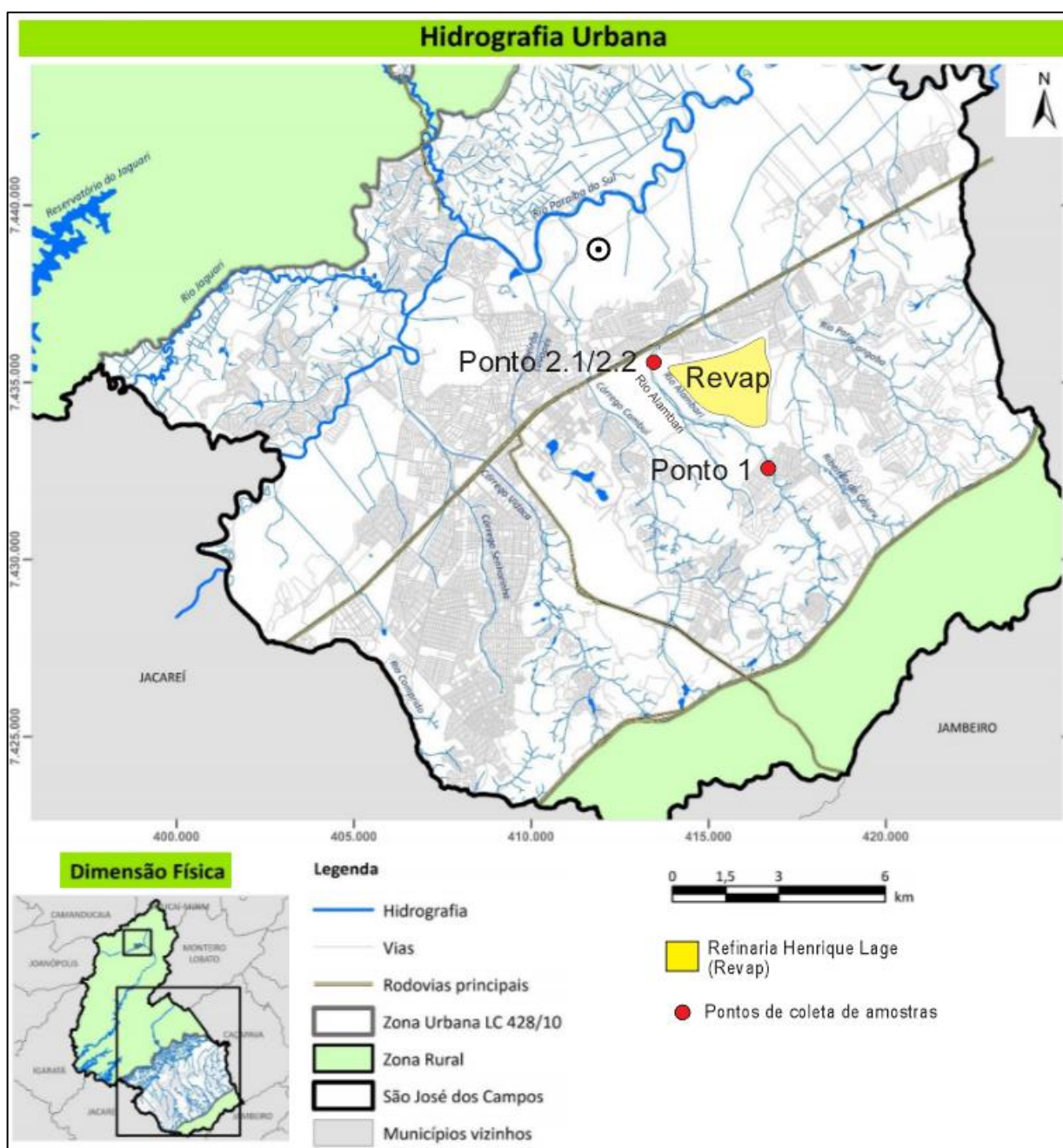
Esta etapa visou a leitura de produções científicas que auxiliaram na confecção e andamento da pesquisa. Como material utilizado foi dado enfoque no contexto geológico da Bacia de Taubaté, no método Pb-210 e na espectrometria de fluorescência por raios X.

A pesquisa bibliográfica contribuiu na compreensão das análises geoquímicas e dos métodos que foram utilizados, assim como auxiliaram na aplicação dos métodos e análises laboratoriais empregados. Concomitantemente, foi estudado o histórico de contaminação das áreas adjacentes à Refinaria Henrique Lages (Revap), em São José dos Campos.

### **5.2. Coleta das Amostras de Testemunhos de Sedimentos**

A coleta de amostras da pesquisa se deu dentro do perímetro urbano de São José dos Campos. Para a realização deste trabalho, foram coletados três testemunhos de sedimentos na drenagem denominada como Rio Alambari em São José dos Campos – SP (Figura 10), em agosto de 2020, sendo realizadas uma coleta no ponto 1 e duas coletas no ponto 2. Os locais de amostragem compreenderam coletas a montante e a jusante da Refinaria Henrique Lage, que pode ser uma fonte de contaminantes para o rio, sendo a amostra 1 antes e as amostras 2.1 e 2.2 depois da Revap.

Figura 10 – Hidrografia do perímetro urbano de São José dos Campos com a localização dos pontos de coleta de amostras ao longo do Rio Alambari. Fonte: Modificado de Plano Diretor de São José dos Campos.



Os pontos de coletas de sedimentos foram escolhidos em função das esperadas anomalias geoquímicas antrópicas em sedimentos, assim como indicadas em trabalhos com problemas ambientais similares por Bonotto *et al.* (2005) e Bonotto & Lima (2006).

A coleta dos testemunhos de sedimentos foi realizada durante a época de menor índice pluviométrico. Esses pontos de amostragem foram georreferenciados com GPS

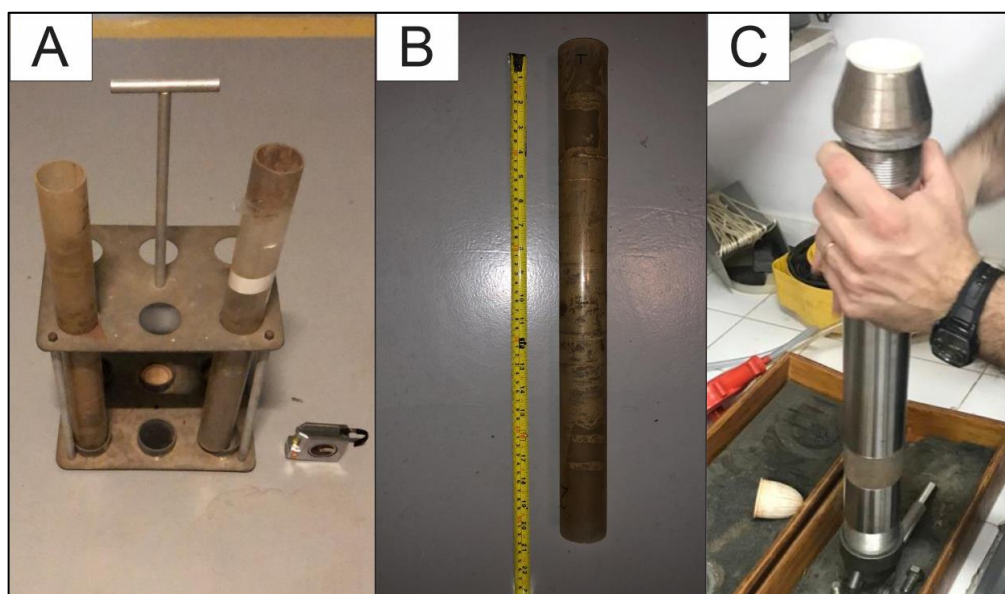
(*Global Positioning System*) em coordenadas UTM e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Coordenadas dos pontos de coleta de amostras.

Testemunho	Coordenadas UTM	Identificação
Ponto 1	23K 416713/7432598	A montante da Refinaria
Ponto 2.1	23K 413354/7435727	A jusante da Refinaria
Ponto 2.2	23K 413355/7435726	A jusante da Refinaria

Inicialmente, para a coleta dos sedimentos, foram realizados 3 trabalhos de campo em que se tentou utilizar equipamentos de tubos cilíndricos de acrílico com 5 cm de diâmetro e com 50 centímetros de altura (Figura 11). O tubo cilíndrico ainda poderia ser colocado dentro de um tubo metálico para auxiliar a penetrar o solo caso necessário. Porém, os sedimentos não se alojavam para dentro do tubo de acrílico devido à falta de sucção. Assim, apesar das sequentes tentativas, esse equipamento não contribuiu na coleta de amostras.

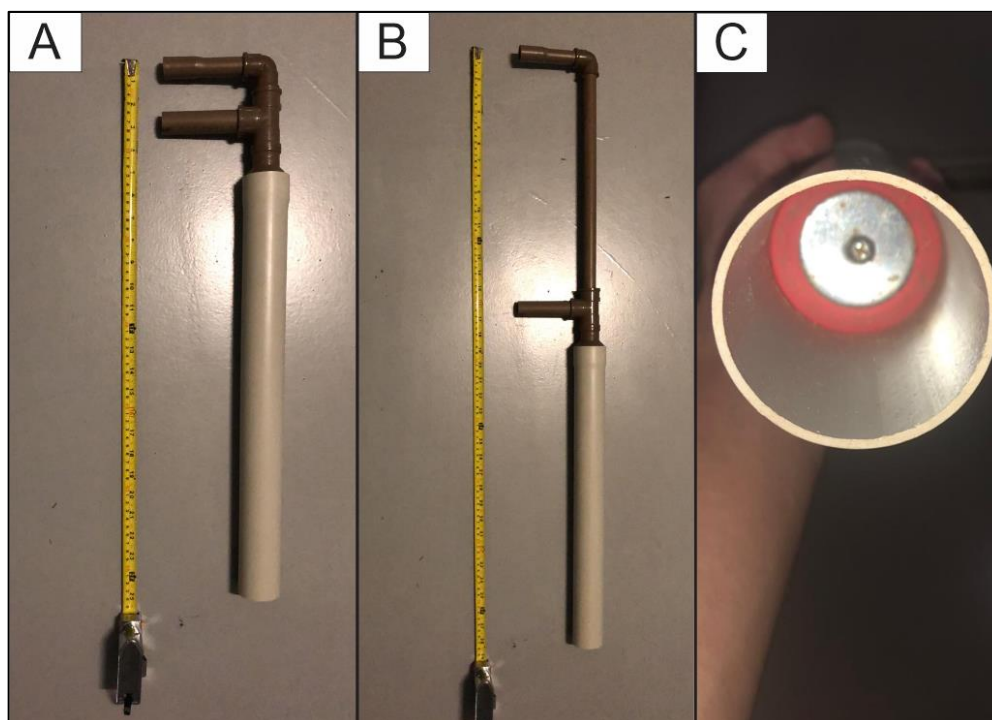
Figura 11 – Equipamento inicialmente utilizado na tentativa de coletar amostras dos testemunhos. Em A, 2 tubos cilindros junto do suporte para transportar a amostra. Em B, tubo cilíndrico com 50 centímetros de comprimento. Em C, tubo metálico com tudo de acrílico dentro.



Dessa forma, foi encomendado para produção, na cidade de Ubatuba–SP, um novo equipamento para coleta de sedimentos, que foi feito especialmente para a coleta das amostras da pesquisa em questão. O equipamento se assemelha a um “saca-areia” e se trata de um tubo de PVC (policloreto de vinila) de 5 centímetros de diâmetro e 50 centímetros de altura, dentro desse tubo existe outro tubo de diâmetro menor que tem mobilidade dentro do tubo maior, entre os tubos existe uma borracha

que auxilia na sucção, e acima desses tubos se tem dois lugares para segurar o equipamento e realizar a sucção da amostra, criando um vácuo parcial que resulta em um diferencial de pressão (Figura 12). O equipamento totalmente aberto apresenta 97 centímetros de altura.

Figura 12 – Equipamento utilizado na coleta dos testemunhos de sedimentos. Em A, equipamento fechado. Em B, equipamento aberto. Em C, interior do tubo de diâmetro de 5 cm, apresentando a borracha que auxilia na sucção da amostra.



Assim, com esse equipamento, foi realizado um quarto trabalho de campo, no qual se conseguiu coletar adequadamente os testemunhos de sedimentos desejados. Para a coleta, o equipamento foi previamente lavado e ambientado com água do local de amostragem e em seguida foi utilizado o equipamento para coletar os testemunhos. Após a coleta, os testemunhos foram armazenados e lacrados em sacos plásticos, tendo seu topo e sua base devidamente diferenciados. Assim, as amostras seguiram para o transporte até o laboratório, na UNESP em Rio Claro-SP.

### 5.2.1. COLETA DA AMOSTRA DO PONTO 1

A coleta dos testemunhos se deu em agosto de 2020. O Ponto 1 se localiza no Rio Alambari, na região do Parque Alambari (Figura 13), a montante da Refinaria Henrique Lages. A coleta da amostra se deu diretamente no canal do rio (Figura 14). A Figura 15 apresenta a amostra coletada no ponto 1.

Figura 13 – Rio Alambari no Parque Alambari.



Figura 14 – Momento da coleta da amostra do ponto 1.



Figura 15 – Coleta da amostra no ponto 1 Em A preparação do armazenamento da amostra coletada no ponto 1. Em B, testemunho do ponto 1 com seu topo e base identificados.



### 5.2.2. COLETA DA AMOSTRA DO PONTO 2.1 E 2.2

O Ponto 2.1 e 2.2 se localizam no Rio Alambari, pouco antes de um pequeno represamento de água do Rio Alambari (Figura 16), a jusante da Refinaria Henrique Lages.

Figura 16 – Represamento de água no Rio Alambari.



A amostra 2.1 foi coletada diretamente do canal do rio, enquanto a amostra 2.2 foi coletada na margem, a cerca de 1 metro de distância do canal do rio (Figura 17). A coleta dos dois testemunhos (Figura 18) se deve a uma aparente diferença na granulometria do material no observada no trabalho de campo, sendo que a amostra 2.1 aparentava uma granulometria mais grossa em relação à amostra 2.2.

Figura 17 – Locais de coletas das amostras 2.1 e 2.2 no canal Rio Alambari e na margem do rio



Figura 18 – Testemunhos dos pontos 2.1 e 2.2 armazenados e lacrados em sacos plásticos, tendo seu topo e sua base devidamente diferenciados.



### 5.3. Análises em Laboratório

No laboratório, os tubos com sedimentos amostrados foram inicialmente seccionados aproximadamente de 5cm em 5cm (totalizando 23 amostras) e colocadas em recipientes distintos, em seguida as amostras foram acondicionadas bem fechadas e congeladas em bolsas de plástico até futuras análises. Após os testemunhos serem divididos em alíquotas menores, cada amostra foi pesada. O testemunho do Ponto 1 de amostragem gerou 9 fatias. Já os testemunhos 2.1 e 2.2 geraram 7 fatias cada.

#### 5.3.1. O Método Gravimétrico LOI (*Loss On Ignition*)

O método gravimétrico LOI (*Loss On Ignition*) de perda de massa por ignição foi empregado na estimativa do percentual de matéria orgânica total nos sedimentos. As amostras foram adicionadas em cadinhos e pesadas (1 g) em balança analítica.

Os cadinhos foram levados à mufla para queima a 500 °C durante duas horas com posterior resfriamento natural. Subsequentemente, realizou-se nova pesagem e o cálculo do percentual de matéria orgânica emanada durante a queima.

$$PF(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i}$$

onde: PF é o percentual de perda ao fogo,  $M_i$  é a massa inicial e  $M_f$  a massa final após a queima.

#### 5.3.2. Análise Granulométrica

Para as análises granulométricas as amostras dos sedimentos foram devidamente preparadas e posteriormente peneiradas em peneiras de malhas diferentes, passando inicialmente por malhas mais espaçadas e posteriormente por malhas mais densas. O material restante, que passou por todas as peneiras foi denominado de material de fundo. Os sedimentos passaram pelas malhas das peneiras e foram diferenciados em areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina, silte e argila.

#### 5.3.3. Análise do Pb-210 nos Sedimentos

No meio ambiente o  $^{210}\text{Pb}$ , com meia vida de 22,26 anos, ocorre como um dos radioisótopos da série natural de decaimento do  $^{238}\text{U}$ . O desequilíbrio entre o  $^{210}\text{Pb}$



e o  $^{226}\text{Ra}$ , com meia vida de 1602 anos ocorre através da liberação de parte do  $^{222}\text{Rn}$ , com meia vida de 3,82 dias, que escapa do solo e se difunde para a atmosfera (Mozeto *et al.*, 2006).

Uma porção do  $^{222}\text{Rn}$  formada pelo  $^{226}\text{Ra}$ , se libera, através dos interstícios do solo e se difunde para a atmosfera, onde decai formando uma sequência de vários núclídeos de meia-vida curta, até à formação do  $^{210}\text{Pb}$  de meia-vida, relativamente longa (22,26 anos), que, denomina-se  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ , ou seja, em excesso (Mozeto *et al.*, 2006).

A quantificação do  $^{210}\text{Pb}$  total ( $^{210}\text{Pb}_{\text{t}}$ ) presente nas amostras foi realizada de maneira indireta através da espectrometria alfa do  $^{210}\text{Po}$ , “neto” do  $^{210}\text{Pb}$ , que é um produto do decaimento radioativo da série do  $^{238}\text{U}$ . O chumbo “produzido” ( $^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$ ) foi determinado por espectrometria gama com detector de cintilação de NaI (TI) com base nas descrições de Lima (2000). O chumbo “não produzido”, em excesso ( $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ), foi determinado pela diferença entre o  $^{210}\text{Pb}$  total e o  $^{210}\text{Pb}$  “produzido”.

A técnica analítica para a quantificação do  $^{210}\text{Pb}$  total consiste na digestão dos sedimentos por meio de processos químicos para que se possa extrair e depositar o  $^{210}\text{Po}$  em uma lâmina de cobre para, futuramente, quantificá-lo através da espectrometria alfa. Com a condição de equilíbrio radioativo é possível determinar os valores de  $^{210}\text{Pb}$  total nas amostras ao se usar os valores medidos para o  $^{210}\text{Po}$ .

A partir da espectrometria alfa é possível 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 altamente utilizada na análise de radionuclídeos em estudos de amostras ambientais (GARCIA-ORELLANA e GARCÍA-LÉON, 2002; LOPPI *et al.*, 2003; BONOTTO e LIMA, 2006). No trabalho em questão, a espectrometria alfa foi utilizada para a 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 (BONOTTO *et al.*, 2005; BONOTTO e LIMA, 2006).

Essa técnica se baseia 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 apresenta massa relativamente grande, constituída de dois prótons e dois nêutrons, com carga  $2+$ , que, num curto alcance, interage rapidamente com a matéria (KNOLL, 1989). Desse modo, as medidas no espectrômetro alfa são feitas a vácuo para evitar que a partícula seja absorvida pelo ar. A amostra

eletrodepositada deve conter uma camada bem fina, compacta e uniforme para evitar certos problemas de autoabsorção e, assim, melhorar a resolução dos espectros (IVANOVICH e HARMON, 1992).

#### **5.3.4. Análise Química dos Sedimentos por Fluorescência de Raios X.**

Todas as 23 seções de sedimentos com intervalo de 5 centímetros correspondentes às amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2 foram pulverizadas para a análise química em questão.

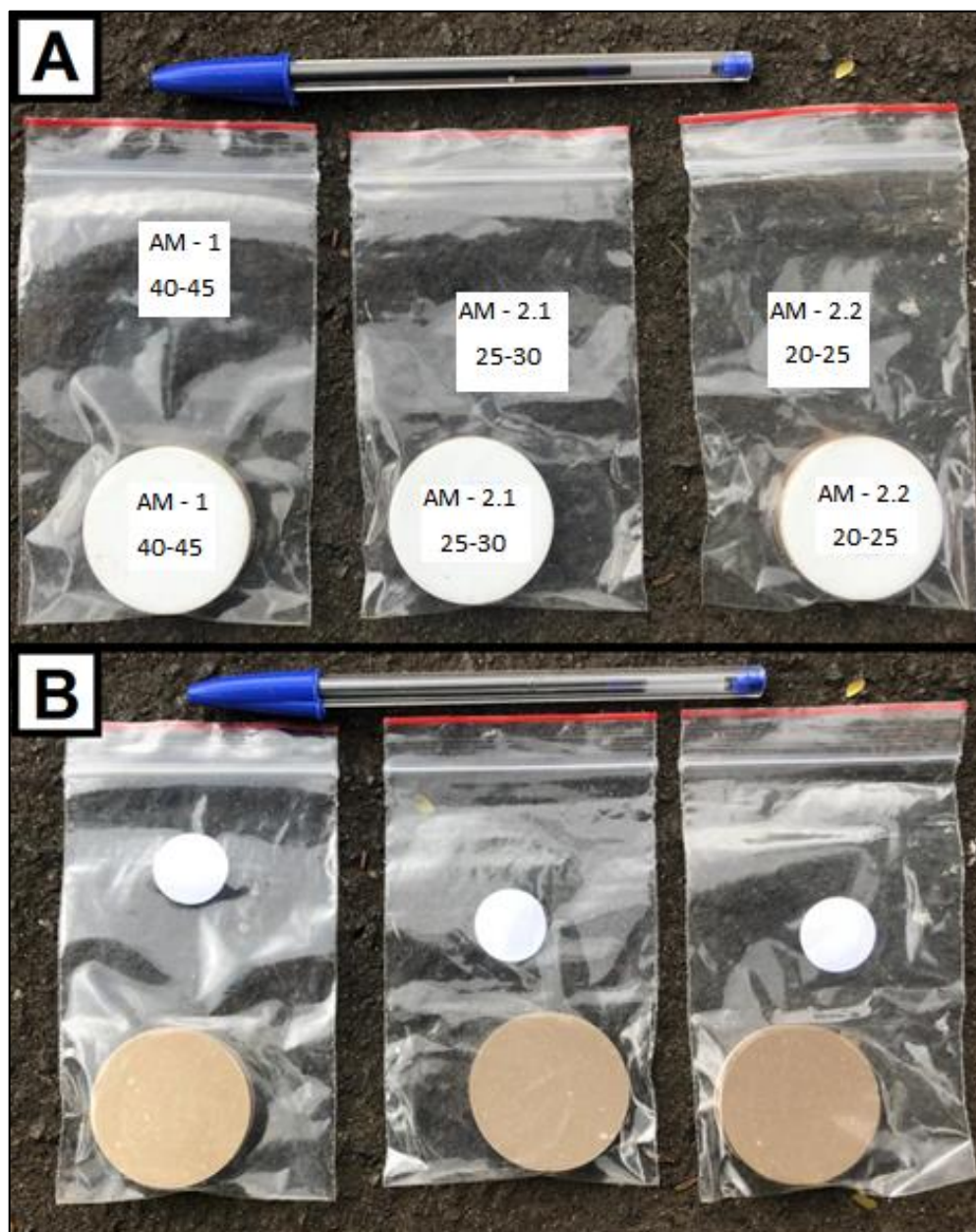
Foram confeccionados discos de 5 centímetros de diâmetro (Figuras 19 e 20) para cada uma das 23 amostras de sedimentos que anteriormente foram seccionadas de 5 cm em 5 cm. As amostras foram preparadas pelo método do pó prensado e foram identificadas e embaladas adequadamente.

O método em questão foi empregado com o intuito de se encontrar os principais componentes presentes ao longo dos testemunhos. Dentre os componentes pode se destacar a procura pelos principais óxidos e eventuais elementos menores que podem indicar presença de eventuais contaminantes vindos do ambiente urbano ou da Refinaria Henrique Lage (Revap), situada nas redondezas dos pontos de amostragem.

Figura 19 – Exemplo de um dos discos confeccionados para a análise por fluorescência de Raios X com 5 centímetros de diâmetro.



Figura 20 - Em “A”, da esquerda para direita, pode se ver a base das amostras “AM-1 40 - 45cm”, “AM-2.1 25-30cm” e “AM-2.2 20-25cm”. Em “B”, as mesmas amostras evidenciando o lado analisado. Todas as amostras apresentam 5 cm de diâmetro.



Para a leitura, as amostras foram conduzidas ao Instituto SENAI de Inovação em Materiais Avançados e Nanocompósitos localizado na Rua Vitória Maria Médice Ramos, 330, Bairro Assunção em São Bernardo do Campo – SP. As 23 amostras de sedimentos foram analisadas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), utilizando como equipamento o espectrômetro de fluorescência de raios X S80 Tiger da Bruker, pelo método QuantExpress (modo *best*). No relatório das análises os resultados obtidos foram normalizados em 100 %.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. O Método Gravimétrico LOI (*Loss On Ignition*)

A partir dos dados obtidos com a pesagem das amostras e o posterior experimento de perda ao fogo foi possível construir as Tabelas 2, 3 e 4 mostrando os percentuais de perda ao fogo por seção da amostra. Já na Tabela 5 pode se ver os valores de média, mediana, desvio padrão, máximas e mínimas de perda ao fogo (LOI) dos sedimentos dos testemunhos das amostras 1, 2.1 e 2.2

Matamet (2013) demonstra que existe uma correlação diretamente proporcional entre LOI e matéria orgânica, justificado pela quantidade de água presente na matéria orgânica. Segundo Matamet (2013) o índice de perda ao fogo é um parâmetro que se relaciona diretamente com a matéria orgânica, justificando, correlações significativas entre as duas variáveis.

Tabela 2 – Dados Obtidos a partir do experimento de LOI para as fatias do testemunho do Ponto 1.

	<b>Amostra 1 (cm)</b>	<b>Massa das fatias (mg)</b>	<b>Massa do Cadinho (g)</b>	<b>Massa Final do Cadinho (g)</b>	<b>Massa final das fatias (mg)</b>	<b>% Massa Restante</b>	<b>%Perda ao Fogo - %LOI</b>
<b>mais recente</b>	<b>Topo-5</b>	1000	18.775	19.772	997	99,7	0,3
	<b>5-10</b>	1000	21.815	22.813	998	99,8	0,2
	<b>10-15</b>	1000	21.699	22.694	995	99,5	0,5
	<b>15-20</b>	1000	24.594	25.587	993	99,3	0,7
	<b>20-25</b>	1000	21.966	22.950	984	98,4	1,6
	<b>25-30</b>	1000	22.369	23.352	983	98,3	1,7
	<b>30-35</b>	1000	21.886	22.879	993	99,3	0,7
	<b>35-40</b>	1000	22.666	23.657	991	99,1	0,9
<b>mais antigo</b>	<b>40-45</b>	1000	23.624	24.613	989	98,9	1,1

Tabela 3 - Dados Obtidos a partir do experimento de LOI para as fatias do testemunho 2.1

	<b>Amostra 2.1 (cm)</b>	<b>Massa das fatias (mg)</b>	<b>Massa do Cadinho (g)</b>	<b>Massa Final do Cadinho (g)</b>	<b>Massa final das fatias (mg)</b>	<b>% Massa Restante</b>	<b>%Perda ao Fogo - %LOI</b>
<b>mais recente</b>	<b>Topo-5</b>	1000	23.276	24.270	994	99,4	0,6
	<b>5-10</b>	1000	21.184	22.173	989	98,9	1,1
	<b>10-15</b>	1000	21.418	22.399	981	98,1	1,9
	<b>15-20</b>	1000	19.930	20.915	985	98,5	1,5
	<b>20-25</b>	1000	20.394	21.375	981	98,1	1,9
	<b>25-30</b>	1000	22.994	23.966	972	97,2	2,8
<b>mais antigo</b>	<b>30-35</b>	1000	19.623	20.588	965	96,5	3,5

Tabela 4 - Dados Obtidos a partir do experimento de LOI para as fatias do testemunho do Ponto 2.2.

	<b>Amostra 2.2 (cm)</b>	<b>Massa das fatias (mg)</b>	<b>Massa do Cadinho (g)</b>	<b>Massa Final do Cadinho (g)</b>	<b>Massa final das fatias (mg)</b>	<b>% Massa Restante</b>	<b>%Perda ao Fogo - %LOI</b>
<b>mais recente</b>	<b>Topo-5</b>	1000	23.786	24.681	895	89,5	10,5
	<b>5-10</b>	1000	21.976	22.895	919	91,9	8,1
	<b>10-15</b>	1000	21.537	22.462	925	92,5	7,5
	<b>15-20</b>	1000	21.912	22.809	897	89,7	10,3
	<b>20-25</b>	1000	20.934	21.884	950	95	5
	<b>25-30</b>	1000	21.452	22.378	926	92,6	7,4
<b>mais antigo</b>	<b>30-35</b>	1000	21.711	22.626	915	91,5	8,5

Tabela 5 - Valores (em %) de média, mediana, desvio padrão, máximas e mínimas de perda ao fogo (LOI) dos sedimentos dos testemunhos das amostras 1, 2.1 e 2.2.

	MÉDIA	MEDIANA	D. PAD.	MÁXIMO	MÍNIMO
AM 1	0,855	0,7	0,529	1,7	0,2
AM 2.1	1,9	1,9	0,988	3,5	0,6
AM 2.2	8,185	8,1	1,878	10,5	5

A média e mediana da perda ao fogo é diferente para cada amostra, apresentando valores significativamente variáveis. Nas amostras 1 e 2.1, retiradas do canal do rio, pode-se observar uma menor quantidade de perda ao fogo e por consequência de matéria orgânica. Já na amostra 2.2, retirada nas margens do rio, é visível um maior LOI, inferindo-se uma maior quantidade de matéria orgânica.

O desvio padrão é uma medida que demonstra o grau de dispersão de um grupo de dados. Ou seja, o desvio padrão indica o quanto um conjunto de dados é uniforme. Quanto mais próximo de 0 for o desvio padrão mais homogêneo são os dados. Como observado na Tabela 5, o desvio padrão do LOI nas três amostras é baixo, indicando que as diferentes seções de cada amostras não apresentaram grandes diferenças na perda ao fogo dentro dos testemunhos.

Na amostra 1 os valores de máximo e mínimo são de 1,7 e 0,2 % respectivamente. Na amostra 2.1 os valores de máximo e mínimo são de 3,5 e 0,6 %. E, por fim, na amostra 2.2 os valores de máximo e mínimo são de 10,5 e 5 %.

Dessa forma, é possível inferir que a perda ao fogo e a maior quantidade de matéria orgânica se situa nos sedimentos das margens do Rio Alambari. Enquanto isso, no canal do rio se depositam sedimentos associados a uma menor quantidade de matéria orgânica.

## 6.2. Análise Granulométrica

Para as análises granulométricas as amostras dos sedimentos foram devidamente preparadas e posteriormente peneiradas em peneiras de malhas diferentes. Os sedimentos passaram pelas seguintes malhas: 2 mm, 0,84 mm, 0,5 mm, 25 mm, 0,125 mm, 0,062 mm, 0,037 mm. Em seguida foram diferenciados em areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina, silte e silte junto de argila. Nas tabelas 6 a 9 estão os resultados das análises granulométricas. No Anexo 1 estão os resultados mais detalhados das análises granulométricas.

Tabela 6 - Dados Obtidos a partir da análise granulométrica para as amostras do testemunho do Ponto 1.

Amostra 1	Profundidade	Massa Total (g)	areia muito grossa %	areia grossa %	areia média %	areia fina %	silte + argila %
mais recente	Topo-5	16,88	2,54	11,3	45,76	39,66	0,64
	5-10	91,43	1,36	6,69	57,82	32,73	1,04
	10-15	88,84	0,51	4,56	41,65	51,01	1,74
	15-20	95,89	0,22	0,94	8,37	83,14	7,02
	20-25	76,34	4,62	9,64	40,41	28,41	16,9
	25-30	93,49	7,76	8,76	40,87	34,68	7,93
	30-35	95,86	2,79	7,67	51,75	30,71	6,75
	35-40	95,7	4,08	19,18	42,72	26,15	7,36
mais antigo	40-Base	104,65	3,9	18,79	48,15	20,35	8,19

Tabela 7 - Dados Obtidos a partir da análise granulométrica para as amostras do testemunho do Ponto 2.1.

Amostra 2.1	Profundidade	Massa Total	areia muito grossa %	areia grossa %	areia média %	areia fina %	silte + argila %
mais recente	Topo-5	43,71	0,41	19,88	69,56	8,914	0,87
	5-10	63,63	0,78	17,19	69,73	10,45	1,72
	10-15	69,21	1,87	22,33	63,97	10,05	1,42
	15-20	89,02	1,48	23,87	60,88	11,5	1,94
	20-25	77,81	2,18	21,04	59,78	12,58	3,99
	25-30	63,94	7,2	27,62	48,92	11,51	4,47
mais antigo	30-Base	31,46	3,37	32,37	45,37	11,47	7,43



Tabela 8 - Dados Obtidos a partir da análise granulométrica para as amostras do testemunho do Ponto 2.2.

Amostra 2.2	Profundidade	Massa Total	areia muito grossa %	areia grossa %	areia média %	areia fina %	silte + argila %
mais recente	Topo-5	18,56	1,5	15,41	34,65	26,35	22,09
	5-10	7,33	1,36	15,82	35,05	23,18	24,55
	10-15	11,44	1,92	19,14	34,34	21,23	23,32
	15-20	17,4	8,83	20,83	31,34	22,15	16,69
	20-25	51,86	6,77	16,34	58,53	11,77	6,65
	25-30	30,87	8,87	23,03	35,41	17,33	15,34
mais antigo	30-Base	20,31	3,83	16,03	32,17	26,66	21,2

Tabela 9 - Média das diferentes seções dos três testemunhos. Variáveis: areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e silte+ argila.

TESTEMUNHO	areia muito grossa %	areia grossa %	areia média %	areia fina %	silte + argila %
Amostra 1	3,08	9,72	41,94	38,53	6,39
Amostra 2.1	2,47	23,47	59,74	10,92	3,12
Amostra 2.2	4,72	18,08	37,35	21,23	18,54

Como observado os sedimentos predominantes nos testemunhos é areia. As amostras 1 e 2.1 foram retiradas diretamente do canal do Rio Alambari. Nelas é possível verificar uma maior quantidade de sedimentos do tamanho areia. Já a amostra 2.2 foi retirada das margens do mesmo rio, apresentando quantidades menores de areia e maiores de silte e argila em relação às amostras 1 e 2.1.

Na amostra 1, a porcentagem média de areia das diferentes seções é de 93,61 %, enquanto silte e argila representam 6,39 % dos sedimentos. Na amostra 2.1, a porcentagem média de areia das diferentes seções é de 96,88 %, enquanto silte e argila representam 3,12 % dos sedimentos. Já na amostra 2.2, a porcentagem média

de areia das diferentes seções é de 81,46 %, enquanto silte e argila representam 18,54 % dos sedimentos.

As águas fluviais, durante os períodos de cheia, distribuem material de intemperismo do embasamento cristalino por suas planícies de transbordamento, apesar do gradiente energético reduzido. Este mecanismo de transporte já foi descrito por Fúlfaro *et al.* (1979) para explicar a elevada percentagem de argila nas margens das drenagens. Isto contribui para entender o fato de existirem percentualmente mais sedimentos finos nas amostras do testemunho do ponto 2.2 em relação aos testemunhos 1 e 2.1. Na Figura 21 é possível visualizar como se comportam os sedimentos areia, silte e argila nos três testemunhos conforme aumenta a profundidade de cada perfil.

Figura 21 - Gráficos de correlação entre profundidade (eixo x, em cm) e os percentuais de areia e silte+argila dos sedimentos de fundo (eixo y, em %).



Ao se comparar os testemunhos amostra 1 e amostra 2.1, ambos coletados diretamente do canal do rio, pode-se denotar a presença maior de sedimentos do tamanho areia na amostra 2.1 (96,88 %), e quantidade maior de sedimentos de tamanho silte e argila na amostra 1 (6,39 %). Tais dados permitem inferir que existe uma tendência na bacia de depositar, ao longo do canal, os sedimentos finos mais próximos ao ponto de coleta da amostra 1 (montante), enquanto os sedimentos menores apresentam maior dificuldade de se depositarem próximos ao ponto de coleta da amostra 2.1 à jusante.

Ao se tratar da profundidade, pode se observar na Figura 21 que, na amostra 1, existe uma tendência de diminuição de sedimentos do tamanho areia e aumento de sedimentos de tamanho silte e argila conforme se aumenta a profundidade, com a exceção de um *outlier* (dado discrepante) a cerca de 25 centímetros de profundidade. Já na amostra 2.1, também pode se notar uma tendência de diminuição de sedimentos do tamanho areia e aumento de sedimentos de tamanho silte e argila conforme se aumenta a profundidade. Na amostra 2.2 pode se notar que até cerca de 15 centímetros de profundidade e ao redor de 35 centímetros de profundidade existe um percentual similar com cerca de 77 % de areia e 23 % de silte e argila, e nas profundidades ao redor de 20 a 30 centímetros ocorre um aumento dos sedimentos de tamanho areia e diminuição dos sedimentos do tamanho silte e argila.

Também é possível se observar a existência de correlação entre sedimentos de granulometria mais fina e LOI (perda ao fogo). Dessa forma, a matéria orgânica se associa aos sedimentos mais finos (positivamente) e com maior quantidade de metais. Assim, a matéria orgânica se dispõe em locais que mais contem nutrientes para crescer, situando-se principalmente associadas às amostras que menos possuem sílica ( $\text{SiO}_2$ ), e que mais contém ferro, alumínio e outros.

A correlação entre profundidade e percentuais de LOI e os percentuais dos sedimentos de granulometria mais fina (sedimentos de fundo = silte + argila) pode ser notada na Figura 22. Os sedimentos de fundo contêm silte e argila e estão identificados no Anexo 2. Como observado nos gráficos da Figura 22 as variáveis LOI e sedimentos de fundo (silte + argila) na amostra 2.1 apresentam uma correlação significativa entre si. Nos gráficos dos três testemunhos as linhas de tendência das variáveis são semelhantes para cada amostra. Na amostra 1 o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) é de 0,578 e 0,398 para LOI e sedimentos de fundo respectivamente. Na amostra 2.1 o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) é de 0,945

e 0,829 para LOI e sedimentos de fundo respectivamente. Na amostra 2.2 o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) é de -0,406 e -0,488 para LOI e sedimentos de fundo respectivamente. Tais dados demonstram, para a Amostra 2.1, a correlação direta entre a perda ao fogo com sedimentos de granulometria mais fina.

Ainda na Figura 22, seguindo as linhas de tendência dos gráficos, nas amostra 1 e amostra 2.1 se observa uma correlação diretamente proporcional, com tendência de aumento nas porcentagens de LOI e de sedimentos de granulometria mais fina conforme se aumenta a profundidade do perfil. Já na amostra 2.2 é possível visualizar uma correlação inversamente proporcional, com tendência de diminuição nas porcentagens de LOI e de sedimentos de granulometria mais fina conforme se aumenta a profundidade do perfil.

Figura 22 - Gráficos de correlação entre profundidade (em cm) e percentuais de LOI e os percentuais dos sedimentos de fundo. Também estão identificados os coeficientes de correlação ( $r$ ).



### 6.3. Determinação da Taxa de Sedimentação Mediante o Método do Pb-210

No presente trabalho foi utilizado o modelo matemático CRS (*Constant Rate of Supply*). De acordo com as premissas do modelo CRS, taxas de sedimentação variáveis ocorrem ao longo do perfil de sedimentos. A grande vantagem do modelo CRS é a possibilidade de cálculo da idade dos sedimentos assim como de variações na taxa de sedimentação em um ambiente aquático.

A quantificação do  $^{210}\text{Pb}$  nas amostras foi realizada de maneira indireta por espectrometria alfa do  $^{210}\text{Po}$ , em virtude do equilíbrio radioativo entre esses núclídeos. Após o processo químico que resultou na deposição do  $^{210}\text{Po}$  em lâminas de cobre, estas foram submetidas, cada uma, à espectrometria alfa e, posteriormente, considerando-se a existência de equilíbrio radioativo entre estes radionúclídeos, foi quantificada a concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  total nas amostras de cada testemunho coletado.

O  $^{210}\text{Pb}$  produzido foi obtido a partir do equivalente urânio ( $eU = 226\text{Ra}$ ) e aplicação do fator de correção devido ao escape de  $^{222}\text{Rn}$ , o qual corresponde a 0,16 (Lima, 2000).

Para determinar a taxa de sedimentação, o método do  $^{210}\text{Pb}$  necessita de valores precisos do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido ao longo da coluna dos sedimentos, que são obtidos a partir dos valores de  $^{210}\text{Pbt}$  (total) e  $^{210}\text{Pbs}$  (produzido) (LIMA, 2000). A atividade de  $^{210}\text{Pb}$  não produzido foi calculada a partir da diferença entre a atividade total de  $^{210}\text{Pb}$  e a atividade do  $^{210}\text{Pb}$  produzido, conforme indica a equação:

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

Os resultados detalhados obtidos para a determinação do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido dos testemunhos amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2 se encontram nos anexos 3, 4 e 5. As tabelas 10, 11 e 12 apresentam os resultados obtidos na análise das amostras.

Tabela 10 – Dados obtidos para determinação do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido. Concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  total ( $^{210}\text{PbT}$ ) (em dpm/g) e de  $^{210}\text{Pb}$  produzido ( $^{210}\text{Pbs}$ ) (em dpm/g) a partir dos valores de eU nas amostras de sedimentos do testemunho 1.

Amostra 1	Prof. (cm)	U238 x 0,16		Pb210T - Pb210s	
		U238	Pb210s (chumbo produzido)	Pb210T (Chumbo total)	Pb 210 não produzido (dpm/g)
mais recente	<b>Topo-5</b>	3,18	0,509	0,539	0,03
	<b>5-10</b>	3,765	0,602	1,122	0,519
	<b>10-15</b>	4,303	0,688	1,215	0,5271
	<b>15-20</b>	7,576	1,212	1,834	0,622
	<b>20-25</b>	11,001	1,76	4,17	2,41
	<b>25-30</b>	7,332	1,173	2,649	1,475
	<b>30-35</b>	6,072	0,971	2,255	1,284
	<b>35-40</b>	7,434	1,189	2,071	0,881
mais antigo	<b>40-45</b>	8,817	1,41	2,259	0,848

Tabela 11 - Dados obtidos para determinação do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido. Concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  total ( $^{210}\text{PbT}$ ) (em dpm/g) e de  $^{210}\text{Pb}$  produzido ( $^{210}\text{Pbs}$ ) (em dpm/g) a partir dos valores de eU nas amostras de sedimentos do testemunho 2.1.

Amostra 2.1	Prof. (cm)	eU x 0,16		Pb210T - Pb210s	
		eU	Pb210s (chumbo produzido)	Pb210T (Chumbo total)	Pb 210 não produzido (dpm/g)
mais recente	<b>Topo-5</b>	2,249	0,359	0,4	0,04
	<b>5-10</b>	5,542	0,886	1,417	0,53
	<b>10-15</b>	6,755	1,08	1,433	0,352
	<b>15-20</b>	5,78	0,924	1,452	0,527
	<b>20-25</b>	5,627	0,9	2,713	1,813
	<b>25-30</b>	9,29	1,486	3,417	1,931
mais antigo	<b>30-35</b>	13,268	2,122	4,83	2,707

Tabela 12 - Dados obtidos para determinação do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido. Concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  total ( $^{210}\text{PbT}$ ) (em dpm/g) e de  $^{210}\text{Pb}$  produzido ( $^{210}\text{Pbs}$ ) (em dpm/g) a partir dos valores de eU nas amostras de sedimentos do testemunho 2.2.

Amostra 2.2	Prof. (cm)	eU x 0,16		Pb $^{210}\text{T}$ - Pb $^{210}\text{s}$	
		eU	Pb $^{210}\text{s}$ (chumbo produzido)	Pb $^{210}\text{T}$ (Chumbo total)	Pb $^{210}$ não produzido (dpm/g)
mais recente	<b>Topo-5</b>	27,014	4,322	8,966	4,644
	<b>5-10</b>	19,857	3,177	9,467	6,29
	<b>10-15</b>	16,512	2,642	12,678	10,036
	<b>15-20</b>	21,757	3,481	12,173	8,692
	<b>20-25</b>	7,545	1,207	5,271	4,064
	<b>25-30</b>	18,38	2,94	10,511	7,57
mais antigo	<b>30-35</b>	14,639	2,342	16,885	14,543

Analisando os dados de  $^{210}\text{Pb}$  não produzido das tabelas 10 a 12 pode se destacar que a amostra 2.2 apresenta uma quantidade consideravelmente superior de decaimentos por minuto por grama em comparação às amostras 1 e 2.1. Essa discrepância entre os resultados pode indicar que a mudança no ambiente de sedimentação pode influenciar nos sedimentos que se depositam e por consequência na quantidade de decaimentos por minuto das seções das amostras.

### 6.3.1. Determinação da Idade das Seções Através do Método do $^{210}\text{Pb}$ – Modelo CRS

A Tabela 13 apresenta os cálculos e modo de como o modelo CRS possibilita determinar a idade dos sedimentos através do  $^{210}\text{Pb}$ . O Anexo 6 mostra maiores detalhes que levaram à determinação da idade e ano de deposição. As linhas que foram eliminadas nas amostras 1 e 2.1 correspondem a valores abaixo do limite de detecção.

Tabela 13 - Determinação das idades de cada seção dos três testemunhos. Como resultado, as duas colunas finais representam a idade de deposição e ano de deposição de cada camada.

						(1/λ) Pb210 = 32,15434	
Amostra 1	Prof. (cm)	Pb 210 não produzido	Atividade Acumulada	Atividade Acumulada / Total de Atividade	LN (Atividade Acumulada / Total de Atividade)	IDADE = LN (AA/TA). 32,154	Ano de Deposição
mais recente	5	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA
	10	0,519	8,569	1	0	0	2020
	15	0,527	8,049	1,064	0,062	2,012	2018
	20	0,622	7,522	1,139	0,13	4,189	2016
	25	2,41	6,9	1,241	0,216	6,966	2013
	30	1,475	4,489	1,908	0,646	20,782	1999
	35	1,284	3,014	2,843	1,044	33,597	1987
	40	0,881	1,729	4,953	1,6	51,451	1969
mais antigo	45	0,848	0,848	10,101	2,312	74,363	1946
		SOMA = 8,569					
						(1/λ) Pb210 = 32,15434	
Amostra 2.1	Prof. (cm)	Pb 210 não produzido	Atividade Acumulada	Atividade Acumulada / Total de Atividade	LN (Atividade Acumulada / Total de Atividade)	IDADE = LN (AA/TA). 32,154	Ano de Deposição
mais recente	5	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA
	10	0,53	7,863	1	0	0	2020
	15	0,352	7,333	1,072	0,069	2,245	2018
	20	0,527	6,98	1,126	0,119	3,83	2016
	25	1,813	6,452	1,218	0,197	6,359	2014
	30	1,931	4,639	1,695	0,527	16,968	2003
mais antigo	35	2,707	2,707	2,904	1,066	34,283	1986
		SOMA = 7,863					
						(1/λ) Pb210 = 32,15434	
Amostra 2.2	Prof. (cm)	Pb 210 não produzido	Atividade Acumulada	Atividade Acumulada / Total de Atividade	LN (Atividade Acumulada / Total de Atividade)	IDADE = LN (AA/TA). 32,154	Ano de Deposição
mais recente	5	4,644	55,842	1	0	0	2020
	10	6,29	51,198	1,09	0,086	2,792	2017
	15	10,036	44,907	1,243	0,217	7,007	2013
	20	8,692	34,871	1,601	0,47	15,14	2005
	25	4,064	26,178	2,133	0,757	24,36	1996
	30	7,57	22,113	2,525	0,926	29,785	1990
mais antigo	35	14,543	14,543	3,839	1,345	43,26	1977
		SOMA = 55,842					



Para o cálculo da idade das camadas dos testemunhos se utilizou inicialmente o valor de decaimentos por minuto do  $^{210}\text{Pb}$  não produzido. A atividade acumulada dividida pela soma dos decaimentos por minuto gera um valor. O Logaritmo Natural desse valor gera um novo resultado. Esse último valor deve ser multiplicado por 32,15434, que é a divisão de 1 pela constante de desintegração do  $^{210}\text{Pb}$ , gerando o resultado da idade da camada.

Dos dados obtidos na Tabela 13 pode se destacar que o sedimento mais antigo se encontra na amostra do ponto 1, que se depositou há cerca de 74 anos, isto é, por volta de 1946, correspondendo ao ponto anterior a Refinaria Henrique Lages. Já na amostra do ponto 2.1, os sedimentos mais antigos se depositaram há 34 anos, por volta do ano de 1986. Enquanto na amostra 2.2, os sedimentos mais antigos se depositaram há 43 anos, por volta de 1977.

### 6.3.2. Determinação da Taxa de Sedimentação a Partir do Método do $^{210}\text{Pb}$ – Modelo CRS

Para a determinação da taxa de sedimentação das diferentes seções dos testemunhos foi necessário se obter alguns parâmetros, como a massa seca. As Tabelas 14, 15 e 16 apresentam esses parâmetros.

Tabela 14 - Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do  $^{210}\text{Pb}$  no testemunho 1. Massa úmida total e Massa seca total em g; Área em  $\text{cm}^2$ .

área = 19,635

Amostra 1	Prof. (cm)	Massa úmida total	Massa seca total	Massa seca/area ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Massa seca/area acumulado ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
mais recente	<b>Topo-5</b>	23,04	18,16	0,925	0,925
	<b>5-10</b>	146,41	116,22	5,919	6,844
	<b>10-15</b>	147,32	113,79	5,796	12,64
	<b>15-20</b>	157,05	117,88	6,004	18,644
	<b>20-25</b>	150,31	98,34	5,008	23,652
	<b>25-30</b>	161,12	117,22	5,97	29,622
	<b>30-35</b>	155,95	120,11	6,112	35,734
	<b>35-40</b>	155,78	121,28	6,177	41,911
mais antigo	<b>40-45</b>	170,58	127,45	6,491	48,402

Tabela 15 - Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do  $^{210}\text{Pb}$  no testemunho 2.1. Massa úmida total e Massa seca total em g; Área em  $\text{cm}^2$ .

área = 19,635

Amostra 2.1	Prof. (cm)	Massa úmida total	Massa seca total	Massa seca/area ( $\text{g.cm}^{-2}$ )	Massa seca/area acumulado ( $\text{g.cm}^{-2}$ )
mais recente	<b>Topo-5</b>	85,78	68,19	3,473	3,473
	<b>5-10</b>	114,41	87,99	4,481	7,954
	<b>10-15</b>	125,55	94,58	4,817	12,771
	<b>15-20</b>	146,13	111,23	5,665	18,436
	<b>20-25</b>	152,05	104,69	5,332	23,768
	<b>25-30</b>	136,02	86,77	4,419	28,187
mais antigo	<b>30-35</b>	92,3	53,93	2,747	30,934

Tabela 16 - Parâmetros necessários para a determinação da taxa de sedimentação pelo método do  $^{210}\text{Pb}$  no testemunho 2.2. Massa úmida total e Massa seca total em g; Área em  $\text{cm}^2$ .

área = 19,635

Amostra 2.2	Prof. (cm)	Massa úmida total	Massa seca total	Massa seca/area ( $\text{g.cm}^{-2}$ )	Massa seca/area acumulado ( $\text{g.cm}^{-2}$ )
mais recente	<b>Topo-5</b>	64,9	20,59	1,049	1,049
	<b>5-10</b>	78,73	27,55	1,403	2,452
	<b>10-15</b>	88,14	32,4	1,65	4,102
	<b>15-20</b>	104,73	38,05	1,936	6,038
	<b>20-25</b>	125,35	72,52	3,693	9,731
	<b>25-30</b>	121,28	51,9	2,643	12,374
mais antigo	<b>30-35</b>	114,8	41,94	2,136	14,51

O  $^{210}\text{Pb}$  em excesso usualmente está associado ao material particulado dos rios, principalmente os mais finos (silte e argila), 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 esses materiais mais finos (CONRAD *et al.*, 2007).

Como já dito, a partir do modelo CRS (*Constant Rate of Supply*) é possível calcular as diferentes taxas de sedimentação variáveis que ocorrem ao longo do perfil

de sedimentos. A partir da medição da taxa de sedimentação por esse modelo é possível encontrar a inconstância nos depósitos de sedimentos, podendo se observar diferenças de aporte de sedimentos ou de outras variáveis ao longo do tempo, que foram responsáveis pelo aumento ou diminuição nas taxas de sedimentação.

O modelo CRS se apresenta mais adequado para a datação em ambientes que sofrem a influência de atividades antrópicas, já que esse método considera as alterações sofridas pelo meio ambiente estudado ao longo do período.

Para a determinação da taxa de sedimentação a partir do modelo CRS deve se ter os dados de massa seca /área ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e do tempo de deposição de cada camada. No caso, a massa seca varia de seção para seção de cada amostra. Já a área das seções é constante, uma vez que todas as seções do perfil apresentam 5cm de diâmetro, o que resulta em uma área de  $19,635\text{cm}^2$ . Assim, a determinação da taxa de sedimentação pode ser feita pela seguinte equação:

$$\frac{\text{Massa seca} \cdot \text{área}^{-1} (\Delta m)}{\text{Tempo de deposição da camada} (\Delta t)}$$

$$\text{Tempo de deposição da camada} (\Delta t)$$

Quando a massa é dividida pelo tempo de deposição da camada é possível se estimar a taxa de sedimentação associada à deposição dos estratos na coluna sedimentar. Quanto à taxa de sedimentação, pode-se destacar que é variável. Nas tabelas 17, 18 e 19 pode se ver as diferentes taxas de sedimentação para as amostras dos três pontos de coleta.

Tabela 17 - Taxa de sedimentação das diferentes seções da Amostra 1.

Amostra 1	Prof. (cm)	Ano de Deposição	$\Delta m$	$\Delta t$	$\Delta m/\Delta t$ (g/cm <sup>2</sup> .yr)
mais recente	<b>Topo-5</b>				
	<b>5-10</b>	2020	0	0	
	<b>10-15</b>	2018	5,796	2,012	2,88
	<b>15-20</b>	2016	6,004	2,177	2,757
	<b>20-25</b>	2013	5,008	2,776	1,803
	<b>25-30</b>	1999	5,97	13,816	0,432
	<b>30-35</b>	1987	6,112	12,814	0,476
	<b>35-40</b>	1969	6,177	17,854	0,345
mais antigo	<b>40-45</b>	1946	6,491	22,911	0,283
					Média= 1,282 g/cm <sup>2</sup> .ano

Na amostra do ponto 1, retirada do canal do rio, a taxa de sedimentação das seções varia de 0,283 g/cm<sup>2</sup>.ano até 2,88 g/cm<sup>2</sup>.ano. Pode-se notar que a taxa de sedimentação por ano apresentou um crescimento gradual das seções de sedimentos mais antigos para as seções de sedimentos mais recentes. A média da taxa de sedimentação das seções da Amostra 1 foi de 1,283 g/cm<sup>2</sup>.ano.

Tabela 18 - Taxa de sedimentação das diferentes seções da amostra 2.1.

Amostra 2.1	Prof. (cm)	Ano de Deposição	$\Delta m$	$\Delta t$	$\Delta m/\Delta t$ (g/cm <sup>2</sup> .yr)
mais recente	<b>Topo-5</b>				
	<b>5-10</b>	2020	0	0	
	<b>10-15</b>	2018	4,817	2,245	2,145
	<b>15-20</b>	2016	5,665	1,585	3,572
	<b>20-25</b>	2014	5,332	2,528	2,108
	<b>25-30</b>	2003	4,419	10,609	0,416
mais antigo	<b>30-35</b>	1986	2,747	17,314	0,158
					Média = 1,68 g/cm <sup>2</sup> .ano

Na amostra do ponto 2.1, também retirada do canal do rio, a taxa de sedimentação das seções varia de 0,159 g/cm<sup>2</sup>.ano até 3,573 g/cm<sup>2</sup>.ano. De forma similar à Amostra 1, também pode se notar que a taxa de sedimentação por ano apresentou, em geral, um crescimento ao longo das seções de sedimentos mais antigos para as seções de sedimentos mais recentes. A média da taxa de sedimentação das seções da Amostra 2.1 foi de 1,68 g/cm<sup>2</sup>.ano.

Tabela 19 - Taxa de sedimentação das diferentes seções da amostra 2.2.

Amostra 2.2	Prof. (cm)	Ano de Deposição	$\Delta m$	$\Delta t$	$\Delta m/\Delta t$ (g/cm <sup>2</sup> .yr)
mais recente	<b>Topo-5</b>	2020	0	0	
	<b>5-10</b>	2017	1,403	2,792	0,502
	<b>10-15</b>	2013	1,65	4,215	0,391
	<b>15-20</b>	2005	1,936	8,133	0,238
	<b>20-25</b>	1996	3,693	9,219	0,4
	<b>25-30</b>	1990	2,643	5,425	0,487
mais antigo	<b>30-35</b>	1977	2,136	13,474	0,158
					Média = 0,363 g/cm <sup>2</sup> .ano

Já no testemunho do ponto 2.2, retirada ao lado do canal do rio, a taxa de sedimentação das seções varia de 0,159 g/cm<sup>2</sup>.ano até 0,502 g/cm<sup>2</sup>.ano. A média da taxa de sedimentação das seções da Amostra 2.2 foi de 0,363 g/cm<sup>2</sup>.ano.

De forma geral, nos três testemunhos, as seções mais recentes apresentam uma taxa de sedimentação maior que as seções mais antigas. Na amostra 1 e na amostra 2.1, retiradas do canal do rio, é possível notar um grande crescimento das taxas de sedimentação das seções mais recentes. Já na amostra 2.2, localizado na margem do canal do rio, as seções mais recentes apresentam um crescimento mais ameno na taxa de sedimentação em relação aos outros testemunhos. Nos gráficos das Figuras 23 e 24 pode se notar correlações diretas entre o tempo de deposição e a profundidade e correlações inversas para as amostras 1 e 2.1 entre a taxa de sedimentação e a profundidade.

Assim, nos três gráficos, as linhas de tendência do tempo de deposição são diretamente proporcionais com a profundidade, ou seja, quanto maior a profundidade, tende a aumentar o tempo de deposição. Os valores dos coeficientes de correlação de Pearson para o tempo de deposição são de  $r = 0,953$ ,  $r = 0,895$  e  $r = 0,798$ , para as amostras 1, 2.1 e 2.2, respectivamente. Já para a taxa de sedimentação e profundidade, os valores dos coeficientes de correlação de Pearson são de  $r = -0,917$ ,  $r = -0,802$  e  $r = -0,493$ , para as amostras 1, 2.1 e 2.2, respectivamente, indicando que a taxa de sedimentação tende a diminuir conforme aumenta a profundidade para as amostras 1 e 2.1 e se correlaciona inversamente com o tempo de deposição.

Figura 23 - Gráficos do tempo de deposição ( $\Delta$  anos - eixo Y) por profundidade (centímetros - eixo X).

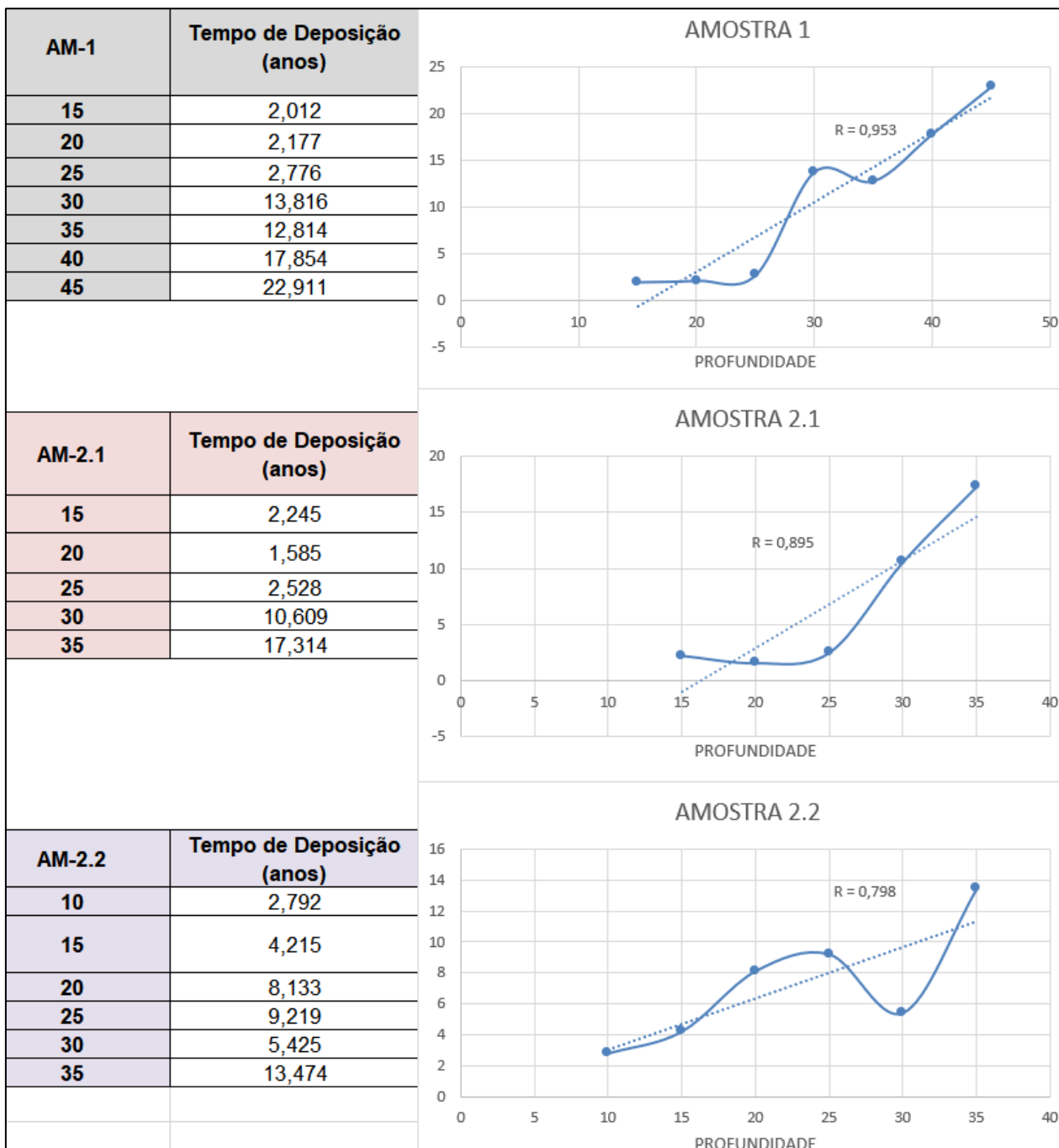
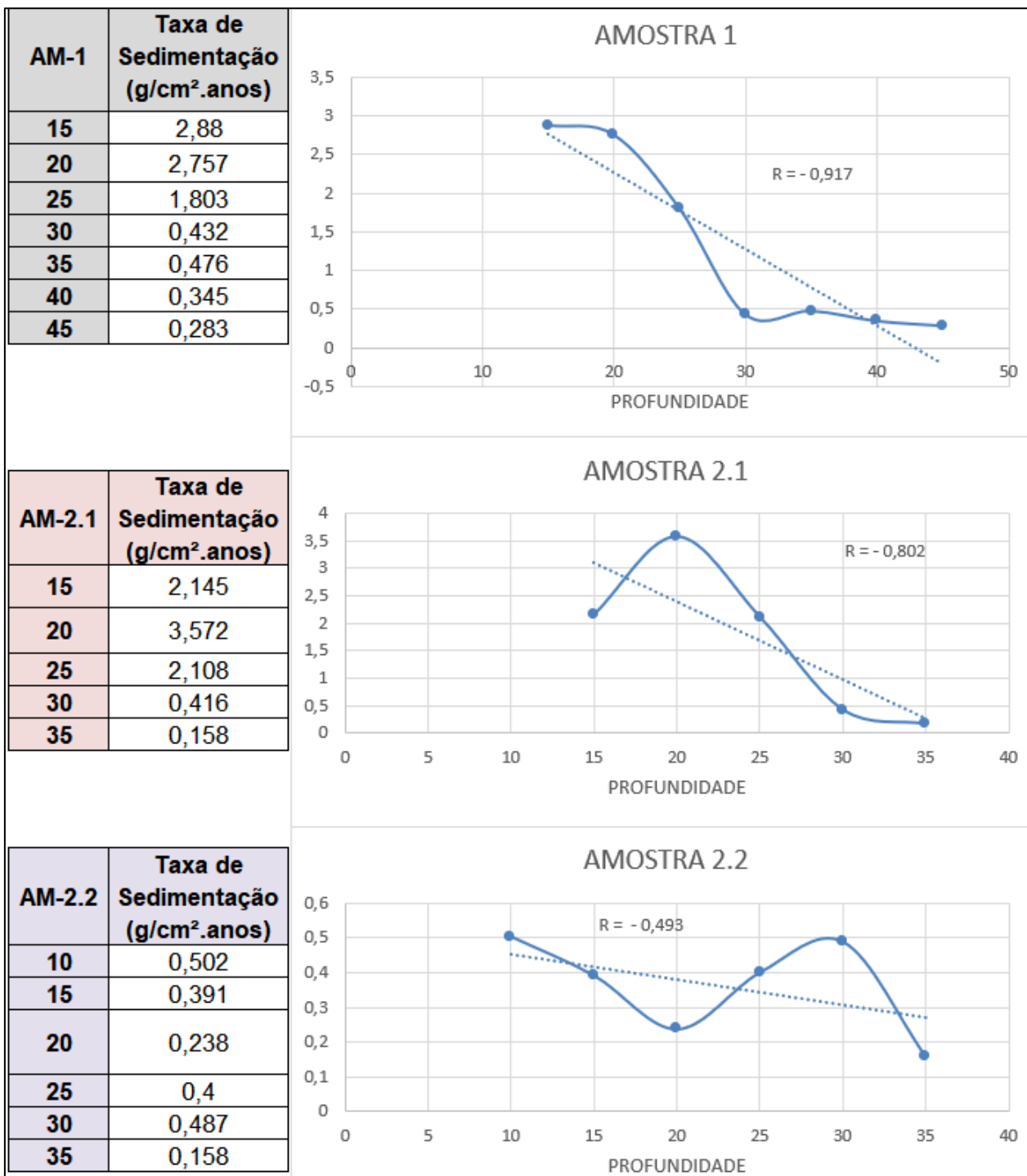


Figura 24 – Gráficos da taxa de sedimentação ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{anos}$  - eixo Y) por Profundidade (centímetros, eixo X).







Na Tabela 21 podem ser visualizados os resultados obtidos das análises das 7 diferentes seções da Amostra 2.1.

Tabela 21 – Resultados (em %) das análises por espectrometria de fluorescência de raios X das seções da Amostra 2.1.

AM-2.1	Topo-5cm	5cm-10cm	10cm-15cm	15cm-20cm	20cm-25cm	25cm-30cm	30cm-Base
SiO <sub>2</sub>	90,72	89,27	88,32	87,2	84,82	74,94	62,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	3,85	4,53	5,79	7,52	14,06	22,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,05	3,93	4,08	3,59	4,41	7,3	10,08
K <sub>2</sub> O	1,22	1,09	1,17	1,06	1,06	1,1	1,41
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,15	0,19	0,29	0,4	0,82	1,44
CaO	0,18	0,2	0,23	0,56	0,2	0,23	0,21
MgO	-	0,04	0,04	0,04	0,05	0,13	0,18
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,24	0,19	0,18	0,18	0,12
WO <sub>3</sub>	1	0,76	0,77	0,69	0,72	0,37	0,2
ZrO <sub>2</sub>	0,08	0,08	0,09	0,1	0,11	0,13	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,04	0,05	0,03	0,05	0,08	0,11
SO <sub>3</sub>	0,04	0,05	0,08	0,07	0,12	0,21	0,37
BaO	0,04	0,2	0,06	0,2	0,18	0,21	0,07
CoO	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	< 0,01	-
MnO	0,03	0,05	0,06	0,09	0,1	0,13	0,13
SrO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CuO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Cl (cloro)	-	-	-	-	-	-	-
Ru (rutênio)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	-	-
Pd (paládio)	0,02	-	0,01	-	-	-	0,01
Ag (prata)	-	-	-	-	-	0,01	-
Br (bromo)	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02	0,1
Rb <sub>2</sub> O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0,02
PbO	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	< 0,01
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	< 0,01	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	< 0,01
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	< 0,01	< 0,01	-
Y <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-
SeO <sub>2</sub>	-	-	< 0,01	< 0,01	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-

Na Tabela 22 podem ser visualizados os resultados obtidos das análises das 7 diferentes seções da Amostra 2.2.

Tabela 22 – Resultados (em %) das análises por espectrometria de fluorescência de raios X das seções da Amostra 2.2.

AM-2.2	Topo-5cm	5cm-10cm	10cm-15cm	15cm-20cm	20cm-25cm	25cm-30cm	30cm-Base
SiO <sub>2</sub>	36,43	37,6	40,48	35,49	64,2	39,3	37,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,68	28,66	30,52	28,24	18,55	28,04	28,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,64	28,7	23,54	26,84	12,83	27,15	28
K <sub>2</sub> O	1,1	1,16	1,32	1,28	1,47	1,23	1,14
TiO <sub>2</sub>	1,9	2,01	2,2	2,03	1,16	2,04	2,07
CaO	0,32	0,31	0,29	0,32	0,29	0,31	0,37
MgO	0,27	0,25	0,27	0,26	0,18	0,25	0,25
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0,05	0,12	0,03	0,03
WO <sub>3</sub>	0,02	-	-	0,04	0,2	0,04	2
ZrO <sub>2</sub>	0,18	0,21	0,24	0,23	0,11	0,21	0,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,17	0,16	0,16	0,13	0,15	0,18
SO <sub>3</sub>	0,42	0,35	0,43	0,46	0,27	0,29	0,35
BaO	0,25	0,11	0,11	-	-	0,1	0,12
CoO	-	-	-	-	< 0,01	-	-
MnO	0,36	0,24	0,17	0,38	0,35	0,61	0,72
SrO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
CuO	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Cl (cloro)	-	-	-	-	-	-	-
Ru (rutênio)	-	-	-	-	-	-	-
Pd (paládio)	-	-	-	-	-	0,01	-
Ag (prata)	-	-	-	-	-	-	-
Br (bromo)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	< 0,01	-
ZnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,06	0,06
Rb <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	-
PbO	0,02	0,01	0,02	0,01	-	0,02	0,01
NiO	0,01	0,01	0,01	0,02	< 0,01	0,01	0,01
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,02	0,01	< 0,01	0,02	0,01
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	< 0,01	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-
SeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	< 0,01	< 0,01	-	-	-	< 0,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	-	0,01	0,02	-	-	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,02	-	-	-	-	-

Por meio da espectrometria de fluorescência de raios-X foram determinados os principais constituintes presentes nos sedimentos dos testemunhos amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2. As análises foram realizadas em intervalos de 5 centímetros ao longo de cada perfil com o intuito de se verificar as variações nas concentrações dos diferentes constituintes ao longo do tempo por meio da geocronologia.

Os principais constituintes analisados apresentaram variação tanto ao longo do perfil da coluna sedimentar, assim como na comparação entre os três diferentes testemunhos, ou seja, entre os diferentes locais de amostragem.

Assim, para a comparação geral entre os diferentes testemunhos, as planilhas com os resultados analíticos foram tratadas estatisticamente utilizando-se a média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo da concentração de cada constituinte, culminando na elaboração da Tabela 23, que exhibe a percentagem das diferentes variáveis em cada testemunho, assim como os resultados dos ensaios de perda ao fogo (LOI).

### **6.5. Análise dos Principais Óxidos**

Dentre os elementos encontrados nas análises dos sedimentos por espectrometria de fluorescência de raios X pode se destacar alguns óxidos que se comportam de forma direta ou inversamente proporcional entre si. A partir dos dados obtidos em cada seção da amostra é possível trabalhar com análises estatísticas, que permitem analisar de forma geral cada testemunho, comparando-os para um melhor entendimento das amostras. Os óxidos apresentados em maior quantidade nos testemunhos e cuja relação apresenta certa proporcionalidade estão apresentados a seguir: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, BaO, CoO e MnO.

A Tabela 23 sumariza as estatísticas dos valores de média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo dos principais óxidos encontrados nas análises por espectrometria de fluorescência de raios X, assim como da perda ao fogo (LOI) dos sedimentos dos testemunhos amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2. Os dados obtidos nas concentrações dos óxidos em cada testemunho são encontrados nas Tabelas 20 a 22.

Tabela 23 - Valores de média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo dos principais óxidos e perda ao fogo (LOI) dos sedimentos dos testemunhos amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2.

TEST.	ESTAT.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	CoO	MnO	LOI
AM 1	MÉDIA	73,134	16,15	6,353	1,46	1,107	0,44	0,182	0,226	0,12	0,088	0,067	0,007	0,06	0,855
AM 1	MEDIANA	72,91	16,87	6,2	1,49	1,07	0,42	0,18	0,26	0,11	0,07	0,03	0	0,05	0,7
AM 1	D.PAD.	11,364	7,3437	3,25312	0,1733	0,4956	0,1183	0,0839	0,0596	0,0557	0,0663	0,0951	0,0156	0,06364	0,5294
AM 1	MÁXIMO	88,59	27,02	11,32	1,7	1,96	0,68	0,3	0,29	0,23	0,24	0,27	0,04	0,22	1,7
AM 1	MÍNIMO	56,32	5,56	2,25	1,21	0,47	0,29	0,07	0,13	0,06	0,03	0	0	0,01	0,2
TEST.	ESTAT.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	CoO	MnO	LOI
AM 2.1	MÉDIA	82,585	8,792	5,205	1,158	0,488	0,258	0,068	0,187	0,051	0,134	0,137	0,031	0,084	1,9
AM 2.1	MEDIANA	87,2	5,79	4,08	1,1	0,29	0,21	0,04	0,19	0,05	0,08	0,18	0,03	0,09	1,9
AM 2.1	D. PAD.	10,155	7,1052	2,54723	0,1256	0,4821	0,1341	0,0628	0,0359	0,0353	0,1187	0,0763	0,0204	0,0391	0,9883
AM 2.1	MÁXIMO	90,72	22,6	10,08	1,41	1,44	0,56	0,18	0,24	0,11	0,37	0,21	0,05	0,13	3,5
AM 2.1	MÍNIMO	62,83	3,2	3,05	1,06	0,13	0,18	0	0,12	0	0,04	0,04	0	0,03	0,6
TEST.	ESTAT.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	BaO	CoO	MnO	LOI
AM 2.2	MÉDIA	41,632	27,16	25,385	1,242	1,915	0,315	0,247	0,032	0,161	0,367	0,098	0,001	0,404	8,185
AM 2.2	MEDIANA	37,93	28,24	27,15	1,23	2,03	0,31	0,25	0,03	0,16	0,35	0,11	0	0,36	8,1
AM 2.2	D. PAD	10,09	3,905	5,94007	0,1271	0,3448	0,027	0,0309	0,0431	0,0177	0,0723	0,0847	0,0038	0,19552	1,8783
AM 2.2	MÁXIMO	64,2	30,52	30,64	1,47	2,2	0,37	0,27	0,12	0,18	0,46	0,25	0,01	0,72	10,5
AM 2.2	MÍNIMO	35,49	18,55	12,83	1,1	1,16	0,29	0,18	0	0,13	0,27	0	0	0,17	5

Nos três testemunhos, a sílica (SiO<sub>2</sub>) se apresenta em maior percentual e é o principal constituinte nos sedimentos. Quanto à quantidade de sílica média, pode-se observar uma maior quantidade nas amostras 1 e 2.1, que foram retiradas do canal do Rio Alambari. Já a amostra 2.2, retirada das margens do canal do rio, apresenta uma quantidade de sílica média de 31,5 % menor em relação à amostra 1 e de 40,9 % menor em relação à amostra 2.1. Os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são óxidos encontrados em maior quantidade depois da sílica (Tabelas 20 a 22).

A partir da representação dos dados em matrizes pode se visualizar mais facilmente as correlações existentes entre os diferentes constituintes. As planilhas com todos os constituintes dos sedimentos encontrados, assim como os valores detalhados podem ser visualizados no Anexo 9.

A partir dos dados obtidos de fluorescência de raios X (Tabelas 20 a 22) foram confeccionados diversos gráficos de dispersão entre todos os principais óxidos entre si assim como com a perda ao fogo (LOI). A partir dos gráficos de dispersão foi possível se obter o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) para cada gráfico e cada correlação entre as variáveis, a partir da equação da reta que expressa uma linha de tendência, na qual é possível se verificar o valor do coeficiente de correlação ( $r$ ) e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

O coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), também chamado de correlação linear ou  $r$  de Pearson, é um grau de relação entre duas variáveis quantitativas e exprime o grau de correlação através de valores situados entre -1 e 1.

Quando o coeficiente de correlação se aproxima de 1, é possível verificar um aumento no valor de uma variável quando a outra também aumenta, ou seja, há uma relação linear positiva. Já quando o coeficiente se aproxima de -1, também é possível dizer que as variáveis são correlacionadas, mas nesse caso quando o valor de uma variável aumenta o da outra diminui, isso é o que é chamado de correlação negativa ou inversa. Um coeficiente de correlação próximo de zero indica que não há relação entre as duas variáveis, e quanto mais eles se aproximam de 1 ou -1, mais forte é a relação. Na Tabela 24 pode se ver os níveis de significância adotados para os coeficientes de correlação.

Tabela 24 - Níveis de significância adotados para os coeficientes de correlação.

Coeficiente de Correlação ( $r$ )	Classificação
$0 < r <  0,3 $	FRACA
$ 0,3  < r <  0,6 $	MODERADA
$ 0,6  < r <  1 $	FORTE

As Tabelas 25 a 27 apresentam as matrizes de correlação entre os diferentes óxidos e também com a perda ao fogo (LOI) para as diferentes seções dos testemunhos amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2. As correlações positivas estão

identificadas em negrito. As classificações fraca, moderada e forte estão identificadas pelas cores laranja, amarelo e verde, respectivamente.

Tabela 25 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes do testemunho amostra 1.

Variável	SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O	TiO2	CaO	MgO	Na2O	P2O5	SO3	BaO	CoO	MnO	LOI
SiO2	1													
Al2O3	-0,997	1												
Fe2O3	-0,995	<b>0,986</b>	1											
K2O	-0,821	<b>0,825</b>	<b>0,815</b>	1										
TiO2	-0,99	<b>0,988</b>	<b>0,983</b>	<b>0,755</b>	1									
CaO	-0,931	<b>0,929</b>	<b>0,918</b>	<b>0,665</b>	<b>0,967</b>	1								
MgO	-0,866	<b>0,855</b>	<b>0,864</b>	<b>0,896</b>	<b>0,806</b>	<b>0,73</b>	1							
Na2O	<b>0,874</b>	-0,859	-0,89	-0,552	-0,902	-0,861	-0,557	1						
P2O5	-0,963	<b>0,955</b>	<b>0,96</b>	<b>0,679</b>	<b>0,978</b>	<b>0,968</b>	<b>0,808</b>	-0,874	1					
SO3	-0,872	<b>0,865</b>	<b>0,867</b>	<b>0,475</b>	<b>0,907</b>	<b>0,915</b>	<b>0,69</b>	-0,816	<b>0,962</b>	1				
BaO	-0,167	<b>0,109</b>	<b>0,252</b>	<b>0,092</b>	<b>0,126</b>	<b>0,24</b>	<b>0,173</b>	-0,292	<b>0,146</b>	<b>0,121</b>	1			
CoO	<b>0,746</b>	-0,777	-0,703	-0,807	-0,715	-0,628	-0,71	<b>0,484</b>	-0,364	-0,488	<b>0,288</b>	1		
MnO	-0,688	<b>0,65</b>	<b>0,744</b>	<b>0,708</b>	<b>0,613</b>	<b>0,458</b>	<b>0,763</b>	-0,596	<b>0,593</b>	<b>0,474</b>	<b>0,7</b>	-0,389	1	
LOI	-0,958	<b>0,942</b>	<b>0,971</b>	<b>0,777</b>	<b>0,938</b>	<b>0,868</b>	<b>0,914</b>	-0,811	<b>0,946</b>	<b>0,876</b>	<b>0,324</b>	-0,633	<b>0,79</b>	1

Tabela 26 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes do testemunho amostra 2.1.

Variável	SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O	TiO2	CaO	MgO	Na2O	P2O5	SO3	BaO	CoO	MnO	LOI
SiO2	1													
Al2O3	-0,999	1												
Fe2O3	-0,993	<b>0,989</b>	1											
K2O	-0,665	<b>0,659</b>	<b>0,668</b>	1										
TiO2	-0,998	<b>0,999</b>	<b>0,986</b>	<b>0,677</b>	1									
CaO	<b>0,152</b>	-0,14	-0,225	-0,352	-0,138	1								
MgO	-0,981	<b>0,977</b>	<b>0,988</b>	<b>0,56</b>	<b>0,971</b>	-0,135	1							
Na2O	<b>0,855</b>	-0,865	-0,81	-0,573	-0,875	<b>0,05</b>	-0,784	1						
P2O5	-0,92	<b>0,913</b>	<b>0,941</b>	<b>0,485</b>	<b>0,903</b>	-0,186	<b>0,962</b>	-0,666	1					
SO3	-0,996	<b>0,996</b>	<b>0,989</b>	<b>0,692</b>	<b>0,996</b>	-0,191	<b>0,97</b>	-0,845	0,924	1				
BaO	<b>0,073</b>	-0,069	-0,08	-0,743	-0,088	<b>0,387</b>	<b>0,05</b>	-0,04	<b>0,07</b>	-0,127	1			
CoO	<b>0,933</b>	-0,94	-0,898	-0,41	-0,935	-0,079	-0,923	<b>0,85</b>	-0,838	-0,913	-0,179	1		
MnO	-0,84	<b>0,847</b>	<b>0,811</b>	<b>0,185</b>	<b>0,835</b>	<b>0,135</b>	<b>0,871</b>	-0,702	<b>0,852</b>	<b>0,824</b>	<b>0,352</b>	-0,951	1	
LOI	-0,934	<b>0,932</b>	<b>0,937</b>	<b>0,489</b>	<b>0,922</b>	-0,094	<b>0,958</b>	-0,667	<b>0,974</b>	<b>0,939</b>	<b>0,02</b>	-0,895	<b>0,906</b>	1

Tabela 27 - Matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes do testemunho amostra 2.2.

Variável	SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O	TiO2	CaO	MgO	Na2O	P2O5	SO3	BaO	CoO	MnO	LOI
SiO2	1													
Al2O3	-0,932	1												
Fe2O3	-0,958	<b>0,834</b>	1											
K2O	<b>0,818</b>	-0,67	-0,94	1										
TiO2	-0,922	<b>0,993</b>	<b>0,812</b>	-0,64	1									
CaO	-0,467	<b>0,312</b>	<b>0,532</b>	-0,647	<b>0,352</b>	1								
MgO	-0,944	<b>0,953</b>	<b>0,872</b>	-0,714	<b>0,928</b>	<b>0,282</b>	1							
Na2O	<b>0,851</b>	-0,906	-0,848	<b>0,78</b>	-0,859	-0,203	-0,905	1						
P2O5	-0,813	<b>0,723</b>	<b>0,87</b>	-0,919	<b>0,685</b>	<b>0,677</b>	<b>0,768</b>	-0,7915	1					
SO3	-0,639	<b>0,626</b>	<b>0,496</b>	-0,31	<b>0,583</b>	<b>0,095</b>	<b>0,748</b>	-0,527	<b>0,55</b>	1				
BaO	-0,497	<b>0,456</b>	<b>0,65</b>	-0,773	<b>0,392</b>	0,259	<b>0,583</b>	-0,733	0,723	<b>0,23</b>	1			
CoO	<b>0,986</b>	-0,972	-0,932	<b>0,788</b>	-0,966	-0,42	-0,957	<b>0,891</b>	-0,782	-0,592	-0,513	1		
MnO	-0,132	-0,007	<b>0,214</b>	-0,312	<b>0,077</b>	<b>0,759</b>	<b>0,056</b>	<b>0,156</b>	0,162	-0,383	0,036	-0,122	1	
LOI	-0,836	<b>0,64</b>	<b>0,831</b>	-0,728	<b>0,607</b>	<b>0,462</b>	<b>0,794</b>	-0,599	0,776	0,788	0,474	-0,748	<b>0,06</b>	1

As matrizes dos coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os principais constituintes das diferentes amostras demonstram diversas correlações fortes entre os principais óxidos. De modo geral, a sílica (SiO<sub>2</sub>) (Tabela 28) apresentou correlação forte com a maioria dos elementos.

Tabela 28 - Correlação da sílica com outros óxidos e com a perda ao fogo.

AMOSTRA 1	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	AMOSTRA 2.1	Sílica (SiO <sub>2</sub> )	AMOSTRA 2.2	Sílica (SiO <sub>2</sub> )
Correlação Forte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , BaO, CoO, MnO, LOI	Correlação Forte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , CaO, MgO, Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , BaO, CoO, MnO, LOI	Correlação Forte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , MgO, Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , CoO, LOI
Correlação Moderada	-	Correlação Moderada	-	Correlação Moderada	CaO, BaO
Correlação Fraca	BaO	Correlação Fraca	CaO, BaO	Correlação Fraca	MnO
Positiva	Na <sub>2</sub> O, CoO	Positiva	CaO, Na <sub>2</sub> O, BaO, CoO	Positiva	Na <sub>2</sub> O, CoO, K <sub>2</sub> O
Negativa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , CaO, MgO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , BaO, MnO, LOI	Negativa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , MgO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , MnO, LOI	Negativa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , CaO, MgO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , BaO, MnO, LOI

Como demonstrado, a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é o principal constituinte em todos os três testemunhos analisados, com concentrações médias variando entre 41,63 % e 82,58 %. Ao se comparar apenas os testemunhos amostra 1 e amostra 2.1, que foram retiradas diretamente do canal do Rio Alambari, a primeira foi retirada mais a montante, enquanto a segunda foi retirada mais a jusante da bacia. O testemunho Amostra 1, a montante, apresentou menor quantidade de sílica em relação à amostra 2.1, a jusante da bacia, que apresentaram 73,13 % e 82,58 % de sílica respectivamente. A maior quantidade de sílica lixiviada a jusante da bacia indica a alta mobilidade desse elemento em relação às possíveis áreas fonte, já que as áreas fonte de sedimentos estão mais próximas do local em que foi retirada a Amostra 1.

Já o alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e o titânio ( $\text{TiO}_2$ ) também se apresentam como elementos que estão em grande concentração nos testemunhos amostrados, com percentagens médias que superam 1 % nos três testemunhos. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta percentagens médias que variam de 8,79 % a 27,16 %. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta percentagens médias que variam de 5,2 % a 25,38 %. O  $\text{K}_2\text{O}$  apresenta percentagens médias que variam de 1,16 % a 1,46 %. O  $\text{TiO}_2$  apresenta percentagens médias que variam de 0,49 % a 1,91 %.

Ao se comparar apenas os testemunhos amostra 1 e amostra 2.1, que foram retiradas diretamente do canal do Rio Alambari, o alumínio, ferro, potássio e titânio apresentaram concentrações mais elevadas no testemunho amostra 1, situado à montante da bacia.

Assim, esses óxidos são considerados com baixa mobilidade ao longo do sistema, ao se comparar as amostras retiradas do canal do rio. Isso apresenta uma correlação inversamente proporcional entre a sílica com esses óxidos, já que um aumento da sílica significa uma diminuição dos outros 4 óxidos acima mencionados. Esse comportamento indica que a sílica tende a ser lixiviado à jusante da bacia, enquanto o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  tendem a permanecer a montante da bacia. Isso é demonstrado nas matrizes das Tabelas 25 e 26 pelas correlações significativas fortes observadas entre esses compostos nos dois testemunhos analisados que foram retirados ao longo do canal do Rio Alambari.

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) de -0,997 e -0,999 nas amostras AM-1 e AM-2.1 respectivamente. A sílica e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentaram coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) de -0,995 e -0,993 nas amostras AM-1 e AM-2.1 respectivamente. A sílica e o  $\text{K}_2\text{O}$  apresentaram coeficientes



de correlação de Pearson ( $r$ ) de -0,821 e -0,665 nas amostras AM-1 e AM-2.1 respectivamente. A sílica e o  $TiO_2$  apresentaram coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) de -0,99 e -0,998 nas amostras AM-1 e AM-2.1 respectivamente.

Quanto à amostra 2.2, por se tratar de uma amostra que foi retirada das margens do canal do Rio Alambari, o local de deposição apresenta uma dinâmica de deposição de sedimentos diferente da dinâmica de sedimentação ao longo do canal do rio. Assim, nas margens do rio tendem a se depositar sedimentos mais finos, sedimentados quando o rio transborda e carrega os sedimentos, majoritariamente em suspensão, para as margens de inundação, o que justifica os sedimentos mais finos encontrados na amostra 2.2, juntamente dos óxidos de menor mobilidade, já que esses óxidos são geralmente associados às partículas de tamanho silte e principalmente argila.

Tal fato corrobora com a maior quantidade dos óxidos de menor mobilidade encontrados na amostra 2.2, já que essa deposição ocorre principalmente com os sedimentos que estão em suspensão, e o quartzo (que representa a maior parte da sílica), que é mais observado nas amostras 1 e 2.1, nunca é encontrado no tamanho argila, apresentando maior resistência a ficar em suspensão na água. Assim as maiores quantidades de sílica são observadas nas amostras 1 e 2.1. Certas comparações de mobilidade dos óxidos também devem levar em consideração o local de deposição dos sedimentos.

A sílica apresentou correlação positiva nos três testemunhos apenas com o sódio ( $Na_2O$ ) e com o cobalto ( $CoO$ ), como demonstrado nos gráficos de dispersão da Figura 25, o que indica uma correlação diretamente proporcional entre as variáveis. Nos gráficos pode se observar o  $R^2$ , que representa o coeficiente de determinação, que é o coeficiente de correlação elevado ao quadrado. A sílica também apresentou correlação positiva com o  $K_2O$ ,  $CaO$  e  $BaO$ , porém não foram em todos os testemunhos.

A sílica ( $SiO_2$ ) apresentou uma correlação negativa nos três testemunhos, sendo inversamente proporcional, com o  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $MnO$ . A sílica também apresentou correlação negativa com o  $K_2O$ ,  $CaO$ , e  $BaO$ , porém não foram em todos os testemunhos.

Os gráficos de dispersão das Figuras 26, 27 e 28 indicam a correlação inversamente proporcional entre a sílica e os óxidos  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $MnO$  ao longo das seções das amostras 1, 2.1 e 2.2. A Figura 26 se refere a

alguns gráficos de dispersão da sílica com correlação inversamente proporcional da amostra 1. A Figura 27 se refere a alguns gráficos de dispersão da sílica com correlação inversamente proporcional da amostra 2.1. A Figura 28 se refere a alguns gráficos de dispersão da sílica com correlação inversamente proporcional da amostra 2.2.

Figura 25 - Gráficos de dispersão de SiO<sub>2</sub> x Na<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> x CoO das diferentes seções das amostras 1, 2.1 e 2.2. R<sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação.

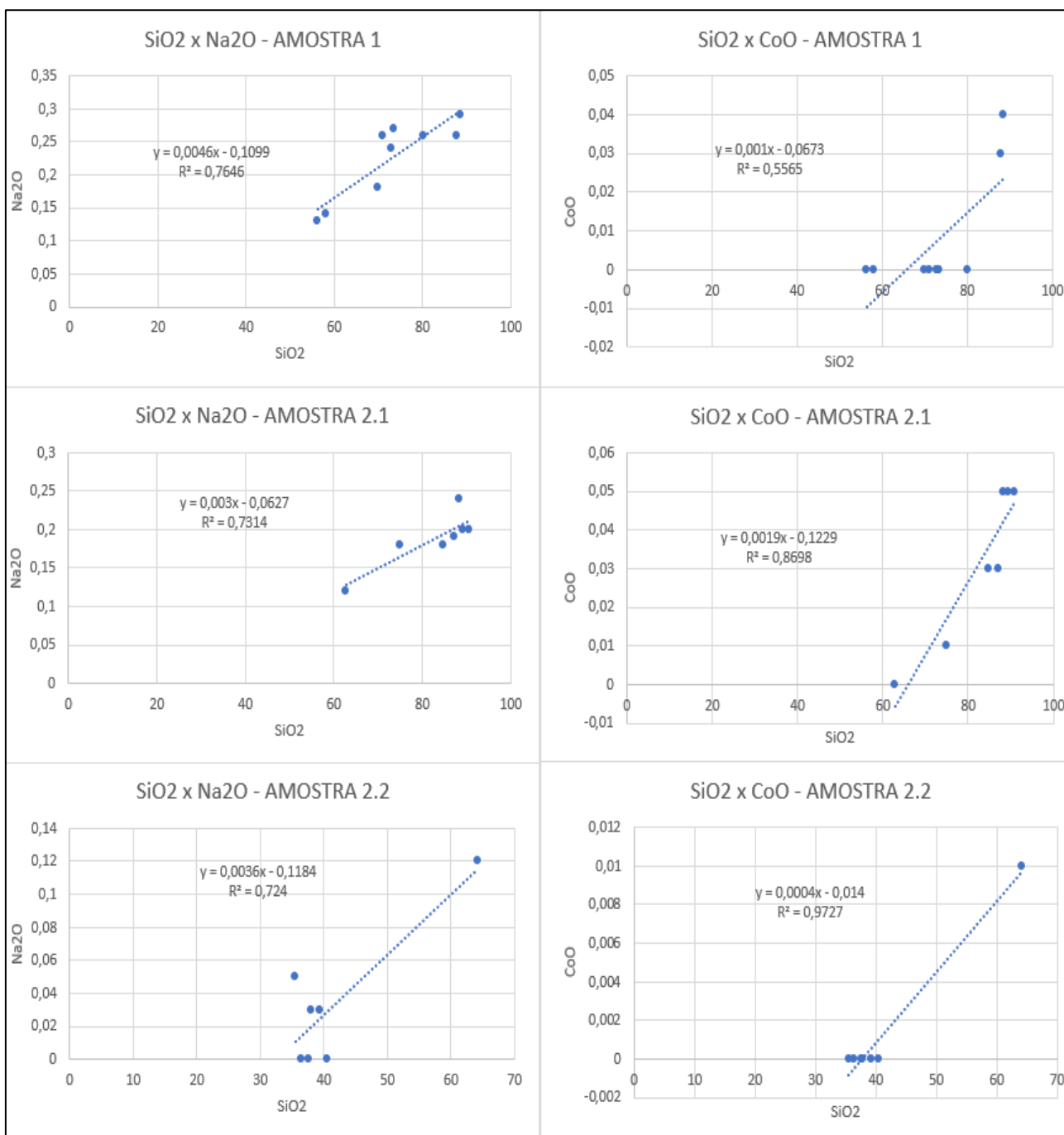


Figura 26 - Gráficos de dispersão de SiO<sub>2</sub> x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0,997), SiO<sub>2</sub> x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0,995), SiO<sub>2</sub> x TiO<sub>2</sub> (r=-0,99), SiO<sub>2</sub> x MgO (r=-0,866), SiO<sub>2</sub> x P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (r=-0,963), SiO<sub>2</sub> x SO<sub>3</sub> (r=-0,872), SiO<sub>2</sub> x MnO (r=-0,688) das diferentes seções da amostra 1. R<sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação.

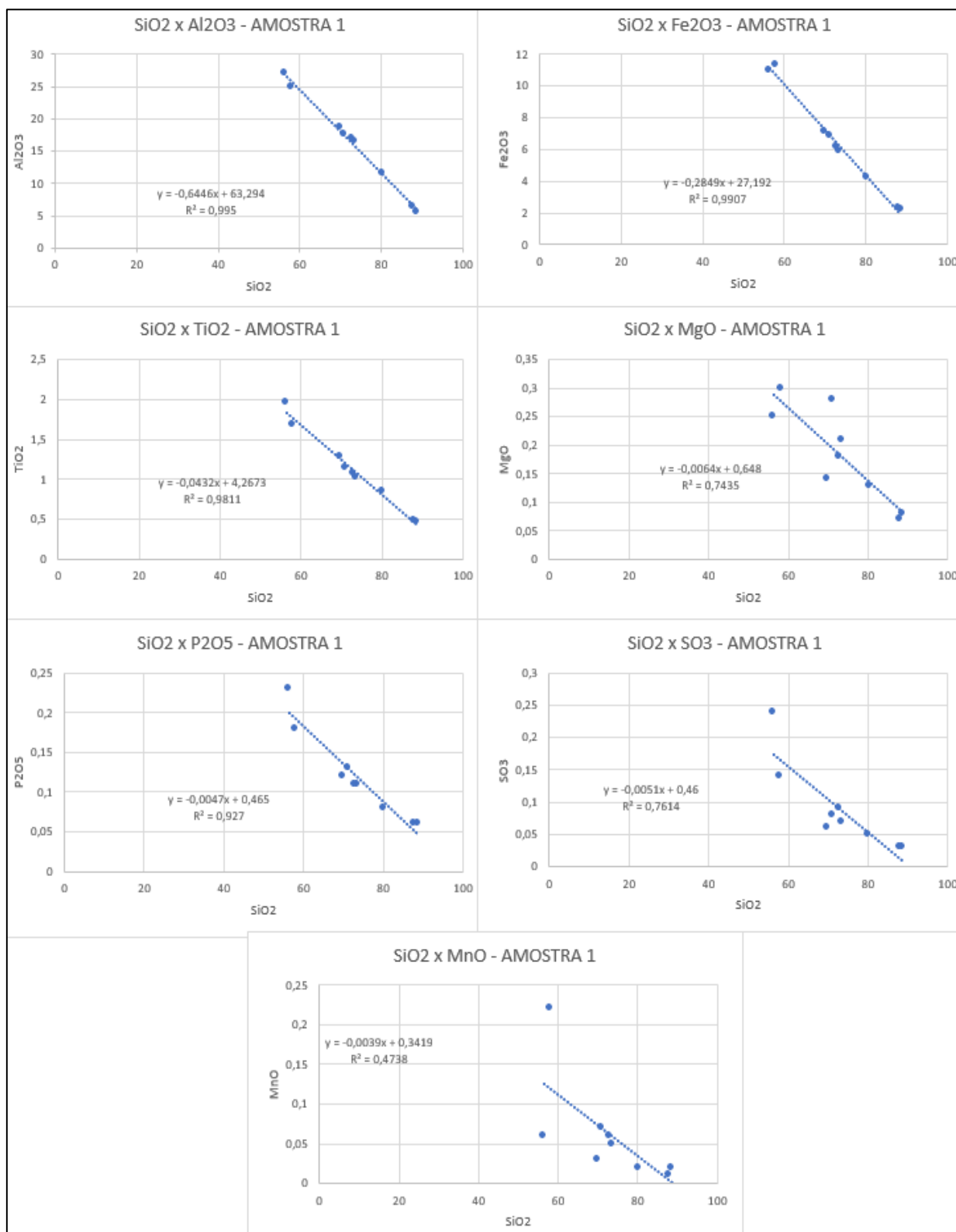


Figura 27 - Gráficos de dispersão de SiO<sub>2</sub> x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0,999), SiO<sub>2</sub> x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0,993), SiO<sub>2</sub> x TiO<sub>2</sub> (r=-0,998), SiO<sub>2</sub> x MgO (r=-0,981), SiO<sub>2</sub> x P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (r=-0,92), SiO<sub>2</sub> x SO<sub>3</sub> (r=-0,996), SiO<sub>2</sub> x MnO (r=-0,84) das diferentes seções da amostra 2.1. R<sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação.

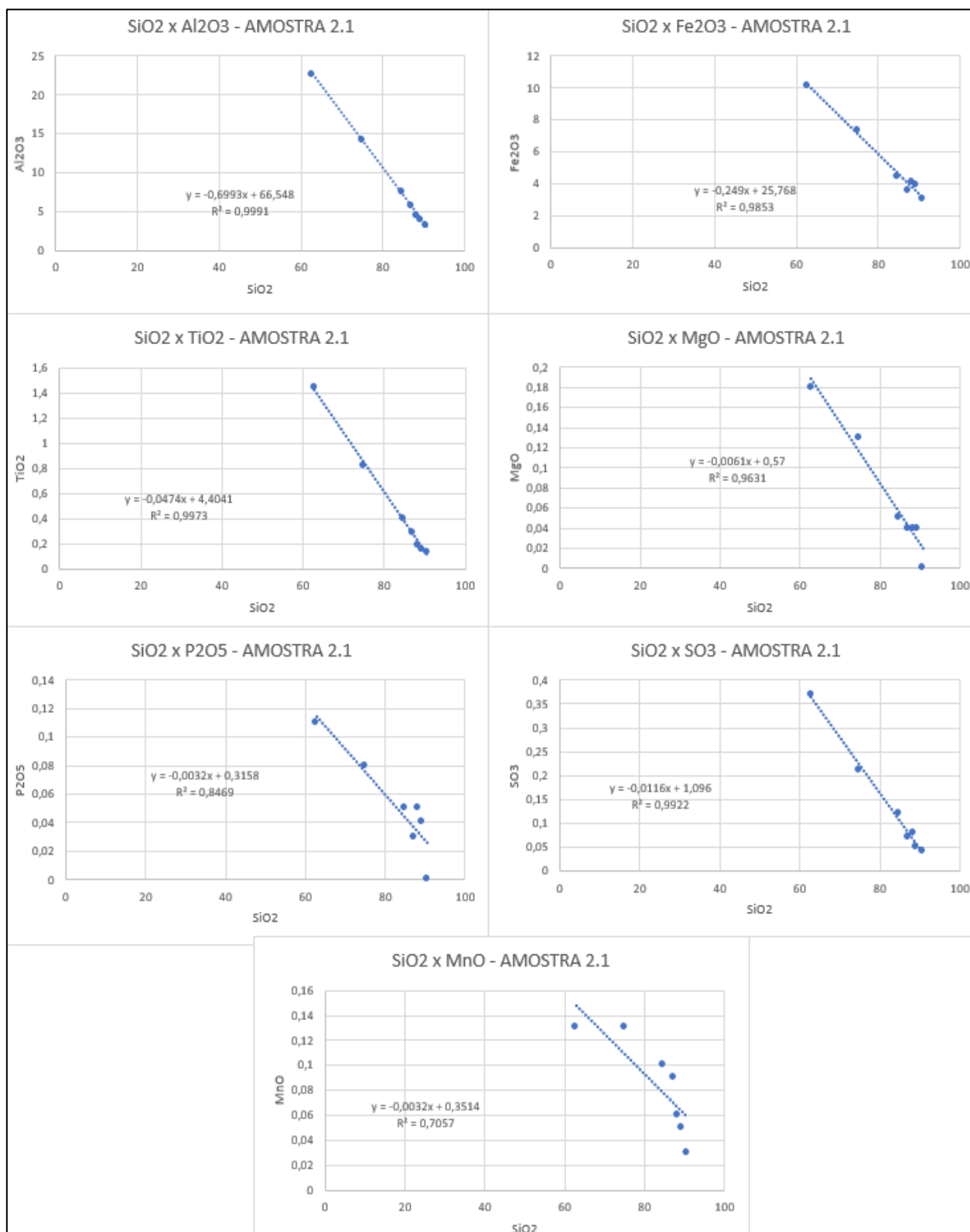
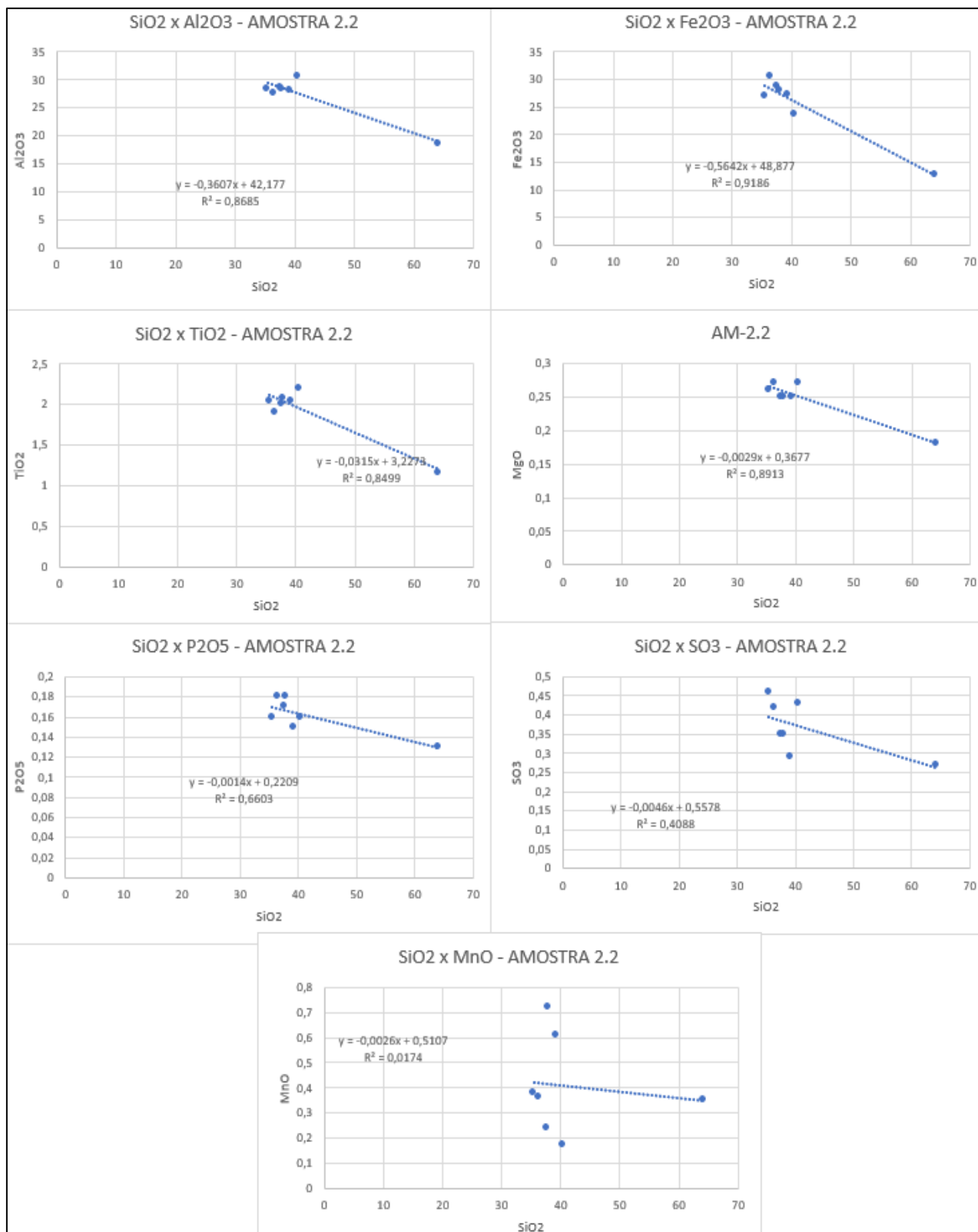
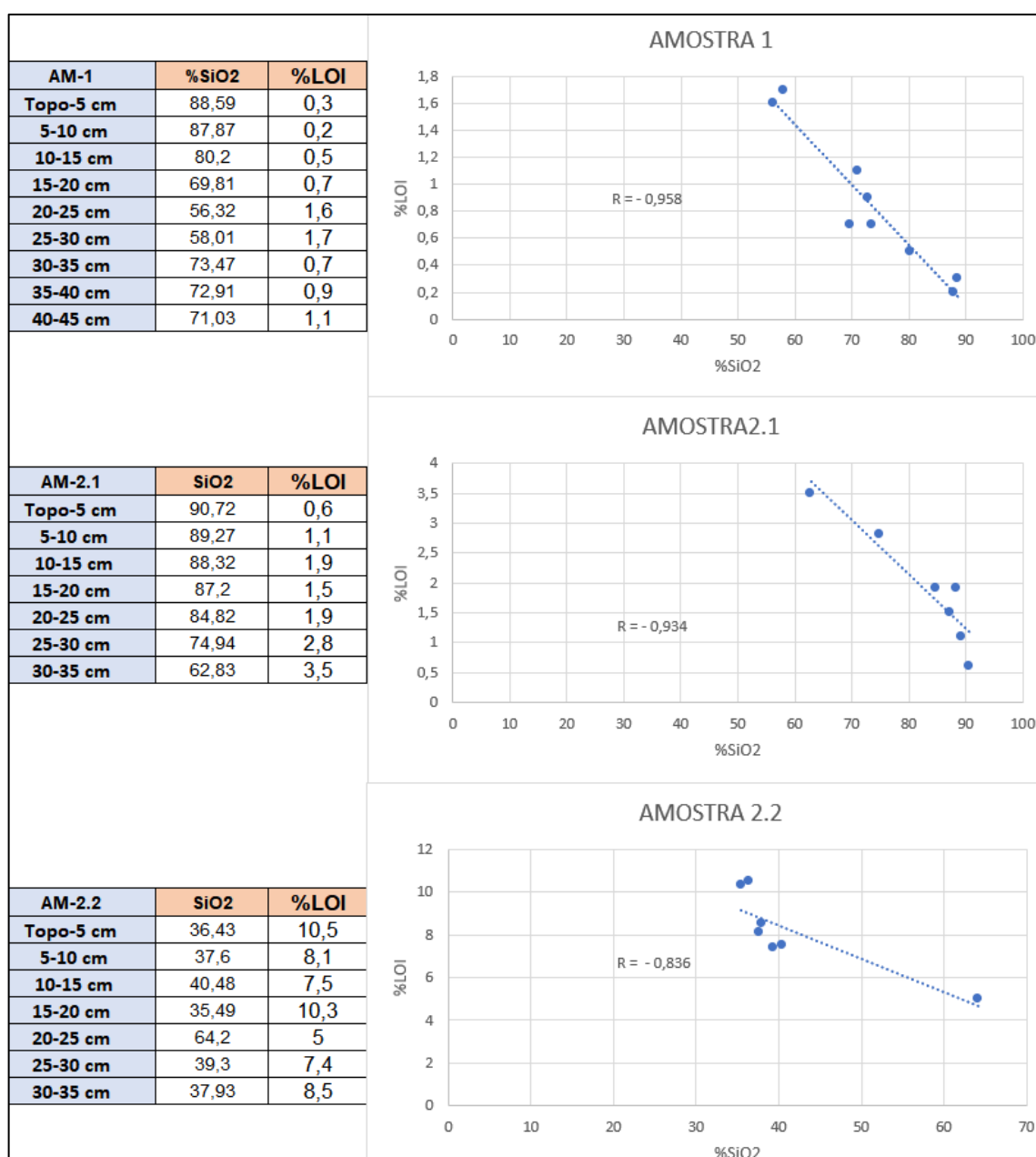


Figura 28 - Gráficos de dispersão de SiO<sub>2</sub> x Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0,932), SiO<sub>2</sub> x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=-0,958), SiO<sub>2</sub> x TiO<sub>2</sub> (r=-0,922), SiO<sub>2</sub> x MgO (r=-0,944), SiO<sub>2</sub> x P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (r=-0,813), SiO<sub>2</sub> x SO<sub>3</sub> (r=-0,639), SiO<sub>2</sub> x MnO (r=-0,132) das diferentes seções da amostra 2.2. R<sup>2</sup> representa o coeficiente de determinação.



Na Figura 29 é possível verificar a existência de correlação inversa entre a sílica e LOI ( $r = -0,958$ ;  $r = -0,934$ ;  $r = -0,836$ ) nos três locais de amostragem, indicando uma tendência na bacia, assim, os valores de sílica são mais elevados quando os valores de LOI são menores. A média do percentual de LOI nos três testemunhos de sedimentos variou de 0,855 % a 8,185 %. Como já dito, o índice de perda ao fogo (LOI) é um parâmetro relacionado de forma diretamente proporcional com os níveis de matéria orgânica nos sedimentos, como demonstrado por pesquisadores em estudos anteriores (BONOTTO & LIMA, 2006); (NERY, 2009); (SABARIS, 2010).

Figura 29 - Correlação da média de sílica com a média de LOI nos três testemunhos. R representa o coeficiente de correlação.



Como dito por Kiehl (1979), a matéria orgânica entre os sedimentos altera a densidade real e a porosidade dos solos e sedimentos. Além disso, a matéria orgânica também afeta a superfície específica (área por massa) dos materiais, de tal modo que aumenta a superfície específica do solo. Outros parâmetros também são afetados pelo aumento da superfície específica. Entre esses fatores afetados pode se citar a capacidade de troca catiônica (CTC), de adsorção de cátions e a percentagem de retenção de água nos solos e sedimentos aumentam com o acréscimo da superfície específica.

## **6.6. Análise dos Constituintes e Relação com o Meio Ambiente**

### **6.6.1. Relação dos Constituintes Determinados no Rio Alambari com a Refinaria Henrique Lages (Revap)**

O Rio Alambari, situado nas redondezas da Revap está relacionado com alguns casos de contaminação ambiental advindas da refinaria. Nos acervos digitais é possível encontrar diversas notícias que relatam casos de danos ambientais devido ao complexo de refino de petróleo. Um exemplo recente de grande escala aconteceu em setembro de 2019, em que ocorreu vazamentos e incêndios na refinaria, que produziu grandes nuvens pretas de fumaça vistas por toda a cidade de São José dos Campos (SP). Nesse caso a refinaria foi multada no valor próximo de R\$ 200 mil por danos ambientais.

Outro caso de destaque ocorreu em 1998 com o vazamento diretamente no Rio Alambari, que foi contaminado pelo vazamento de óleo combustível da Revap em um trecho de 1,5 km, correspondente a 25% de seu comprimento total. O local do vazamento fica a cinco quilômetros do rio Paraíba e ocorreu o vazamento de um milhão de litros do produto. Também em 1998, uma rachadura de 50 centímetros em um duto de óleo combustível da Refinaria acarretou o vazamento de pelo menos 60 mil litros do produto, contaminando o Rio Alambari, que deságua no rio Paraíba. Um caso igual ocorreu em 1994, com vazamento de 500 mil litros de óleo no Rio Alambari vindos da Revap.

Recorrentemente acidentes de vazamento de óleo originados da refinaria chegam ao Rio Alambari. O sistema de dutos que direcionam águas pluviais e óleos da refinaria apresentaram falhas por diversas vezes com transbordamentos e vazamentos, que culminaram com dutos que desaguam no Rio Alambari

transportando óleos da Revap para o rio, prejudicando o ecossistema local e contaminando as águas e sedimentos da drenagem.

Os constituintes identificados em menor quantidade (elementos-traço) por meio da espectrometria de fluorescência de raios X podem indicar uma eventual influência antrópica sobre a bacia do Rio Alambari.

Dentre os elementos nativos e os óxidos não abordados nos tópicos anteriores pode se destacar alguns cuja origem pode estar relacionada à Refinaria Henrique Lage.

### 6.6.2. Paládio

O paládio (Pd) é um elemento químico raro que pode ser encontrado na forma de elemento nativo, se apresentando como um metal muito denso. O paládio quase sempre é encontrado na natureza associado à platina ou outro metal de mesmo grupo, com concentração não muito expressiva na crosta terrestre.

O paládio tem sua utilização como catalisador heterogêneo de reações, por ser um ótimo adsorvedor de hidrogênio, assim, é empregado na destilação de componentes do petróleo.

Através da espectrometria de fluorescência de raios X foi possível identificar a presença de paládio nos sedimentos a jusante da refinaria, nas amostras 2.1 e 2.2. A montante da Revap, na amostra 1 não foi detectado paládio. A Tabela 29 apresenta a profundidade e ano de deposição das seções em que foram detectados paládio nas amostras. O paládio está apresentado em percentual da massa das amostras.

Tabela 29 - Profundidade e ano de deposição de paládio (em %) nas amostras 2.1 e 2.2

AM-2.1	Pd (paládio)	Ano de Deposição
Topo-5cm	0,02	2020
5cm-10cm	-	2020
10cm-15cm	0,01	2018
15cm-20cm	-	2016
20cm-25cm	-	2014
25cm-30cm	-	2003
30cm-35cm	0,01	1986
AM-2.2	Pd (paládio)	Ano de Deposição
Topo-5cm	-	2020
5cm-10cm	-	2017
10cm-15cm	-	2013
15cm-20cm	-	2005
20cm-25cm	-	1996
25cm-30cm	0,01	1990
30cm-35cm	-	1977



O paládio se apresenta numa proporção considerável nas duas amostras. Na amostra 2.1 o paládio se apresenta em 3 seções com um valor máximo de 0,02 %, e com deposição nos anos de 1986, 2018 e 2020, indicando possíveis contaminações provenientes da Revap tanto mais antigas quanto mais recentes.

Já na amostra 2.2 o paládio se apresenta na profundidade entre 25 e 30 cm, com ano de deposição em 1990. O paládio contido nessa amostra pode ter origem de contaminação de óleos que utilizam paládio como catalisador da refinaria correlata ao paládio de 1986 encontrado na amostra 2.1, já que apresenta uma idade semelhante, podendo ter sido retrabalhado e se depositado com camadas mais recentes (1990).

O paládio em si não se apresenta como um elemento de alta toxicidade. Porém, como já mencionado o paládio é um elemento químico raro que é de importante utilização na indústria petrolífera na catálise de fracções de petróleo destilado. Tal correlação que pode indicar contaminações do Rio Alambari pelos óleos advindos da refinaria, que carrearam junto frações de paládio que se depositaram junto aos sedimentos a jusante da refinaria.

### **6.6.3. Níquel e Vanádio**

Dentre os átomos diferentes de carbono ou hidrogênio em um composto orgânico (heteroátomo), no petróleo, o níquel (Ni) e vanádio (V) se destacam por serem os metais mais abundantes. Sendo assim, eles podem ser encontrados em grandes quantidades em derivados do petróleo. A presença de compostos desses metais nas matrizes de petróleo é importante para traçar a origem geológica do óleo cru, assim como a migração e maturação, além de possuir interferência em processos de fracionamento, corrosão e de poluição ambiental (BARELA, 2014) (LORENZONI, 2019). A razão entre o níquel e vanádio também pode ser utilizada como indicador da origem do petróleo, diferenciando também em continental ou marítimo.

O níquel (Ni) é um elemento metálico. O níquel não se apresenta como um metal muito tóxico. O vanádio (V) é um mineral essencial ao funcionamento do nosso organismo. Porém, quando muito aumentada sua concentração no organismo causa intoxicação. O vanádio em excesso pode ser tóxico, com sintomas dependendo da forma química e do modo de contaminação.

Através da espectrometria de fluorescência de raios X foi possível identificar a presença de níquel e vanádio acima do limite de detecção na amostra 2.2. As Tabelas

30 e 31 apresentam a profundidade e ano de deposição das seções em que foram detectados níquel e vanádio nas amostras.

Tabela 30 - Profundidade e ano de deposição da detecção de níquel (em %) nas amostras 1, 2.1 e 2.2

AM-1	NiO	Ano de Deposição
Topo-5cm	< 0,01	2020
5cm-10cm	< 0,01	2020
10cm-15cm	< 0,01	2018
15cm-20cm	< 0,01	2016
20cm-25cm	< 0,01	2013
25cm-30cm	0,01	1999
30cm-35cm	< 0,01	1987
35cm-40cm	< 0,01	1969
40cm-45cm	< 0,01	1946
AM-2.1	NiO	Ano de Deposição
Topo-5cm	-	2020
5cm-10cm	< 0,01	2020
10cm-15cm	< 0,01	2018
15cm-20cm	< 0,01	2016
20cm-25cm	-	2014
25cm-30cm	< 0,01	2003
30cm-35cm	< 0,01	1986
AM-2.2	NiO	Ano de Deposição
Topo-5cm	0,01	2020
5cm-10cm	0,01	2017
10cm-15cm	0,01	2013
15cm-20cm	0,02	2005
20cm-25cm	< 0,01	1996
25cm-30cm	0,01	1990
30cm-35cm	0,01	1977

Tabela 31 - Profundidade e ano de deposição da detecção de vanádio (em %) na amostra 2.2

AM-2.2	V2O5	Ano de Deposição
Topo-5cm	0,02	2020
5cm-10cm	-	2017
10cm-15cm	0,01	2013
15cm-20cm	0,02	2005
20cm-25cm	-	1996
25cm-30cm	-	1990
30cm-35cm	-	1977

O níquel se apresentou acima do limite de detecção em praticamente todas as seções da amostra 2.2, que foi retirada das margens do Rio Alambari. No perfil o vanádio se situa em 3 diferentes seções, do topo até 5 cm, de 10 a 15 cm e de 15 a 20 cm, chegando a um valor de 0,02 % da massa da seção, considerada uma proporção considerável. O vanádio mais antigo foi detectado com ano de deposição em 2005 e o mais novo teve ano de deposição em 2020. A maior quantidade de níquel e a quantidade expressiva de vanádio nas seções da amostra 2.2 podem indicar correlação com derivados de petróleo provenientes da refinaria adjacente.

Assim, o paládio, níquel e vanádio encontrados a jusante da refinaria possivelmente indicam a correlação com contaminantes de derivados de petróleo vindos da Revap, que se sedimentaram junto dos sedimentos a jusante. Tais elementos são importantes para sugerir possíveis contaminações que já ocorreram no Rio Alambari provenientes da Refinaria Henrique Lage.

## 7. CONCLUSÕES

Três testemunhos de sedimentos foram coletados no Rio Alambari, em São José dos Campos (SP), próximo à Refinaria Henrique Lage (Revap). A partir da coleta desses perfis foram realizados diversos experimentos e análises que permitiram produzir inferências acerca da deposição dos sedimentos e a correlação entre os diferentes elementos e compostos analisados.

A Revap, situada nas adjacências dos pontos de amostragem, gera efluentes com compostos orgânicos e outros elementos associados ao petróleo e ao processo de refino. Parte dos elementos associados se depositam junto dos sedimentos de drenagens que estão a jusante da refinaria. Assim, foram coletados um ponto de amostragem a montante e dois pontos de amostragem a jusante.

Dessa forma, os dados gerados foram analisados e correlacionados entre si, proporcionando realizar inferências acerca da idade dos sedimentos, taxa de sedimentação, mobilidade dos elementos ao longo da bacia do Rio Alambari, correlações diretamente e inversamente proporcionais entre diferentes variáveis e a correlação dos elementos encontrados nos testemunhos com as contaminações provenientes da Refinaria Henrique Lage.

Quanto à granulometria, foi possível concluir que o aumento na quantidade dos sedimentos de tamanho silte e argila é diretamente proporcional ao aumento da perda ao fogo (LOI).

A determinação da idade dos sedimentos e da taxa de sedimentação foi realizada através do método CRS do  $^{210}\text{Pb}$ , pelo qual foi possível se calcular as diferentes taxas de sedimentação variáveis que ocorrem ao longo do perfil de sedimentos.

O sedimento mais antigo se encontra na amostra do ponto 1, com 45 centímetros de profundidade, que se depositou há cerca de 74 anos, por volta do ano de 1946, correspondendo ao ponto a montante da Refinaria Henrique Lages, enquanto as amostras 2.1 e 2.2 se situam a jusante da refinaria. Já na amostra do ponto 2.1, os sedimentos mais antigos da amostra se depositaram há 34 anos, por volta do ano de 1986. Enquanto na amostra 2.2, os sedimentos mais antigos se depositaram há 43 anos, por volta de 1977.

Quanto à taxa de sedimentação, a amostra do ponto 1, retirada do canal do rio, a taxa das seções varia de  $0,283 \text{ g/cm}^2\cdot\text{ano}$  até  $2,88 \text{ g/cm}^2\cdot\text{ano}$ . A média da taxa de sedimentação das seções da Amostra 1 foi de  $1,283 \text{ g/cm}^2\cdot\text{ano}$ . Na amostra do ponto

2.1, também retirada do canal do rio, a taxa de sedimentação das seções varia de 0,159 g/cm<sup>2</sup>.ano até 3,573 g/cm<sup>2</sup>.ano. A média da taxa de sedimentação das seções da amostra 2.1 foi de 1,68 g/cm<sup>2</sup>.ano.

Já no testemunho do ponto 2.2, retirada ao lado do canal do rio, a taxa de sedimentação das seções varia de 0,159 g/cm<sup>2</sup>.ano até 0,502 g/cm<sup>2</sup>.ano. A média da taxa de sedimentação das seções da amostra 2.2 foi de 0,363 g/cm<sup>2</sup>.ano.

De forma geral, nos três testemunhos, as seções mais recentes apresentam uma taxa de sedimentação maior que as seções mais antigas. Foi identificada correlação inversamente proporcional entre o tempo de deposição das camadas e a taxa de sedimentação. Quanto à profundidade, se apresenta diretamente proporcional ao tempo de deposição e inversamente proporcional à taxa de sedimentação.

Por meio da espectrometria de fluorescência de raios-X foram determinados os principais constituintes presentes nos sedimentos dos testemunhos amostra 1, amostra 2.1 e amostra 2.2.

A sílica (SiO<sub>2</sub>) é o principal constituinte em todos os três testemunhos analisados, com concentrações médias variando entre 41,63 % e 82,58 %. A maior quantidade de sílica lixiviada a jusante da bacia indica a alta mobilidade desse elemento em relação às possíveis áreas fonte, já que as áreas fonte de sedimentos estão mais próximas do local em que foi retirada a amostra 1.

Já o alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o potássio (K<sub>2</sub>O) e o titânio (TiO<sub>2</sub>) são óxidos considerados com baixa mobilidade ao longo do sistema, ao se comparar as amostras retiradas do canal do rio. Foi obtida uma correlação inversamente proporcional entre a sílica e esses óxidos, já que um aumento da sílica geralmente significa uma diminuição dos outros 4 óxidos acima mencionados. Esse comportamento indica que a sílica tende a ser lixiviada à jusante da bacia, enquanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub> tendem a permanecer a montante da bacia.

Na amostra 2.2, por se tratar de material que foi retirado das margens do canal do Rio Alambari, tendem a se depositar sedimentos mais finos, sedimentados quando o rio transborda e carrega os sedimentos, majoritariamente em suspensão, para as margens de inundação, o que justifica os sedimentos mais finos encontrados na amostra 2.2, juntamente dos óxidos de menor mobilidade.

Por meio da espectrometria de fluorescência de raios X os elementos identificados em menor quantidade, como o paládio, níquel e vanádio, podem indicar uma eventual influência da refinaria sobre a bacia do Rio Alambari. O paládio é de

importante utilização na indústria petrolífera na catálise de fracções de petróleo destilado. O níquel e o vanádio apresentaram valores acima do limite de detecção na Amostra 2.2, que foi retirada das margens do rio. A maior quantidade de níquel e a quantidade expressiva de vanádio nas seções da amostra 2.2 podem indicar correlação com derivados de petróleo provenientes da refinaria adjacente.

O paládio, níquel e vanádio encontrados a jusante da refinaria possivelmente indicam a correlação com contaminantes de derivados de petróleo vindos da Revap, que se sedimentaram junto dos sedimentos a jusante. Tais elementos são importantes para possivelmente correlacionar as diversas contaminações que já ocorreram no Rio Alambari provenientes da Refinaria Henrique Lage.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.F.M. Origem e evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, DNPM-DGM, Boletim, 241, 36p. 1967.

AMORIM, D. D., FERREIRA, M. E. 2000: Um estudo sobre a qualidade das águas do Rio Paraíba do Sul no Vale do Paraíba do Sul no período de 1978 a 1994. Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (disponível em CD), Belo Horizonte, MG. 2000.

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.

APPI, C. J., FREITAS, E. L. & Castro, J. C., *Faciologia e Estratigrafia da Bacia de Taubaté*. Comunicação Técnica. Rel. Interno CENPES/ PETROBRÁS. 1986.

BARELA, P. S. Determinação de níquel e vanádio em petróleo: estudo de diferentes métodos de pré-tratamento da amostra. 2014.

BASKARAN, M & NAIDU, A. S.  $^{210}\text{Pb}$ -derived chronology and the fluxes of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  isotopes into shelf sediments, East Chukchi Sea, Alaskan Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, p. 4435–4448, 1995.

BICUDO, C. E. de M.; BICUDO, D. C. *Amostragem em Limnologia*. 2 ed. São Carlos. editora RIMA, 371p. 2007.

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.

BRENNER, M., PELOW, A. J. & SCHELSKE, C. L. Disequilibrium between  $^{226}\text{Ra}$  and supported  $^{210}\text{Pb}$  in a sediment core from a shallow lake. *Limnol. Oceanogr.*, 39 (5): p. 1222–1227, 1994.

CAMPOS H.C.N.S. *Caracterização e cartografia das províncias Hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CARVALHO, A. M. A. D.; VIDAL, A. C.; KIANG, C. H. Delimitação do embasamento da Bacia de Taubaté. Revista do Instituto de Geociências- USP, São Paulo. v.11, n.1, p. 19-32, 2011.

MOZETO, A. A.; CAZOTTI, R. I.; GOMES, A. C. F.; NASCIMENTO, M. R. L. Geocronologia isotópica ( $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$ ) de sedimentos límnicos: determinação de velocidades e taxas de sedimentação, e de idades, 2006.

CHANG, H. K., APPI, C. J., RICCOMINI, C., CASTRO, J. C., ARAI, M., FREITAS, E. L. & SANTOS NETO, F. V., Geologia da Bacia de Taubaté. Simp. Geol Sudeste, 1. Bol. Res., Rio de Janeiro, SBG p.10. 1989.

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.

CLIMA: SÃO JOSÉ DOS CAMPOS. Climate data. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/sao-jose-dos-campos-6151/>>. Acesso em: 10 jan. 2021.

COGNÉ, N.; COBBOLD, P. R.; RICCOMINI, C.; GALLAGHER, K. Tectonic setting of the Taubaté Basin (southeastern Brazil): Insights from regional seismic profiles and outcrop data. Journal of South American Earth Sciences, v. 42, p. 194-204, 2013.

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.

DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. Estudo de águas subterrâneas. Região Administrativa 3: Vale do Paraíba. São Paulo, 1977. 4 v.

DUARTE, C. R. Radioelementos naturais na área do Projeto Rio Preto (GO). (Tese de Doutorado em Geociências) 199p. – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.

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.

FERNANDES, F. L. & CHANG, H. K. Modelagem gravimétrica da bacia de Taubaté. Valedo rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geofísica, v. 19, n. 2, p. 131-144, 2001.



FERNANDES, F.L. & CHANG, H.K. Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 9, Búzios. Boletim de Resumos... Búzios: Sociedade Brasileira de Geologia, 2003, p. 367-370, 2003.

FERNANDES, F.L. Arcabouço estrutural e evolução da Bacia de Taubaté - SP. Ouro Preto. 147 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. 1993.

FOLHES, M. T. & FISCH, G. Caracterização climática e estudo de tendências nas séries temporais de temperatura do ar e precipitação em Taubaté (SP). Revista Ambiente e Água—An Interdisciplinary Journal of Applied Science, Taubaté, v 1, n.1, p. 62-70, 2006.

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.

FÚLFARO, V. J.; POÇANO, W. L. & CIANTELLI Jr., C. A. A Planície de Itanhaém, SP. Atas do II Simpósio Regional de Geologia, Rio Claro. 1: p. 279–290p. 1979.

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 regeneration model for effect of bioturbation by fiddler crabs on  $^{210}\text{Pb}$  profiles in salt marsh sediments. J. Environ. Radioact. 5, p. 23–36. 1987.

GOLDBERG, E. D. & KOIDE, M. Geochronological studies of deep-sea sediments by the  $\text{I}/\text{Th}$  method. Geochim. Cosmochim. Acta 26, p. 417–450. 1962.

GOLDBERG, E. D. & BRULAND, K. Radioactive geochronologies. The Sea, V. 5: Marine Chemistry (In Goldberg Ed.). Wiley-Interscience, New York, p. 451–489. 1974.

GOLDBERG, E. D.; HODGE, V.; KOIDE, M.; GRIFFIN, J.; BRICKER, O. P.; MATTIDSOFF, G.; HOLDEN, G. R. & BRAUN, R. A pollution history of Chesapeake Bay. Geochim. Cosmochim. Acta 42, p. 1413–1425. 1978.

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

HASUI, Y. & ALMEIDA, M. A. Aspectos estruturais na geomorfologia da área pré-cambriana de São Paulo e Paraná. XXX Congr. Bras. Geol., Recife, PE, Anais, 2: 360-367. 1978.

HASUI, Y. & PONÇANO, W.L. Organização estrutural e evolução da Bacia de Taubaté. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, n. 30, 1978, Recife. Anais. Recife: SBG. v.1, p. 368- 381, 1978.

HIRATA, R. C. A. 1994. Fundamentos e estratégias de proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas: estudo de casos no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

HIRATA, R; CARVALHO, A. M. Hidrogeologia e os recursos hídricos subterrâneos. In: PORTO, Rubem La Laina. Fundamentos para a gestão da água. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente. Cap.6, p.89-110, 2012.

IMBODEN, D. M. & STILLER, M. The influence of radon diffusion on the  $^{210}\text{Pb}$  distribution in sediments. J. Geophys. Res. 87 (c1): p. 557–565. 1982.

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.

JETER, H. W. Determining the ages of recent sediments using measurements of trace radioactivity. Terra et Aqua, v. 78, p. 21–28. 2000.

KIEHL, E. J. Manual de edafologia: relação solo-planta. São Paulo: Agronômica Ceres, 262p. 1979.

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

KOIDE, M., SOUTAR, A. & GOLDBERG, E. D. Marine chronology with  $^{210}\text{Pb}$ . Earth Plant. Sci. Lett. 42, p. 442–446. 1972.

KOIDE, M., BRULAND, K. W. & GOLDBERG, E. D. Th-228/Th-232 & Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 37, p. 1171–1019. 1973.

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 de Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

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: 277280, 2003.

LORENZONI, William Cristiano. Estudo de compostos voláteis de níquel e vanádio em cimento de petróleo virgem e envelhecido. 2019.

MANCINI, F. Estratigrafia e aspectos da tectônica deformadora da Formação Pindamonhagaba, Bacia do Taubaté, Sp. 1995. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências, São Paulo, 1995.

MARENCO, J. A. & ALVES, L. M. Tendências hidrológicas da bacia do rio Paraíba do Sul. Revista Brasileira de Meteorologia, São José dos Campos, v. 20, n. 2, p. 215-226, 2005.

MARQUES, A. Evolução tectono-sedimentar e perspectivas exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. Bol. Geoci. PETROBRÁS, 4(3):253-262. 1990.

MATAMET, F. R. M. Uso do  $^{210}\text{Pb}$  na cronologia da contaminação de cromo em sedimentos do Ribeirão dos Bagres, região de Franca (SP). 113f. (Tese de Doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro, 2013.

NASCIMENTO, P. S. R. Aspectos geomorfológicos do município de São José dos Campos (SP): Ênfase na área urbana. 2005. Revista eletrônica do Curso de Geografia do Campus Avançado de Jataí – GO. 2005.

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

NITTRÖURER, C. A.; DeMASTER, D. J.; McKEE, B. A.; CUTSHALL, N. H. & LARSEN, I. L. The effect of the sediment mixing on Pb-210 accumulation rates for the Washington continental shelf. Marine Geology. 54, p. 210–221. 1983/84.

PADILHA, A. L.; TRIVEDI, N. B.; VITORELLO, Í.; COSTA, J. M., 1991. Geophysical constraints on tectonic models of Taubaté Basin, southeastern Brazil. Tectonophysics, 196, 157-172, 1991.

Plano Diretor São Jose Dos Campos. Disponível em: [http://planodiretor.sjc.sp.gov.br/resources/uploads/Link/Arquivo/Caderno\\_Mapas\\_Tematicos\\_rev05.pdf](http://planodiretor.sjc.sp.gov.br/resources/uploads/Link/Arquivo/Caderno_Mapas_Tematicos_rev05.pdf). Acesso em: 12/01/2021.

Refinaria Henrique Lage (Revap)  
Acesso em: 20/01/2021  
Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-peracoes/refinarias/refinaria-henrique-lage-revap.htm>

RICCOMINI, C. & COIMBRA, A. M. Geologia da bacia sedimentar. In: NEGRO JUNIOR, A.; FERREIRA, A. A., ALONSO, U. R.; LUZ, P. A. C. (eds) Solos da Cidade de São Paulo. ABEF/ABMS, p.37-94. 1992.

RICCOMINI, C. O Rift Continental do Sudeste do Brasil. 1989. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo- Instituto de Geociências, São Paulo, 1989.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; FERRARI, A. L. Evolução geológica do rift continental do sudeste do Brasil. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELI, A.; CARNEIRO, C.; NEVES, B. B. B. Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, São Paulo: Ed. Beca. 673p. 2004.

ROBBINS, J. A. & EDGINGTON, D. N. L. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, p. 285–304. 1975.

ROBBINS, J. A., EDGINGTON, D. N. & KEMP, A. L. Comparative <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs, and pollen geochronologies of sediments from Lakes Ontario and Erie. *Quat. Geol.* 10: p. 256–278. 1978.

SABARIS, T. de P. P. O método geocronológico do Pb-210 aplicado no estudo da taxa de sedimentação em uma porção da Bacia do Rio Atibaia (SP). 152f. (Tese de Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2010.

SHARMA, P. *et al.* Sedimentation and bioturbation in a salt marsh as revealed by <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs and <sup>7</sup>Be studies. *Limnol. Oceanogr.* 32, p. 149–162, 1987.

SIMÕES FILHO, F. F. L. A hidrodinâmica de particulados em planícies de inundação: um estudo sobre as taxas de sedimentação de lagoas marginais do Rio Mogi-Guaçu, Estação Ecológica de Jataí (Luiz Antonio, SP), São Carlos. 108p. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 1993.

SOARES, P. V.; PEREIRA, S. Y.; SIMÕES, S. J. C.; BERNARDES, G. P.; BARBOSA, S. A. (2008). Mapa de infiltração do alto e médio Vale do Paraíba do Sul com base em elementos do meio físico e na precipitação. *Revista Ambiente e Água— An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, Taubaté, v. 3, n. 1, 2008.

TEISSEDRE J.M.& MARIANO I.B. Possibilidades hidrologicas da Bacia de Taubatc. *SBG.* 6:3003-30 11, 1978.

VERGOTTI, M. Uso do <sup>210</sup>Pb no estudo da deposição de mercúrio em lagos da bacia do rio Madeira (RO). 126f. (Tese de Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.

VIDAL, A. C. & KIANG, C. H. Análise geoestatística da salinidade dos aquíferos da bacia de Taubaté. *Brazilian Journal of Geology*, São Paulo, v. 34, n.1, p. 109-116, 2004.

VIDAL, A. C.; FERNANDES, F. L.; KIANG, C. H. Distribuição dos arenitos na bacia de Taubaté–SP. *Geociências*, São Paulo, 2004.

ZALÁN, P. V.; OLIVEIRA, J. A. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v.13, n. 2, p. 269-300, 2005.

## 9. ANEXOS

## 9.1. ANEXO 1 - Resultados Detalhados das Análises Granulométricas em Gramas

Amostra 1	Profundidade	Massa Total (g)	areia muito grossa (g)	areia grossa (g)	areia média (g)	areia fina (g)	silte (g)	(FUNDO) silte + argila (g)
mais recente	Topo-5	16,88	0,43	1,91	7,73	6,7	0,10	0,01
	5-10	91,43	1,25	6,14	53,05	30,03	0,80	0,16
	10-15	88,84	0,46	4,08	37,19	45,55	1,10	0,46
	15-20	95,89	0,22	0,91	8,05	79,95	4,97	1,79
	20-25	76,34	3,53	7,36	30,85	21,69	8,70	4,21
	25-30	93,49	7,26	8,19	38,2	32,42	6,15	1,27
	30-35	95,86	2,69	7,38	49,76	29,53	5,08	1,42
	35-40	95,7	3,93	18,45	41,08	25,15	5,69	1,4
mais antigo	40-Base	104,65	4,12	19,78	50,69	21,43	6,18	2,45
Amostra 2.1	Profundidade	Massa Total	areia muito grossa (g)	areia grossa (g)	areia média (g)	areia fina (g)	silte (g)	(FUNDO) silte + argila (g)
mais recente	Topo-5	43,71	0,18	8,72	30,51	3,91	0,32	0,07
	5-10	63,63	0,5	10,95	44,42	6,66	0,76	0,34
	10-15	69,21	1,3	15,51	44,43	6,98	0,73	0,26
	15-20	89,02	1,33	21,32	54,36	10,27	1,24	0,5
	20-25	77,81	1,71	16,44	46,71	9,83	1,86	1,26
	25-30	63,94	4,62	17,71	31,36	7,38	2,24	0,63
mais antigo	30-Base	31,46	1,06	10,18	14,27	3,61	1,36	0,98
Amostra 2.2	Profundidade	Massa Total	areia muito grossa (g)	areia grossa (g)	areia média (g)	areia fina (g)	silte (g)	(FUNDO) silte + argila (g)
mais recente	Topo-5	18,56	0,28	2,86	6,43	4,89	2,96	1,14
	5-10	7,33	0,1	1,16	2,57	1,7	1,58	0,22
	10-15	11,44	0,22	2,19	3,93	2,43	2,12	0,55
	15-20	17,4	1,54	3,63	5,46	3,86	2,21	0,7
	20-25	51,86	3,51	8,47	30,33	6,1	2,42	1,03
	25-30	30,87	2,74	7,11	10,93	5,35	3,70	1,04
mais antigo	30-Base	20,31	0,78	3,26	6,54	5,42	3,49	0,82

## 9.2. ANEXO 2 - Resultados Detalhados das Análises Granulométricas em Percentual

Amostra 1	Profundidade	Massa Total (g)	areia muito grossa %	areia grossa %	areia média %	areia fina %	silte %	(FUNDO) silte + argila %
mais recente	Topo-5	16,88	2,54	11,3	45,76	39,66	0,59	0,05
	5-10	91,43	1,36	6,69	57,82	32,73	0,87	0,17
	10-15	88,84	0,51	4,56	41,65	51,01	1,23	0,51
	15-20	95,89	0,22	0,94	8,37	83,14	5,16	1,86
	20-25	76,34	4,62	9,64	40,41	28,41	11,39	5,51
	25-30	93,49	7,76	8,76	40,87	34,68	6,58	1,35
	30-35	95,86	2,79	7,67	51,75	30,71	5,28	1,47
	35-40	95,7	4,08	19,18	42,72	26,15	5,91	1,45
mais antigo	40-Base	104,65	3,9	18,79	48,15	20,35	5,87	2,32
<b>Amostra 2.1</b>	<b>Profundidade</b>	<b>Massa Total</b>	<b>areia muito grossa %</b>	<b>areia grossa %</b>	<b>areia média %</b>	<b>areia fina %</b>	<b>silte %</b>	<b>(FUNDO) silte + argila %</b>
mais recente	Topo-5	43,71	0,41	19,88	69,56	8,914	0,72	0,15
	5-10	63,63	0,78	17,19	69,73	10,45	1,19	0,53
	10-15	69,21	1,87	22,33	63,97	10,05	1,05	0,37
	15-20	89,02	1,48	23,87	60,88	11,5	1,38	0,56
	20-25	77,81	2,18	21,04	59,78	12,58	2,38	1,61
	25-30	63,94	7,2	27,62	48,92	11,51	3,49	0,98
mais antigo	30-Base	31,46	3,37	32,37	45,37	11,47	4,32	3,11
<b>Amostra 2.2</b>	<b>Profundidade</b>	<b>Massa Total</b>	<b>areia muito grossa %</b>	<b>areia grossa %</b>	<b>areia média %</b>	<b>areia fina %</b>	<b>silte %</b>	<b>(FUNDO) silte + argila %</b>
mais recente	Topo-5	18,56	1,5	15,41	34,65	26,35	15,95	6,14
	5-10	7,33	1,36	15,82	35,05	23,18	21,55	3
	10-15	11,44	1,92	19,14	34,34	21,23	18,52	4,8
	15-20	17,4	8,83	20,83	31,34	22,15	12,68	4,01
	20-25	51,86	6,77	16,34	58,53	11,77	4,67	1,98
	25-30	30,87	8,87	23,03	35,41	17,33	11,98	3,36
mais antigo	30-Base	20,31	3,83	16,03	32,17	26,66	17,17	4,03
<b>TESTEMUNHO</b>	<b>areia muito grossa %</b>	<b>areia grossa %</b>	<b>areia média %</b>	<b>areia fina %</b>	<b>silte + argila %</b>			
Amostra 1	3,08	9,72	41,94	38,53	6,39			
Amostra 2.1	2,47	23,47	59,74	10,92	3,12			
Amostra 2.2	4,72	18,08	37,35	21,23	18,54			
<b>TESTEMUNHO</b>	<b>areia %</b>	<b>silte + argila %</b>						
Amostra 1	93,61	6,39						
Amostra 2.1	96,88	3,12						
Amostra 2.2	81,46	18,54						

### 9.3. ANEXO 3 - Resultados Detalhados Obtidos Para a Determinação do $^{210}\text{Pb}$ Não Produzido na Amostra 1

		Perfil 1									
		área = 19,635		Pb210s x 0,16		Pb210T - Pb210s RN					
	Amostra 1 Prof. (cm)	Massa úmida total	Massa seca total	Massa seca/area ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Massa seca/area acumulado ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Pb210s (chumbo produzido)	Pb210s RN (chumbo produzido)	Pb210T (Chumbo total)	Pb 210 Excess (não produzido)	Ln Pb210 Excess	
mais recente	Topo-5	23,04	18,16	0,925	0,925	3,1801	0,509	0,539524576	0,03	-3,506557897	
	5-10	146,41	116,22	5,919	6,844	3,7656	0,6025	1,122312683	0,5198	-0,654311157	
	10-15	147,32	113,79	5,796	12,64	4,303405786	0,688544926	1,215654692	0,527109767	-0,640346466	
	15-20	157,05	117,88	6,004	18,644	7,576320096	1,212211215	1,834588009	0,622376794	-0,474209592	
	20-25	150,31	98,34	5,008	23,652	11,00192626	1,760308201	4,170376179	2,410067978	0,879654954	
	25-30	161,12	117,22	5,97	29,622	7,332913724	1,173266196	2,649091634	1,475825438	0,389217452	
	30-35	155,95	120,11	6,112	35,734	6,072455667	0,971592907	2,255858956	1,284266049	0,250187387	
	35-40	155,78	121,28	6,177	41,911	7,434260003	1,1894816	2,071027599	0,881545998	-0,126078097	
mais antigo	40-45	170,58	127,45	6,491	48,402	8,817577052	1,410812328	2,259116408	0,84830408	-0,164516122	



#### 9.4. ANEXO 4 - Resultados Detalhados Obtidos Para a Determinação do $^{210}\text{Pb}$ Não Produzido na Amostra 2.1

		área = 19,635				Pb210s x 0,16		Pb210T - Pb210s RN		
Perfil 2.1										
	Amostra 2.1 Prof. (cm)	Massa úmido total	Massa seca total	Massa seca/area ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Massa seca/area acumulado ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Pb210s (chumbo produzido)	Pb210s RN (chumbo produzido)	Pb210T (Chumbo total)	Pb 210 Excess (não produzido)	Ln Pb210 Excess
mais recente	Topo-5	85,78	68,19	3,473	3,473	2,2492	0,35999	0,400021805	0,0401	-3,216378945
	5-10	114,41	87,99	4,481	7,954	5,542652442	0,886824391	1,41717794	0,53035355	-0,63421142
	10-15	125,55	94,58	4,817	12,771	6,755772524	1,080923604	1,433754043	0,352830439	-1,04176768
	15-20	146,13	111,23	5,665	18,436	5,780667503	0,924906801	1,452732691	0,527825891	-0,638988802
	20-25	152,05	104,69	5,332	23,768	5,627591226	0,900414596	2,713836472	1,813421876	0,5952156
	25-30	136,02	86,77	4,419	28,187	9,290210296	1,486433647	3,417964255	1,931530607	0,658312749
mais antigo	30-35	92,3	53,93	2,747	30,934	13,26806346	2,122890154	4,83039025	2,707500096	0,996025735

### 9.5. ANEXO 5 - Resultados Detalhados Obtidos para a Determinação do <sup>210</sup>Pb Não Produzido na Amostra 2.2

		área = 19,635	Perfil 2.2					Pb210T - Pb210s RN	
			Pb210s x 0,16						
	Amostra 2.2 Prof. (cm)	Massa úmida total	Massa seca total	Massa seca/area (g.cm <sup>-2</sup> )	Massa seca/area acumulado (g.cm <sup>-2</sup> )	Pb210s (chumbo produzido)	Pb210s RN (chumbo produzido)	Pb 210 Excess (não produzido)	Ln Pb210 Excess
mais recente	Topo-5	64,9	20,59	1,049	1,049	27,01450802	4,322321284	4,644489175	1,535681393
	5-10	78,73	27,55	1,403	2,452	19,8579842	3,177277472	6,290407864	1,839025912
	10-15	88,14	32,4	1,65	4,102	16,51282621	2,642052194	10,03658636	2,306237052
	15-20	104,73	38,05	1,936	6,038	21,75750958	3,481201533	8,692770641	2,162491719
	20-25	125,35	72,52	3,693	9,731	7,545199482	1,207231917	4,064676937	1,402334266
	25-30	121,28	51,9	2,643	12,374	18,38072108	2,940915373	7,570180372	2,024216894
mais antigo	30-35	114,8	41,94	2,136	14,51	14,63909646	2,342255433	14,54349889	2,677144082

## 9.6. ANEXO 6 - Resultados Detalhados que Levaram à Determinação da Idade e Ano de Deposição

Amostra 2.1	Prof. (cm)	Pb 210 não produzido	Atividade Acumulada	Atividade Acumulada / Total de Atividade	LN (Atividade Acumulada / Total de Atividade)	IDADE = LN (AA/TA). 32,154	Ano de Deposição	
mais recente	5	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	
	10	0,5198	8,569296	1	0	0	2020	
	15	0,52711	8,049496	1,062575472	0,062576101	2,012093241	2018	
	20	0,622377	7,522386	1,139172598	0,130302207	4,189781478	2016	
	25	2,410068	6,900009	1,241925337	0,216662866	6,966651467	2013	
	30	1,475825	4,489941	1,908554255	0,646346021	20,78282971	1999	
	35	1,284266	3,014116	2,843054481	1,044878996	33,59739449	1987	
	40	0,881546	1,72985	4,953779807	1,600150883	51,45179553	1969	
mais antigo	45	0,848304	0,848304	10,10168053	2,312701799	74,36339997	1946	
		SOMA = 8,569296						
(1/λ) Pb210 = 32,15434								
Amostra 2.1	Prof. (cm)	Pb 210 não produzido	Atividade Acumulada	Atividade Acumulada / Total de Atividade	LN (Atividade Acumulada / Total de Atividade)	IDADE = LN (AA/TA). 32,154	Ano de Deposição	
mais recente	5	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	ELIMINADA	
	10	0,530354	7,863463	1	0	0	2020	
	15	0,35283	7,333109	1,072323212	0,069827521	2,245257863	2018	
	20	0,527826	6,980279	1,126525602	0,119138207	3,830810426	2016	
	25	1,813422	6,452453	1,218678075	0,197766726	6,359058551	2014	
	30	1,931531	4,639031	1,695065845	0,527721586	16,96853932	2003	
mais antigo	35	2,7075	2,7075	2,904326131	1,066201395	34,28300216	1986	
		SOMA = 7,863463						
(1/λ) Pb210 = 32,15434								
Amostra 2.2	Prof. (cm)	Pb 210 não produzido	Atividade Acumulada	Atividade Acumulada / Total de Atividade	LN (Atividade Acumulada / Total de Atividade)	IDADE = LN (AA/TA). 32,154	Ano de Deposição	
mais recente	5	4,644489175	55,84261024	1	0	0	2020	
	10	6,290407864	51,19812106	1,090716008	0,086834369	2,792101822	2017	
	15	10,03658636	44,9077132	1,24349708	0,217927636	7,007319308	2013	
	20	8,692770641	34,87112684	1,601399648	0,470878027	15,14077217	2005	
	25	4,064676937	26,1783562	2,133159539	0,757604232	24,36026407	1996	
	30	7,570180372	22,11367926	2,525251885	0,926340814	29,78587749	1990	
mais antigo	35	14,54349889	14,54349889	3,839695706	1,34539312	43,26022782	1977	
		SOMA = 55,8426102385499						

## 9.7. ANEXO 7 - Constituintes Encontrados na Fluorescência de Raios X

AM-1	SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O	TiO2	CaO	MgO	Na2O	WO3	ZrO2	P2O5	SO3	BaO	CoO	MnO	SrO	CuO
Topo-5cm	88,59	5,56	2,25	1,21	0,47	0,32	0,08	0,29	0,67	0,07	0,06	0,03	0,18	0,04	0,02	0,02	0,01
5cm-10cm	87,87	6,48	2,29	1,21	0,48	0,29	0,07	0,26	0,79	0,06	0,06	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01
10cm-15cm	80,2	11,62	4,28	1,37	0,85	0,39	0,13	0,26	0,36	0,13	0,08	0,05	-	-	0,02	0,02	0,01
15cm-20cm	69,81	18,77	7,1	1,55	1,29	0,49	0,14	0,18	0,15	0,19	0,12	0,06	0,02	-	0,03	0,03	0,02
20cm-25cm	56,32	27,02	10,97	1,49	1,96	0,68	0,25	0,13	0,1	0,37	0,23	0,24	0,03	-	0,06	0,03	0,02
25cm-30cm	58,01	24,95	11,32	1,7	1,68	0,53	0,3	0,14	0,13	0,25	0,18	0,14	0,27	-	0,22	0,04	0,02
30cm-35cm	73,47	16,45	5,91	1,56	1,02	0,42	0,21	0,27	0,21	0,11	0,11	0,07	-	-	0,05	0,03	0,02
35cm-40cm	72,91	16,87	6,2	1,42	1,07	0,38	0,18	0,24	0,2	0,14	0,11	0,09	0,07	-	0,06	0,02	0,02
40cm-Base	71,03	17,63	6,86	1,63	1,15	0,46	0,28	0,26	0,18	-	0,13	0,08	-	-	0,07	0,08	0,02
AM-2.1	SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O	TiO2	CaO	MgO	Na2O	WO3	ZrO2	P2O5	SO3	BaO	CoO	MnO	SrO	CuO
Topo-5cm	90,72	3,2	3,05	1,22	0,13	0,18	-	0,2	1	0,08	-	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02	0,01
5cm-10cm	89,27	3,85	3,93	1,09	0,15	0,2	0,04	0,2	0,76	0,08	0,04	0,05	0,2	0,05	0,05	0,02	0,01
10cm-15cm	88,32	4,53	4,08	1,17	0,19	0,23	0,04	0,24	0,77	0,09	0,05	0,08	0,06	0,05	0,06	0,02	0,01
15cm-20cm	87,2	5,79	3,59	1,06	0,29	0,56	0,04	0,19	0,69	0,1	0,03	0,07	0,2	0,03	0,09	0,02	0,01
20cm-25cm	84,82	7,52	4,41	1,06	0,4	0,2	0,05	0,18	0,72	0,11	0,05	0,12	0,18	0,03	0,1	0,02	0,02
25cm-30cm	74,94	14,06	7,3	1,1	0,82	0,23	0,13	0,18	0,37	0,13	0,08	0,21	0,21	<0,01	0,13	0,02	0,02
30cm-Base	62,83	22,6	10,08	1,41	1,44	0,21	0,18	0,12	0,2	0,1	0,11	0,37	0,07	-	0,13	0,02	0,02
AM-2.2	SiO2	Al2O3	Fe2O3	K2O	TiO2	CaO	MgO	Na2O	WO3	ZrO2	P2O5	SO3	BaO	CoO	MnO	SrO	CuO
Topo-5cm	36,43	27,68	30,64	1,1	1,9	0,32	0,27	-	0,02	0,18	0,18	0,42	0,25	-	0,36	0,03	0,03
5cm-10cm	37,6	28,66	28,7	1,16	2,01	0,31	0,25	-	-	0,21	0,17	0,35	0,11	-	0,24	0,03	0,02
10cm-15cm	40,48	30,52	23,54	1,32	2,2	0,29	0,27	-	-	0,24	0,16	0,43	0,11	-	0,17	0,03	0,03
15cm-20cm	35,49	28,24	26,84	1,28	2,03	0,32	0,26	0,05	0,04	0,23	0,16	0,46	-	-	0,38	0,03	0,03
20cm-25cm	64,2	18,55	12,83	1,47	1,16	0,29	0,18	0,12	0,2	0,11	0,13	0,27	-	<0,01	0,35	0,02	0,02
25cm-30cm	39,3	28,04	27,15	1,23	2,04	0,31	0,25	0,03	0,04	0,21	0,15	0,29	0,1	-	0,61	0,03	0,03
30cm-Base	37,93	28,43	28	1,14	2,07	0,37	0,25	0,03	2	0,23	0,18	0,35	0,12	-	0,72	0,03	0,03

## 9.8. ANEXO 8 - Constituintes Encontrados na Fluorescência de Raios X

AM-1	Cl (cloro)	Ru (rutênio)	Pd (paládio)	Ag (prata)	Br (bromo)	ZnO	Rb2O	Cr2O3	PbO	NiO	Ga2O3	As2O3	Nb2O3	Nb2O5	CeO2	Y2O5	SeO2	Y2O3	V2O5	Gd2O3
Topo-5cm	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5cm-10cm	-	<0.01	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10cm-15cm	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
15cm-20cm	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
20cm-25cm	-	-	-	-	-	0.03	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-
25cm-30cm	0.02	0.01	-	-	-	0.02	0.02	-	0.01	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-
30cm-35cm	0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-
35cm-40cm	-	-	-	-	-	0.01	<0.01	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	-
40cm-Base	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	-
AM-2.1	Cl (cloro)	Ru (rutênio)	Pd (paládio)	Ag (prata)	Br (bromo)	ZnO	Rb2O	Cr2O3	PbO	NiO	Ga2O3	As2O3	Nb2O3	Nb2O5	CeO2	Y2O5	SeO2	Y2O3	V2O5	Gd2O3
Topo-5cm	-	<0.01	0.02	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5cm-10cm	-	<0.01	-	-	-	-	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10cm-15cm	-	<0.01	0.01	-	-	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-
15cm-20cm	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-
20cm-25cm	-	-	-	-	-	0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-
25cm-30cm	-	-	-	0.01	-	0.02	<0.01	-	-	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-
30cm-Base	-	-	0.01	-	-	0.1	0.01	0.02	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	-
AM-2.2	Cl (cloro)	Ru (rutênio)	Pd (paládio)	Ag (prata)	Br (bromo)	ZnO	Rb2O	Cr2O3	PbO	NiO	Ga2O3	As2O3	Nb2O3	Nb2O5	CeO2	Y2O5	SeO2	Y2O3	V2O5	Gd2O3
Topo-5cm	-	-	-	-	<0.01	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	-	-	0.02	-	-	-	-	0.02	-
5cm-10cm	-	-	-	-	<0.01	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	-	-	<0.01	-	-	-	<0.01	-	0.02
10cm-15cm	-	-	-	-	<0.01	0.05	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	-	-	0.01	-	-	-	<0.01	0.01	-
15cm-20cm	-	-	-	-	<0.01	0.05	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	0.02	-
20cm-25cm	-	-	-	-	-	0.03	0.02	0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	-
25cm-30cm	-	-	0.01	-	<0.01	0.06	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-
30cm-Base	-	-	-	-	-	0.06	0.02	-	0.01	0.01	0.01	-	-	<0.01	-	-	-	<0.01	-	-

