

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES DE ENRIQUECIMENTO E GEOACUMULAÇÃO
DE ZN, CU E CO NOS SEDIMENTOS DO RIO COATA, REGIÃO PUNO-PERU

Julio Alejandro Mamani Matamet

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

JULIO ALEJANDRO MAMANI MATAMET

DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES DE ENRIQUECIMENTO E
GEOACUMULAÇÃO DE ZN, CU E CO NOS SEDIMENTOS
DO RIO COATA, REGIÃO PUNO-PERU

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de
Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP

2022

M425d Matamet, Julio Alejandro Mamani
Determinação dos índices de enriquecimento e geoacumulação de Zn, Cu e Co nos sedimentos do Rio Coata, Região Puno-Peru / Julio Alejandro Mamani Matamet. -- Rio Claro, 2022
75 f. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Índice de geoacumulação. 2. Fator de enriquecimento. 3. Sedimentos. 4. Rio Coata. 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.

JULIO ALEJANDRO MAMANI MATAMET

DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES DE ENRIQUECIMENTO E
GEOACUMULAÇÃO DE ZN, CU E CO NOS SEDIMENTOS
DO RIO COATA, REGIÃO PUNO-PERU

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

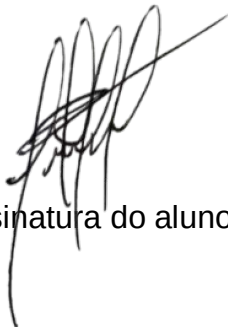
Comissão Examinadora

Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Marina Lunardi

Isabella Gumiero Lee

Rio Claro, 19 de dezembro de 2022



Assinatura do aluno



Assinatura do orientador

"Dedico este estudo a DEUS, pois sem Ele, não conseguiria ter força e dedicação para concluir meu trabalho"

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que de alguma forma colaboraram com este trabalho, aos colegas, professores e funcionários da UNESP Rio Claro, em especial:

Ao professor Dr. Daniel Marcos Bonotto pela orientação, apoio, confiança e participação competente na elaboração deste estudo.

Aos meus pais Elsa Emer e Isidro Juan que sempre me apoiaram e fizeram de tudo para que eu realizasse meus sonhos.

A minha amada irmã Fanny Roxana que me acolheu, por todo o apoio, em todas as fases deste trabalho, por sempre me animar, incentivar e me ajudar quando precisei.

RESUMO

Atualmente, o rio Coata é um ecossistema complexo que está exposto a uma carga de substâncias provenientes do desenvolvimento urbano e industrial. Quantidades significativas de resíduos e substâncias poluentes são lançados no rio geralmente sem qualquer tratamento, o que contribui para aumentar drasticamente a concentração de metais pesados que causam impactos e pressões sobre o meio ambiente. A deposição dos mesmos pode causar contaminação permanente do fundo do rio que induzem alterações nas cadeias tróficas. O objetivo deste estudo foi avaliar a contaminação por metais (Zn, Cu e Co) nos sedimentos em testemunhos curtos do rio Coata, região Puno, Peru, através da determinação do conteúdo total, sua comparação direta com as concentrações de referência estabelecidas em padrões internacionais de qualidade de sedimentos e uso de Índices de Enriquecimento e Geoacumulação. Dos elementos analisados, o Zn e Cu apresentam as maiores e variadas concentrações, enquanto que o Co têm distribuições mais homogêneas. A avaliação da concentração dos metais nos sedimentos mostrou que a ordem de abundância dos elementos analisados foi: $Zn > Cu > Co$. De acordo com os critérios ambientais, os sedimentos das três estações encontram-se de moderadamente a altamente contaminados por Zn enquanto o Cu e Co encontram-se sem contaminação e moderadamente contaminados com uma origem tanto geológica como antropogênica.

Palavras-chave: Sedimentos; índice de geoacumulação; fator de enriquecimento; rio Coata.

ABSTRACT

Currently, the Coata river is a complex ecosystem that is exposed to a load of substances from human urban and industrial development. Significant amounts of waste and polluting substances are released into the river, usually without any treatment, which contributes to drastically increase the concentration of heavy metals that cause impacts and pressures on the environment. Their deposition can cause permanent contamination of the river bottom that induce changes in trophic chains. The objective of this study was to evaluate the contamination by metals (Zn, Cu and Co) in the sediments occurring in short cores of the Coata river, Puno region, Peru, through the determination of the total content, its direct comparison with the reference concentrations established in international quality standards of sediments and the use of Enrichment and Geoaccumulation Indexes. Among the analyzed elements, Zn and Cu have the highest and most varied concentrations, while Co has more homogeneous distributions. Evaluation of the concentration of metals in the sediments showed that the order of abundance of the analyzed elements was: $Zn > Cu > Co$. According to the environmental criteria, the sediments from the three stations are moderately to highly contaminated by Zn while the Cu and Co are uncontaminated and moderately contaminated by both geological and anthropogenic origin.

Keywords: Sediments; geoaccumulation index; enrichment factor; Coata river.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Localização do rio Coata na região Puno, Peru.....	33
FIGURA 2 – Localização das estações de coleta no rio Coata. Estação COAT-1: distrito de Palca; estação COAT-2: distrito de <i>Lampa/Cabanillas</i> ; estação COAT-3: distrito de Juliaca, região Puno, Peru (fonte: MATAMET & BONOTTO, 2019)	36
FIGURA 3 – Área de coleta de amostra no rio Coata (Estação COAT-1), próximo ao distrito de Palca, região Puno, Peru.....	37
FIGURA 4 – Área de coleta de amostra no rio Coata (Estação COAT-2), próximo aos distritos de Lampa/Cabanillas, região Puno, Peru.....	37
FIGURA 5 – Área de coleta de amostra no rio Coata (Estação COAT-3), próximo ao distrito de Juliaca, região Puno, Peru.....	38
FIGURA 6 – Processo e tratamento físico dos sedimentos no laboratório.....	40
FIGURA 7 – Prensa Hidráulica (modelo Herzog HTP-40) e exemplo de pastilha de pó prensado para a análise de fluorescência de Raios X pelo S8 Tiger da Bruker.....	41
FIGURA 8 – Espectrometria de Fluorescência de raios X.....	42
FIGURA 9 – Distribuição dos metais zinco, cobre e cobalto nas camadas sedimentares do testemunho COAT-1.....	47
FIGURA 10 – Distribuição dos metais zinco, cobre e cobalto nas camadas sedimentares do testemunho COAT-2.....	48
FIGURA 11 – Distribuição dos metais zinco, cobre e cobalto nas camadas sedimentares do testemunho COAT-3.....	48
FIGURA 12 – Comparação das concentrações dos metais Zn, Cu e Co nos três testemunhos de sedimentos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 coletados no rio Coata com os valores de qualidade internacional de sedimentos: (ISQG/PEL) propostos pela Agência Ambiental Canadense (CCM, 2002); (ER-L/ER-L) propostos pela USEPA (LONG et al., 1995) e os valores da Média Global (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)	52
FIGURA 13 – Fator de enriquecimento das camadas sedimentares dos testemunhos A) COAT-1, B) COAT-2 e C) COAT-3, coletados no rio Coata, região Puno/Peru.....	55

FIGURA 14 – Índice de geoacumulação nas camadas sedimentares dos testemunhos A) COAT-1, B) COAT-2 e C) COAT-3, coletados no rio Coata, região Puno/Peru.....58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Categorias de contaminação a partir dos valores de (FE) calculados.....	44
TABELA 2 – Classificação do grau de contaminação a partir dos valores de (Igeo) calculados.....	45
TABELA 3 – Valores médios, máximos, mínimos e seus desvios padrão (ppm) para o Zn, Cu e Co analisados nos testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, região Puno/Peru.....	46
TABELA 4 – Concentrações médias dos metais Zn, Cu e Co (ppm), nos sedimentos nos testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, e os guias da qualidade de sedimento (ppm) propostos pela <i>Environment Canada</i> , <i>USEPA</i> , bem como os valores da Média Global.....	49
TABELA 5 – Concentração do Zn, Cu e Co em sedimentos e fator de enriquecimento nos três testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, região Puno/Peru.....	53
TABELA 6 – Índice de geoacumulação e grau de contaminação do Zn, Cu e Co em sedimentos nos três testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, região Puno/Peru.....	56
TABELA A1 – Concentração dos metais, zircônio elemento normalizador, valores de referência e Fator de enriquecimento (FE) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-1 coletados no rio Coata, região Puno-Peru.....	70
TABELA A2 – Concentração dos metais, zircônio elemento normalizador, valores de referência e Fator de enriquecimento (FE) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-2 coletados no rio Coata, região Puno-Peru.....	71
TABELA A3 – Concentração dos metais, zircônio elemento normalizador, valores de referência e Fator de enriquecimento (FE) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-3 coletados no rio Coata, região Puno-Peru.....	72
TABELA A4 – Concentração dos metais, valores de referência e Índice de geoacumulação (Igeo) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-1 coletados no rio Coata, região Puno-Peru.....	73
TABELA A5 – Concentração dos metais, valores de referência e Índice de geoacumulação (Igeo) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT- 2 coletados no rio Coata, região Puno-Peru.....	74

TABELA A6 – Concentração dos metais, valores de referência e Índice de geoacumulação (Igeo) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT- 3 coletados no rio Coata, região Puno-Peru.....	1
---	---

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. JUSTIFICATIVAS.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3.1 GEOQUÍMICA AMBIENTAL.....	19
3.2 CARACTERÍSTICAS DOS METAIS INVESTIGADOS.....	20
3.2.1 Zinco (Zn)	20
Aplicações.....	20
Comportamento no ambiente.....	20
Toxicidade no ambiente aquático.....	21
3.2.2 Cobre (Cu)	22
Aplicações.....	22
Comportamento no ambiente.....	23
Toxicidade no ambiente aquático.....	24
3.2.3 Cobalto (Co)	24
Aplicações.....	24
Comportamento no ambiente.....	25
Toxicidade no ambiente aquático	26
3.3. CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS POR METAIS.....	26
3.4. METAIS PESADOS E SUA RELAÇÃO COM A SAÚDE HUMANA.....	28
4. OBJETIVOS E METAS.....	30
5. ÁREA DE ESTUDO.....	31
5.1 LOCALIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA.....	31
5.2 ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO.....	34
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
6.1 COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS.....	35

6.2 MANIPULAÇÃO DOS TESTEMUNHOS.....	38
6.2.1 Análises Químicas (extração dos metais)	38
6.2.2 Fator de Enriquecimento (FE)	43
6.2.3 Índice de Geoacumulação (IGEO).....	44
7. RESULTADOS.....	46
7.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS.....	46
7.2 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)	53
7.3 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO)	56
8. DISCUSSÃO.....	59
9. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	62
APÊNDICE.....	70

1. INTRODUÇÃO

Apesar da escassez da água, seu uso indevido é um fenômeno generalizado. As pequenas comunidades e grandes cidades, agricultores e indústrias, países em desenvolvimento e as economias industrializadas, todos estão lidando inadequadamente com os recursos hídricos. A qualidade das águas superficiais está se deteriorando nas principais bacias hidrográficas devido aos resíduos urbanos e industriais (GALLEGO-ÁLVAREZ, 2018).

Com o crescimento acelerado das grandes capitais nos últimos 50 anos, as pequenas e medianas cidades também tem crescido e enfrentam novos desafios, como os efeitos relacionados com a expansão urbana comercial e industrial sem planejamento, trazendo consigo o incremento das emissões de contaminantes no meio ambiente (ROSER & ORTIZ-OSPINA, 2016).

Estudos indicam que em 2019 pouco mais de 80% dos rios do mundo estão contaminados e nesses rios são encontrados resíduos industriais, produtos químicos, águas residuais, entre outros. Da mesma forma, os recursos hídricos contaminados têm um impacto negativo para a flora e fauna, assim como também nos diversos ecossistemas que dependem destes (GALLEGO-ÁLVAREZ, 2018).

O Peru apresenta problemas de contaminação de diversas formas, um país com extensos recursos naturais e uma grande variedade de biodiversidade, na costa, serra e selva, cuja qualidade ambiental do ecossistema aquático é geralmente comprometida pelos diferentes usos socioeconômicos a que são destinados (HERNÁNDEZ, 2019; FERNANDES et al., 2020;). Nesse contexto, a situação da região de Puno se torna ainda mais crítica, já que desempenha um papel fundamental no desenvolvimento econômico do país, com crescimento em várias atividades geralmente incompatíveis entre si, trazendo consigo seus próprios problemas ambientais (TUMI, 2014; HUACANI, 2019).

À primeira vista, a maioria desses problemas hídricos parece estar diretamente relacionadas com metais pesados. A contaminação por metais tornou-se o maior problema ambiental, já que provém em grande parte, de fontes antrópicas que

constituem um perigo para a biota aquática e para o homem. Os metais pesados consideradas como tóxico, em geral, são aqueles que tem uma densidade igual ou superior a 6 g/cm³ quando está na forma elementar ou cujo número atômico é superior a 20 (excluindo alcalino e alcalino-terrosos). De acordo com a instituição norte-americana *Agency For Toxic Substance and Disease Registry* o Zn e Cu conjuntamente ao lado do Pb, As e do Hg encontram-se no topo da lista dos 10 maiores contaminantes de interesse ambiental (ATSDR, 2008; SALAS, 2014).

Nesse cenário, os sedimentos são reservatórios importantes e possíveis fontes de contaminação, porque os metais pesados não ficam retidos permanentemente e podem ser liberados na coluna da água por mudanças nos fatores condicionantes como o pH, Eh, oxigênio dissolvido ou a presença de quelatos orgânicos. A determinação de metais nos sedimentos é um bom indicador da origem dos poluentes no meio ambiente e dos impactos que podem produzir na biota aquática. (TUNDISI & TUNDISI, 2010).

Para o conhecimento do grau de contaminação por metais pesados presentes nos sedimentos, Zhuang et al. (2018), propõem índices de contaminação com base na relação entre o teor total do metal e seu valor de fundo (valor de referência), onde através da comparação entre os valores atuais e os valores de referência, ou seja, os conteúdos que a região naturalmente teria, sua presença é avaliada. Autores como Cáceres et al. (2013) no Peru, Jena (2019) na Índia, Bonotto (2020) no Brasil e Abidi et al. (2022) na Espanha entre outros, têm aplicado esse método satisfatoriamente como ferramenta para avaliar a contaminação de metais pesados em sedimentos aquáticos.

No Brasil, os índices de contaminação como o índice de geoacumulação (Igeo) e o fator de enriquecimento (FE) são aplicados em regiões estuarinas e de grande concentração industrial, visando a determinação da contaminação dos sedimentos por fontes antrópicas. Dessa forma, Oliveira et al. (2015) avaliaram os teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na baía do Guajará e rio Carnapijó nos sedimentos de fundo, visando a avaliação da extensão da contaminação dos sedimentos em áreas estuarinas. Os autores observaram que, a aplicação do Igeo indicou que o Pb é o

metal que apresenta maiores valores nos sedimentos e pode ser carreado por distâncias maiores que os demais elementos analisados. Portanto, esta é uma ferramenta importante para avaliação e monitoramento de agentes contaminantes.

Com base no exposto, o rio Coata, configura-se como um ponto estratégico de contaminação ambiental, pois ele atravessa várias cidades na região, especialmente Juliaca, que contém várias fábricas industriais responsáveis pelas emissões de sólidos, líquidos e de soluções gasosas no ambiente, somando-se também despejos domésticos da população, que acarretaram profundas transformações no ambiente. Portanto, o presente trabalho visa avaliar a contaminação de metais (Zn, Cu e Co) em sedimentos de testemunhos curtos em três setores do rio Coata, através da determinação do conteúdo total, sua comparação direta com concentrações de referência estabelecidas nas diretrizes de padrões de qualidade de sedimentos e emprego de índices de enriquecimento e geoacumulação.

2. JUSTIFICATIVAS

Nas últimas décadas, a contaminação das águas tem origem em diversas fontes, dentre as quais se destacam os efluentes domésticos, os efluentes industriais, o deflúvio superficial agrícola, estando, portanto, associada ao tipo de uso e ocupação do solo (OLIVEIRA, 2012). Os corpos de água numa região têm sido submetidos a fontes heterogêneas de contaminação.

No que diz respeito ao rio Coata, é uma das bacias de maior importância econômica do Puno devido às diversas atividades (agricultura, pecuária, piscicultura, etc) desenvolvidas naquela região. A parte média da bacia está localizado em uma das reservas hídricas mais importantes do país "*Lagunillas*" que é um espelho de água doce (65,12 km²) que poderia prover de água potável às cidades grandes como Puno, Juliaca e Lampa, como também expandir a fronteira agrícola e gerar eletricidade. O reservatório de *Lagunillas* tem um armazenamento de 500 milhões de metros cúbicos disponíveis que são renovados de forma permanente com as chuvas, o qual permitiu planejar projetos de irrigação (*Sistema Integral Lagunillas*) com uma área total de sub irrigação de 27.450 ha, sendo assim o maior sistema regulado da região (INRENA, 2007).

A importância do presente projeto está relacionada não somente aos níveis de concentração dos metais pesados no sistema aquático do rio Coata que pode colocar em risco o rico ecossistema em questão, mas principalmente com a exposição humana a estes contaminantes. A ação dos efluentes no corpo hídrico tem impacto tanto no comportamento físico-químico do rio quanto nos aspectos biológicos relacionados ao funcionamento do ecossistema aquático. Soma-se a isso, a liberação de esgotos em estado bruto em trechos ao longo do rio. Os efluentes industriais têm em seu conjunto de elementos químicos constituintes orgânicos e inorgânicos. As consequências ao ambiente fluvial são a contaminação das águas bem como do solo e o subsolo diretamente ligados aos cursos fluviais, acarretando na diminuição da qualidade desse recurso tanto para o funcionamento das características ecológicas da paisagem quanto para o uso humano (GUERRERO & ZAVALA, 2006).

Considerando a importância e a diversidade do uso do rio Coata pela população da região, trabalha-se com a hipótese de que as atividades antrópicas liberam uma quantidade significativa de metais pesados em vários setores do rio através da lixiviação, contaminando as águas, sedimentos e peixes, podendo acarretar em problemas de saúde à população residente em sua margem.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 GEOQUÍMICA AMBIENTAL

A natureza geoquímica das rochas e, conseqüentemente, do solo pode ser um fator de contaminação por metais, principalmente em águas subterrâneas. Metais pesados em água persistem por mais tempo que poluentes e muitos infiltram da superfície para o lençol freático (MAIA, 2010). Muitas são as investigações realizadas sobre a contaminação por metais pesados no meio ambiente. A presença dos elementos metálicos em sistemas aquáticos se origina pela interação da água com as rochas, sedimentos e a atmosfera que estão em contato e como resultado das forças hidrodinâmicas naturais, biológicas e químicas produz flutuações nas concentrações da água. (MARRUGO & PATERNINA, 2011).

A geoquímica ambiental constitui um excelente instrumento para conhecer e monitorar os recursos hídricos, considerando que ela estuda a química dos sólidos da Terra, seus componentes aquosos e gasosos e as formas de vida, auxiliando na avaliação dos impactos da contaminação dos ecossistemas por elementos químicos na biota e na saúde humana (ARAÚJO JÚNIOR, 2005).

Segundo Licht (2001), as respostas para a geoquímica ambiental são controladas, em primeiro lugar, pelos processos naturais, geológicos, pedológicos, climáticos e biológicos. Colocando-se a essa herança, a presença do homem adquire papel importante pelas possibilidades de alteração que promove no ambiente geoquímico a partir das concentrações urbanas, atividades industriais e agrícolas. Os mapas geoquímicos podem identificar áreas com excesso de elementos químicos potencialmente tóxicos, bem como áreas com deficiência de elementos essenciais, e podem ser úteis em vários trabalhos e investigações tanto na área da geoquímica ambiental como da saúde (MAIA, 2010).

A geoquímica ambiental possui as ferramentas capazes de diferenciar em vários sistemas (solos, rios, lagos, atmosfera de cidades), as contribuições químicas de origem natural (*Background*) daquelas de origem antropogênicas (humanas),

contribuindo para o reconhecimento dos mecanismos de transferência dos elementos essenciais e tóxicos da geosfera (litosfera, hidrosfera e atmosfera) à biosfera (CORRÊA, 2014).

3.2 CARACTERÍSTICAS DOS METAIS INVESTIGADOS

3.2.1 Zinco (Zn)

Aplicações:

- ✓ Fabricação de aço galvanizado, que apresenta um revestimento externo deste metal como proteção contra a corrosão.
- ✓ Fabricação de ânodos de sacrifício para proteção anticorrosiva de componentes metálicos como: tubos e tanques subterrâneos, navios, plataformas marítimas e materiais de construção.
- ✓ Na indústria de baterias e como pigmento branco na forma de ZnO (ZHANG et al., 2008).
- ✓ Apresenta ligações com o latão que está composto em 33% de zinco e 67% de cobre, embora também existam múltiplos usos das ligações de zinco, cobre e níquel, e o prestal, uma ligação de zinco (78%) e alumínio (22%) fácil de moldar e duro como aço.
- ✓ Preparação de ligações para moldagem. O mais utilizado contém 4% de alumínio (zamak), com o qual são fabricadas peças de fundição sob pressão (GHANBARI et al., 2007).

Comportamento no ambiente:

Embora não seja muito abundante na crosta terrestre pois representa apenas 0,012% da crosta terrestre (GONZÁLEZ-REIMERS et al., 1998). Em geral, as fontes

antropogênicas de zinco incluem mineração, queima de resíduos ou carvão e siderurgia (MOCCHIGIANI et al., 1996; MARTÍNEZ & PÉREZ, 2007).

A mobilidade do Zn aumenta consideravelmente à medida que o pH diminui, uma vez que aumenta sua solubilidade e o grau de dissociação dos complexos orgânicos, e sua adsorção às superfícies da matriz sólida diminui. Assim, o zinco pode entrar no lixiviado e se deslocar para as águas subterrâneas principalmente em meios ácidos, como os encontrados em resíduos de mineração (MORENO, 2003). Sua biodisponibilidade é muito maior no meio ácido do que em meio neutro e alcalino, pois em altos valores de pH forma complexos com íons de carbonato e hidróxido.

Na água e nos sedimentos, o Zn tende a adsorver à fração sólida, especialmente à matéria orgânica, argilas, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. O Zn também forma complexos com matéria orgânica dissolvida, como ácidos húmicos. A mobilidade do Zn é influenciada pelo potencial redox do meio, sendo mais móvel se as condições encontradas são oxidantes. Em meios redutores, o zinco precipita na forma de sulfeto, muito insolúvel, que limita drasticamente sua mobilidade (MARTÍNEZ & PÉREZ, 2007).

Toxicidade no ambiente aquático:

O Zn é um metal cujas características de biodisponibilidade são afetadas por mudanças no pH no ambiente aquático (SCHUBAUER-BERIGAN et al., 2009). Também se demonstrou que nos sedimentos do ambiente aquático existe uma relação entre os sulfetos voláteis e a toxicidade deste metal. A mobilidade do Zn também aumenta em águas salobras, devido à competição com outros cátions, como alcalino-terrosos, pelos centros de adsorção, interações que têm como resultados de dessorção de Zn (CASAS & CRECELIUS, 2009).

A elevada concentração deste metal em sedimentos aquáticos afeta diversos organismos como larvas de ostras, caranguejos, camarões, lagostas, diatomáceas marinhas ou moluscos filtradores e fitoplâncton marinho. Nos ambientes portuários a toxicidade deste metal foi demonstrada em sete espécies de invertebrados (WU et al.,

2010). Nos processos de dragagem nos portos, mostrou-se que este metal pode estar disponível para as larvas marinhas invertebradas, produzindo distúrbios biológicos como desenvolvimento anormal ou inibição do crescimento (RAMARITINAN et al. 2012).

3.2.2 Cobre (Cu)

Aplicações:

- ✓ O cobre é amplamente distribuído na natureza e é um metal que o homem tem feito uso desde os tempos pré-históricos. O nome Cu deriva da palavra latino de Chipre (*Cuprum*), de onde os romanos extraíram grandes quantidades deste metal (RIBA et al.,2005).
- ✓ Os romanos também exportavam cobre das minas do Rio Tinto, no sudoeste da Península Ibérica, na atual província de Huelva, Espanha (RIBA et al.,2005).
- ✓ A produção anual de cobre no mundo é de 12 milhões de toneladas, das quais se estima que 16% corresponde à reciclagem.
- ✓ O Cu também é utilizado na fabricação de equipamentos elétricos, materiais de construção como telhados e tubulações, máquinas industriais e diversos tipos de ligas.
- ✓ A mais antiga ligação de Cu conhecida é o bronze, formado pelo referido metal e o estanho na proporção 2:1.
- ✓ Outra ligação antiga conhecida é o latão, formado por Cu e Zn.
- ✓ Na ligação com o Ni, o Cu é utilizado para fabricação de moedas e como material de construção resistente à corrosão da água do mar, para o qual é amplamente utilizado em bombas submarinas, hélices de navios e materiais de construção para usinas de dessalinização.

- ✓ O cobre forma compostos instáveis nos quais está no estado de oxidação +1, mas seu estado de oxidação mais frequente é +2, como no sulfato de cobre, composto usado como pesticida para o controle de míldio da videira (caldo Bordolé) (SÁNCHEZ-CHARDI & LÓPEZ FUSTER, 2009).
- ✓ Os sais de cobre têm efeitos fungicidas e algicidas e são usados como anti-incrustante em redes e gaiolas de aquicultura (SNEDDON & TREMBLAY, 2011).
- ✓ Em geral, as fontes antropogênicas de cobre incluem as atividades de mineração, indústria elétrica, agricultura, lodos de esgoto e siderurgia (MARTÍNEZ & PÉREZ, 2007).

Comportamento no ambiente:

O cobre presente no ambiente tende a formar ligações com componentes sólidos dos solos e sedimentos, especificamente forma ligações fortes com matéria orgânica, razão pela qual tende a estar associado às frações mais finas dos sedimentos. Pode-se dizer que essa tendência a formar ligações, é muito mais pronunciada no cobre do que em outros cátions bivalentes. Na ordem de importância, matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn são os fatores mais importantes para adsorção de cobre, seguido das argilas. Portanto, caso haja matéria orgânica no meio, o cobre é praticamente imóvel (MARTÍNEZ & PÉREZ, 2007).

A distribuição do cobre em solos e sedimentos é muito menos sensível ao efeito do pH do que a de outros metais, uma vez que a solubilidade de algumas formas inorgânicas aumenta, como os hidróxidos, causada pelas mudanças no pH (aumento da acidez, no caso do hidróxido) que ocasiona rápida formação de complexos insolúveis (ATDSR, 2008).

Toxicidade no ambiente aquático:

A toxicidade crônica do cobre em organismos aquáticos é demonstrada por numerosos estudos, pois, sabe-se também que o Cu em ambientes aquáticos é um metal cuja especiação e biodisponibilidade é afetada pelo pH do meio (SCHUBAUER-BERIGAN et al., 2009).

No ambiente marinho, existe uma relação entre os sulfetos voláteis nos sedimentos e a toxicidade deste metal, no qual tem sido mostrado sua toxicidade em larvas marinhas de ostras, caranguejos, camarões e lagostas (CASAS & CRECELIUS, 2009). A literatura tem mostrado que os organismos expostos a sedimentos contaminados mostraram que fatores como a biodisponibilidade do metal, o teor de matéria orgânica e sulfetos, são de grande importância em causar toxicidade crônica em organismos.

Outros estudos realizados em sedimentos, especificamente em portos por dragagem, têm demonstrado que a ressuspensão leva à liberação de Cu e sua biodisponibilidade nos organismos vivos como as larvas, com sua consequente perturbação biológica, ou seja, desenvolvimento anormal e problemas de crescimento (ROMAN et al., 2008).

Por outro lado, outros autores concluíram que o cobre tem pouca tendência à bioconcentração em organismos aquáticos, com exceção dos moluscos filtradores e especialmente as ostras. Existem também numerosos estudos que mostram que o cobre não é sujeito a biomagnificação na cadeia alimentar (RAMAKRITINAN et al., 2012).

3.2.3 Cobalto (Co)

Aplicações:

- ✓ Usado em ligações para a fabricação de materiais magnéticos, na indústria cerâmica, em catalisadores e pinturas. A aplicação mais antiga do Co que ainda

continua vigente é como pigmento azul intenso na fabricação de porcelana e vidro.

- ✓ Os compostos de Co são usados como corantes em vidro, cerâmica e pinturas, como catalisadores e em produtos de secagem de tintas. Os corantes de cobalto têm uma cor azul característica, no entanto, nem todos os compostos de cobalto são azuis (CORTÉS et al., 2004).
- ✓ Também os compostos de cobalto são adicionados em quantidades pequenas a produtos de agricultura e medicina.
- ✓ O cobalto metálico é misturado com outros metais para formar ligações mais resistentes ao desgaste e corrosão. Estas ligações de Co têm uma variedade de usos em aplicações militares e industriais: imãs, motores de aeronaves, ferramentas de corte e trituradoras.
- ✓ Na medicina também são usadas ligações de Co em implantes de quadril e joelho (ATDSR, 2008).

Comportamento no ambiente:

O cobalto se encontra naturalmente em pequenas quantidades na maioria das rochas, solo, água, plantas e animais. Na natureza, o cobalto encontra-se associado ao níquel e, em menor grau ao arsênio (ATDSR, 2008). O cobalto é frequentemente associado a minerais de manganês, mostrando ambos os elementos um comportamento semelhante nos solos.

No meio ambiente, uma vez que o cobalto atinge o solo ou sedimento é absorvido forte e rapidamente pelos óxidos de Fe e Mn como também nos materiais cristalinos como alumino silicatos e goethita. Também é absorvido na fração húmica dos solos e na matéria em suspensão na água superficial. Os complexos formados entre cobalto e o ácido húmico tendem a sofrer um processo de envelhecimento, porque a interação entre seus componentes não é mais reversível, constituindo um sumidouro líquido deste elemento. Por outro lado, a formação de complexos com

alguns agentes orgânicos, como álcoois, pode aumentar a mobilidade do Co no solo. Foi demonstrado que as condições redutoras no ambiente aumentam a mobilidade do cobalto (MARTÍNEZ & PÉREZ, 2007).

Como em outros metais, o pH do meio é um fator importante na solubilidade e mobilidade do Co na água. Em meios ácidos o Co é mais solúvel e mais móvel. À medida que o pH aumenta, formam-se hidróxidos e carbonatos insolúveis que precipitam e aumentam a adsorção (ATDSR, 2008).

Toxicidade no ambiente aquático:

Em geral, os problemas de contaminação ambiental relacionados ao Co são inferiores aos produzidos e estudados para outros metais pesados. No entanto, problemas de toxicidade ambiental foram demonstrados por Co em sistemas aquáticos nas proximidades de áreas de mineração e pela descarga de poluentes provenientes das indústrias têxteis (NAGPAL et al., 2004).

Norwood et al. (2007) realizaram diversos estudos que mostraram os diferentes problemas de toxicidade aguda e crônica que este metal apresenta em sistemas aquáticos. No entanto, há uma deficiência em termos de disponibilidade de critérios e diretrizes para qualidade ambiental para o Co devido à falta de dados toxicológicos conclusivos.

3.3 CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS POR METAIS

Os sedimentos são um recurso natural que deve ser amplamente estudado devido a seu elevado valor ecológico e socioeconômico ao constituir uma parte importante da dinâmica das bacias hidrográficas, estuários e áreas costeiras. A origem do termo sedimento vem do latim, associado a raiz (*sedis*), que nessa língua significa “assentamento”, “deposição”. Dessa forma, numa tradução etimológica literal, o termo é utilizado para descrever o que está disponível para o transporte, aquilo que se deposita ou se depositou ou, ainda, o que é passível de se depositar. Os sedimentos,

por sua gênese, são classificados em terrígenos, clásticos e litogênicos, quando são originados por fragmentos de rochas pré-existentes, ou bioquímicos quando decorrem de precipitação de elementos químicos (TRINDADE et al., 2012).

Os sedimentos aquáticos são considerados um sumidouro de grande quantidade de substâncias e elementos químicos de origem natural ou gerados por diferentes atividades antrópicas. De fato, Baggio & Horn (2010), analisaram teores totais e distribuição dos metais pesados Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn em sedimentos superficiais do rio Formoso, Estado de Minas Gerais. Os autores constataram que os teores totais dos metais Cd e Cr nos sedimentos ultrapassaram os valores de referência estabelecidos pela Legislação Brasileira e que a disponibilidade desses metais nos sedimentos é resultado direto dos resíduos metalorgânicos gerados pela agricultura comercial.

Os metais pesados não dependem apenas de sua concentração total, mas também a forma química em que são encontrados é muito importante. Essa forma determina o potencial de sua mobilização e seu comportamento uma vez mobilizado (ÁLVAREZ-IGLESIAS & RUBIO, 2008). A quantidade de metais pesados nos sedimentos depende de diferentes variáveis: características do metal, matéria orgânica, tamanho do grão, sua capacidade de troca iônica e sua composição mineral. A maioria dos metais permanece na fração fina (<63µm) devido ao seu maior teor de matéria orgânica e sua maior área de superfície específica (IDRIS et al, 2007). Portanto, a fração fina também tem uma biodisponibilidade maior do que a fração mais grossa (> 2mm).

Os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante no esquema de poluição de sistemas de rios por metais pesados. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, os sedimentos agem como carregadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em decorrência de mudança nas condições ambientais tais como: pH; potencial redox ou presença de quelantes orgânicos

(LUQUE et al., 1998). Estudos realizados por Mortatti et al. (2012) analisaram as concentrações dos metais pesados Cu, Co, Cr, Zn, Ni e Pb e sua respectiva distribuição nos perfis dos sedimentos de fundo do alto rio Tietê. Os autores verificaram uma influência que apresenta características antrópicas dos esgotos domésticos e efluentes industriais.

3.4 METAIS PESADOS E SUA RELAÇÃO COM A SAÚDE HUMANA

A dieta alimentar é a fonte de todos os substratos e elementos necessários ao metabolismo animal. Dentre estes elementos, estão os chamados micronutrientes, que incluem metais como: cobre, zinco e ferro (MATOS et al., 2017). No entanto, quando estes estão presentes nos alimentos em concentrações elevadas, podem ser absorvidos e acumular-se nos tecidos. A toxicidade de um composto qualquer, incluindo os metais, está diretamente relacionada à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, da via de administração e da absorção. Cerca de vinte metais são reconhecidos como tóxicos (GONÇALVES et al., 2015).

Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais susceptíveis às substâncias tóxicas. A maioria destes metais não desempenha nenhuma função conhecida no organismo. Excluindo-se as comunidades expostas ocupacionalmente ou habitantes de áreas reconhecidamente contaminadas, a ingestão de alimentos contaminados é a via de introdução mais importante para a maior parte dos compostos tóxicos, inclusive de metais tóxicos, no organismo (OMS, 1998).

Após a ingestão e absorção de uma determinada substância pelo organismo, essa passará pelo processo de transporte e distribuição e poderá ser biotransformada, acumulada e/ ou excretada (modificada ou não). Em cada estágio, esta substância poderá estar presente sob diferentes formas físicas e químicas e poderá ter papéis fisiológicos importantes e participar de processos biológicos vitais, ainda que, se presente em doses elevadas, possa causar efeitos tóxicos ao organismo. Estas observações são bastante apropriadas quando são considerados os efeitos adversos dos metais tóxicos para qualquer organismo vivo. Esses efeitos estarão relacionados,

não só à dose, mas também à forma química, já que, principalmente essa última, afetará a biodisponibilidade e a toxicidade destes elementos (OLIVEIRA, 2012).

4. OBJETIVOS E METAS

O objetivo deste estudo é avaliar o grau de contaminação do Zn, Cu e Co em sedimentos de testemunhos curtos do rio Coata Região Puno – Peru, integrando os seguintes critérios de avaliação ambiental:

- I. Concentração dos metais em sedimentos para comparar as concentrações com os guias de qualidade internacional dos sedimentos;
- II. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) e;
- III. Cálculo do Índice de Geoacumulação (Igeo)

5. ÁREA DE ESTUDO

5.1 LOCALIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA

O rio Coata está localizado na região sul do Peru, mais especificamente no Departamento de Puno (Figura 1). O rio Coata é um afluente do Lago Titicaca que atravessa o território peruano, especificamente na região de Puno (HUACANI, 2019). Cobre os corpos de água desde sua nascente (Nevado de Quilca) até sua desembocadura no Lago Titicaca com uma extensão de 170 km. O rio Coata está limitado pelas seguintes bacias hidrográficas: pelo Norte limita com o rio Ramis; pelo Sul limita com o rio Illpa; pelo Leste se encontra com o Lago Titicaca e pelo Oeste limita com os rios Lampa e Cabanillas.

O rio homônimo se encontra dentro da região de Puno, a qual possui uma população de mais de um milhão de pessoas. A região possui 17 unidades hidrográficas que representam 64% do território Regional Puno. Trata-se de uma área que oferece inúmeros bens e serviços ecossistêmicos, incluindo os paisagísticos e de recreação e turismo, tais como as Ilhas de *Amantani*, *Uros* e *Taquile*, além da possibilidade da pesca e da prática de diversos esportes aquáticos, entre outros. Entretanto, a região também é altamente urbanizada e sofre com impactos de origem antropogênica, tais como o lançamento de esgoto, descargas contínuas de efluentes industriais, atividades de mineração e o uso inadequado de resíduos sólidos que são desenvolvidas nas cidades do seu entorno, principalmente a zona alta e média (HUACANI, 2019).

Em relação às fontes de contaminação, aproximadamente 70% das indústrias do Puno se encontram na cidade de Juliaca, das quais se destacam refinarias de petróleo, metalúrgicas, químicas, indústrias têxteis e de vestuário, entre outras. A cidade de Juliaca conhecida como a "*Capital de la Integración Andina*" e seu polo comercial em grande magnitude é considerada uma das principais economias da região. De acordo com a Autoridade Nacional de Águas (ANA), o rio está poluído pelos 250 litros por segundo de água de drenagem e resíduos sólidos que recebe

principalmente da cidade de Juliaca, indicando que as águas do rio Coata ultrapassam os limites máximos permitidos (LIPA VILCA, 2019).

A cidade de Juliaca foi criada em 1926, e hoje com uma população de 375.267 habitantes é considerada a cidade mais importante na região sul do Peru. Segundo projeções da Câmara de Comércio e Produção de San Román (Puno), o artesanato, a mineração e o comércio são as atividades que tiveram maior presença nesta cidade nos últimos 20 anos. Para Olivera Vargas, outro indicador desse crescimento econômico em Juliaca é a instalação de inúmeras entidades financeiras e redes transnacionais com seus respectivos Shopping Centers. Com estes indicadores estima-se que em 2025 Juliaca será a quarta maior economia nacional.

Além dos efluentes industriais lançados no rio Coata, existe também o problema do esgoto doméstico: estima-se que mais de 70% da população da região não conta com tratamento adequado de esgoto doméstico, o qual é lançado *in natura* no rio, sem nenhum tratamento. A contaminação tornou-se um problema ambiental determinante, uma vez que o referido ecossistema está em situação crítica devido aos altos níveis de poluição causados pelo lançamento de esgoto, atividades de mineração e o uso inadequado de resíduos sólidos que são desenvolvidos nas cidades do seu entorno, principalmente a zona alta e média (QUISPE, 2019).

Este fato foi repetidamente denunciado pelos moradores da área, que enviaram sua solicitação ao Município Provincial de San Román, EPS SEDA-Juliaca, Direção Regional de Saúde e às Agências de Avaliação e Inspeção Ambiental, a fim de controlar o despejo de esgotos, dejetos, resíduos contaminantes e de mineração, uma vez que estes prejudicam a saúde e o meio ambiente dos habitantes que vivem próximos a esta bacia, principalmente afetando o uso da água para fins de qualidade humana e agrícola (JABUR, 2015; GALLEGOS-ÁLVAREZ, 2018; LIPA VILCA, 2019; TOVALINO, 2019). Além disso, essas condições diminuem a capacidade de hospedar flora e fauna, afetando a biomassa (SULLCA, 2013; QUISPE et al., 2020).

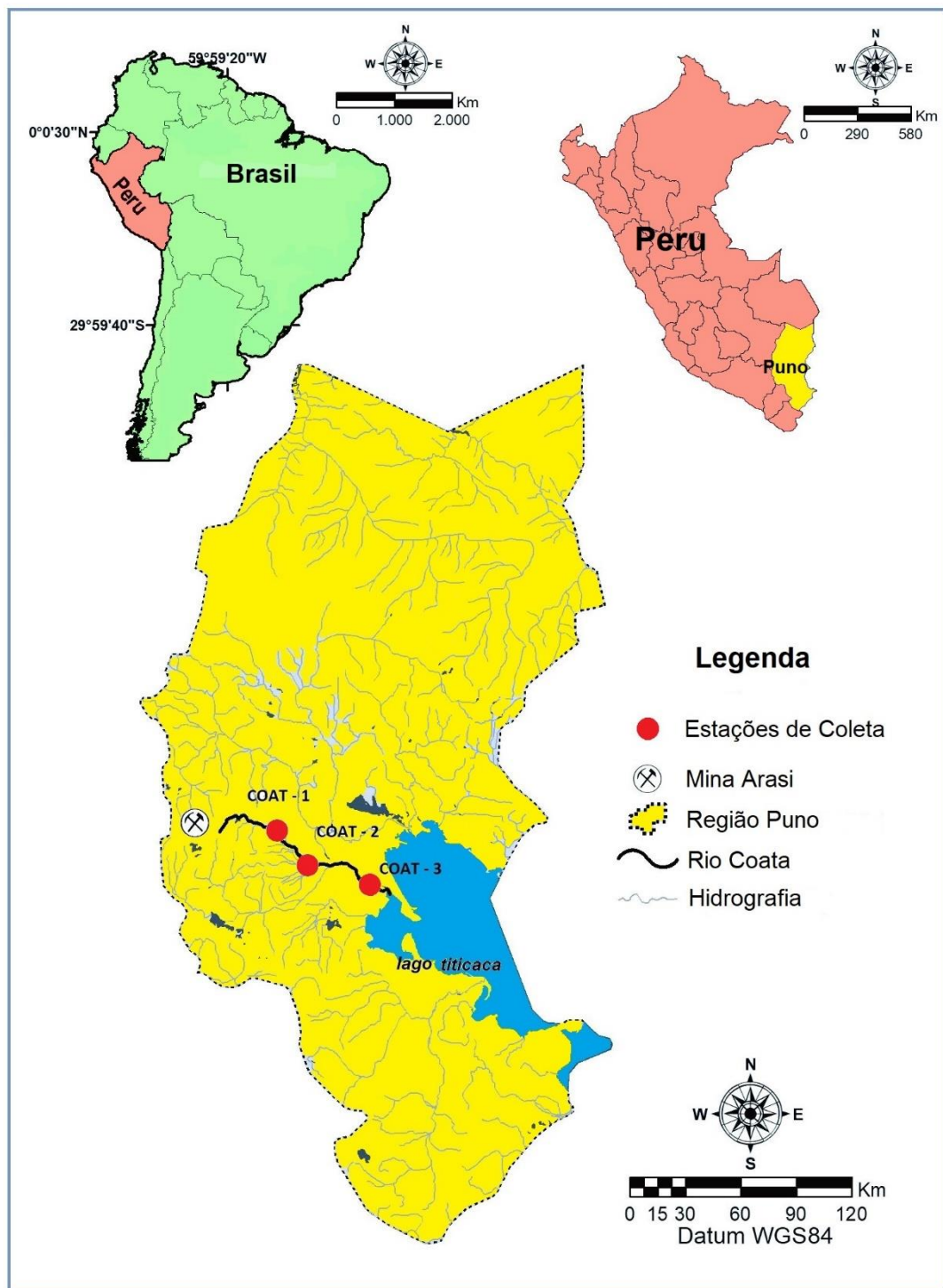


FIGURA 1 – Localização do rio Coata na região Puno, Peru (fonte: MATAMET & BONOTTO, 2019).

5.2 ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

De acordo com Carlotto et al. (2010), estruturalmente a região está afetada por formações dobradas e levantadas que seguem um alinhamento geral andino NW-SE. O elemento estrutural mais importante da região está constituído pelo alinhamento vulcânico do *Tacaza-Sillapaca* cuja configuração parece ser controlada pelo sistema de falhas de direção NE-SW.

As unidades estratigráficas que ocorrem na região são: 1) Grupo Maure: onde se encontram as formações Ayabacas, Saracocha, Hualhuani, Labra; 2) Grupo Puno: onde se encontram as formações Muñani, Huacane; 3) Grupo Iscay; 4) Grupo Ambo Inferior; 5) Grupo Cabanillas: onde se encontra a formação Calapuja (DIAZ et al., 2012). Geomorfologicamente a área de estudo se encontra sobre as unidades denominadas *Zona de la Meseta del Collao* ou *Altiplano*, desenvolvido sobre os 3810 m do poço tectônico que ocupa o Lago Titicaca; e as zonas de *cumbres* que flanqueiam a meseta; as mesmas que tem uma elevação de até 6384 m.

Na região predomina um clima com temperaturas de -15 a 12 °C durante a maior parte do ano, já que o clima é típico das zonas alto-andinas, seco e frio. Há diferença de dezembro a março que são os meses de maior temperatura com fortes chuvas e tormentas (SENAMHI, 2016). As atividades de mineração concentram-se no entorno da área próxima ao rio Vila Vila que recebe as águas de outros rios secundários para formar o rio Lampa e cuja confluência com o rio Cabanillas forma o rio Coata (INRENA, 2007). As atividades de exploração de metais, instaladas nessa região há cerca 100 anos, representa um considerável impacto ambiental para a região.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

Três testemunhos de sedimentos foram coletados em estações previamente selecionadas (COAT-1, COAT-2 e COAT-3) durante a maré baixa ao longo do rio Coata. A coleta das amostras de sedimento foi realizada no período de março 2019 (Figura 2). Foram utilizados tubos PVC (8 cm de diâmetro) previamente lavados e descontaminados. As estações de amostragem estão indicadas nas Figuras 3 a 5.

O testemunho COAT-1, com aproximadamente 24 cm foi coletado em 328872/8314894 (altitude: 3288 m; próximo ao distrito de *Palca*), o testemunho COAT-2 com aproximadamente 27 cm foi coletado em 381330/8289939 (altitude: 3813 m; próximo aos distritos *Lampa/Cabanillas*) e o testemunho COAT-3 com aproximadamente 33 cm foi coletado em 402797/8275181 (altitude: 3821 m; próximo ao distrito de *Juliaca*, em direção à desembocadura do Lago Titicaca). As estações de amostragem foram georreferenciados com Sistema de Posicionamento Global (GPS).

Imediatamente após a coleta, os tubos com sedimento foram mantidos sob refrigeração (4⁰C) e conduzidos ao LABIDRO-Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (IGCE/UNESP-Rio Claro).

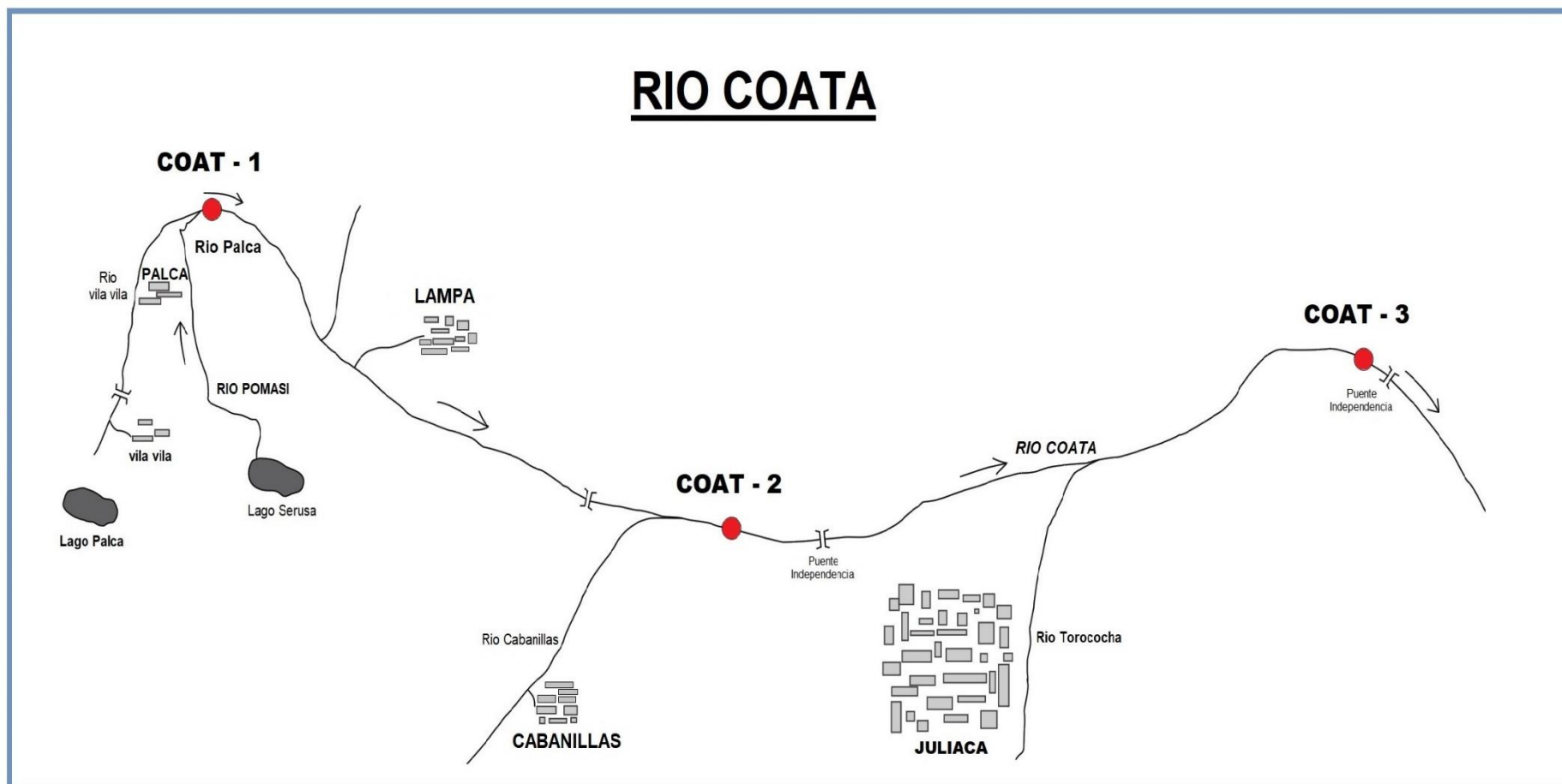


FIGURA 2 – Localização das estações de coleta no rio Coata. Estação COAT-1: distrito de Palca; estação COAT-2: distritos de Lampa/Cabanillas; estação COAT-3: distrito de Juliaca, região Puno, Peru (fonte: MATAMET & BONOTTO, 2019).



FIGURA 3 – Área de coleta de amostra no rio Coata (Estação COAT-1), próximo ao distrito de Palca, região Puno, Peru (fonte: Este estudo 2022).



FIGURA 4 – Área de coleta de amostra no rio Coata (Estação COAT-2), próximo aos distritos de Lampa/Cabanillas, região Puno, Peru (fonte: Este estudo 2022).



FIGURA 5 – Área de coleta de amostra no rio Coata (Estação COAT-3), próximo ao distrito de Juliaca, região Puno, Peru (fonte: Este estudo 2022).

6.2 MANIPULAÇÃO DOS TESTEMUNHOS

6.2.1 Análises Químicas (extração dos metais)

No laboratório, os tubos com amostras foram abertos e os sedimentos foram seccionados em intervalos de 3 cm. Em seguida as amostras foram acondicionadas em bolsas de plástico bem fechadas e congeladas para as análises químicas (Figura 6).

Para as determinações das concentrações do Zn, Cu e Co nos sedimentos, primeiramente, as amostras foram secas em estufa e, em seguida pulverizadas em moinho com potes de ágata. Em seguida foi realizado o procedimento de preparação das pastilhas prensadas que constou no uso de aproximadamente 8g de material a ser analisado (sedimento) e 1,6g de compactante (Cera Wax ® da marca Merck e fórmula $C_6H_8O_3N$) pesados em balança analítica. As misturas preparadas com a

adição do material e cera foram homogeneizadas por 20 minutos no misturador de marca Turbula®.

Após a etapa de mistura, cada amostra foi colocada sobre uma camada de ácido bórico (3,5g) e compactada a 40 toneladas por 1 minuto na prensa hidráulica (modelo Herzog HTP-40) (Figura 7).

A concentração de Zn, Cu e Co foi determinada por Espectrometria de fluorescência de raios X por intermédio do equipamento modelo S8 Tiger da Bruker instalado no LARIN-Laboratório de Radiações Ionizantes do UNESPetro-Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo-IGCE/UNESP/Rio Claro (Figura 8). Os resultados das análises foram obtidos em µg do elemento/g de sedimento (ppm).



FIGURA 6 – Processo de tratamento físico dos sedimentos no laboratório

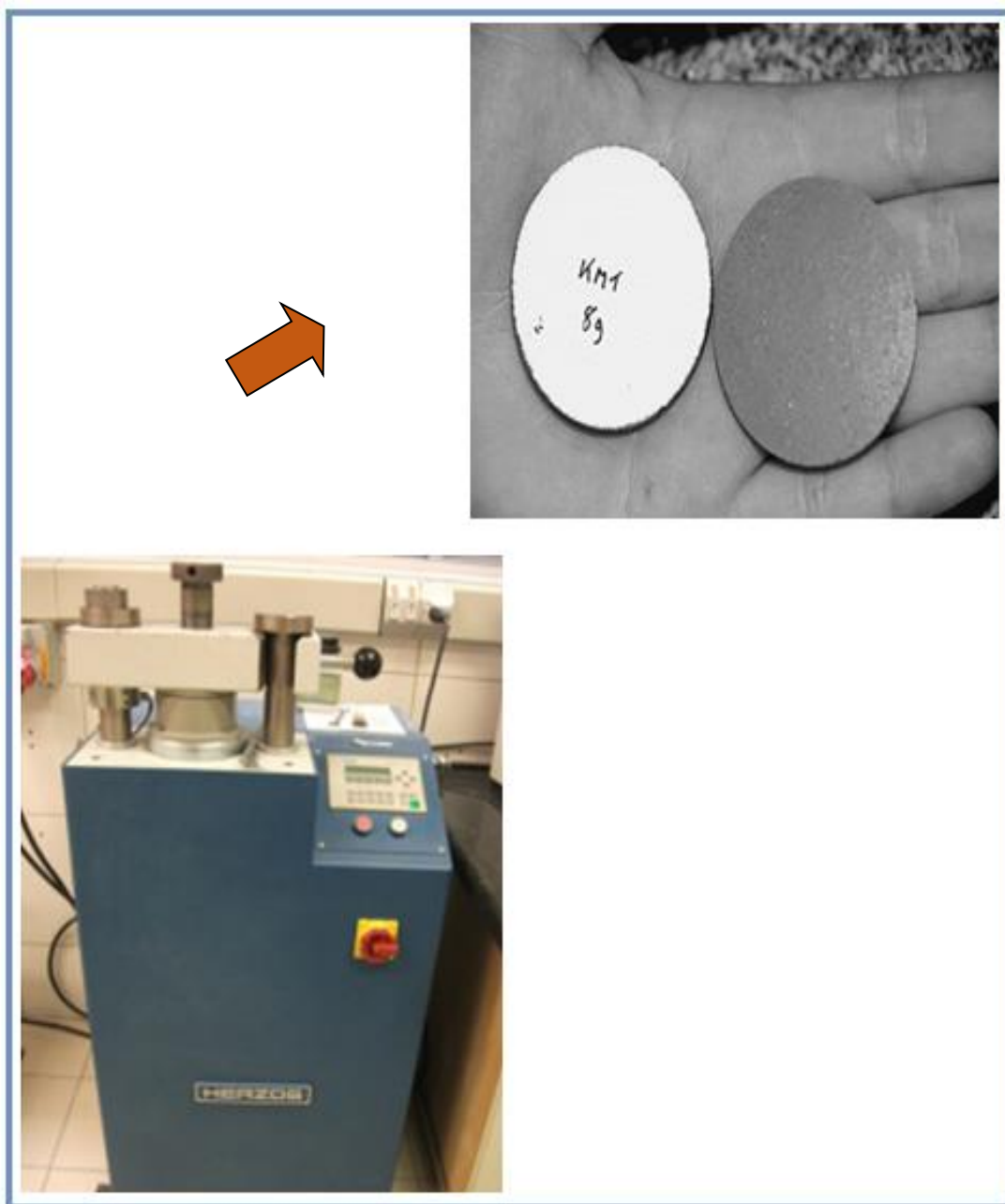


FIGURA 7 – Prensa Hidráulica (modelo Herzog HTP-40) e exemplo de pastilha de pó prensado para a análise de fluorescência de Raios X pelo S8 Tiger da Bruker (fonte: Este estudo 2022).



FIGURA 8 – Espectrômetro de Fluorescência de raios X S8 Tiger da Bruker (fonte: Este estudo 2022).

6.2.2 Fator de Enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) foi proposto na década de 1970, sendo atualmente amplamente utilizado para a avaliação de contaminação por metais pesados em sedimentos fluviais e lacustres, bem como em solos. Identifica anomalias nas concentrações de metais levando em consideração o grau de enriquecimento contribuído por efeitos antrópicos em relação a um elemento normalizador. Este método foi aplicado em lagos e rios na Europa (CIEŚLEWICZ et al., 2018).

Na literatura, usualmente, são utilizados como elementos normalizadores o Al, Fe, Si e Mn por se encontrarem em concentrações naturais nos sedimentos, também em função de suas altas concentrações em argilominerais e também devido geralmente sua ausência em fontes antrópicas significativas (ABRAHIM & PARKER, 2008). Segundo Cieślewicz et al. (2018) o elemento normalizador mais utilizado é o Al, no entanto, Ti, Li, Sc e Zr também podem ser usados. Alguns autores como Lima Neto et al. (2016) utilizam Zr como elemento normalizador por ser um elemento químico de pouca mobilidade nos sedimentos e fracamente associado às atividades humanas.

Para o cálculo dos fatores de enriquecimento com base em Zr pode ser aplicada a equação 1, conforme metodologia descrita por Lee et al. (1997):

$$FE = [(Me_{(a)}/Zr_{(a)}) / (Me_{(f)}/Zr_{(f)})] \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

FE = Fator de enriquecimento

$Me_{(a)}$ = Concentração do metal de interesse na amostra analisada

$Zr_{(a)}$ = Concentração do zircônio na amostra analisada

$Me_{(f)}$ = Concentração de referência do metal de interesse

$Zr_{(f)}$ = Concentração de referência do zircônio (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

O fator de enriquecimento foi organizado em 7 categorias por Feng et al. (2004), como pode ser observado na Tabela 1

TABELA 1 – Categorias de contaminação a partir dos valores de (FE) calculados

NÍVEL	VALOR	CATEGORIAS
I	FE< 1	Sem enriquecimento
II	FE=1-3	Baixo enriquecimento
III	FE=3-5	Enriquecimento moderado
IV	FE=5-10	Enriquecimento moderadamente alto
V	FE=10-25	Enriquecimento alto
VI	FE=25-50	Enriquecimento muito alto
VII	FE>50	Enriquecimento extremamente alto

6.2.3 Índice de Geoacumulação (Igeo)

O Igeo, semelhante ao FE, também é utilizado para diferenciar entre a origem dos metais devido aos processos naturais relativamente às atividades humanas, indicando assim o grau de influência da ação antropogênica no meio ambiente.

O índice de geoacumulação foi proposto pela primeira vez por Müller (1969) e obtido através da equação 2:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (1,5 * C_b)] \quad \text{Eq.2}$$

Onde:

C_n = concentração do metal medido na amostra;

C_b = concentração de base ou de referência e

1,5 = fator que minimiza as variações do valor de referência.

A partir do cálculo avalia-se os graus de qualidade, que variam de 0 até 6, conforme os valores apresentados na Tabela 2 na qual constam as categorias propostas por Müller (1969).

TABELA 2 – Classificação do grau de contaminação a partir dos valores de (Igeo) calculados

GRAU	VALOR	CATEGORIA
0	$I_{geo} < 0$	Sem contaminação
1	$I_{geo} \rightarrow 0 > a \leq 1$	Sem contaminação a contaminação moderada
2	$I_{geo} \rightarrow 1 > a \leq 2$	Contaminação moderada
3	$I_{geo} \rightarrow 2 > a \leq 3$	Contaminação moderada a alta
4	$I_{geo} \rightarrow 3 > a \leq 4$	Contaminação elevada
5	$I_{geo} \rightarrow 4 > a \leq 5$	Contaminação elevada a extrema
6	$I_{geo} \rightarrow 5 > a \leq 6$	Contaminação extrema

7. RESULTADOS

7.1. CONCENTRAÇÃO DOS METAIS

Na Tabela 3 estão apresentados os valores médios, assim como os valores máximos, mínimos e os desvios padrão das concentrações do Zn, Cu e Co nos três testemunhos coletados no rio Coata.

TABELA 3 – Valores médios, máximos, mínimos e seus desvios padrão (ppm) para o Zn, Cu e Co analisados nos testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, região Puno/Peru.

Prof. (cm)	COAT-1			COAT-2			COAT-3		
	Zn	Cu	Co	Zn	Cu	Co	Zn	Cu	Co
0-3	501,00	46,00	28,50	639,00	48,00	39,00	407,00	46,00	26,00
3-6	496,00	25,00	28,00	621,00	30,00	25,40	408,00	47,00	25,70
6-9	389,00	22,00	36,70	608,00	35,00	26,40	407,00	46,00	29,00
9-12	436,00	18,00	32,10	519,00	35,00	24,40	425,00	47,00	28,00
12-15	387,00	15,00	28,90	489,00	35,00	22,70	449,00	47,00	24,00
15-18	375,00	13,00	25,00	606,00	35,00	29,00	619,00	92,00	29,00
18-21	408,00	22,00	22,50	489,00	37,00	24,20	609,00	95,00	23,90
21-24	524,00	23,00	30,30	501,00	33,00	25,20	609,00	96,00	22,30
24-27				501,00	36,00	26,70	612,00	96,00	26,20
27-30							612,00	95,00	23,40
30-33							618,00	95,00	22,90
Média	439,50	23,00	29,00	552,56	36,00	27,00	525,00	72,91	25,49
Máximo	524,00	46,00	36,70	639,00	48,00	39,00	619,00	96,00	29,00
Mínimo	375,00	13,00	22,50	489,00	30,00	22,70	407,00	46,00	22,30
Des. Pad	59,26	10,17	4,31	63,84	4,92	4,84	102,00	25,21	2,40

Fonte: Este estudo (2022)

Na Figura 9, se observa o comportamento dos metais nos sedimentos do testemunho COAT-1, coletado no local próximo ao distrito de Palca. A concentração dos metais ocorre na ordem decrescente Zn>Cu>Co, com valores máximos de

524,00, 46,00 e 36,70 ppm, respectivamente. Para o testemunho COAT-2, coletado no local próximo aos distritos de Lampa/Cabanillas, a concentração dos metais foi da ordem $Zn > Cu > Co$, com valores máximos de 636,00, 48,00 e 39,00 ppm, respectivamente (Figura 10). Já nos sedimentos do testemunho COAT-3, coletados no local próximo ao distrito de Juliaca em direção a desembocadura do Lago Titicaca, a ordem foi também $Zn > Cu > Co$, com valores máximos de 619,00, 96,00 e 29,00 ppm, respectivamente (Figura 11).

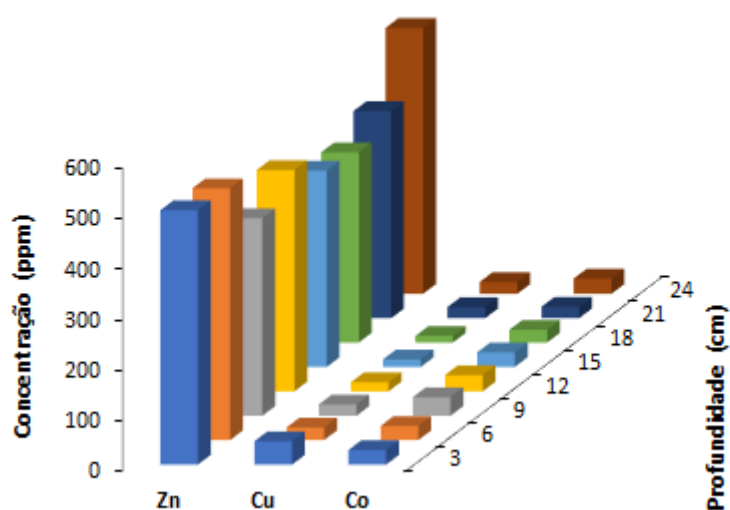


FIGURA 9 – Distribuição dos metais zinco, cobre e cobalto nas camadas sedimentares do testemunho COAT-1.

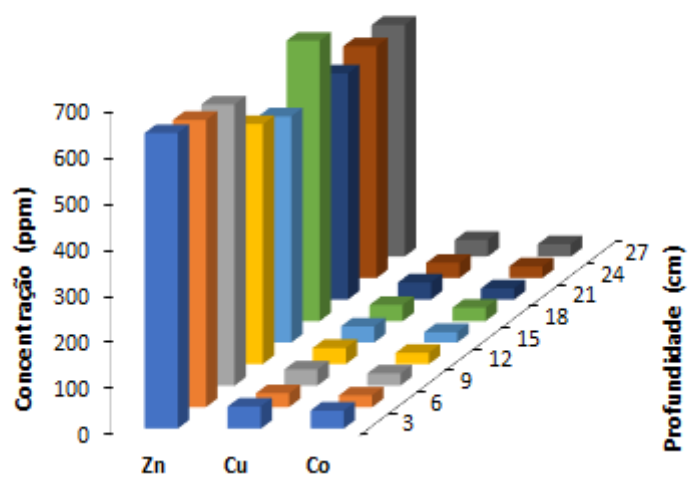


FIGURA 10 – Distribuição dos metais zinco, cobre e cobalto nas camadas sedimentares do testemunho COAT-2.

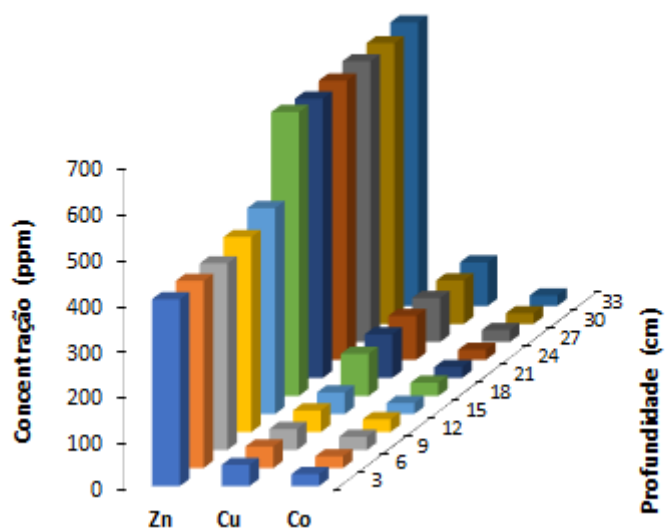


FIGURA 11 – Distribuição dos metais zinco, cobre e cobalto nas camadas sedimentares do testemunho COAT-3.

Na Tabela 4 é apresentado uma comparação entre valores médios obtidos neste estudo e guias de qualidade internacional. Esta etapa permitirá estabelecer, em primeira instância por exemplo, as estações de coleta mais contaminadas pela atividade humana e possivelmente determinar que metais estão alterando o ecossistema aquático do rio Coata. Foram empregados diferentes critérios ou guias de concentração para a determinação da qualidade ambiental: limites inferiores (IDQG) e superiores (PEL) estabelecidos pela Agência Ambiental Canadense (CCME, 2002); limites inferiores (ER-L) e superiores (ER-M) estabelecidos pela USEPA e descritos por Long et al. (2006) e os folhelhos geológicos (rocha argilosa folheada). Essas concentrações são tomadas como média mundial e foram descritas por Turekian & Wedepohl (1961).

TABELA 4 – Concentrações médias dos metais Zn, Cu e Co (ppm), nos sedimentos nos testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, e os guias da qualidade de sedimento (ppm) propostos pela *Environment Canada*, *USEPA*, bem como os valores da Média Global.

	COAT-1	COAT-2	COAT-3	ENVIROMENTAL CANADA		USEPA		AVERAGE GLOBAL
				ISQG	PEL	ER-L	ER-M	
Zn	439,50	552,56	525,00	124	271	37,9	61,7	95
Cu	23,00	36,00	72,91	18,7	108	-	69	45
Co	29,00	27,00	25,49	10,0	-	-	-	19

Fonte: Este estudo (2022)

As concentrações de metais, assim como para *ISQG/PEL-Environment Canada*, estão na Figura 12. Como pode ser observado, o Zn nos sedimentos dos três testemunhos apresentou concentrações superiores a ISQG (124 ppm) e PEL (271 ppm), seguido pelo Cu que apresentou nos três testemunhos concentrações superiores ao ISQG (18,7 ppm) e inferiores ao PEL (108 ppm). Já para o Co as concentrações foram superiores ao ISQG (10,0 ppm) nos três testemunhos.

Observa-se também que as concentrações de metais, assim como aquelas estabelecidas pela Agência Norte-americana *USEPA*, mostraram que o Zn nos sedimentos apresentou concentrações superiores a ER-L (37,9 ppm) e ER-M (61,7 ppm) nos três testemunhos. Já o Cu apresentou concentrações inferiores ao ER-M (69 ppm) nos testemunhos COAT-1 e COAT-2, porém no COAT-3 as concentrações de Cu foram superiores a este valor. Em relação ao Co a *USEPA* não apresentou valores máximos e mínimos para o metal. (Figura 12).

As concentrações foram também comparadas com os limites dos folhelhos da média global, conforme ilustrado na Figura 12. Observa-se que para o Zn e Co, as concentrações nos sedimentos foram superiores ao AVG_{Zn} (95 ppm) e AVG_{Co} (19 ppm) nos três testemunhos. Por último, o Cu apresentou concentrações superiores ao AVG_{Cu} (45 ppm) nos testemunhos COAT-1 e COAT-2, porém, no COAT-3 apresentou concentrações inferiores a este valor.

Estes resultados indicam que altas concentrações de Cu, Co e especialmente o Zn nos sedimentos do rio Coata pode ser motivada, entre outros, por contribuições antropogênicas de várias fontes municipais e industriais, no entanto, uma melhor estimativa de contaminação de sedimentos foi realizada e será apresentada a seguir levando-se em conta os critérios do fator de enriquecimento e índice de geoacumulação.

A seguir, está apresentada a concentração de metais em sedimentos de outras regiões. Na África por Bawa et al. (2018), no Lagos Nigéria (Zn= 5,69 e Cu=21,2 ppm); na Europa, Cieslewicz et al. (2017), nas áreas protegidas na Polônia (Zn= 278 e Cu=31,7 ppm) e na Ásia Yin et al. (2018), no Lago Chaohua, na China (Zn=91,5 e Cu=9,95 ppm). Estes autores encontraram concentrações menores do que as medidas no rio Coata, sendo maior a diferença com o Cu encontrado na Polônia quando comparada ao testemunho COAT-1.

Quanto à América do Sul, estudos relacionados à análise de metais em sedimentos têm sido realizados por Capaleto et al. (2018), no Lago Guaíba, Rio Grande do Sul/Brasil (Zn=21,03 e Cu=4,17 ppm); outro caso foi relatado por Fuentes-Hernández et al. (2019), no Saco Golfo de Cariaco, Venezuela (Zn=75 e Cu=58 ppm).

Assim, pode-se dizer que as concentrações relatadas pelos autores estão bem abaixo dos níveis encontrados no rio Coata.

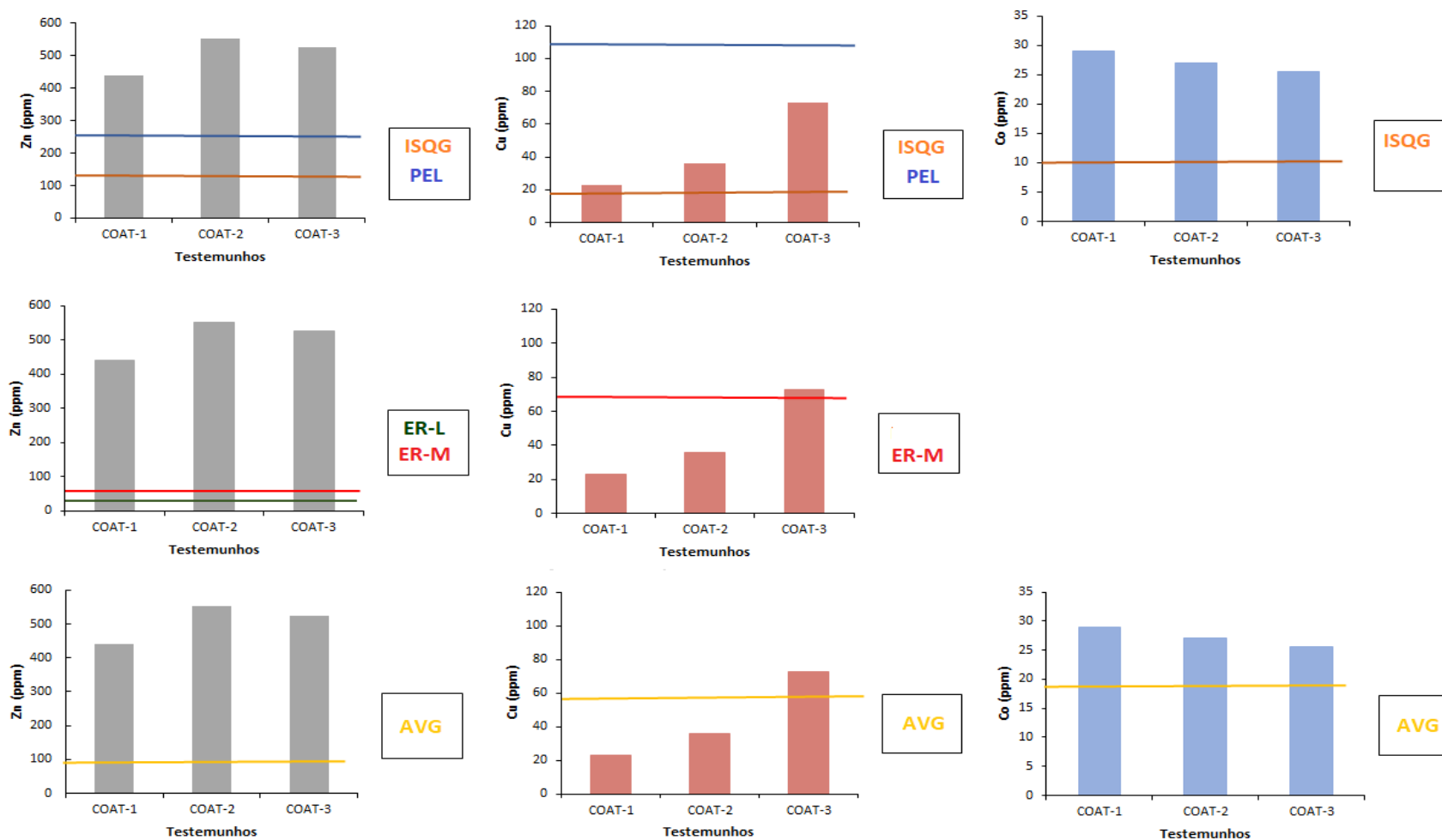


FIGURA 12 – Comparação das concentrações dos metais Zn, Cu e Co nos três testemunhos de sedimentos COAT-1, COAT-2 e COAT coletados no rio Coata com os valores de qualidade internacional de sedimentos: (ISQG/PEL) propostos pela Agência Ambiental Canadense (CCME, 2002); (ER-L/ER-M) propostos pela USEPA (LONG et al., 2006) e os valores da Média Global (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

7.2. FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Os resultados detalhados para a obtenção do FE dos metais nos testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 encontram-se nas Tabelas A1 – A3 (Apêndice). As concentrações dos metais (Zn, Cu e Co) foram normalizadas com o zircônio (adotado como elemento normalizador) de acordo com o cálculo do fator de enriquecimento (Eq. 1 – seção 6.2.2). A Tabela 5 mostra em negrito (e vermelho) os valores de FE máximos encontrados para cada metal obtidos através dos dados representados nas Tabelas A1- A3 (Apêndice).

TABELA 5 – Concentração do Zn, Cu e Co em sedimentos e fator de enriquecimento nos três testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, região Puno/Peru.

TESTEMUNHO	PARÂMETRO	FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)		
		Zn	Cu	Co
COAT-1	Média	2,6	0,3	0,9
	Máximo	3,2	0,5	1,1
	Mínimo	2,2	0,2	0,7
	Desvio Padrão	0,3	0,1	0,1
COAT-2	Média	3,0	0,4	0,7
	Máximo	3,5	0,5	1,0
	Mínimo	2,6	0,3	0,6
	Desvio Padrão	0,4	0,1	0,1
COAT-3	Média	3,5	1,0	0,8
	Máximo	4,5	1,5	1,0
	Mínimo	2,3	0,6	0,7
	Desvio Padrão	0,8	0,4	0,1

Fonte: Este estudo (2022)

O fator de enriquecimento para o Zn apresenta valores entre 2,2 e 4,5 ($2,6 \pm 0,3$), Cu entre 0,2 e 1,5 ($0,3 \pm 0,1$) e Co entre 0,6 e 1,1 ($0,9 \pm 0,1$). De acordo com o valor calculado, o Zn nos três testemunhos COAT-1, COAT-2 e COA-3, apresentou um FE médio = 3,7 (enriquecimento moderado), sugerindo a ocorrência de contaminação de origem antrópica. Já o Cu nos testemunhos COAT-1 e COAT-2, apresentou um FE médio = 0,5 (sem enriquecimento), sugerindo origem natural, indicando ausência de contaminação e no COAT-3 o Cu apresentou um FE = 1,5 (baixo enriquecimento), apontando contaminação de origem antrópica para esse metal (Figura 13C). No que diz respeito ao Co nos três testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3, foi calculado um FE médio = 1,0 (baixo enriquecimento), sugerindo origem natural que indica ausência de contaminação deste metal nos três pontos.

Segundo os autores Zhang & Lui (2002) e Feng et al. (2004), o fator de enriquecimento entre 0,5 e 1,5 sugere que os metais podem vir da crosta terrestre ou de processos naturais de meteorização, enquanto que o FE superior a 1,5 indica que uma porção do material é introduzida por processos não naturais ou seja por fontes antrópicas.

Fatores de enriquecimento quase semelhantes aos resultados deste trabalho foram observados por Abidi et al. (2022) na lagoa de Tunís, Nordeste da Tunisia, onde foram encontrados FE para os metais Zn = 0,60-0,81 e Cu = 1,55-2,03. Um alto valor de FE para o Zn = 8,10 foi observado por Garcia-Ordiales et al. (2016) no rio Nalon, norte de Espanha. Ainda, altos valores do enriquecimento nos metais Zn=13,2, Cu=114,3 e Co=2,8 foram registrados na lagoa Ria de Aveiro em Portugal (MARTINS et al., 2017).

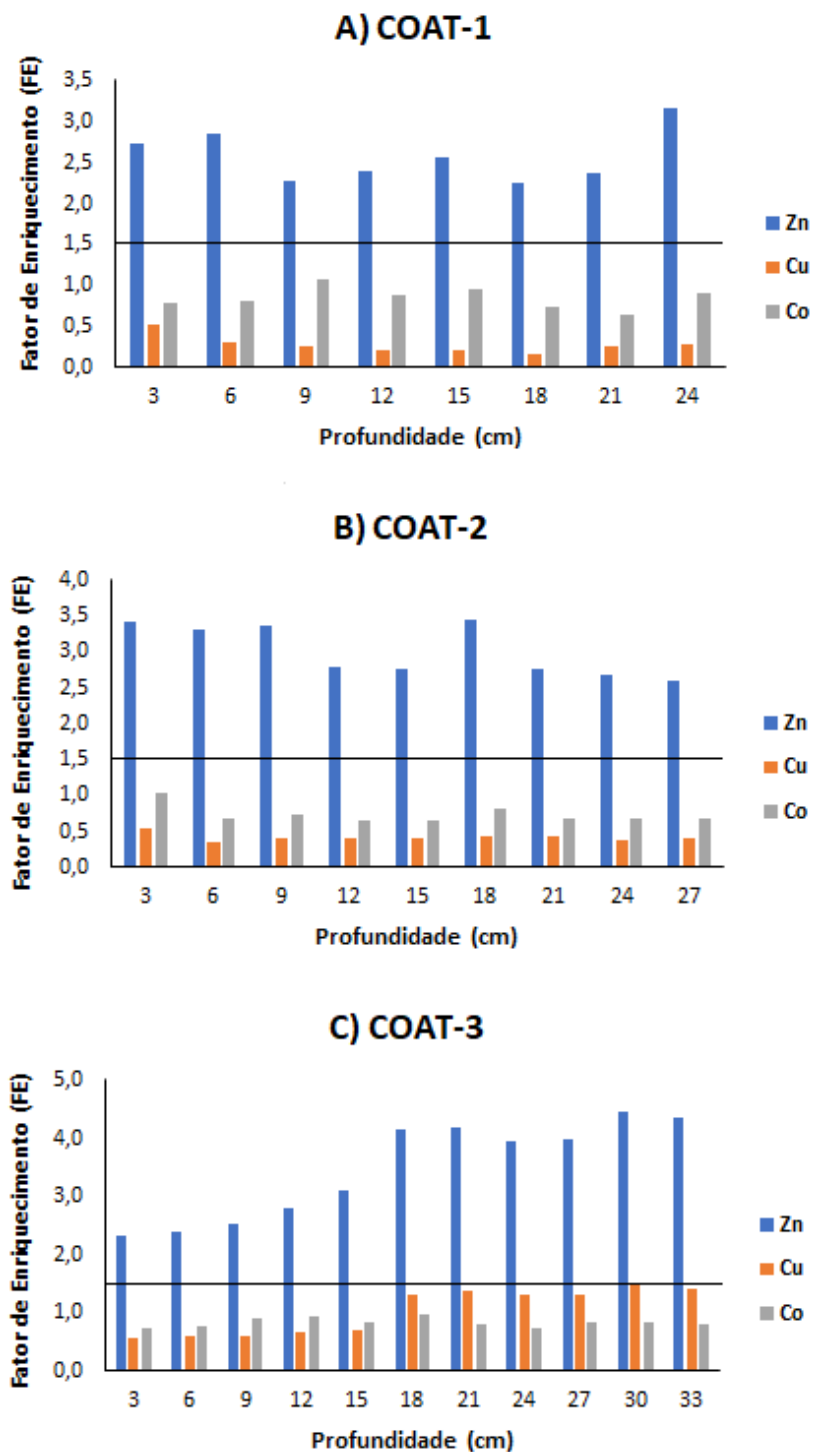


FIGURA 13 – Fator de enriquecimento das camadas sedimentares dos testemunhos A) COAT-1, B) COAT-2 e C) COAT-3, coletados no rio Coata, região Puno/Peru.

7.3 ÍNDICE DE GEOACUMUALÇÃO (IGEO)

Os resultados detalhados para a obtenção do Igeo nos testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 são apresentados nas Tabelas A4 – A6 (Apêndice). Para estimar o índice de geoacumulação são necessários valores das concentrações dos metais de interesse e do *background* geoquímico regional conforme indicado na Eq.2 (seção 6.2.3), tendo sido adotado neste trabalho os valores de referência propostos por Turekian & Wedepohl (1961).

A Tabela 6 e a Figura 14 mostram os índices de geoacumulação e grau de contaminação obtidos a partir dos dados apresentados nas Tabelas A4 – A6 (Apêndice).

TABELA 6 – Índice de geoacumulação e grau de contaminação do Zn, Cu e Co em sedimentos nos três testemunhos COAT-1, COAT-2 e COAT-3 no rio Coata, região Puno/Peru.

TESTEMUNHOS	PARÂMETROS	ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO)			GRAU DE CONTAMINAÇÃO		
		Zn	Cu	Co	Zn	Cu	Co
COAT-1	Média	1,62	-1,66	0,01	2	0	1
	Máximo	1,89	-0,56	0,37	2	0	1
	Mínimo	1,40	-2,38	-0,34	2	0	0
	Desvio Padrão	0,19	0,55	0,22	1	1	1
COAT-2	Média	1,95	-0,92	-0,10	2	0	0
	Máximo	2,17	-0,49	0,45	3	0	1
	Mínimo	1,78	-1,17	-0,33	2	0	0
	Desvio Padrão	0,17	0,18	0,23	1	1	1
COAT-3	Média	1,86	0,02	-0,17	2	1	0
	Máximo	2,13	0,51	0,03	3	1	1
	Mínimo	1,52	-0,56	-0,36	2	0	0
	Desvio Padrão	0,29	0,54	0,14	1	1	1

Fonte: Este estudo (2022)

O Zn, no testemunho COAT-1 apresentou um Igeo = 2 (contaminação moderada) e no COAT-2 e COAT-3 apresentou um Igeo = 3 (contaminação moderada a alta). O Cu apresenta um Igeo = 0, indicando como " sem contaminação" nos testemunhos coletados em COAT-1 e COAT-2; no COAT-3 o Cu apresentou um Igeo = 1, sugerindo "sem contaminação a contaminação moderada" para este metal. Para finalizar, o Co apresentou nos três testemunhos um Igeo = 1 indicando como " sem contaminação a contaminação moderada" para este metal.

Em resumo, de acordo com o índice de geoacumulação, os sedimentos coletados nas estações COAT-1, COAT-2 e COAT-3 do rio Coata estão nas categorias de contaminação moderada a contaminação alta pela presença de Zn, enquanto que pela presença de Cu e Co estão na categoria de sem contaminação a contaminação moderada (Figura 14).

O Zn nas três estações COAT-1 e COAT-2 e COAT-3 com valores de Igeo de 1,62 e 1,95 superam aqueles encontrados por Trujillo-Gonzáles & Torres-Mora, (2015) na cidade de *Villavisencio*-Colômbia, onde o Igeo foi de 0,5 e 0,3 apesar de que esta cidade tem uma população superior a meio milhão de habitantes. Igualmente, este valor do Igeo para o Zn está abaixo daquele de 2,44 registrado na China (SHI et al., 2012) e de 3,04 em Porto Alegre-Brasil (GARCÍA-MARTÍNEZ & POLETO, 2014). O Cu e Co, no entanto, com valores negativos de Igeo (-1,66 e -0,99 = Cu; 0,01 e -0,17 = Co) estão abaixo daqueles descritos por Trujillo-Gonzáles & Torres-Mora, (2015), onde o Igeo para o Cu foi de 2,6 e 0,9.

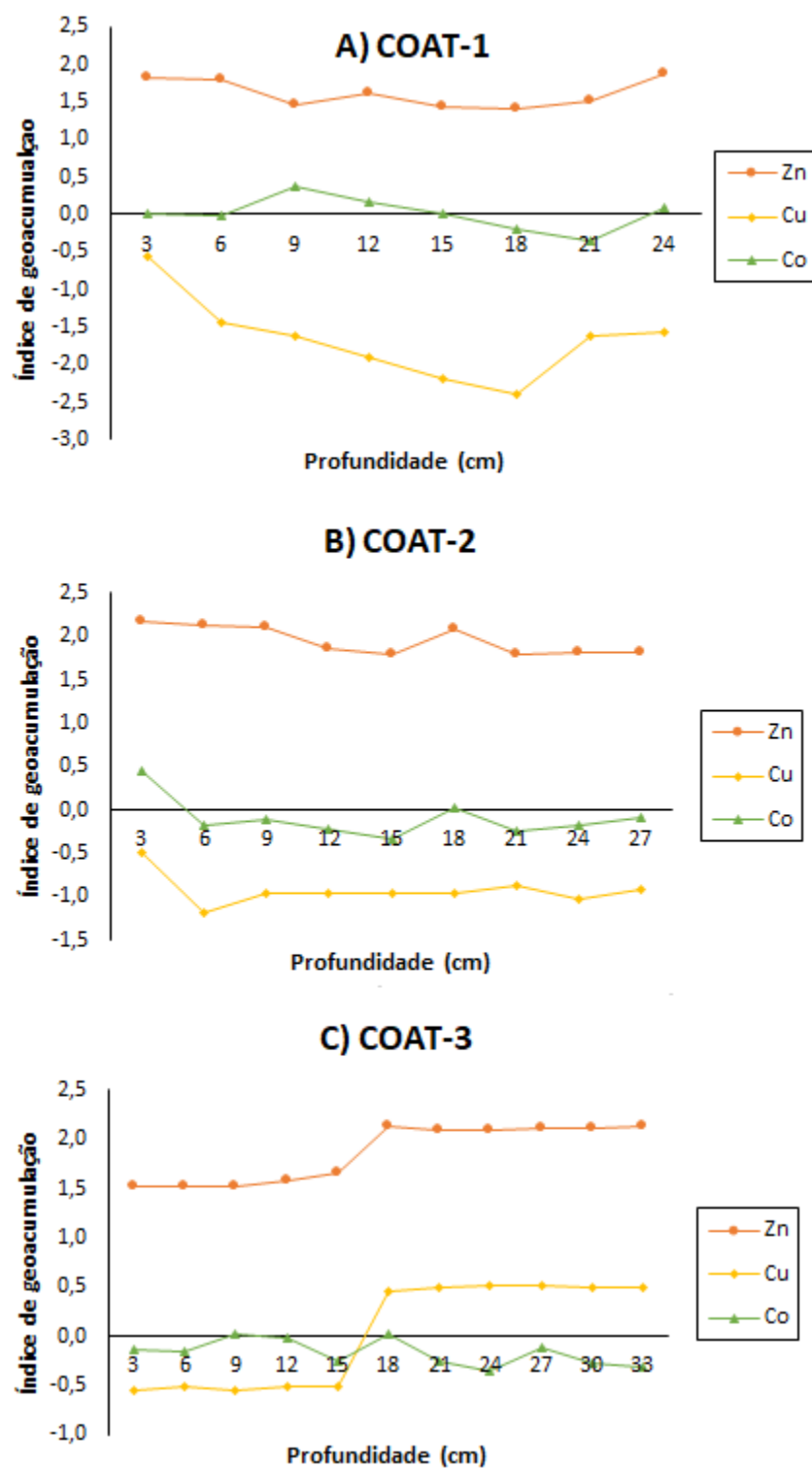


FIGURA 14 – Índice de geoacumulação nas camadas sedimentares dos testemunhos A) COAT-1, B) COAT-2 e C) COAT-3, coletados no rio Coata, região Puno/Peru.

8. DISCUSSÃO

Como foi mencionado anteriormente, os sedimentos do COAT-3 foram considerados o mais contaminado por Zn, Cu e Co (maiores valores de fator de enriquecimento), sendo que a provável origem desses elementos é antrópica ($FE > 1$ para Zn, Cu e Co). O COAT-3 está localizado próximo ao distrito de Juliaca, considerado o principal emissor de grandes quantidades de esgoto *in natura* que drena uma vasta região urbana e industrial (HUACANI, 2019).

Assim, possivelmente a principal fonte de metais relaciona-se com esgotos domésticos e águas de drenagem urbana e em menor escala pelos efluentes industriais. MARANHO et al. (2015) relatam que os esgotos são reconhecidos por liberarem no ambiente uma grande variedade de xenobióticos, tais como produtos de higiene e cuidados pessoais, fármacos, surfactantes, HPA, metais, entre outros. Segundo Godoy et al. (1997), ao estudarem metais em sedimentos na Baía de Guanabara, os autores concluem que a contaminação por metais está relacionada com o estabelecimento de indústrias e sua intensificação. Desde então, pesquisadores vêm registrando eventos de contaminação desta natureza.

Quevedo-Álvarez et al. (2019) apontam que, em Cuba, o esgoto urbano é considerado a principal fonte de poluição em ambientes marinhos, sendo que no ambiente marinho, o principal efeito observado é a alteração física da textura do sedimento nas proximidades do local de lançamento, devido à entrada de sedimentos finos.

Os sedimentos do COAT-1 e COAT-2, os quais ocuparam respectivamente o 2º e 3º lugar com maiores concentrações de metais nos sedimentos, apresentaram FE superior a 1 para Zn e Co no COAT-1, indicando que tais contaminantes possuem origem antrópica. Além disso, foram classificados segundo seus graus de contaminação de Igeo como moderadamente contaminados (Tabela 14). O COAT-1 e COAT-2, estão localizados próximos às zonas urbanas Palca e Lampa/Cabanillas, que são ambientes que também possuem uma atividade urbana com a presença de

possíveis contaminantes, como a emissão atmosférica e o lançamento de efluentes com a presença de metais, principalmente o distrito de Palca que se encontra próximo à zona mineira Arasi. A *Autoridad Nacional del Agua* (ANA), entidade que realiza estudos sobre a qualidade da água e o *Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental*-OEFA concluíram que a mineradora Arasi é a causadora dos danos ao meio ambiente, gerando infiltrações subterrâneas que afetam a camada freática com altos teores de ácidos introduzidos nos corpos de água e solo.

A análise do fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo) demonstrou relações de contaminação associada ao Zn. As principais fontes associadas a estes contaminantes na zona de estudo são antropogênicas, já que o rio Coata atravessa áreas altamente urbanizadas mais especificamente a cidade de Juliaca, recebendo derrame de combustíveis fósseis e vários tipos de efluentes sem tratamento adequado. Abessa et al. (2014) relatam que, no Brasil, o esgoto urbano é considerado a principal fonte de poluição em ambientes aquáticos, sendo que nestes ambientes, o principal efeito observado é a alteração física da textura do sedimento nas proximidades do local de lançamento, devido a entrada de sedimentos finos.

O (Igeo) demonstrou de forma geral que o Zn, Cu e Co são também responsáveis pela contaminação do rio Coata. Existem resultados corroborados pelo trabalho de Cáceres et al. (2013) no qual foi descrito que as concentrações de metais encontradas no Lago Titicaca são ainda superiores do que as encontrados no rio Coata.

9. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nos sedimentos dos testemunhos coletados no rio Coata tornou-se possível obter as seguintes conclusões:

A avaliação de contaminação dos sedimentos por comparação do conteúdo total de Zn, Cu e Co com as concentrações de referência estabelecidas pela CCME e USEPA indica que nos três testemunhos (COAT-1, COAT-2 e COAT-3) coletados no rio Coata os metais têm concentrações acima do PEL. O zinco pode ser considerado como o contaminante mais relevante devido ao fato de que suas concentrações excederam o nível máximo de risco ecológico (ER-M) nos três testemunhos e o cobre pelo menos na estação COAT-3. Além disso, os níveis de Zn e Co nos sedimentos excederam o teor médio correspondente aos folhelhos globais, porém, somente o Cu apresentou valor acima dos folhelhos no COAT-3. Isso sugere uma possível influência antropogênica nas estações estudadas no rio Coata.

Segundo o critério do fator de enriquecimento FE nos sedimentos, ocorreu enriquecimento moderado para o Zn em todos os testemunhos, enquanto o Cu apresentou sem enriquecimento no COAT-1 e COAT-2 e baixo enriquecimento no COAT-3. Entretanto, o Co mostrou baixo enriquecimento em todos os testemunhos coletados.

Em concordância, ao aplicar o índice Igeo, se observou que os sedimentos dos testemunhos coletados no rio Coata são de contaminação moderada a alta pela presença do Zn, enquanto que pela presença de Cu é do tipo sem contaminação no COAT-1 e COAT-2 e contaminação moderada no COAT-3. Entretanto, o Co apresentou contaminação do tipo moderada em todos os testemunhos.

Em adição, os sedimentos do rio Coata apresentam elevadas concentrações de Cu, Co e especialmente o Zn presentes próximo às áreas urbanizadas (COAT-1, COAT-2 e COAT-3). Porém, um estudo geológico mais detalhado da área seria um fator importante para a determinação dessas elevadas concentrações de Zn e assim poder definir se essas contribuições são naturais ou antropogênicas.

REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABESSA, D., SOUSA, E., RACHID, B., ZARONI, L., GASPARRO, M., HORTELLANI, M., SARKIS, J. (2014). Using Sets of Geochemical Analyses and Toxicity Tests to Assess the Effects of Sewage Disposal in Santos Bay, Brazil. *Journal of Environment and Human*, 2014(3), 34–47.
- ABIDI, M.; YAHYAOU, A.; RIM B A.; CHOUBA, L.; GUEDDARI, M. (2022). Evaluation of heavy metal pollution risk in surface sediment of the South Lagoon of Tunis by a sequential extraction procedure. *Scientia Marina* 86(1). March 2022, e028, Barcelona (Spain)
- ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. (2008). Assessment of heavy metals enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring Assessment*. v. 136, p. 227-238, 2008
- AHSANULLAH M. (1976). Acute toxicity of cadmium and zinco to seven invertebrate species from Western Port, Victoria. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* 1976; 27: 187-196.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P., RUBIO, B. (2008). The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: application to the assessment of toxic risk. *Mar Pollut Bull* 2008; 56:973-983.
- ARAÚJO JÚNIOR F. F. (2005). Análise geoquímica dos elementos maiores, menores e traço dos sedimentos de corrente das principais drenagens do açude de Lucrécia Rio Grande do Norte. 2005. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Católica de Brasília, Brasília, 2005
- ATDSR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE CONTROL. (2008). Cromo. División de Toxicología y Medicina Ambiental. Departamento de Salud y Servicios humanos de los EEUU. Servicio de Salud Pública. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades; 2008
- BAGGIO, H.; HORN, A. H. (2010). Teores totais e distribuição dos metais pesados Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn nos sedimentos de corrente e de fundo do rio do Formoso – MG. *Geografias*, Belo Horizonte, v. 6, n. 1, p. 107-117, 2010.
- BAWA-ALLAH, K. J., SALIU, O., ADEBAYO. (2018). Integrated assessment of the Heavy Metal Pollution Status and Potential Ecological Risk in the Lagos lagoon, South West, Nigeria, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 10.1080/10807039.2017.1384694.
- BONOTTO, D.M. (2020). Tracking pollutants in selected Brazilian drainages from araxá city. *Applied Radiation and Isotopes* 155 (2020) 108916.
- BITAN, A.; KABIR, S.; SELIM, A.; NAZIM, M.; AHSAN, A. (2013). Enrichment factor and geoaccumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area

of Sitakund Upazilla (Bhatiary-Kumira), Chittangong, Bangladesh. *J. Geochem. Explor.* 125, 130-137.

- CÁCERES, L., O., RAMOS, S., VALDEZ, R., CHOQUE, R., CHOQUE, S., FERNÁNDEZ, O., STRACEK, P., BHATTACHARYA. (2013). Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 9979–9994
- CAPELETO, L. T.; TIECHER, J.; SOUZA DE OLIVEIRA, R. ANDREAZZA, A.; VASCONCELLOS, F.; OLIVEIRA CAMARGO. (2018). Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil, *Environmental Monitoring and Assessment*, 190 (3), 16 – 26.
- CARLOTTO, V.; ACOSTA, H.; MAMANI, M.; CERPA, L.; RODRÍGUEZ, R.; JAIMES, F.; NAVARRO, P.; CUEVA, E.; CHACALTANA, C. (2010). Los Dominios Geotectónicos del Territorio Peruano. Ingemmet Lima.
- CASAS A., CRECELIUS E. (2009). Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Envirno Toxicol Chem* 2009; 13: 529-536.
- CCME. (2002). Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life, CCME EPC-98. Prepared by Environment Canada, Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on water quality guidelines, Ottawa.
- CIEŚLEWICZ, J. M., KOBIERSKI, M., CICHOSZ. (2018). Geochemical assessment of lake sediments in protected areas in Poland – a search for reference condition, *Journal of Limnology*, 77(1), 35-45.
- CORTÉS, DA., MEDINA, A., ESCOBEDO, JC., ESCOBEDO, S., LÓPEZ, MA. (2004). Uso de sistemas bioactivos en la formación de apatita en la superficie de aleaciones base cobalto. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 2004: 863-868.
- CORRÊA, J.M. (2014). Metais pesados em água, sedimentos e peixes no rio maranguapinho, região metropolitana de fortaleza, Ceará. Universidade Federal do Ceará.
- DIAZ, A.; CARPIO, M.; RAMIREZ, J. (2012). Estudio Geológico Económico e Rocas y Minerales Industriales en la Región de Puno. *Boletín N° 30, Serie B. Ingemmet-Lima*.
- FENG, H.; HAN, X.; ZHANG, W.; YU, L. A. (2004). preliminary study of heavy metal contaminaton in Yangtze River intertdal zone due to urbanizaton. *Marine Polluton Bulletn*, v.49, p. 11-12, 910–915. 2004
- FERNANDES, G. W., ARANTES-GARCIA, L., BARBOSA, M. (2020). Biodiversity and ecosystem services in the Campo Rupestre: A road map for the sustainability of the hottest Brazilian biodiversity hotspot. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2530064420300638>

- FUENTES-HERNÁNDEZ, MV.; SANGUINETTI-GAMBOA, OA.; ROJAS DE ASTUDILLO, LL. (2019). Environmental Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of the Gulf of Cariaco. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 35, núm. 1, pp. 101-114, 2019.
- GALLEGO-ÁLVAREZ, I. (2018). Assessing corporate environmental issues in international companies: A study of explanatory factors. *Business Strategy and the Environment*, 27(8), 1284–1294. <https://doi.org/10.1002/bse.2175>.
- GARCÍA-MARTÍNEZ, L.L., POLETO C. (2014). Assessment of diffuse pollution associated with metals in urban sediments using the geoaccumulation index (Igeo). *Journal of Soils and Sediments*. 2014; 14(7): 1251-1257.
- GARCIA-ORDIALES, E.; LOREDO, J.; CIENFUEGO, P.; COVELLI, S.; FLOR-BLANCO, G.; FONTOLAN, G.; ROQUEÑÍ, N.; ORDOÑEZ, A.; FLOR, G. (2017). Heavy metals and metalloids in sediments of the Nalon River estuary saltmarsh (Northern Spain). *Comunicações Geológicas* (2016) 102, Especial I, 69-72
- GHANBARI K, MOUSAVI MF, SHAMSIPUR M, KARAMI H. (2007). Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn polyaniline rechargeable battery. *J Power Sources* 2007; 170: 513-519.
- GONZÁLEZ-REIMERS E, MARTÍNEZ-RIERA A, SANTOLARIA-FERNÁNDEZ F. (1998). Relative and combined effects of ethanol and protein deficiency on zinc, iron, Copper, and manganese contents in different organs and urinary and fetal excretion. *Alcohol* 1998; 16: 7-12.
- GODOY, J.M., MOREIRA, I., BRAGANÇA, M. J., WANDERLEY, C., MENDES, L.B. (1997). A study of Guanabara Bay sedimentation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227(1-2), 157–160.
- GONÇALVES, P.E.R. S., OLIVEIRA, A.P., CRUZ, I.F., ZEILHOFER, P., DORES, E.F.G.C. (2015). Distribuição espacial de metais potencialmente tóxicos em água superficial nas bacias dos rios Cuiabá e São Lourenço – MT. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.20, p.157-168, 2015
- GUERRERO, B.C.; ZAVALA, B.C. (2006). Influence of the mining activity at Ramis River basin – Puno. In: Geological Society of Peru (Ed.), *Proc. XIII Peruvian Geological Congress*. Geological Society of Peru, Lima, pp. 127-130 (in Spanish).
- HERNÁNDEZ CUEVAS, F. I. (2019). Valoración contingente del recurso hídrico: Caso reserva ecológica de Cuxtal, Yucatán. *Scielo.Conicyt.Cl*. https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0718-235X2019000100014&script=sci_arttext&lng=e
- HUACANI, Y. (2013). Valoración económica del agua para consumo en la ciudad de Juliaca-2013.

- IDRIS, A.M, ELTAYEB, M.A, POTGIETER-VERMAAK, VAN GRIEKEN R, POTGIETER, J.H. (2007). Assessment of heavy metals pollution in Sudanese harbours along the Red Sea Coast. *Microchem J* 2007; 87: 104-112.
- INRENA - National Institute of Natural Resources. (2007). Evaluation of water resources in the cabanillas and lampa river basins. Inreana, Juliaca, 240p.
- JABUR, C.J.C. (2015). Environmental training and environmental management maturity of Brazilian companies with ISO14001: empirical evidence. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261300721X>.
- JENA, V, V.; GHOSH S.; PANDE A.; KRESIMIR MALDINI.; NATALIJA MATIC. (2019). Geo-Accumulation Index of Heavy Metals in Pond Water Sediment of Raipur. *Biosci. Biotech. Res. Comm.* 12(3): 585-588 (2019)
- LEE, P.K.; TOURAY, J.C.; BAILLIF, & ILDEFONSE, J.P. (1997). Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Sci. Total. Environ.*, 201, 1-15, 1997.
- LICHT, O.A.B. (2001). Geoquímica multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná. 2001. 236 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- LIMA NETO, E.; THOMAZINI, A. DAHER, M.; GUERRA, M.B.B.; SCHAEFER, E.G.R. (2016). Aplicação de índices de enriquecimento geoquímico no monitoramento ambiental da Península Coppermine, Ilha Robert, Antártica Marítima. *Ciência do Solo*.
- LIPA VILCA, R. W. (2019). Disponibilidad a pagar por el servicio de agua potable en la ciudad de Lampa - 2017. <http://tesis.unap.edu.pe/handle/UNAP/10378>.
- LONG E.R., INGERSOLL C.G. Y MACDONALD D.D. (2006). Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 40 (6), 1726- 1736. DOI: 10.1021/es058012d
- LUQUE, C.J., CASTELLANOS, E.M., CASTILLO.J.M., GONZÁLEZ M., GONZÁLEZ VILCHES M.C., FIGUEROA M.E. (1998). Distribución de metales pesados en sedimentos de las marismas de Odiel (Huelva, SO. España). *Cuaternario y Geomorfología* 1998; 12 77-85.
- MAIA, I. C. A. (2010). transfiguração das paisagens da Bacia Hidrográfica do rio Maranguapinho no município de Maranguape (CE). 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- MARANHO, L.A., ANDRÉ, C., DELVALLS, T.A., GAGNÉ, F., MARTÍN-DÍAZ, M.L. (2015). In situ evaluation of wastewater discharges and the bioavailability of

contaminants to marine biota. *The Science of the Total Environment*, 538, 876–87

- MARTÍNEZ, S.M.J., PÉREZ, S.C. (2007). Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia Ed. A.G. Novograf; 2007.
- MARTINS, M.V.A.; LAUT, L.; DULEBA, W.; ZAABOUB, N.; ALEYA, L.; TERROSO, D.L.; SEQUEIRA, C.; PENA, C.; RODRIGUES, M.A.; ROCHA, F. (2017). Sediment quality and possible uses of dredged materials: The Ria de Aveiro Lagoon Mouth area Portugal). *Journal of Sedimentary Environments*, 2 (2): 149-166 April-August, 2017.
- MATAMET, F.R.M.; BONOTTO, D.M. (2019). Identifying sedimentation processes in the Coata River, Altiplano of the Puno department, Peru, by the 210Pb method. *Environmental Earth Sciences* (2019) 78:641
- MATOS, L.A., CUNHA, A.C.S., SOUSA, A.A., MARANHÃO, J.P.R., SANTOS, N.R.S., GONCALVES, M. M.C., DANTAS, S.M.M., SOUSA, J.M.C., PERON, A.P., SILVA, F.C., ALENCAR, M.V.O.B., ISLAM, M. T., AGUIAR, R.P., MELO-CAVALCANTE, A. A.C., BONECKER, C.C., JUNIOR, H.F.J. (2017). The influence of heavy metals on toxicogenetic damage in Brazilian tropical river. *Chemosphere*, v.185, p.852-859, 2017.
- MOCHEGIANI E, SANTARELLI L, FABRIS N. (1996). Zinc, human diseases and aging. En: Ph. Collery, J. Corbella, J.L. Domingo, J.C. Etienne, J.M. Llobet, eds. *Metal Ions in Biology and Medicine*, pp 566-568; 1996.
- MORENO G. (2003). Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana. Capítulo 11. Metales. Editorial Mac Graw Hill. Página 199-235. España 2003.
- MORTATTI, J.; MORAES, G. M.; KIANG, C. H. (2012). Distribuição e possível origem de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do alto rio Tietê: Aplicação da normalização geoquímica sucessiva. *Geociências*, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 175-184, 2012.
- MARRUGO, J. L. N.; PATERNINA, R. U. (2011). Pb-derived Sedimentation Rates and C Fluxes in Soledad Lagoon. (Cispatá lagoon System, NW Caribbean Coast of Colombia).
- MÜLLER G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo journal*. 1969; 2: 108-118.
- NAGPAL NW. (2004). Technical report. Water quality guidelines for cobalt. Library and archives Canada cataloguing in publication data.
- NORWOCK, WP., BROGMANN. U., DIXON, DG. (2007). Chronic toxicity of arsenic, cobalt, chromium and manganese to *Hyaella azteca* in relation to exposure and bioaccumulation. *Environmental Pollution* 2007; 147: 262-272.

- OLIVEIRA, G. N. D. (2012). Avaliação Físico-Química das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Maranguapinho, Região Metropolitana de Fortaleza – Ceará. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- OLIVEIRA, E.C.; LAFON, J.M.; CORRÊA, J.A.M.; CARVALHO, J.H. dos S.; DIAS, F.F.; TADDEI, M.H.T. (2015). Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém. PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis*, v.29, p. 139-153, 2015.
- OMS. (1998). Report on trace elements in human nutrition and human health. Ginebra.
- QUEVEDO-ÁLVAREZ, O; GÓMEZ-PASCUAL, J L; ESTRADA-LA ROSA, T; NÚÑEZ-CLEMENTE, A C. (2019). Study of the contamination by marine sediments metals in Santiago of Cuba Bay. *Technoscience Chihuahua*, Vol. XIII, Núm. 3, 2019.
- QUISPE, J. C. M., MAQUERA, H. R. M., SONCO, V. Y. F. M., & COAQUIRA, R. R. A. (2020). Efectos de la contaminación hídrica sobre la salud pública de la población de la cuenca Coata, de la región de Puno–2019. 1–16.
- RAMAKRITINAN CM., CHANDURVELAN R., KUMARAGURU AD. (2012). Acute toxicity of metals: Cu, Pb, Cd, Hg and Zn on marine mollusks, *Cerithidia cingulata* G, and *Modiolus philippinarum* H. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences* 2012; 41: 141-145.
- RIBA I., BLASCO H., JIMÉNEZ-TENORIO N., DELVALLS T. (2005). Heavy metal bioavailability and effects: I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cádiz (SW, Spain). *Chemosphere* 58: 659-669.
- ROMAN YE., DE SCHAMPHELAERE K., NGUYEN L., HANSEN C. (2008). Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: sensitivity comparison and preliminary risk assessment. *Sci Total Environ* 2007; 387: 128-140.
- ROSER, M.; ORTIZ-OSPINA, E. (2016). World population growth [online]. Our World in Data. Disponível em: <https://ourworldindata.org/world-population-growth/> [acesso em 17 outubro 2022]
- SALAS T, F. (2014). Beneficio del proyecto de recuperación, regeneración y restauración de la calidad de agua de la bahía interior de Puno. <http://tesis.unap.edu.pe/handle/UNAP/2191>
- SÁNCHEZ-CHARDI A., LÓPEZ-FUSTER MJ. (2009). Metal and metalloid accumulation in shrews (*Soricomorpha Mammalia*) from two protected Mediterranean coastal sites. *Environ Pollut* 2009; 157: 1243-1248.
- SCHUBAUER-BERIGAN M, DIERKES JR, MONSON PD, ANKLEY GR. (2009). pH dependent toxicity of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn to *Ceriodaphnia dubia*, *Phimephales*

- promelas, *Hyalella azteca* and *Lumbriculus variegatus*. *Environ Toxicol Chem* 2009; 12: 1261-1266.
- SHI G, CHEN Z, BI C, LI Y, TENG J, WANG L, XU S. (2012). Comprehensive assessment of toxic metals in urban and suburban street deposited sediments (SDSs) in the biggest metropolitan area of China. *Environmental pollution*. 2012; 158(3): 694-703.
- SENAMHI - National Meteorology and Hydrology Service. (2016). Basic guide to general meteorology. The earth and its atmosphere, Lima.
- SULLCA, C. A. B. (2013). Caracterización hidrológica con fines de manejo de máximas avenidas mediante modelamiento hidrológico de la cuenca del río Coata. <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/5507>.
- SNEDDON & TREMBLAY. (2011). The New Zealand king Salmon Company limited: assessment of environmental effects: copper and zinc. Cawthron Report No 1984. 2011
- TOVALINO, K. P. (2019). Aplicación de la microalga *Chorella Vulgaris* como alternativa para la bioadsorción de metales pesados Pb, Hg, Cd en aguas. <https://repositorio.upeu.edu.pe/handle/UPEU/2456>.
- TRINDADE, W. M.; HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. (2012). Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: Geoquímica e classificação de risco ambiental. *Geonomos*, Belo Horizonte, v. 20, n. 1, p. 64-75, jan./jun. 2012
- TRUJILLO-GONZÁLEZ, J.M., TORRES-MORA, M.A. (2015). Contamination levels in three sectors of Villavicencio using the geoaccumulation (Igeo) index. *Ciencias Ambientales de la Orinoquia Colombiana*. Universidad de los Llanos.
- TUMI Q, J. (2014). Representaciones sociales de la población de la ciudad de Puno sobre gestión de residuos sólidos. *Investig. Altoandina (RIA)*, 16(1), 59–74. <http://www.unap.edu.pe/oui/ria/>
- TUNDISI, J.G.; TUNDISI, T.M. (2010). Impactos potenciais das alterações do Código Florestal nos recursos hídricos. *Biota Neotropica*, vol. 10, no. 4, pp. 67-75.
- TUREKIAN KK, WEDEPOHL KH. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol Soc Am Bull* 72:175–192
- USEPA. (1997). The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States. Volume 1: National sediment quality survey. EPA 823-R- 97-006- Technical Report. Washington, DC. 1997
- WU, L., CHEN, L., HOU, J., ZHAO, J., GAO, H. (2010). Assessment of Sediment Quality of Yangtse River Estuary Using Zebrafish (*Danio rerio*) Embryos. *Environ Toxicol* 2010; 25: 234-242

- YIN, J., Q., LIU, L., WANG, J., LI, S., LI, X., ZHANG, (2018). The distribution and risk assessment of heavy metals in water, sediments, and fish of Chaohu Lake, China. *Environmental Earth Sciences*, 77 (97), 2 – 12.
- ZHANG, L., CHENG, J., YANG, YS., WEN, YH., WANG, XD., CAO, GP. (2008). Study of zinc electrodes for single flow zinc-nichel battery application. *J Power Sources* 2008; 179: 381- 387
- ZHANG, J.; LIU, C.L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 54, 1051–1070.
- ZHUANG, W. Q., WANG, L. TANG, J., LIU, W., YUE, Y., LIU, F., ZHOU, Q., CHEN, M., WANG. (2018). A new ecological risk assessment index for metal elements in sediments based on receptor model, speciation, and toxicity coefficient by taking the Nansihu Lake as an example, *Ecological Indicators* 89, 725-737

APÊNDICE

TABELA A1 – Concentração dos metais, zircônio elemento normalizador, valores de referência e Fator de enriquecimento (FE) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-1 coletado no rio Coata, região Puno-Peru.

Profundidade (cm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Zr (ppm)	Zn/Zr	Cu/Zr	Co/Zr	FATOR DE ENRIQUECIMENTO		
					*	*	*	Zn	Cu	Co
0-3	501	46	29	308	1,627	0,149	0,093	2,74	0,53	0,78
3-6	496	25	28	293	1,694	0,085	0,096	2,85	0,30	0,80
6-9	389	22	37	289	1,346	0,076	0,127	2,27	0,27	1,07
9-12	436	18	32	307	1,422	0,059	0,105	2,39	0,21	0,88
12-15	387	15	29	253	1,528	0,059	0,114	2,57	0,21	0,96
15-18	375	13	25	281	1,335	0,046	0,089	2,25	0,16	0,75
18-21	408	22	23	290	1,408	0,076	0,078	2,37	0,27	0,65
21-24	524	23	30	279	1,879	0,082	0,109	3,16	0,29	0,91
Referência *	95	45	19	160						

*Valores da Média Global propostos por (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

Fonte: Este estudo (2022)

TABELA A2 – Concentração dos metais, zircônio elemento normalizador, valores de referência e Fator de enriquecimento (FE) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-2 coletado no rio Coata, região Puno-Peru.

Profundidade (cm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Zr (ppm)	Zn/Zr	Cu/Zr	Co/Zr	FATOR DE ENRIQUECIMENTO		
					*	*	*	Zn	Cu	Co
0-3	639	48	39	314	2,035	0,153	0,124	3,43	0,54	1,04
3-6	621	30	25	316	1,965	0,095	0,080	3,31	0,34	0,68
6-9	608	35	26	303	2,007	0,116	0,087	3,38	0,41	0,73
9-12	519	35	24	312	1,666	0,112	0,078	2,80	0,40	0,66
12-15	489	35	23	298	1,641	0,117	0,076	2,76	0,42	0,64
15-18	606	35	29	295	2,054	0,119	0,098	3,46	0,42	0,83
18-21	489	37	24	299	1,638	0,124	0,081	2,76	0,44	0,68
21-24	501	33	25	313	1,599	0,105	0,080	2,69	0,37	0,68
24-27	501	36	27	325	1,542	0,111	0,082	2,60	0,39	0,69
Referência *	95	45	19	160						

*Valores da Média Global propostos por (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

Fonte: Este estudo (2022)

TABELA A3 – Concentração dos metais, zircônio elemento normalizador, valores de referência e Fator de enriquecimento (FE) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-3 coletado no rio Coata, região Puno-Peru.

Profundidade (cm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Zr (ppm)	Zn/Zr	Cu/Zr	Co/Zr	FATOR DE ENRIQUECIMENTO		
					*	*	*	Zn	Cu	Co
0-3	407	46	26	295	1,380	0,156	0,088	2,32	0,55	0,74
3-6	408	47	26	286	1,427	0,164	0,090	2,40	0,59	0,76
6-9	407	46	29	270	1,505	0,170	0,107	2,53	0,61	0,90
9-12	425	47	28	254	1,673	0,185	0,110	2,82	0,66	0,93
12-15	449	47	24	244	1,844	0,193	0,099	3,10	0,69	0,83
15-18	619	92	29	250	2,476	0,368	0,116	4,17	1,31	0,97
18-21	609	95	24	245	2,486	0,388	0,098	4,18	1,38	0,82
21-24	609	96	22	260	2,347	0,370	0,086	3,95	1,32	0,72
24-27	612	96	26	258	2,370	0,372	0,101	3,99	1,32	0,85
27-30	612	95	23	230	2,656	0,412	0,102	4,47	1,47	0,85
30-33	618	95	23	239	2,583	0,397	0,096	4,35	1,41	0,80
Referência *	95	45	19	160						

*Valores da Média Global propostos por (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

Fonte: Este estudo (2022)

TABELA A4 – Concentração dos metais, valores de referência e Índice de geoacumulação (Igeo) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT-1 coletado no rio Coata, região Puno-Peru.

Profundidade (cm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	<u>Cn</u>			ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO		
				1,5*Cb=142,5	1,5*Cb=67,5	1,5*Cb=28,5	Zn	Cu	Co
0-3	501	46	29	3,516	0,681	1,000	1,82	-0,56	0,00
3-6	496	25	28	3,481	0,370	0,982	1,81	-1,44	-0,03
6-9	389	22	37	2,730	0,326	1,288	1,45	-1,62	0,37
9-12	436	18	32	3,060	0,267	1,126	1,62	-1,91	0,17
12-15	387	15	29	2,716	0,222	1,014	1,45	-2,18	0,02
15-18	375	13	25	2,632	0,193	0,877	1,40	-2,38	-0,19
18-21	408	22	23	2,863	0,326	0,789	1,52	-1,62	-0,34
21-24	524	23	30	3,677	0,341	1,063	1,89	-1,56	0,09
Referência*	95	45	19						

*Valores da Média Global propostos por (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

Fonte: Este estudo (2022)

TABELA A5 – Concentração dos metais, valores de referência e Índice de geoacumulação (Igeo) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT- 2 coletado no rio Coata, região Puno-Peru.

Profundidade (cm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	<u>Cn</u>			ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO		
				1,5*Cb=142,5	1,5*Cb=67,5	1,5*Cb=28,5	Zn	Cu	Co
0-3	639	48	39	4,48	0,71	1,37	2,17	-0,49	0,45
3-6	621	30	25	4,36	0,44	0,89	2,13	-1,17	-0,17
6-9	608	35	26	4,27	0,52	0,93	2,10	-0,95	-0,11
9-12	519	35	24	3,64	0,52	0,86	1,87	-0,95	-0,22
12-15	489	35	23	3,43	0,52	0,80	1,78	-0,95	-0,33
15-18	606	35	29	4,25	0,52	1,02	2,10	-0,95	0,03
18-21	489	37	24	3,43	0,55	0,85	1,78	-0,87	-0,24
21-24	501	33	25	3,52	0,49	0,88	1,82	-1,04	-0,18
24-27	501	36	27	3,52	0,53	0,94	1,82	-0,91	-0,09
Referência*	95	45	19						

*Valores da Média Global propostos por (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

Fonte: Este estudo (2022)

TABELA A6 – Concentração dos metais, valores de referência e Índice de geoacumulação (Igeo) em cada estrato sedimentar do testemunho COAT- 3 coletado no rio Coata, região Puno-Peru.

Profundidade (cm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Cn			ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO		
				1,5*Cb=142,5	1,5*Cb=67,5	1,5*Cb=28,5	Zn	Cu	Co
0-3	407	46	26	2,86	0,68	0,91	1,52	-0,56	-0,13
3-6	408	47	26	2,86	0,70	0,90	1,52	-0,52	-0,15
6-9	407	46	29	2,86	0,68	1,02	1,52	-0,56	0,03
9-12	425	47	28	2,98	0,70	0,98	1,58	-0,52	-0,03
12-15	449	47	24	3,15	0,70	0,84	1,66	-0,52	-0,25
15-18	619	92	29	4,34	1,36	1,02	2,13	0,45	0,03
18-21	609	95	24	4,27	1,41	0,84	2,10	0,49	-0,25
21-24	609	96	22	4,27	1,42	0,78	2,10	0,51	-0,36
24-27	612	96	26	4,29	1,42	0,92	2,11	0,51	-0,12
27-30	612	95	23	4,29	1,41	0,82	2,11	0,49	-0,29
30-33	618	95	23	4,34	1,41	0,80	2,12	0,49	-0,32
Referência*	95	45	19						

*Valores da Média Global propostos por (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961)

Fonte: Este estudo (2022)