

INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DOS SEDIMENTOS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS MOGI-GUAÇU E PARDO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

Marcos José de Lima Lemes*, Paulo Miranda Figueiredo Filho e Maria Aparecida Faustino Pires

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Travessa R, 400, 05508-900 São Paulo - SP

Recebido em 4/9/01; aceito em 27/6/02

MINERAL INFLUENCE ON CHEMICAL COMPOSITION OF DRINKING WATER SUPPLY FROM MOGI-GUAÇU AND PARDO RIVERS. This work studied bottom sediment from catchment area of 13 stations of water treatment of Mogi-Guaçu and Pardo river basins, through identification of mineralogical matrix and its correlation with potential bioavailable metal concentrations. The main clay minerals present were kaolinite and illite. The values of iron and manganese grades were derived from reddish-purple soil, which is rich of such elements. They had higher values on areas with weak vegetation cover compared with other areas linked with more vegetation density. Higher values of calcium at Campestrinho station (IG 69) were associated to occurrence by weathering of calcium feldspars markedly present on regional porphyritic acid rocks. The concentrations of phosphorous are characteristically high on areas near urbanized regions.

Keywords: sediment; X-ray diffraction (XRD); X-ray fluorescence (XRF); metal.

INTRODUÇÃO

Sedimentos de fundo desempenham papel muito importante na avaliação da poluição de mananciais. Eles refletem a qualidade atual do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes, os quais não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais¹. Além disso, os sedimentos podem agir como possíveis fontes de poluição, como por exemplo metais pesados, os quais não são permanentemente fixados por eles, podendo ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, através de variações nas condições ambientais tais como mudanças de pH, de potencial redox, ou pela presença de quelantes orgânicos.

Para se ter uma correta interpretação das quantidades de metais presentes nos sedimentos de fundo de um corpo d'água deve-se distinguir os processos de origem natural, como geológicos, biológicos ou hidrológicos, daqueles de ação antrópica. Nos sedimentos de rios e lagos, os materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos e fosfatos, assim como os materiais orgânicos, como detritos orgânicos, colóides, bactérias e algas, podem ser um importante meio para avaliação do nível de contaminação ambiental, pois permitem a ocorrência de trocas químicas com a coluna d'água². A troca de íons da coluna d'água com o sedimento aumenta na fração granulométrica < 4 µm, denominada fração argila, não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions.

Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo. A necessidade de se conhecer a fração quimicamente ativa tem levado vários pesquisadores a utilizarem frações finas (< 63 µm) para amostragem e análises³⁻⁹. Essa fração corresponde ao material mais fino do sedimento de fundo, silte e argila, apresentando maior quantidade de metais que em ou-

tras frações granulométricas maiores, mostrando grande interação na superfície do mesmo^{2,5,10}.

Entre os minerais formadores de rochas destacam-se os silicatos por sua abundância e diversidade. São exemplos de silicatos o quartzo, os feldspatos, os piroxênios, os anfibólios, as olivinas, as micas e os argilominerais, todos tendo por base a estrutura tetraédrica na qual o silício ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices são átomos de oxigênio.

No caso do quartzo os tetraedros associam-se compartilhando os oxigênios nas três direções espaciais, apresentando ligações covalentes. Isto lhe caracteriza alta resistência física (dureza 7) e baixa atividade química. Nos feldspatos, algumas posições do silício são ocupadas por átomos de alumínio, causando "déficit" de carga positiva, o qual é contrabalançado pela incorporação de átomos como potássio, cálcio ou sódio. Sua resistência física é menor (dureza 6), assim como sua atividade química é maior. Nos piroxênios e anfibólios os tetraedros compartilham os oxigênios formando cadeias simples e duplas, respectivamente. Já os vértices livres são ocupados por átomos de ferro, magnésio e manganês, sendo chamados ferromagnesianos. Alteram-se mais rapidamente que os feldspatos e apresentam dureza mais baixa (4 a 5). Nas olivinas, também consideradas minerais ferromagnesianos, as estruturas são de tetraedros de silício separados por íons de ferro, manganês ou magnésio. Alteram-se muito mais facilmente que os piroxênios e anfibólios e sua resistência física é baixa¹¹.

As micas e as argilas contêm folhas tetraédricas bidimensionais e contínuas, com os tetraedros ligados pela partilha de três vértices cada um. O quarto vértice compartilha uma estrutura octaédrica tendo um átomo de alumínio no centro e os vértices contendo átomos de oxigênio ou hidroxilas. As folhas tetraédricas podem também estar ligadas a grupos de cátions coordenados, ou a cátions individuais¹¹ (Figura 1).

Bates e Jackson 1987 *apud* Sant'ana¹² comentam que os argilominerais, sendo silicatos hidratados essencialmente de alumínio e, às vezes, de magnésio e ferro e quantidades menores de outros elementos (Ca, Na, K, Cr, Mn, Li), caracterizam-se por serem de pequena dimensão e apresentarem capacidade de sorver quantidades substanciais de água e íons na superfície da partícula. Formados por

*e-mail: mjllemes@net.ipen.br

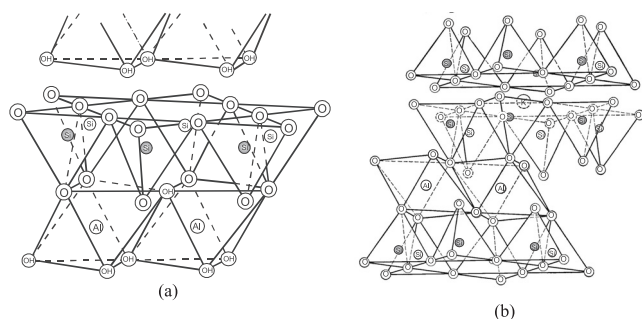


Figura 1. Esquema da estrutura cristalina da caulinita (a) e da muscovita (b). Adaptação da ref. 28

planos aniônicos superpostos, ao se empilharem originam cavidades. Esta superposição das folhas não se dá de forma compacta, de modo que são originados espaços, nos quais se alojam cátions trocáveis, íons hidroxila e moléculas d'água.

À exceção dos argilominerais gerados em ambiente hidrotermal, os argilominerais são formados em ambiente de baixa pressão e temperatura, sendo a origem geralmente relacionada ao intemperismo, seguido de erosão, transporte (principalmente fluvial) e sedimentação. O tipo de argilomineral depende, basicamente, do tipo de cátion presente no sistema. Assim, a caulinita tende a não se formar em presença de alcalinos e alcalino-terrosos. A montmorilonita e a esmectita são formadas na presença de magnésio e metais alcalinos e a illita, a partir de soluções potássicas. Em vista disso, produtos de alteração distintos podem resultar de uma mesma rocha mãe devido à variação de fatores como clima, tempo, topografia e vegetação.

O tipo de solo pode também influenciar na mobilização dos metais. Em solos contendo argilominerais com diferentes capacidades de troca iônica e matéria orgânica, a capacidade de troca aumenta, na ordem caulinita < clorita < illita < montmorilonita. Este aumento está relacionado à redução do tamanho da partícula e, conseqüentemente, ao aumento da área superficial¹³. Segundo Grim¹³ e Brady¹⁴, os intervalos gerais de valores de trocas catiônicas e aniônicas de vários argilominerais são apresentados na Tabela 1.

A mobilização de metais pesados a partir do material suspenso e dos sedimentos de fundo é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. A mobilização é principalmente causada por quatro tipos de mudanças químicas na água:

- 1 - Elevada concentração salina, pela qual os cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos podem competir com os íons metálicos sorvidos nas partículas sólidas.
- 2 - Mudanças da condição redox, geralmente associada à diminuição do potencial de oxigênio devido à eutrofização, fazem com que hidróxidos de ferro e manganês sejam parcial ou completa-

mente dissolvidos, além de liberar parte dos metais pesados incorporados ou sorvidos.

- 3 - Queda do pH, dissolvendo carbonatos e hidróxidos, bem como modificando a dessorção dos cátions metálicos devido à competição com íons H⁺.
- 4 - Aumento do uso de agentes naturais e sintéticos, os quais podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais que se encontram sorvidos a partículas sólidas.

Além desses quatro processos, pelos quais os metais pesados são disponibilizados do sedimento para a coluna d'água, para o animal ou para as plantas, existem outros processos de transformação por processos bioquímicos, como interação microbiológica no ambiente natural, lixiviação de metais por bactérias, ação microbiológica no ciclo do mercúrio, e metilação por bactérias do arsênio, chumbo e selênio¹⁵.

SITUAÇÃO GEOGRÁFICA E GEOLÓGICA

A área estudada está localizada na região nordeste do Estado de São Paulo e compreende os municípios de São João da Boa Vista, Águas da Prata, São Roque da Fartura, Cascata, Divinolândia, Espírito Santo do Pinhal, Itobi, Santo Antônio do Jardim, Vargem Grande do Sul e São Sebastião da Gramma (Figura 2). Geologicamente a região é representada, predominantemente, por rochas do Complexo Varginha, de idade arqueana (anterior a 2,5 bilhões de anos), estendendo-se pelas regiões de Pinhal, São João da Boa Vista e São José do Rio Pardo, contatando, através de falhamento, com o Complexo Amparo.

De acordo com o mapa geológico do Estado de São Paulo do Instituto de Pesquisas Tecnológico (IPT)¹⁶, na área de estudo destacam-se constituições geológicas das eras Proterozóica, Paleozóica, Mesozóica e Cenozóica. No Pré-cambriano tem-se o Complexo de Varginha, o qual aparece nas regiões de Pinhal, São João da Boa Vista, São José do Rio Pardo e Caconde, sendo delimitado pela falha de Jacutinga, a qual se opõe em confronto com o Complexo Amparo. A litologia predominante na unidade são migmatitos diversos de paleossomas granulíticos, calcossilicáticos, anfíbolítico, xistosos, dioríticos e quartzíticos incluindo, ainda, termos gnássicos a biotita e granada já bastante migmatizados (AvHM). Esta associação litológica distribui-se pelas áreas de São João da Boa Vista, Mocóca, estendendo-se pelo vizinho Estado de Minas Gerais. Também são encontrados diversos núcleos, bolsões e faixas de rochas granulíticas (AvH) relativamente preservadas do processo de migmatização. São constituídos de charnockitos, granulitos básicos e ácidos e piroxênio granulitos, destacando-se os núcleos de Mocóca e Divinolândia. Em direção sul observa-se, progressivamente, feldspatização, migmatização, e uma associação litológica de migmatitos, corpos anatexíticos e granitóides diversos (AvM)¹⁶.

Da era Paleozóica existe o afloramento da Formação Aquidauana (Cpa) na região de Águas da Prata, que se estreita para o norte. Nela

Tabela 1. Capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA) dos grupos mineralógicos e da matéria orgânica, em miliequivalentes por 100 g (pH=7,0)

| Grupo de Mineralógico | CTC (meq 100g ⁻¹) | CTA (meq 100g ⁻¹) | Tamanho (µm) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|
| Caulinita | 3 - 15 | 2 | 0,1 - 5,0 |
| Montmorilonita | 80 - 150 | 1 | 0,01 - 1,0 |
| Illita | 10 - 40 | 3 | 0,1 - 2,0 |
| Vermiculita | 100 - 150 | 0 | - |
| Clorita | 10 - 40 | - | - |
| Matéria Orgânica | 150 - 500 | - | - |

Tabela adaptada para representação de dados do Grim¹³ e Brady¹⁴

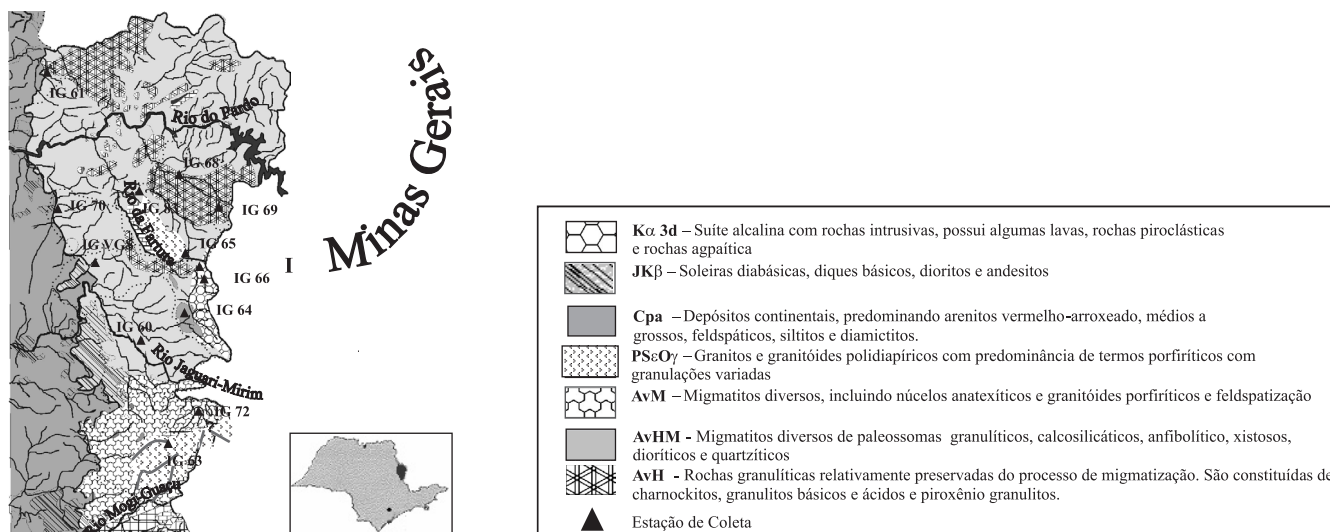


Figura 2. Localização geográfica dos pontos de coleta com diferentes tipos de mineralogia

encontram-se as rochas na sua maior parte desfeitas em solos arenosos. Pequenas ocorrências isoladas da Formação Aquidauana, no embasamento cristalino, ocorrem à oeste de Aguai e na borda ocidental do maciço de Poços de Caldas, na região de Águas de Prata. Do Cretáceo existe a suíte alcalina presente no maciço de Poços de Caldas (Kα3d). Essa, situa-se quase que inteiramente no Estado de Minas Gerais, porém sua borda ocidental encontra-se no Estado São Paulo, na região vizinha a Águas da Prata. Embora quase inteiramente constituída de rochas intrusivas, possui algumas lavas e rochas piroclásticas, justamente na região pertencente ao Estado de São Paulo. É uma suíte de rochas de natureza agpaítica, com várias peculiaridades que se distinguem dentro da província alcalina. O Jurássico está representado pela Formação Intrusiva Básica com Corpos Intrusivos Tabulares (JKβ), na parte superior das *cuestas* basálticas e de morros testemunhos delas isolados pela erosão¹⁶. As litologias predominantes no Complexo Varginha são rochas metamórficas de alto grau, caracterizadas por uma complexa associação de rochas com diversas características texturais e composições químicas.

Generalizando, para facilitar a compreensão da eventual disponibilidade de elementos químicos, os quais podem influir na composição da água, pode-se dizer que, na área, os seguintes tipos de rochas são caracterizados pelas respectivas suítes mineralógicas¹⁷.

- Granito-gnaiss: rochas ricas em feldspato potássio $[KAlSi_3O_8]$, plagioclásio $[(Na,Ca)(Al,Si)AlSi_2O_8]$, biotita $[K_2(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4]$, quartzo $[SiO_2]$ e hornblenda $[(Na,Ca)_2(Mg,Fe)_5Si_7AlO_{22}(OH)_2]$;
- Xisto: composto por muscovita $[K_2Al_4Si_6Al_2O_{20}(OH)_4]$ e biotita;
- Diorito: composto por plagioclásio sódico-cálcico, biotita, hornblenda, piroxênio augita $[(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si_2,Al)_2O_6]$ e clorita $[(Mg,Fe,Al)_6(Al,Si)_4O_{10}(OH)_8]$;
- Charnockitos: rico em hiperstênio $[(Mg,Fe)_2Si_2O_6]$;
- Granada: $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$;
- Rochas calcosilicáticas: a essas rochas estão associadas ocorrências magnésíferas;
- Rochas metabásicas, meta-ultrabásicas e anfíbolíticas (hornblenda e plagioclásio): com presença de Ni, Ba, Cd e Cu;
- Rochas alcalinas de Poços de Caldas: rochas ricas em álcalis (K e Na), ferromagnesianos (biotita e hornblenda), piroxênio e apatita – $Ca_{10}(PO_4CO_3)_6(F,Cl,OH)_2$.

A geomorfologia da região pode ser descrita como correspon-

dente à transição entre as unidades morfoestruturais do Planalto do Alto Rio Grande e a Depressão de Mogi-Guaçu. Adquire importância geomorfológica na área a intrusão alcalina de Poços de Caldas, de idade cretácea, cuja borda ocidental está em São Paulo, na região vizinha a Águas da Prata, a qual determinou a elevação da topografia, de modo que hoje a leste estão os divisores de água, os quais correm para oeste de uma altura de 1500 m chegando a 700 m no limite da área.

ESTAÇÕES AMOSTRAIS

A Tabela 2 apresenta os respectivos pontos de coleta de água (captações de água da SABESP) e sua localização. Para melhor visualização, a Figura 2 apresenta a localização dos pontos de coleta.

CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL GEOLÓGICO

A contribuição geoquímica dos metais para a coluna d'água através das rochas é complexa em muitas áreas por uma variedade de fontes¹⁸. O alto grau de variação de metais nos sedimentos pode ser um indicativo de que o local estudado teve aporte de metais a partir das rochas. O enriquecimento natural de metais nos solos e sedimentos pode causar efeitos nocivos à vida dos organismos vivos¹.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

As amostras de sedimentos foram coletadas utilizando uma draga do tipo "Elkman-Birge", com área igual a 22,5 cm². Após a coleta, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos previamente limpos¹⁹ e mantidos sob refrigeração (4 °C) até análise.

Equipamentos utilizados para as análises:

- Difrátmetro de Raios X da marca Rigaku, modelo D-Max 2000, radiação $Cu_{K\alpha}$ (ânodo de cobre no intervalo de 3 a 90° 2Theta);
- Espectrômetro por Fluorescência de Raios X da marca Philips, modelo PW 2400, usando tubo de Rhódio;
- Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio, Espectro Flame M 120, Spectro.

Tabela 2. Caracterização e localização dos pontos de captação de água

| Identificação UGRHI's ^(a) | Código SABESP | Municípios/Distritos | Captação | Localização por GPS ^(b) |
|--------------------------------------|---------------|--|------------------------|------------------------------------|
| Pardo UGRHI-4 | IG 61 | Mocóca | Rio Canoas | S 21° 25' 45,1" O 47° 00' 50,6" |
| | IG 65 | São Roque da Fartura (Distrito de Águas da Prata) | Córrego da Fartura | S 21° 50' 35,5" O 46° 44' 07,6" |
| | IG 68 | Divinolândia | Córrego Santo Ambrósio | S 21° 41' 06,4" O 46° 42' 03,1" |
| | IG 69 | Campestrinho (Distrito de Divinolândia) | Rio do Peixe | S 21° 43' 03,0" O 46° 38' 36,5" |
| | IG 70 | Itobi | Ribeirão Doce | S 21° 44' 39,2" O 46° 58' 08,9" |
| | IG 83 | São Sebastião da Grama | Córrego da Anhumá | S 21° 42' 50,3" O 46° 48' 23,1" |
| | IG VGS | Vargem Grande do Sul | Rio Verde | S 21° 49' 24,4" O 46° 53' 02,8" |
| Mogi-Guaçu UGRHI-9 | IG 60 | São João da Boa Vista | Rio Jaguari-Mirim | S 22° 00' 11,1" O 46° 47' 33,1" |
| | IG 63 | Espírito Santo do Pinhal | Ribeirão da Capelinha | S 22° 12' 56,6" O 46° 43' 13,2" |
| | IG 64 | Águas da Prata | Ribeirão da Prata | S 21° 56' 53,2" O 46° 42' 22,0" |
| | IG 66 | Ponto da Cascata (Distrito de Águas da Prata) | Córrego dos Cascais | S 21° 51' 38,1" O 46° 40' 38,8" |
| | IG 67 | Vila Nossa Senhora Aparecida (Distrito de Águas da Prata) | Mina da Encosta | S 21° 50' 47,0" O 46° 41' 23,8" |
| | IG 72 | Santo Antônio do Jardim | Córrego do Jardim | S 22° 07' 24,8" O 46° 40' 59,2" |

^(a) UGRHI – Unidade Gerencial de Recursos Hídricos; ^(b) GPS – Global Positioning System (Latitude S - Sul e Longitude O-Oeste).

Determinação de metais

A determinação de metais e elementos em amostras de sedimento foi feita por lixiviação dos metais potencialmente biodisponíveis. As amostras foram previamente acidificadas, os metais e/ou elementos de interesse (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb e Zn) foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES).

Para avaliar a influência de elementos traços nos sedimentos e, em particular, a questão da mobilização de metais pesados, o primeiro fator considerado foi a fração móvel desses elementos, destacando-se as etapas de sorção, precipitação ou co-precipitação (carbonatos e óxidos de Fe/Mn).

Ataques com ácidos diluídos, agentes quelantes e sais neutros têm sido comumente usados para a extração de metais em solos e sedimentos, fornecendo dados para a avaliação da toxicidade e do potencial de acumulação²⁰. Ácidos diluídos extraem parcialmente elementos-traço associados a diferentes frações como os trocáveis, carbonatos, óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica²¹.

Förstner e Salomons, 1980 *apud* Soares³ sugerem o uso de frações de grãos < 63 µm, pois estas apresentam várias vantagens: os metais pesados estão principalmente ligados ao silte e à argila; e esta fração tem sido utilizada por outros autores em estudos de contaminação de metais pesados, podendo ser obtida por peneiramento a seco ou úmido. O peneiramento a seco é utilizado por vários autores^{3,6,7,22-24} que, em seus estudos comparativos, concluíram que o peneiramento a seco é o procedimento mais adequado a ser empregado em diferentes amostras de sedimento, levando-se em conta os compostos orgânicos voláteis.

Para este estudo as amostras de sedimento foram distribuídas em

bandejas de vidro pirex para a remoção de materiais indesejáveis, como fragmentos de vegetais, pedregulhos, entre outros, e previamente secas a 60 °C, por 24 h em estufa com renovação de ar. A essa temperatura, os metais não são arrastados pelo vapor de água podendo-se fazer também outros ensaios como, por exemplo, a determinação de carbono orgânico⁵⁻⁷.

Após secagem, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 0,250 mm de malha. Em seguida, cerca de 2,5 g da amostra de sedimento foram submetidas a uma lixiviação em 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, sob agitação constante por 2 h a 150 rpm⁵. Após essa lixiviação ácida, as amostras foram filtradas em papel de filtro (Whatman N° 42) e acondicionadas em frascos de polietileno até a determinação dos metais.

Análise mineralógica

O objetivo da análise mineralógica foi determinar a possível origem dos metais presentes nos sedimentos. Para tal, utilizou-se a análise de Difração de Raios X; as amostras foram preparadas concentrando a fração fina pelo método de decantação, usando a glicolação e aquecimento para separar esmectitas, montmorilonitas e cloritas. De acordo com Soares *et al.*³, Förstner e Wittmann¹⁵ e Christofletti²⁵, esta fração corresponde à região na qual os poluentes potencialmente biodisponíveis se agregam.

Para avaliar a composição química do sedimento foi feita análise por Fluorescência de Raios X. As amostras foram preparadas por fusão com Li₂B₄O₇, na proporção de 1:10. As curvas de quantificação foram feitas com padrões de referências internacionais, de forma que todos os valores obtidos estavam dentro do intervalo de calibração.

Interpretação dos difratogramas

A melhor técnica de identificação dos grupos dos argilominerais dos grupos da montmorilonita e da vermiculita de sedimento é pela técnica de expansão basal (glicolação) e/ou retração basal (aquecimento). A glicolação (tratamento no qual a amostra é submetida à atmosfera de etilenoglicol em sistema fechado por 12 h) visa determinar os argilominerais expansivos, enquanto o tratamento térmico feito em mufla durante 2 h a temperatura de 500 °C, tem a finalidade de detectar a presença de argilominerais sensíveis ao aquecimento.

Os minerais do grupo da montmorilonita são constituídos por duas camadas de tetraedro de silício e uma de octaedro de alumínio. O espaçamento basal deste mineral é de 14 Å ao natural, sendo que, com tratamento de aquecimento, reduz para 10 Å e glicolação expande para 17-18 Å. Os espaços interfoliares são ocupados por cátions de Na, K ou Ca e por duas camadas de água.

Já a estrutura dos minerais de argila do grupo da caulinita é composta por tetraedros de silício e octaedros de alumínio combinados na unidade estrutural. Apresenta espaçamento basal de 7,2 Å, não é expansiva, portanto, não tem capacidade de absorver água. A halosita é um mineral pertencente ao grupo da caulinita, apresenta estrutura semelhante à da caulinita e sua estrutura basal é de 7,2-7,6 Å.

Os minerais do grupo da vermiculita são constituídos por camadas de mica. O espaçamento basal deste mineral é de 14 Å ao natural, sendo que, com tratamento de aquecimento reduz para 10 Å e glicolação retorna para 14 Å.

Análise estatística

A análise estatística multivariada é uma ferramenta essencial, auxiliando a avaliação, dos resultados, bem como a organização e interpretação de um grande número de dados, como informações sobre as principais tendências da variabilidade das observações, ou seja, concentração dos diversos metais e localidades de amostragem. Esse método reduz a complexidade do problema em questão, sem causar perda relevante de informação e, ao mesmo tempo, evidencia as relações entre as variáveis constituintes da base de dados.

Com o objetivo de agrupar as comunidades com o mesmo comportamento em relação à concentração para cada metal, foi utilizada a técnica de análise de agrupamento²⁶. Esta é uma técnica exploratória

utilizada para determinar a similaridade dos elementos entre os pontos de amostragem.

A análise de agrupamento é um processo recursivo. Em cada passo do processo determina-se a distância entre os grupos já formados até o momento e os indivíduos ainda isolados. Desta forma, cria-se o próximo agrupamento com os elementos que possuem a menor “distância” entre a resposta do agrupamento e o valor da distância na qual essa junção ocorreu. No final de todo o processo, tem-se um único grupo, formado por todos as espécies analisadas, unidos na maior “distância” existente.

A análise foi feita para as amostras de metais potencialmente biodisponíveis do sedimento, utilizando o método da Centróide (o qual calcula a distância entre dois “clusters” com a distância entre suas médias para todos os itens. A distância a qual o “cluster” está combinado pode diminuir de um estágio para outro) e a distância Euclidiana (a diferença entre dois itens é o quadrado da raiz da soma do quadrado das diferenças no valor para cada variável). Os resultados obtidos por essa técnica foram expressos através de sua representação gráfica denominada dendrograma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X (DRX)

O estudo mineralógico das comunidades IG 60, IG 61, IG 63, IG 64, IG 65, IG 66, IG 67, IG 68, IG 69, IG 70 IG 72, IG 83 e IG VGS nas bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo por difração de raios X, em amostras sólidas maceradas, indica como sendo as espécies predominantes os minerais do grupo das caulinitas, ilitas e vermiculitas. Esta análise foi feita com sedimento na fração de 2 a 4 µm, utilizando-se o Difratômetro de Raios X.

A predominância dos grupos argilominerais caulinita, ilita e vermiculita com presença de esmectita e montmorilonita, como mostrado na Tabela 3, sugere que em alguns pontos de coletas podem ocorrer maior ou menor troca de elementos do sedimento para a coluna de água como mostrado na Tabela 1.

Fluorescência de raios X (FRX)

A avaliação da concentração química das amostras de sedimento

Tabela 3. Presença dos grupos argilominerais nas comunidades identificadas a partir da análise de difração de raios X

| Comunidade | Elemento predominante | | | | |
|------------|-------------------------------------|---|--|---|--|
| | Caulinita $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ | Ilita $(K,H_2O)_2(Si)_8(Al,Mg,Fe)_4O_{20}(OH)_4$ | Vermiculita $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ | Montmorilonita $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ | Esmectita $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ |
| IG 60 | ++ | + | ■ | ▲ | ▲ |
| IG 61 | ++ | + | ▲ | ▲ | ■ |
| IG 63 | ++ | + | ▲ | ▲ | ▲ |
| IG 64 | + | + | ▲ | ▲ | ▲ |
| IG 65 | ++ | ■ | ■ | ▲ | ▲ |
| IG 66 | + | + | ▲ | ■ | ▲ |
| IG 67 | + | + | ▲ | ■ | ▲ |
| IG 68 | ++ | ■ | ▲ | ▲ | ▲ |
| IG 69 | + | ▲ | ▲ | ▲ | ▲ |
| IG 70 | ++ | + | ▲ | ▲ | ■ |
| IG 72 | ++ | + | ▲ | ▲ | ▲ |
| IG 83 | ++ | + | ▲ | ▲ | ▲ |
| IG VGS | + | ■ | ▲ | ▲ | ▲ |

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

nas diferentes áreas de captação foi feita utilizando-se análise de fluorescência de raios X. Os resultados são mostrados na Tabela 4. Pode-se observar que os principais constituintes são a sílica e o óxido de alumínio, seguidos pelo óxido de ferro e manganês, tendo este último se destacado no sedimento do Córrego dos Cascais (IG 66).

Análise de agrupamento

Uma possível visualização dos resultados da análise de agrupamentos é o gráfico denominado dendrograma. Através dele, pode-se visualizar facilmente o processo de agrupamento. A definição do número ideal de grupos é algo subjetivo, variando conforme a área de pesquisa. Quando no dendrograma existe um salto muito grande para a formação de um novo grupo, este grupo possui elementos não muito homogêneos entre eles.

Pelas análises dos dendrogramas, apresentados na Figura 3, pode-se notar que os elementos analisados (Fe, Mg, Mn, Al, Ca, P, Ba, Co, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb e Cr) estão distribuídos aleatoriamente em sua maioria, caracterizando a influência da composição geoquímica da região.

De acordo com a Figura 2 observa-se:

- o elemento Fe da área de captação do Ribeirão da Capelinha (IG 64) juntamente com o Ribeirão Doce (IG 70) está bem dissociado das demais comunidades. Da mesma forma o Mn do Ribeirão da Prata (IG 64), do Córrego da Fatura (IG 65), do Ribeirão Doce (IG 70) e do Rio Jaguari-Mirim (IG 60) provêm de solo vermelho-arroxeadado composto por ferromagnesianos. Sugere-se que os teores anômalos nas áreas urbanas resultam do fato dos solos serem mais facilmente erodidos, devido à ausência da defesa da cobertura vegetal;
- as áreas de captação do Ribeirão da Prata (IG 64), da Mina da Encosta (IG 67) e do Córrego do Jardim (IG 72) apresentam teores ínfimos de Mg, provavelmente porque, estando nas partes altas da bacia, em lugares longe das áreas urbanas, a alteração do solo não foi suficiente para liberá-los dos minerais;
- o Al, possivelmente provém de rochas anfíbolíticas, proveniente do Maciço de Poços de Caldas, apresentando uma distribuição homogênea por ser uma região de rochas fraturadas. Nas áreas próximas às áreas de captação do Rio Jaguari-Mirim (IG 60) e do Ribeirão da Capelinha (IG 63) a ocorrência de outros elementos minimiza a concentração de Al;
- o fósforo inorgânico biodisponível apresenta uma distribuição homogênea entre as comunidades, porém destaca-se nas áreas de

captação do Rio Jaguari-Mirim (IG 60), do Córrego do Jardim (IG 72) e do Rio Verde (IG VGS). Por serem estas comunidades as de maior porte apresentam maior influência antrópica. Essas comunidades representam áreas mais urbanizadas, de modo que se pode admitir uma forte contribuição de efluentes domésticos;

- o Ca apresenta uma dissociação na área de captação do Rio do Peixe (IG 69), com valores 10 vezes maiores que os outros. Talvez pela ocorrência do feldspato cálcico ocorra, nos termos porfíricos, esta anomalia;
- o Co apresenta baixas concentrações em todas as amostras. Aparentemente não existe um controle litológico para a distribuição do cobalto;
- o Ba apresenta forte similaridade nas áreas de captação do Ribeirão da Capelinha (IG 63), do Córrego dos Cascais (IG 66), da Vila Nossa Senhora Aparecida (IG 67), do Córrego Santo Ambrósio (IG 68) e do Córrego da Anhumá (IG 83), possivelmente ele provem das rochas metabásicas e meta-ultrabásicas, as quais têm esse elemento em sua composição;
- o Cu, Ni, Cd e Cr apresentam uma distribuição muito baixa entre as comunidades, não apresentando diferenças significativas;
- o Pb apresenta distribuição homogênea na maioria das comunidades, a anomalia encontrada no Córrego dos Cascais (IG 66) pode estar associada com fenômenos de depósitos hidrotermais do Maciço de Poços de Caldas;
- os elementos Fe, Ba e Cd aparecem nos dendrogramas com boa similaridade em três ocasiões. Esta similaridade é devido à presença de Ba, Fe e Cd no feldspato, plagioclásio e em minerais ferromagnesianos, como biotita, hornblenda e piroxênio que constituem a mineralogia das rochas ígneas das localidades IG 63 e IG 67. Devido à essa associação os elementos apresentam o mesmo comportamento geoquímico.

Comparação com a literatura

A determinação de metais potencialmente biodisponíveis em sedimentos é importante do ponto de vista ambiental.

Comparando-se os resultados deste estudo (lixiviação de metais com ácido clorídrico) com a literatura, observa-se que, de maneira geral, os valores mínimos e máximos ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos metais Cr [0,9-2,0], Fe [769-18.386], Ni [0,6-4,0], Cu [0,6-11,1], Zn [3,4-19,3], Cd [0,2-5,8] e Pb [2,3-6,3] estão abaixo dos valores encontrados em ambientes sabidamente impactados antropicamente, como o trabalho da Baía de Sepetiba que será mencionado posteriormente. Gatti⁵

Tabela 4. Resultado da análise de Fluorescência de Raios X

| Identificação | SiO ₂ (%) | MgO (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | Na ₂ O (%) | P ₂ O ₅ (%) | K ₂ O (%) | MnO (%) | TiO (%) | Perda ao Fogo (%) |
|---------------|-------------------------|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------|------------|----------------------|
| IG 60 | 55,57 | 0,71 | 20,41 | 6,53 | 0,43 | 0,62 | 0,23 | 3,59 | 0,27 | 1,62 | 10,00 |
| IG 61 | 81,36 | 0,48 | 7,85 | 2,96 | 0,33 | 0,53 | 0,05 | 1,33 | 0,04 | 1,12 | 3,89 |
| IG 63 | 75,02 | 0,42 | 11,68 | 3,30 | 0,17 | 0,40 | 0,10 | 2,55 | 0,06 | 0,74 | 5,51 |
| IG 64 | 32,00 | 0,27 | 25,12 | 17,63 | 0,25 | 0,21 | 0,38 | 2,54 | 0,99 | 2,48 | 18,08 |
| IG 65 | 53,83 | 0,38 | 16,88 | 9,29 | 0,30 | 0,31 | 0,28 | 0,89 | 0,16 | 3,01 | 14,61 |
| IG 66 | 24,22 | 0,00 | 39,69 | 9,05 | 0,17 | 0,26 | 0,10 | 1,80 | 0,50 | 1,44 | 22,71 |
| IG 67 | 77,20 | 0,27 | 10,83 | 3,96 | 0,16 | 0,38 | 0,06 | 0,76 | 0,06 | 0,48 | 5,79 |
| IG 68 | 42,48 | 0,05 | 25,47 | 9,10 | 0,28 | 0,35 | 0,25 | 0,70 | 0,18 | 2,32 | 18,77 |
| IG 69 | 34,99 | 0,03 | 26,69 | 11,97 | 0,94 | 0,32 | 0,24 | 0,34 | 0,21 | 1,71 | 22,56 |
| IG 70 | 52,11 | 0,47 | 19,83 | 9,40 | 0,34 | 0,24 | 0,21 | 1,72 | 0,28 | 1,22 | 14,13 |
| IG 72 | 89,69 | 0,40 | 4,43 | 1,46 | 0,20 | 0,27 | 0,02 | 1,84 | 0,06 | 0,54 | 1,03 |
| IG 83 | 55,02 | 0,25 | 21,56 | 7,60 | 0,16 | 0,28 | 0,13 | 0,76 | 0,09 | 1,15 | 12,95 |
| IG VGS | 83,76 | 0,45 | 6,98 | 2,12 | 0,35 | 1,02 | 0,03 | 3,09 | 0,08 | 0,66 | 1,41 |

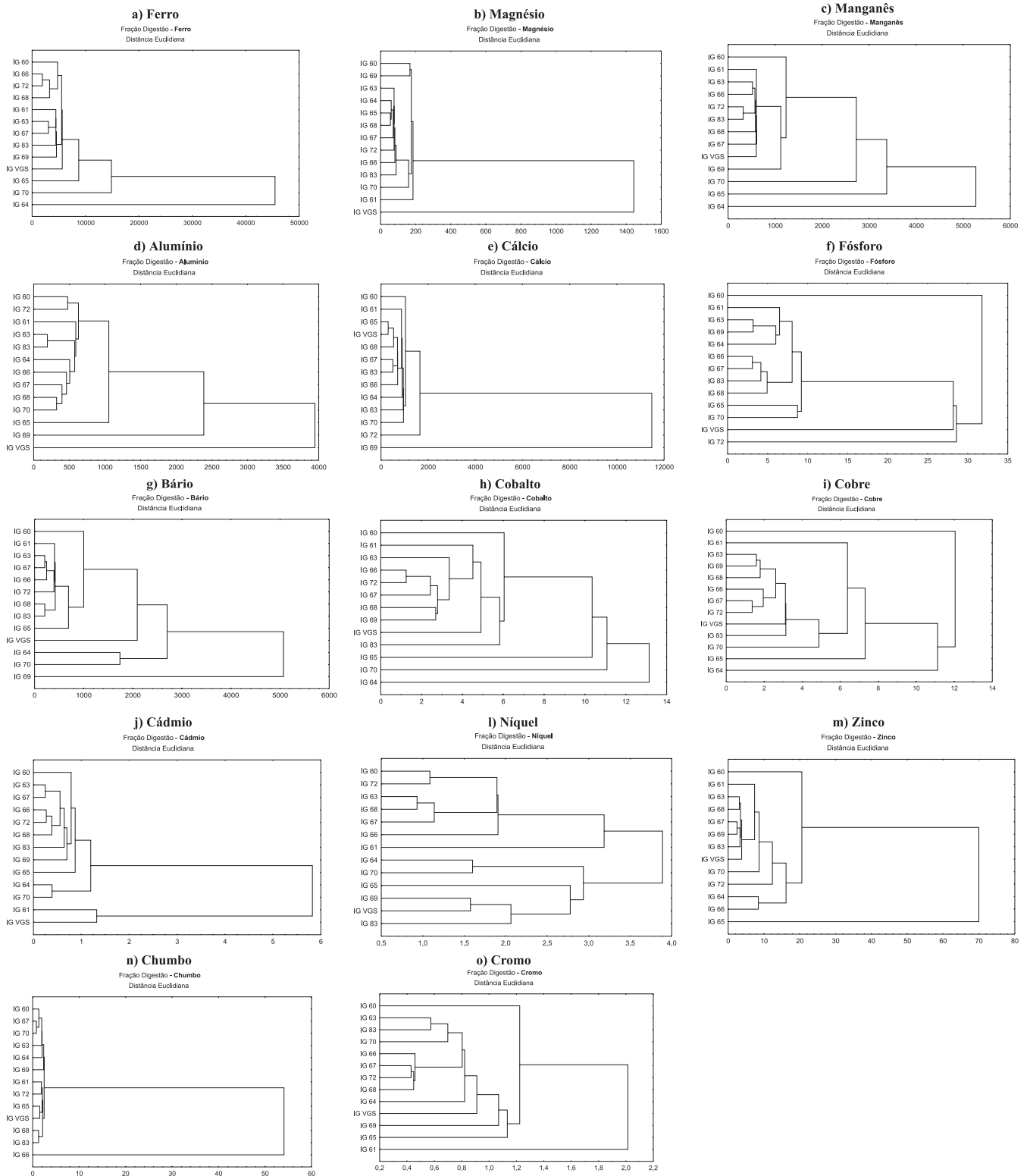


Figura 3. Dendrogramas das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos na fração digestão em relação à época de coleta

estudou sedimentos de duas lagoas no rio Mogi-Guaçu, um local próximo do sítio amostral deste trabalho, onde os valores encontrados foram superiores aos do presente estudo, exceto para Ca [503-4.151] e Mn [340-4.310].

A comparação com os valores mínimos e máximos ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Lima *apud* Gatti⁵, Cr [0,44-1,50], Mn [81-300], Fe [1364-5.300], Ni

[0,14-1,90], Cu [2,20-8,50], Zn [3-14,8], Cd [0,01-0,09], Pb [0,15-2,60], permite observar que todos os valores encontrados no presente trabalho estão próximos aos reportados por este autor, exceto para os elementos Mn e Fe. A similaridade de resultados possivelmente pode ser explicada pelo motivo do estudo de Lima *apud* Gatti⁵ também ser em uma área preservada (Estação Ecológica de Jataí).

O trabalho feito por Fizman *et al.*²⁷ permite observar que todos os valores mínimos e máximos ($\mu\text{g g}^{-1}$) encontrados no presente trabalho estão abaixo dos reportados por Fizman e colaboradores para a Baía de Sepetiba, Cr [38], Fe [13.200], Cu [25,6], Zn [96,5], Cd [1,9], Pb [8,8], no entanto, estão acima em relação aos valores mínimos e máximos ($\mu\text{g g}^{-1}$) reportados para Angra dos Reis Cr [0,5], Cu [3,6], Zn [3], Cd [9,5], Pb [6,4]. Em relação a este estudo os resultados da Baía de Sepetiba foram muito mais elevados os que foram obtidos neste estudo. Enquanto, os valores encontrados em Angra dos Reis têm um comportamento aleatório. O Cr e o Zn apresentam valores abaixo, o Cu e o Pb estão na mesma faixa de concentração e o Cd apresenta valores muito acima do que o encontrado neste estudo.

Assim, comparando-se os resultados do presente estudo com os encontrados na Lagoa de Jacarepaguá e seus tributários por Fernandes *et al.* *apud* Gatti⁵, nota-se grande variação no intervalo de concentração mínimo e máximo ($\mu\text{g g}^{-1}$) encontrada pelos autores. Comparando-se os resultados das comunidades estudadas com os valores mínimos e máximos da Lagoa de Jacarepaguá, Cr [4,5-12], Mn [19-264], Fe [2.500-17.770], Ni [9,2-271], Cu [3,8-133], Zn [62-470], Pb [11-64], pode-se observar que, exceto para Mn, os valores encontrados neste estudo estão, de forma geral, bem abaixo daqueles citados pela literatura.

Em relação às áreas de captação estudadas, pertencentes às bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, não apresentam indícios de que houve impacto ambiental por metais tóxicos, destacando-se na região a presença acentuada de Mn e Fe, provenientes da matriz mineralógica.

CONCLUSÕES

Os argilominerais predominantes nos sedimentos estudados são caulinita e illita, os quais apresentam baixa capacidade de troca catiônica, portanto com pequena capacidade de troca de elementos com a coluna d'água.

As concentrações dos elementos determinados apresentam valores baixos, com exceção do fósforo, junto às cidades de grande porte que apresentam valores 3 vezes maiores do que as áreas não urbanizadas.

As concentrações de ferro e de manganês dos locais próximos a áreas com pouca cobertura vegetal são mais altas, devido à contribuição desses elementos provenientes de solo vermelho-arroxeadado composto por ferromagnesianos.

O bário pode ser proveniente da lixiviação das rochas metabásicas e meta-ultrabásicas que contêm Ba na sua composição.

O cálcio no IG 69 apresenta valores 10 vezes maiores que as demais comunidades. Sugere-se que este elemento seja proveniente do feldspato cálcico abundante nos termos porfíricos dos granitos ácidos ocorrente na área de captação.

Neste estudo, as áreas de captação estudadas não apresentaram indícios de impacto ambiental de metais, por ação antrópica com exceção da presença de Mn e Fe, provenientes de solo vermelho-

arroxeadado composto por ferromagnesianos, os quais apresentaram altas concentrações nas localidades estudadas pertencentes às bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. E. S. Silveira pela contribuição nas análises e Sra. M. Y. Maekawa pela parte artística deste trabalho. São também gratos aos geólogos A. Theodorovicz e A. Theodorovicz do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) pelas discussões finais. Gostaríamos de agradecer também à FINEP/PADCT III pelo apoio financeiro e à SABESP pela ajuda logística.

REFERÊNCIAS

- Alloway, B. J.; Ayres, D. C.; *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Chapman & Hall: New York, 1997, p. 382.
- Wetzel, R. G.; *Limnology*, Saunders College Publishing: Chicago, 1983, p. 540.
- Soares, H. M. V. M.; Boaventura, R. A. R.; Machado, A. A. S. C.; Silva, J. C. G. E.; *Environ. Pollut.* **1999**, *105*, 311.
- Droppo, I. G.; Jaskot, C.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *29*, 161.
- Gatti, L. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1997.
- Davidson, C.; Thomas, R. P.; McVey, S. E.; Perala, R.; Littlejohn, D.; Ure, A. M.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *291*, 277.
- Lacerda, L. D.; Paul, F. C. F.; Ovalle, A. R. C.; Pfeiffer, W. C.; Maln, O.; *Sci. Total Environ.* **1990**, *97/98*, 525.
- Liu, W.; Wang, W.; Wen, X.; Tang, H.; *Environ. Pollut.* **1999**, *105*, 355.
- Truckenbrodt, D.; Einax, J.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1995**, *352*, 437.
- Esteves, F. A.; *Limnologia*, Ed. Interciência: Rio de Janeiro, 1988, p. 575.
- Baley, S. W.; *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 1.
- Sant'ana, L. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1994.
- Grim, R. E.; *Clay Mineral*, McGraw-Hill Book Company: New York, 1953, p. 384.
- Brady, N.C.; *Natureza e Propriedades do Solo*, Livraria Freitas Bastos: São Paulo, 1989, p. 898.
- Förstner, U.; Wittmann, G.T.W.; *Metal Pollution in the Aquatic Environment*; Springer-Verlag: Berlin, 1981, p. 931.
- IPT - *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*, 1981, vol. II.
- Theodorovicz, A.; Theodorovicz, A.; comunicação pessoal.
- Bubb, J. M.; Lester, J. N.; *Sci. Total Environ.* **1991**, *100*, 207.
- Noltting, R. F.; De Jong, J. T. M.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1994**, *57*, 189.
- Liang, J.; Schoenau, J. J.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, *59*, 265.
- Rauret, G.; *Talanta* **1998**, *46*, 449.
- Rubio, R.; Ure, A. M.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 205.
- Urasa, I. T.; Macha, S. F.; *Int. J. Environ. Anal.* **1996**, *64*, 83.
- Avila-Pérez, P.; Balcázar, M.; Zarazúa-Ortega, G.; Barceló-Quintal, I.; Díaz-Delgado, C.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *234*, 185.
- Christofolletti, S.R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 1999.
- Bussab, W. O.; Morettini, P. A.; *Estatística Básica*, Atual: São Paulo, 1987, p. 321.
- Fizman, M.; Pfeiffer, W. C.; Lacerda, L. D.; *Environ. Technol. Lett.* **1984**, *5*, 567.
- Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 104.