

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CONTAMINAÇÃO DE CHUMBO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA INVESTIGADA POR  
ISÓTOPOS DE PB, O E H: UM CASO DE ESTUDO NO MUNICÍPIO DE SUMARÉ, SP**

Higor Tadeu Da Silva

ORIENTADORA: Profa Dra. Veridiana Teixeira de Souza Martins

CO-ORIENTADORA: Msc. Ana Paula Queiroz

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2017/22)

SÃO PAULO

2017

---

ALUNO: Higor Tadeu da Silva

DE ACORDO:

---

ORIENTADORA: Profa. Dra. Veridiana Martins

*"O Homem de Preto fugia pelo deserto, e o pistoleiro ia atrás"*

O Pistoleiro

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a professora Veridiana, que me orientou e abraçou a ideia deste trabalho de formatura. Agradeço a co-orientadora, Ana Paula da Waterloo Brasil, que tornou este trabalho possível. Ambas possuem um grande conhecimento em suas áreas de atuação, e espero aprender ainda mais com cada uma.

Obrigado a toda a família de Matão, que estão longe, mas sempre presentes.

Aos amigos que fizeram a estadia na cidade grande muito mais prazerosa, em especial os amigos Bleider, Igão, Ruth, Lucas, Cibele, Pelúcia, Priscila, Aneli, Mari, Borba, Carol, Judeu, Jeannine, Vilma, Brunea, Paty, Ana Glória, Gabi, Yasmim, Alan, Zorro entre tantos outros.

Minha parceira e noiva, Ana Rios, que sempre está do meu lado.

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a investigação, através dos isótopos de Pb, O e H, da ocorrência de concentrações elevadas de Pb identificadas na água subterrânea em uma área industrial, localizada no município de Sumaré-SP. Em 2016 foram identificadas três plumas de chumbo dissolvido na água acima do limite de intervenção CETESB, com centro de massa em três distintos poços de monitoramento (PM-33, PM-02 e PM-15). Havia a suspeita de que essas concentrações estavam relacionadas a esponjas industriais enterradas no clube de funcionários da empresa.

Para se avaliar uma possível origem e a continuidade desta pluma, foram feitas coletas e análises químicas e isotópicas (H, O e Pb) em água subterrânea, solo/sedimento de um furo de sondagem com recuperação de testemunho e na esponja.

As amostras de água subterrânea foram analisadas para metais, cátions, ânions isótopos de H, O e Pb. Nas amostras de solo e da esponja foram feitas análises de isótopos de Pb.

Os resultados do monitoramento de 2017 mostraram que as concentrações de chumbo diminuíram em relação aos monitoramentos anteriores realizados pela Waterloo Consultoria Ambiental. Foi observado que a diminuição do potencial redox e o rebaixamento do nível d'água propiciam o aumento das concentrações de chumbo na água.

Foi verificado que as águas dos PM-33 e PM-19, perderam menos isótopos leves durante a recarga do que os poços PM-02 e PM-15.

Com os resultados dos isótopos de Pb foi possível determinar que as três plumas (PM-02, PM-15 e PM-33) identificadas em 2016 não possuem relação entre si, pois possuem assinaturas isotópicas diferentes. E a concentração de Pb identificada na área de estudo não possui relação com as esponjas enterradas no clube de funcionários e que a contaminação pelo metal é provavelmente uma anomalia de origem natural relacionada a uma camada silte-argilosa identificada na sondagem.

A origem do chumbo no solo não foi identificada, e deve ser investigada mais a fundo em próximos trabalhos.

## **Abstract**

The present work aimed to research, through the isotopes of Pb, O and H, the occurrence of high concentrations of Pb identified in groundwater in an industrial area, located at the city of Sumaré-SP. In 2016, three lead plumes were identified dissolved in water above the CETESB intervention threshold, with the mass center in three distinct monitoring wells (PM-33, PM-02 and PM-15). There was a suspicion that these concentrations were related to industrial sponges buried in the company's employee club.

In order to evaluate a possible origin and continuity of this plume, chemical analyses and isotopic (H, O and Pb) were made in groundwater, soil/sediment of a drilling hole with testimony recovery and sponge.

Groundwater samples were analyzed for metals, cations, anions and isotopes of H, O and Pb. In the soil and sponge samples were analyzed for Pb isotopes.

The results of the 2017 monitoring showed that lead concentrations decreased relative to the previous monitoring conducted by Waterloo Brasil Environmental Consulting. It has been observed that the decrease of redox potential and lowering of the water level provide increased concentrations of lead in water.

It was verified that the waters of PM-33 and PM-19, lost fewer light isotopes during recharging than wells PM-02 and PM-15.

With the results of the isotopes of Pb it was possible to determine that the three plumes (PM-02, PM-15 and PM-33) identified in 2016 do not relate to each other because they have different isotopic signatures. And the Pb concentration identified in the studied area has no relation to the sponges buried in the company's employee club and that the metal contamination is probably an anomaly of natural origin related to a layer of silt-clay identified in the testimonies.

The origin of lead in the soil has not been identified and should be investigated further in upcoming works.

# Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO E JUSTIFICA DO TRABALHO .....	2
3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1. Localização da área de estudo e contexto geológico regional.....	3
3.2. O chumbo na área de estudo .....	7
3.3. Considerações sobre o Pb .....	9
3.4. Isótopos .....	10
3.5. Isótopos de O e H .....	10
3.6. Isótopos de chumbo.....	14
3.7. Isótopos de chumbo em estudos ambientais.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	16
4.1. Descontaminação de frascos .....	16
4.2. Amostragem.....	16
4.3. Sondagem e coleta de sedimentos .....	19
4.4. Controle de qualidade – QA/QC .....	20
4.4.1. Amostra de Controle.....	21
4.4.2. Descontaminação de Equipamentos Não-descartáveis .....	21
4.5. Limitações.....	21
5. RESULTADOS .....	23
5.1. Descrição da sondagem.....	23
5.2. Cálculos hidráulicos .....	26
5.3. Parâmetros físico químicos .....	28
5.4. Parâmetros físico químicos históricos .....	29
5.5. Resultados analíticos das amostras de água subterrânea .....	31
5.6. Resultados analíticos históricos de metais dissolvidos nas amostras de água subterrânea .....	35
5.7. Resultados dos isótopos H e O .....	39
5.8. Resultados dos isótopos de chumbo nas amostras coletadas.....	39
5.9. Concentração de Pb nas amostras de sedimentos .....	42

6.	INTERPRETAÇÕES DOS DADOS E DISCUSSÕES.....	43
6.1.	Classificação das águas.....	43
6.2.	Parâmetros físico-químicos .....	45
6.3.	Isótopos de O e H e a reta meteórica.....	50
6.4.	Comparação das assinaturas isotópicas de Pb para o PM-33, esponja e sedimentos	52
6.5.	Relação isotópica entre as águas dos poços PM-33, PM-19, PM-15 e PM-02 .....	53
6.6.	Proveniência do Pb nos sedimentos .....	57
7.	CONCLUSÕES.....	58
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	62

## **1. INTRODUÇÃO**

O recurso hídrico subterrâneo é um importante reservatório de água para abastecimento público e privado e a preservação de sua qualidade é de grande importância para o uso sustentável deste recurso.

Segundo o texto explicativo da relação de áreas contaminadas, em dezembro de 2016 o estado de São Paulo possuía cerca de 5.662 áreas contaminadas cadastradas na CETESB das quais 1.012 foram impactadas por metais (CETESB, 2016). Os metais são o quarto tipo de contaminação mais comum, ficando atrás apenas dos solventes aromáticos, combustíveis automotivos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).

O aporte de metais nos aquíferos pode ocorrer naturalmente por meio de processos geoquímicos e intemperismo das rochas ou como resultado de atividades antrópicas. Dentre esses metais, o Pb está entre os de maiores impactos na saúde humana. Segundo Stille e Shields (1997), o Pb é um dos primeiros contaminantes produzidos pelo homem.

Clair Patterson foi o cientista que conseguiu estabelecer métodos de separação e análise isotópica de Pb, possibilitando a identificação e quantificação de Pb em materiais com baixos teores deste elemento (microgramas), como rochas ígneas, sedimentos e água. Anteriormente, apenas em galena (sulfeto de chumbo) era possível identificar os isótopos de Pb. Foi através desses estudos que Patterson *et al.* (1955) conseguiram datar os meteoritos para o trabalho que resultou na descoberta da idade da Terra. Em trabalhos posteriores (Tatsumoto e Patterson 1963, Patterson *et al.* 1962 e 1965) foi possível determinar que: i) o Pb possuía concentrações de 2 a 10 vezes menores em águas marinhas profundas do que as águas superficiais do Oceano Atlântico; ii) as concentrações de Pb dispersado no ambiente eram 80 vezes maiores que as depositadas em sedimentos marinhos; iii) e que os registros de Pb em gelo na Groelândia indicavam que o aumento da dispersão do Pb ocorreu após a adição de chumbo tetraetila como aditivo na gasolina.

Após 1923, a concentração de chumbo na atmosfera cresceu exponencialmente devido ao uso de chumbo como aditivo na gasolina (Fitch, 2004), e passou a ser um problema de saúde pública em grandes cidades. Com o advento da revolução industrial o metal foi transportado de suas fontes naturais e disponibilizado por todo ambiente (solo, água, ar) através de atividades principalmente industriais. Após a repercussão dos trabalhos de Patterson, o Pb tomou a atenção dos órgãos americanos de energia atômica, serviço público de saúde, da Fundação Nacional da Ciência e do governo americano (Davidson, 1998) que, nos anos 70, promoveram o banimento do uso de chumbo na gasolina em muitos países (o Brasil adotou a proibição no fim da década de 80). Segundo a CETESB (2009), a região metropolitana de São Paulo passou de uma concentração de chumbo na atmosfera de 1,6 µg/m<sup>3</sup> em 1978, para 0,3 µg/m<sup>3</sup> em 2003.

Nesse sentido entra a investigação ambiental, que deve ser capaz de determinar a fonte primária de disponibilização do metal para o ambiente e encontrar a rota do mesmo, para poder oferecer soluções ou evitar o surgimento de áreas contaminadas. Entretanto, apontar a fonte poluente de chumbo em ambientes urbanos é dificultada devido ao grande número de fontes potenciais antropogênicas e pela existência de anomalias naturais. E é nesse escopo que entra o estudo de isótopos como ferramenta na investigação ambiental.

A aplicação de isótopos estáveis e radiogênicos no estudo de áreas contaminadas é uma ferramenta pouco utilizada no Brasil, embora seja muito explorada na América do Norte, Europa e China. Isótopos podem ser usados como impressões digitais na identificação de fontes e rotas de poluentes (Charalampides e Manoliadis, 2002; Komárek *et al.*, 2008; Cheng e Hu, 2010; Banner, 2004) auxiliando e aumentando a eficiência na gestão de áreas contaminadas.

## 2. OBJETIVO E JUSTIFICA DO TRABALHO

Desde 2011, tem sido identificada, pela Empresa de Consultoria Ambiental Waterloo Brasil Ltda., a presença de chumbo com concentrações de 1 $\mu\text{g/l}$  a 115  $\mu\text{g/l}$  na água subterrânea rasa do aquífero Tubarão, na região de Sumaré, em uma área industrial.

Com a preocupação que essa contaminação se espalhe para fora da área industrial, atingindo áreas residenciais e que possam ser exploradas por outros usuários, estabeleceu-se uma parceria entre o Instituto de Geociências da USP e a Empresa de Consultoria Ambiental Waterloo Brasil Ltda., para o desenvolvimento deste trabalho, que utilizou análises de isótopos de Pb, O e H para a determinação de possíveis origens do metal na água subterrânea da região.

São três plumas diferentes, nas quais aparecem concentrações de chumbo acima do limite de potabilidade (41,6  $\mu\text{g/l}$ , 10,6  $\mu\text{g/l}$  e 115  $\mu\text{g/l}$ ) que precisam ser melhor entendidas. O trabalho aplicará isótopos de chumbo, oxigênio e hidrogênio como ferramenta na investigação da ocorrência de anomalias de chumbo em uma área contaminada em Sumaré no interior do estado de São Paulo. Os objetivos específicos são:

- i. Avaliar o histórico e a evolução da contaminação de chumbo na região;
- ii. Caracterizar isotopicamente as três plumas de chumbo dissolvido presumivelmente desconexas e avaliar se existe alguma correlação entre elas;
- iii. Identificar se as concentrações de Pb estão ligadas as esponjas enterradas na área.
- iv. Identificar, se possível, a provável fonte da contaminação, seja ela antropogênica

ou natural.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Localização da área de estudo e contexto geológico regional

A área de estudo pertence a uma indústria situada na zona urbana do município de Sumaré, Estado de São Paulo, na Rodovia Anhanguera, km 110. A **Figura 1** apresenta a localização da área, salienta-se que, devido ao acordo de confidencialidade com a empresa, não serão dadas as coordenadas específicas do local. Segundo dados da empresa proprietária do local estudado, a unidade opera desde 1954 e tem como principal atividade industrial a fabricação de fitas adesivas, adesivos e abrasivos, entre outros produtos.

A unidade está localizada em uma área pertencente ao contexto geológico da Bacia do Paraná, unidade geotectônica que abrange uma área de 1.500.000 km<sup>2</sup> no território brasileiro estendendo-se ainda pela Argentina, Paraguai e Uruguai (Milani, 1997).

Esta bacia sedimentar possui formato alongado da direção NNE-SSW e apresenta embasamento cratônico composto por terrenos granulíticos e de granito-greenstone. A litoestratigrafia regional está relacionada com seis grandes episódios de sedimentação de natureza essencialmente siliciclástica. Milani (1997) reconheceu seis supersequências (ciclos de 2<sup>a</sup> ordem, 10-100 Ma), intercaladas por períodos de erosão em ampla escala, que englobam diversos grupos, que por sua vez incluem as formações geológicas da bacia sedimentar. Da base para o topo tem-se: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I (grupos Itararé, Guatá e Passa Dois), Gondwana II (Formação Santa Maria, aflora apenas na parte gaúcha da bacia), Gondwana III (Formações Botucatu e Serra Geral) e Bauru. Segundo Milani *et al.* (1998), “as três primeiras correspondem a grandes ciclos transgressivos paleozoicos, enquanto as demais são representadas por pacotes de sedimentos continentais e rochas ígneas associadas”.

Grande parte das duas primeiras unidades (Rio Ivaí e Paraná) foram depositadas diretamente sobre o embasamento Pré-Cambriano. Para a área em estudo os interesses são o Grupo Itararé e os *sills* básicos da Formação Serra Geral especificamente.

O Grupo Itararé, predominante no município de Sumaré, apresenta rochas relacionadas a um sistema deposicional flúvio-lacustre e marinho que esteve sob influência de geleiras. É constituído por diamictitos, lamitos e siltitos laminados, intercalados com camadas de arenito. (Milani, 1997). A espessura total destas rochas na área de Sumaré pode exceder 400 m (IG, 1995). Estas rochas sedimentares foram intrudidas localmente por diques e *sills* de diabásio, que possuem granulometria fina, afloram a nordeste da propriedade e pertencem à Formação Serra Geral, que Schneider *et al.* (1974) coloca no Grupo São Bento. A **Figura 2** apresenta o

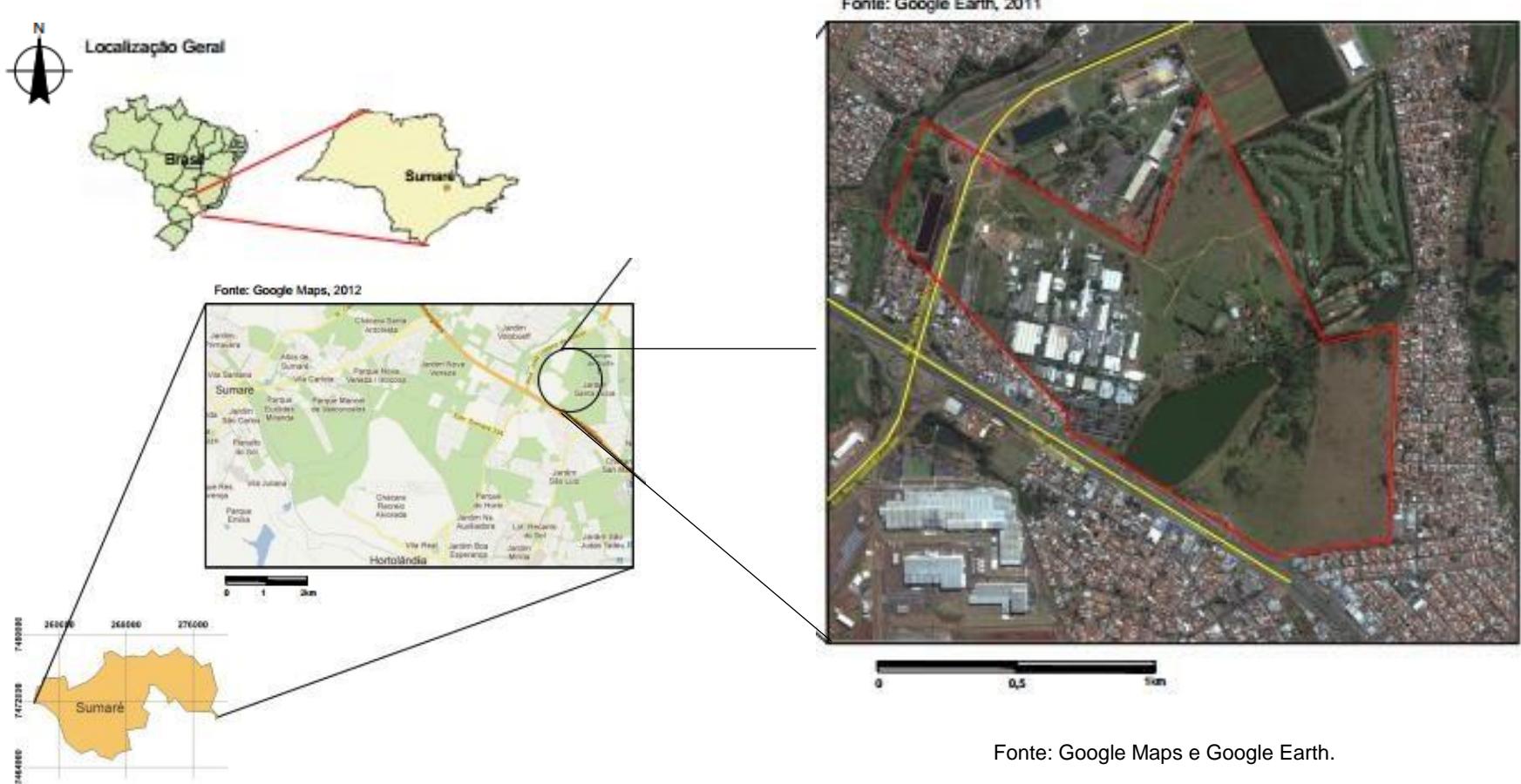
mapa geológico da região (Perrota, 2006).

O município de Sumaré, assim como a área de estudo, está inserido na sub-bacia hidrográfica do Ribeirão do Quilombo, que tem sua nascente em Campinas e atravessa as cidades de Sumaré, Nova Odessa e Americana, desaguando no rio Piracicaba. Regionalmente, existem dois aquíferos: o Sistema Aquífero Cristalino (SAC), cujo arcabouço são as rochas do embasamento pré-cambriano, e o Sistema Aquífero Tubarão (SAT), constituído pelos Grupos Itararé e Guatá da classificação de Milani (1997).

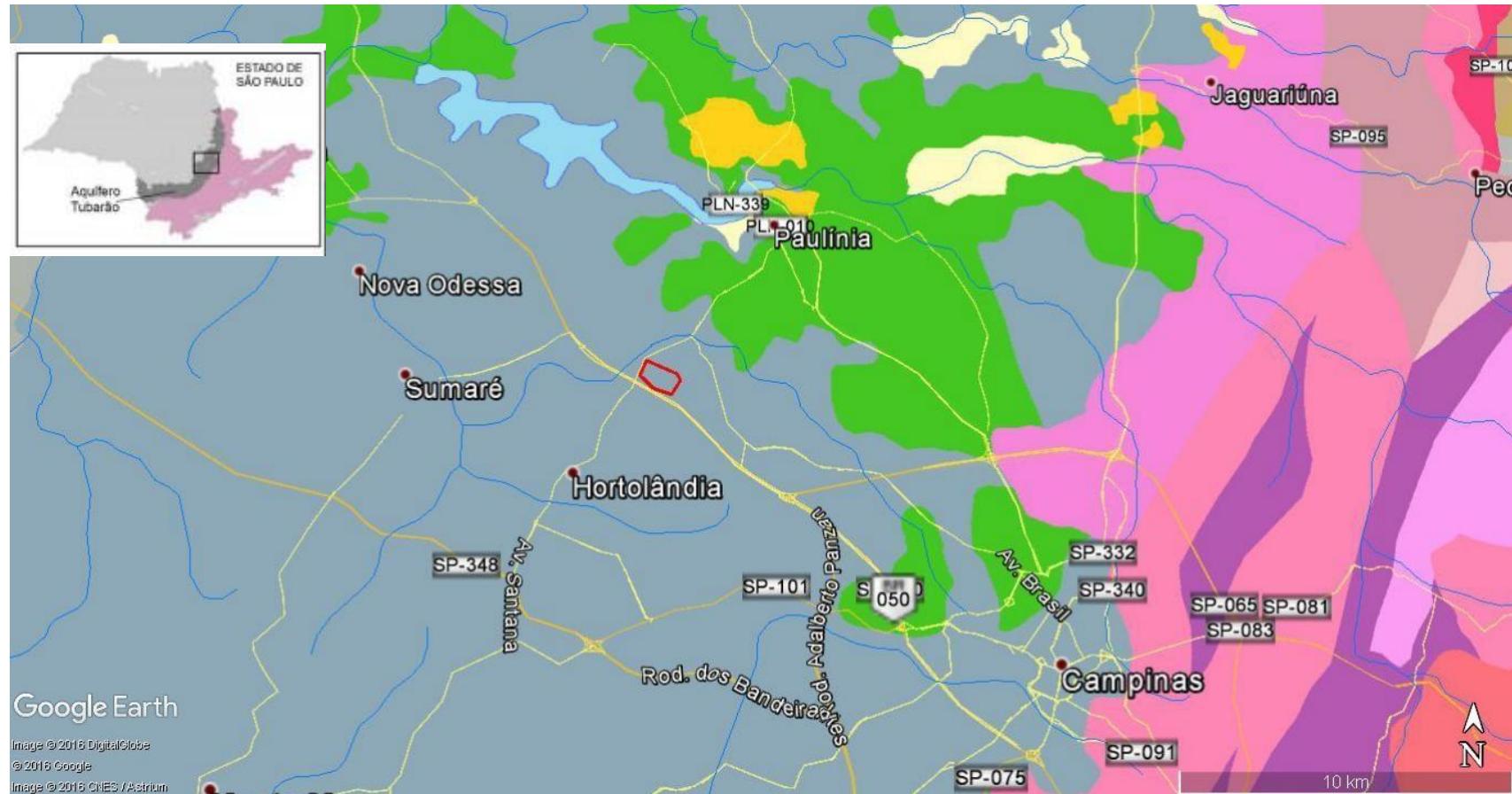
Será dado foco no SAT, uma vez que os poços estudados são rasos, não passando de 15 metros, e o cristalino não aflora nas regiões próximas.

O SAT é um aquífero sedimentar que se estende pelo oeste do Estado de São Paulo e aflora em uma área de 20.700 km<sup>2</sup>. As rochas que constituem este aquífero são de origem glacial, com características bastante heterogêneas, o que torna seu comportamento muito irregular e de difícil definição dos parâmetros hidrogeológicos (CETESB 2016). Em geral o SAT apresenta baixa produtividade, com vazões menores que 10 m<sup>3</sup>/h, podendo chegar a 40m<sup>3</sup>/h (DAEE, 2005).

Nesta região, as águas dos SAT são fracamente salinas, bicarbonatadas sódicas (Grupo Itararé), com o pH variando entre 4,8 a 8,9 (CETESB 2016).



**Figura 1. Localização da área de estudo. Extraído e modificado de Waterloo Brasil 2016.**



Fonte: CPRM, Mapa geológico do Estado de São Paulo. 2006.  
Disponível em [geobank.sa.cprm.gov.br](http://geobank.sa.cprm.gov.br)

Formação Rio Claro	Granito Jaguariúna
Formação Rio Claro	
Formação Serra Geral	Complexo Varginha Guaxupé- Paragnaisse
Grupo Itararé	Complexo Varginha Guaxupé- Ortognaisse
	Limite da área de estudo

Figura 2. Mapa da geologia regional das cidades de Sumaré, Hortolândia, Campinas, Paulínia e Nova Odessa. Perrota (2006).

### **3.2. O chumbo na área de estudo**

Segundo os relatórios elaborados pela Waterloo Brasil, chumbo é detectado na área de estudo desde novembro de 2011 e a rede de monitoramento, atualmente, conta com 31 poços de monitoramento. Em alguns desses poços o metal apresenta concentrações superiores a 100 µg/l, uma ordem de grandeza superior à referência de 10 µg/l determinada pela CESTESB (2016). Até outubro de 2016 foram delimitadas três plumas, presumivelmente desconexas, localizadas:

- I) A noroeste, próxima a uma área onde se lavam tambores;
- II) No centro, próximo a uma caixa de contenção;
- III) A leste, localizado no clube de funcionários da empresa, onde foram encontradas esponjas enterradas.

A **Figura 3** mostra um esboço da localização das plumas de chumbo dissolvido delimitadas no último monitoramento realizado pela Waterloo Brasil.



Figura 3. Mapa simplificado da delimitação das plumas de chumbo. Extraído e Modificado de Waterloo Brasil, (2016).

### **3.3. Considerações sobre o Pb**

O chumbo é um elemento metálico, sólido em temperatura ambiente, que possui número atômico 82, peso atômico 207,21 e raio iônico 1,24 Å. O metal possui características geoquímicas semelhantes aos metais do grupo (alcalino terrosos bivalentes), que permite que ele seja capaz de substituir K, Ba, Sr e até o Ca nos minerais (Pierangeli, 1999).

Segundo Davies (1990), apesar de possuir dois estados de oxidação ( $Pb^{+2}$  e  $Pb^{+4}$ ), a forma do íon que predomina no ambiente é a  $Pb^{+2}$ . A forma bivalente do Pb é pouco móvel no solo, mas combinado a compostos orgânicos (como Pb-tetraetila) sua mobilidade aumenta consideravelmente (Davies, 1990)

Segundo Pierangeli, (1999), o  $Pb^{+2}$  predomina nas soluções nas faixas normais de pH (5 a 7). Para valores de pH superiores a 7, a forma  $PbOH^+$  assume uma maior importância e para valores de pH que ultrapassam 8 unidades há predomínio das formas hidroxiladas sobre a forma bivalente, podendo ocasionar a precipitação do  $Pb(OH)_2$

O Pb está presente em todas as rochas da crosta, o folhelho (particularmente os ricos em matéria orgânica) e o carvão são os materiais que possuem maiores concentrações, de 16 a 60 mg/kg de Pb (Domy, 2013). Embora existam mais de 200 minerais de chumbo, galena ( $PbS$ , com quase 87% de peso em Pb), cerussita ( $PbCO_3$ ) e anglesita ( $PbSO_4$ ) são os mais importantes economicamente. Os principais minerais primários (principais constituintes de rochas) que podem apresentar Pb em sua composição são os fosfatos (substituindo Ca), feldspatos (substituindo K e Ca), micas (substituindo K), piroxênios (substituindo Ca) e óxidos (substituindo Fe e Mn) (Sposito, 1989).

Segundo Melo (1998), os solos brasileiros possuem teores totais de Pb variando de 0,5 a 36,5 mg/kg. Não foram encontrados estudos relacionados a concentrações de Pb para o Grupo Itararé.

A CETESB utiliza como valor de referência de qualidade de solo a concentração de 17 mg/kg, e considera que concentrações acima de 150 mg/kg (solos em área agrícola), 240 mg/kg (solos em área residencial), 4400 mg/kg (solos em áreas industriais) devem ser investigados e considerados como contaminados (CETESB 2016).

Segundo De Capitani *et al.* (2009) As principais fontes antropogênicas de Pb, na atualidade, são a produção de ligas (bronze, latão); queima de combustíveis; fabricação e recuperação de baterias; esmaltação de cerâmicas; fabricação de pigmentos, PVC e outros plásticos, borrachas, vidros, cabos elétricos, soldas de peças e de capas metálicas.

### **3.4. Isótopos**

Isótopos são elementos que possuem o mesmo número atômico, mesma configuração eletrônica, mas número de massa diferente (soma de prótons e nêutrons). Esta diferença faz com que elementos que são isótopos tenham propriedades químicas similares, mas propriedades físicas diferentes (Faure e Mensing, 2005). Através de espectrometria de massa é possível quantificar a relação entre eles.

Os isótopos ainda podem ser classificados em dois tipos: os de núcleo atômico instável e estável. Os denominados isótopos de núcleos instáveis (também chamados de radioativos), devido a diferença de massa no núcleo, possuem excesso de energia e buscam uma forma mais estável, e para isso essa energia em excesso pode: I) ser emitida como radiação  $\gamma$ , II) criar a partir do núcleo uma nova partícula ( $\alpha$  ou  $\beta$ ), III) ser transferida para um de seus elétrons, causando a expulsão do elétron (Loveland, 2006). Esse processo de desintegração por emissão de partículas ou energia é chamado decaimento radioativo.

Em suma, o isótopo radioativo (Pai), sofre decaimento radioativo e gera isótopos radiogênicos (filhos). Em se tratando de um átomo só, é impossível prever quando ocorrerá o decaimento, entretanto, para um conjunto de átomos do mesmo elemento, a taxa de decaimento é fixa e única, denominada constante de decaimento ( $\lambda$ ) (Loveland, 2006).

Já os isótopos de núcleos estáveis não sofrem decaimento por nenhum processo natural conhecido, entretanto, o que permite a utilização dos isótopos estáveis na investigação ambiental é o processo de fracionamento, que fornece diferentes razões isotópicas oriundas das mudanças de estado e reações químicas.

Segundo Banner (2004), os isótopos radiogênicos costumam ser usados como traçadores de fontes e caminhos de íons dissolvidos, enquanto que os isótopos estáveis costumam ser usados como traçadores de fonte e caminho de moléculas de água.

### **3.5. Isótopos de O e H**

Dentre os isótopos mais utilizados em estudos ambientais estão os isótopos de H e O porem serem os principais elementos do ciclo hidrológico (Clark e Fritz, 1997).

O hidrogênio é um elemento não metálico que possui dois isótopos estáveis,  $^1\text{H}$  (99,98%) e  $^2\text{H}$  (0,015%) e a variação da razão entre estes dois isótopos pode chegar a 250% devido a grande diferença de massas entre eles. O oxigênio pertence ao grupo dos calcógenos, é não metálico e altamente reativo. Possui três isótopos estáveis ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ ). Os isótopos mais abundantes são o  $^{16}\text{O}$  (99,76%) e  $^{18}\text{O}$  (0,201%) (Clark e Fritz, 1997). A razão entre estes dois isótopos tem uma medida aproximada de 0,002.

Ainda segundo Clark e Fritz (1997), o fracionamento ocorre a partir de qualquer reação

termodinâmica, devido as diferentes taxas de reações para as diferentes espécies moleculares, e como resultado, se observa uma concentração desproporcional de um isótopo em relação ao outro, pois os elementos mais leves, que necessitam de menos energia para se dissociar, reagem mais rapidamente, enquanto os mais pesados necessitam de mais energia. Como o fracionamento causa uma pequena diferença na razão isotópica na 5<sup>a</sup> ou 6<sup>a</sup> casa decimal, usa-se o parâmetro delta ( $\delta$ ), que expressa os desvios das razões da amostra com razões de padrões internacionais, multiplicados por 1000.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{amostra}} = \left[ \frac{\left(\frac{18}{16}\right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{18}{16}\right)_{\text{padrão}}} - 1 \right] \times 1000\%$$

Um resultado de +10‰ significa que a amostra é enriquecida em 10‰ ou em 1% de  $^{18}\text{O}$  em relação a amostra padrão. Adotaremos a notação  $\delta^2\text{H}$ , ao invés de  $\delta\text{D}$ , seguindo publicações da IAEA. Às vezes a notação  $^2\delta$  ou  $^{18}\delta$  também é utilizada pela IAEA.

Em se tratando de água, a evaporação, a condensação e a fusão podem levar ao fracionamento de O e H, de modo que a fase vapor será mais enriquecida em espécies leves e o líquido residual mais empobrecido.

Um dos principais controladores na composição isotópica do reservatório é a temperatura. Com o aumento da temperatura, o vapor se torna mais rico em isótopos pesados ( $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ ), do que em temperaturas baixas.

A relação  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^2\text{H}/^1\text{H}$  na água meteórica vem do fracionamento durante a condensação da massa de vapor. Conforme a massa de ar se movimenta para regiões mais frias, ela resfria e começa a perder vapor para a chuva, que carrega os isótopos pesados. A chuva destila os isótopos pesados do vapor e empobrece a fase vapor, gerando precipitações mais empobrecidas em  $^{18}\text{O}$ . Quanto menos vapor, maior é o fracionamento. (Coplen *et al.* 2000).

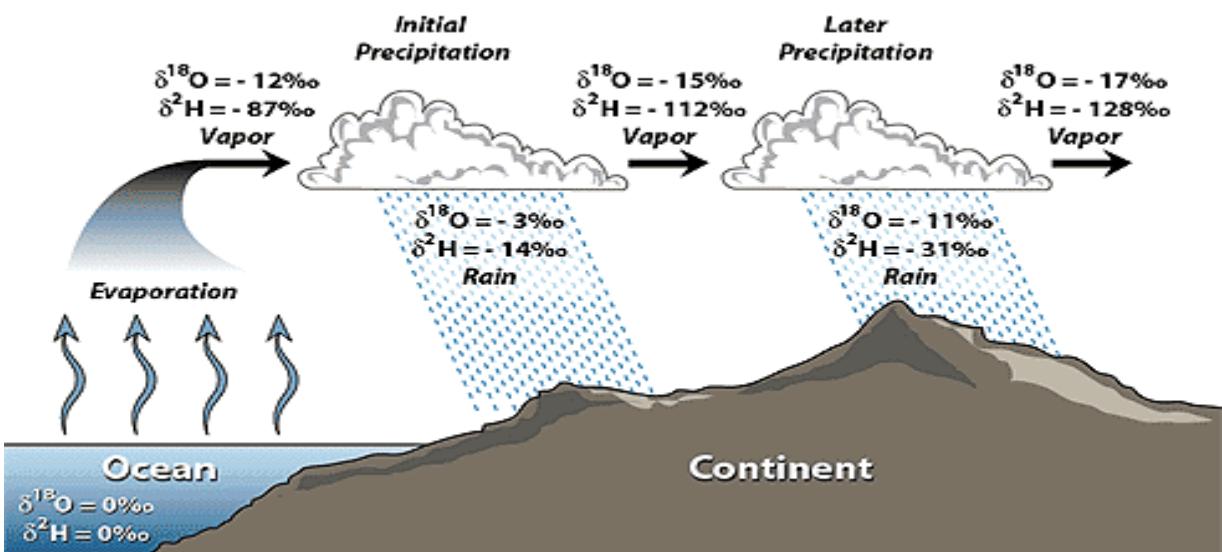
Um efeito similar acontece com o aumento da latitude e aumento na elevação (ambos correspondem a temperaturas menores) a massa de vapor e consequentemente as chuvas são mais empobrecidas em isótopos pesados.

Quanto ao efeito da continentalidade, as massas do continente forçam a precipitação. As precipitações costeiras são mais enriquecidas em  $^{18}\text{O}$ , ao passo que as regiões interiores, mais frias, recebem precipitações isotópicas empobrecidas em  $^{18}\text{O}$ , sofrendo grandes variações sazonais.

Segundo Mazor (1991) quanto maior a quantidade de chuva, mais empobrecida em

isótopos ela se torna, esse feito é conhecido como “Efeito Rainout ou de Quantidade”,

A **Figura 4** mostra graficamente o “Efeito Rainout”. Na precipitação, a fase líquida inicial é enriquecida em  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$  comparada a fase líquida residual da próxima precipitação; consequentemente, nas chuvas, a fase líquida tende a empobrecer nos isótopos pesados (ou seja, fica mais rica nos isótopos leves) conforme a chuva continua, ou seja, no início da chuva, a composição isotópica da água é mais rica  $^{18}\text{O}$  do que a composição das águas do final da chuva.



Extraído de <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>

**Figura 4.** Efeito Rainout com valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ . Verifica-se que do reservatório inicial para o final há empobrecimento nas espécies pesadas. Baseado em Hoefs (1997) e Coplen et al. (2000).

O primeiro padrão utilizado para a medida da razão dos isótopos de H e O foi criado em 1961 por Craig, o *Standard Mean Ocean Water* (SMOW), calibrado a partir de uma água hipotética baseada na amostra NBS-1. Essa amostra NBS-1 era uma amostra do rio Potomac. A partir da criação do primeiro padrão, com o passar dos tempos, foram sendo identificados problemas quanto à manutenção das amostras e criados novos padrões, e foi só em 1976, em uma convenção em Viena, que a IAEA (IAEA, 2001) apresentou uma amostra de água do mar destilada que seria utilizada como o novo padrão para razão aparente de H e O. Este novo padrão foi chamado de *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW) e possui uma composição similar ao SMOW.

O primeiro a verificar uma correlação entre  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  foi Craig, que em 1961, através de 400 amostras proveniente de águas superficiais, chuva e subterrânea, publicou a equação da reta meteórica global (GMWL- *Global Meteoric Water Line*) em relação a SMOW.

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \text{ SMOW (Craig, 1961)}$$

Em 1993, Rosanski *et al.* (1993) atualizou a equação de Craig (1961) para a VSMOW utilizando 149 estações de coleta de águas de chuva da IAEA.

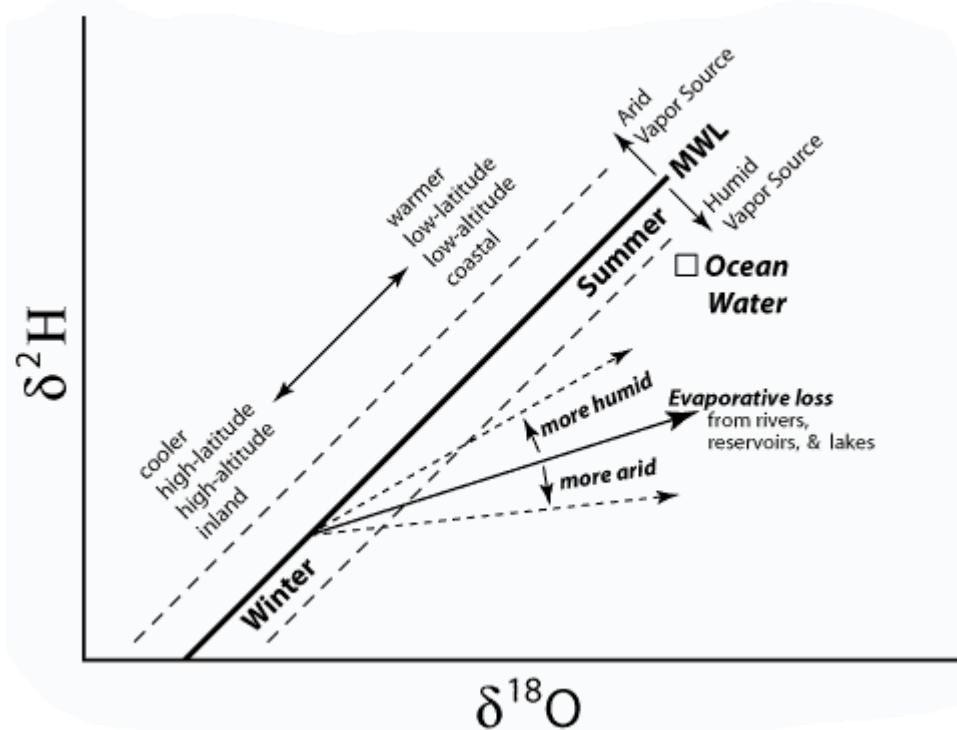
$$\delta^2\text{H} = 8,17(\pm 0,007) \delta^{18}\text{O} + 11,27 (\pm 0,65) \text{ ‰ VSMOW} \text{ (Rozanski } et al., 1993)$$

As retas meteóricas possuem duas principais propriedades matemáticas: o coeficiente angular da reta e o termo independente.

O coeficiente angular está relacionado com a temperatura de base da nuvem e também com o fracionamento que ocorre durante a evaporação (Aravena e Clark, 2005), enquanto que o termo independente ou excesso de deutério é relacionado à umidade e temperatura que interferem no equilíbrio do fracionamento (Aravena e Clark, 2005). Nos gráficos o excesso de deutério é aonde a GMWL intercepta o eixo de  $\delta^2\text{H}$ , e uma variação neste valor pode ser explicada por um processo de fracionamento que tenha ocorrido em condições distintas de umidade 100% (Clark e Fritz, 1997).

Por conta destes fatores, é recomendado a utilização de retas meteóricas locais (LMWL-Local Meteoric Water Lines), que são construídas a partir de chuvas da região de estudo coletadas por no mínimo 12 meses (Clark e Fritz, 1997).

A **Figura 5** Mostra um modelo conceitual de um gráfico de reta meteórica, e como processos hidrológicos afetam a composição isotópica de O e H na água.



Extraído de <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>

**Figura 5.** Modelo conceitual de gráfico de reta meteórica. Águas mais frias plotam na parte mais empobrecida em isótopos pesados, enquanto que as águas de regiões mais quentes plotam na área mais enriquecidas do gráfico. O gráfico também mostra a influência da umidade do vapor fonte e a influência da umidade durante a evaporação.

Dentre os usos da análise de isótopos na água subterrânea, pode-se citar o uso para traçar o ciclo hidrológico desde a evaporação nos oceanos até a precipitação local para rios e água subterrânea. Desta forma, a análise fornece informações sobre a recarga e a sua relação com a reta meteórica local (Clark e Fritz, 1997).

### 3.6. Isótopos de chumbo

O chumbo é encontrado no meio ambiente na forma de quatro isótopos:  $^{208}\text{Pb}$  (52,4%),  $^{207}\text{Pb}$  (22,1%),  $^{206}\text{Pb}$  (24,1%) e  $^{204}\text{Pb}$  (1,4%). Destes quatro, os isótopos de  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$  são produtos do decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente (Komárek *et al.* 2008). O  $^{204}\text{Pb}$  é o único dos isótopos de Pb que é estável, não sendo produto de decaimento radioativo.

Em pesquisas ambientais, a composição de Pb comumente é expressa em razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Komárek *et al.* 2008).

Muitos minerais incorporam Pb, U, Th. Segundo Bullen e Kendall (1998), o feldspato (mineral que compõe 60% da crosta) não tem espaço no seu reticuló cristalino para U e Th, enquanto que a biotita e hornblenda, por exemplo, possuem sítios para incorporar U e Th. Logo, se compararmos as razões isotópicas nestes dois minerais, veremos que o feldspato possui razões isotópicas menos radiogênicas (menores quantidades de  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ) em comparação à hornblenda (maiores quantidades de  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ).

Levando em conta somente a hornblenda, temos que este mineral tende a ter mais Th do que U, portanto a razão isotópica  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  será maior que a razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Os diferentes depósitos de minérios bem como as fontes antropogênicas possuem assinaturas isotópicas distintas. Por conta do Pb poder ser oriundo de três cadeias diferentes de decaimento cria-se uma grande variedade de composições isotópicas.

A galena, principal minério utilizado como fonte de chumbo na indústria, não permite a entrada de U e Th em sua estrutura cristalina, e, portanto, apresenta razões U/Pb e Th/Pb extremamente baixas, logo, não ocorrendo formação de chumbo radiogênico. Ao analisarmos as composições isotópicas de Pb na galena, encontraremos composições isotópicas de Pb da época da formação do respectivo mineral. E uma vez que a composição isotópica de Pb não é alterada por processos físicos ou químicos, Erel (1998) verificou que as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de Pb provenientes de minérios são geralmente menos radiogênicas do que os de origem natural, encontrados nas rochas.

Komárek *et al.* (2008) relata êxito na aplicação de isótopos de Pb em diferentes reservatórios: aerossóis atmosféricos, sedimentos de lagos, amostra de gelo e neve, depósitos turfáceos, anéis de árvores, liquens, gramas, água subterrânea dentre outras.

### **3.7. Isótopos de chumbo em estudos ambientais**

Aily (2001) produziu os primeiros dados de isótopos de Pb para aerossóis, e outros materiais (solo, chuva e particulado) na cidade de São Paulo, que levou a identificação das emissões industriais como sendo a principal fonte do Pb atmosférico para o município.

Gioia *et al.* (2010, 2016) utilizando isótopos de Pb identificaram que mesmo depois do banimento dos aditivos a base de chumbo na década de 80, as emissões de escape veicular ainda são uma importante fonte de Pb para a atmosfera na cidade de São Paulo

Sun *et al.*, (2004) com base em isótopos de Pb, descobriram que em Pequim (China), a maior fonte de Pb atmosférico é a queima de carvão. Zheng *et al.* (2004), usando o mesmo método identificaram que a maior fonte de Pb atmosférico na cidade de Xangai (China) é fruto de poeira de metalurgia, queima de carvão e cimento.

Katz *et al.*, (1999) utilizaram os isótopos para avaliar as concentrações de Pb nas amostras de água subterrânea dos aquíferos na Florida (Estados Unidos). Eles identificaram que o Pb era originado a partir da corrosão do contrapeso utilizado nos *loggers* (equipamento que grava o nível d'água) e da lixiviação da matriz do aquífero.

Monna *et al.* (2000) estudando o Thau Lake distinguiram uma fonte geogênica de Pb até o final do século XIX e dois tipos diferentes de fontes antropogênicas relacionadas a emissões domésticas e industriais após o início do século XX.

Geraldes *et al.* (2006) analisaram a composição isotópica de Pb em sedimentos da baía do Guanabara no Rio de Janeiro, e identificaram fontes distintas de Pb antropogênico, dentre elas a influência dos rios Surui e Iriri que desaguam na baía.

Norrström e Knutsson (2012) usaram isótopos de Pb, para identificar a fonte do metal verificado na água de abastecimento de uma vila no condado de Småland, Suécia. Para isso foram coletadas amostras de água subterrânea, de solo e de resíduos de uma fábrica de vidro a 1 km dos poços de abastecimento. Os isótopos indicaram que grande parte das concentrações encontradas de Pb eram derivadas do solo (natural) da área de recarga do aquífero, entretanto, as maiores concentrações de Pb eram provenientes dos resíduos da fábrica de vidro, que disponibilizavam o Pb (antropogênico) para a água subterrânea que através de fraturas no cristalino chegava aos poços de abastecimento.

Na pesquisa bibliográfica realizada não foram encontrados estudos isotópicos para Pb na região de Sumaré que pudessem ser utilizados para comparação, como dados de particulado, solo ou sedimentos. Este trabalho será o primeiro a apresentar dados isotópicos para a área estudada.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Os trabalhos de campo foram desenvolvidos no dia 02 de junho de 2017, e contemplaram: i) a amostragem de 04 poços por baixa vazão com a coleta de amostras para metais nas frações totais (metais em suspensão mais dissolvido) e dissolvidas, isótopos de Pb, e isótopos de H e O; ii) uma sondagem de 15 metros com coleta de testemunho.

Os métodos utilizados serão descritos a seguir.

### **4.1. Descontaminação de frascos**

Devido a análise de isótopos de chumbo ser muito sensível e por conta da presença de Pb na atmosfera, é necessária uma descontaminação prévia dos frascos, e para tanto, seguiu-se os procedimentos descritos por Martins *et al.* (2008). Os frascos foram lavados com água deionizada e então foram adicionados aproximadamente 50 ml de uma mistura de 25% HCl+HNO<sub>3</sub> e então os frascos foram aquecidos em uma chapa a 40°C por 24 horas. Passado as 24h, os frascos foram enxaguados com água destilada e deionizada (aqui chamada de água ultrapura) e secos; cerca de 50 ml de HCl 25% foi adicionado aos frascos e estes foram aquecidos a 40°C novamente por 24 horas. Em seguida os frascos foram lavados com água ultrapura e então preenchidas com solução 1% HNO<sub>3</sub> superpuro; um dia antes da amostragem, a solução foi descartada e os frascos foram lavados três vezes com água ultrapura, secos e então selados e embalados em filme plástico até a coleta.

### **4.2. Amostragem**

No dia 02 de junho de 2017 foram amostrados quatro poços de monitoramento preexistente (PM-33, PM-02, PM-15 e PM-19) pelo método de Baixa Vazão de acordo com os procedimentos estabelecidos pela NBR 15847:2010 (ABNT 2010) que dita sobre amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento. A amostragem de água subterrânea, através da técnica de Baixa Vazão (*Low Flow*), baseia-se na velocidade pela qual a água entra pelo orifício de entrada da bomba. A velocidade é ajustada para uma velocidade muito baixa, de modo a evitar o turbilhonamento da água e impedir a suspensão das partículas sedimentadas, assegurando a baixa turbidez, e a não volatilização de algum composto orgânico volátil ali presente.

Após a medida do nível freático e da profundidade do poço, posiciona-se o tubo de coleta na altura da secção filtrante, controlando a vazão da bomba. O objetivo é bombear a água de maneira a minimizar os efeitos de estresse no sistema e coletar uma amostra representativa da unidade aquífera.

Durante a micropurga, os parâmetros pH, condutividade elétrica, potencial de óxido-

redução (Eh), temperatura e oxigênio dissolvido (OD), além do nível d'água, foram constantemente monitorados até sua estabilização, para posterior coleta das amostras em frascos apropriados. Considera-se o parâmetro estável nas seguintes faixas de valores:

- Temperatura – variação das três últimas leituras inferior a 0,5 °C;
- pH – variação das três últimas leituras inferior a 0,2 unidade;
- Potencial Redox Eh – variação das três últimas leituras inferior a 20 mV;
- Oxigênio Dissolvido OD – variação das três últimas leituras inferior a 0,2 mg/L ou 10%;
- Condutividade Elétrica – variação das três últimas leituras inferior a 5%.

A purga e o monitoramento dos dados físico-químicos foram feitos pela empresa Doxor Soluções Ambientais, creditada pela ISO 17025, e acompanhada pelo aluno.



**Fotografia 1: Amostragem do PM-02, e ao lado da mesa a controladora de baixa vazão.**

Foram coletadas amostras para metais totais (em suspensão mais dissolvido), metais dissolvidos, ânions, alcalinidade, isótopos de Pb e isótopos de O e H. As amostras de metais dissolvidos foram filtradas utilizando membrana de 0,45 µm descartáveis e preservadas com ácido ( $\text{HNO}_3$ ), previamente adicionado aos frascos pelo laboratório.

Para a coleta de isótopos radiogênicos, foram utilizados frascos de polietileno previamente descontaminados conforme descrito anteriormente, de acordo com Martins *et al.* (2008). Para os isótopos estáveis foram utilizados frascos âmbar de 10 ml. Ressalta-se que durante o fechamento dos frascos tomou-se muito cuidado para que não houvessem bolhas de ar presas no seu interior, para evitar que ocorra fracionamento entre o ar e a água amostrada.



**Fotografia 2 e 3:** A fotografia 2 a esquerda exibe a amostra sendo filtrada para a coleta de isótopos. A fotografia 3 à direita mostra os fracos para a coleta de metais totais, metais dissolvidos, ânions, cátion e alcalinidade.

As análises de metais totais, metais dissolvidos, ânions e alcalinidade foram feitas pela Merieux Nutrisciences - Bioagri Análises Ambientais, e seguiram os seguintes métodos de análise.

- Metais (ICP-MS): Determinação: SMWW, 22<sup>a</sup> Edição, 2012, Método 3125 B / Preparo: EPA 3010 A: 1992 e EPA 3005: 1992
- Ânions: EPA 300.0: 1993, 300.1: 1999, POP PA 032 - Rev. 12
- Alcalinidade: SMWW, 22<sup>a</sup> Edição, 2012 - Método 2320 B

As amostras de água subterrânea para análise isotópica foram enviadas para o CPGeo (Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP) no Instituto de Geociências, onde as análises de isótopos de Pb foram realizadas, através da quantificação em espectrômetros de massa por ionização termal (TIMS).

As análises de isótopos de oxigênio e hidrogênio foram realizadas no LIA (Laboratório de Isótopos Ambientais), pertencente ao CEPAS-USP (Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas da USP), que utiliza um espectrômetro por absorção à laser da marca Picarro.

As análises de H e O no Picarro L2130i, seguem as recomendações da IAEA e seus resultados são tratados e corrigidos de acordo com o software “LIMS for Lasers software” conforme o manual “A Laboratory Information Management System for Stable Hydrogen and Oxygen Isotopes in Water Samples by Laser Absorption Spectroscopy User Manual e Tutorial Revision 2.0 2015/09/11”

#### 4.3. Sondagem e coleta de sedimentos

No mesmo dia em que foram feitas as coletas de água, foi realizada uma sondagem de 15m ao lado do poço PM-33, que historicamente apresenta as maiores concentrações de chumbo dissolvido.

A perfuração foi feita mecanicamente através de uma GeoProbe modelo 540MT pelo método *Direct Push* (com recuperação de testemunho para análise química e descrição tático-visual)



**Fotografia 4: Geoprobe com o *liner* no amostrador.**

As amostras foram coletadas em *liners* de polietileno com 1.20 m de comprimento e 44mm de diâmetro. Os testemunhos foram levados ao Instituto de Geociências, onde foram descritos tático-visualmente. Em seguida foram separadas 04 amostras, de acordo com as profundidades e descrição. Ressalta-se que se tomou o cuidado de selecionar os sedimentos que não estavam em contato com a parede do *liner*, a fim de evitar contaminação cruzada). As amostras selecionadas foram secas à 40 °C, desagregadas utilizando um almofariz de ágata e levadas ao CPGeo juntamente com as amostras de água subterrânea, para análise de isótopos de chumbo.

A sondagem não interceptou o nível em que se encontram as esponjas enterradas, portanto, conhecendo o histórico informado pela empresa, foi adquirida uma esponja de mesmo tipo e fabricante, para que fosse analisada para isótopos de chumbo e então comparada com as assinaturas encontradas no PM-33.

Para a eluição do Pb nas amostras de sedimento e esponja foi utilizado os métodos

apropriados descritos na norma 3050b da EPA 1996, lixiviação com HNO<sub>3</sub> 50%.

As análises de Pb na água subterrânea seguiram os procedimentos descritos em Martins et al. (2008), que consiste, sucintamente, na evaporação da amostra; o ataque ao resíduo por HNO<sub>3</sub> e HF concentrados; adição de <sup>208</sup>Pb como traçador (*spike*), evaporação da solução e promoção da purificação do Pb por técnica de troca iônica, e, então a amostra é analisada.



**Fotografia 5:** Amostras após serem desagregadas, prontas para serem enviadas ao laboratório.

#### 4.4. Controle de qualidade – QA/QC

O Controle de Qualidade QA/QC (*Quality Assurance/Quality Control* - Garantia da Qualidade/Controle da Qualidade) é utilizado para avaliar a qualidade das etapas do trabalho desenvolvido. No campo, o controle de qualidade, inclui a verificação dos procedimentos adotados para a coleta de amostras, a descontaminação de equipamentos não-descartáveis, a utilização de equipamentos descartáveis, sempre que possível, a prevenção de contaminação externa/cruzada e da migração vertical e a coleta de amostras de controle de qualidade. No laboratório, inclui a identificação dos limites de detecção e de quantificação e a análise de amostras específicas de QA/QC.

Para atendimento a estes procedimentos, foram utilizados equipamentos descartáveis para cada ponto, além de luvas de procedimento também descartáveis. Evita-se que as amostras entrem em contato com agentes potencialmente contaminados (equipamentos não descartáveis, pavimentos, etc.) e a transferência para os frascos é realizada de forma rápida e segura.

#### **4.4.1. Amostra de Controle**

Neste trabalho, para controle de qualidade de campo e do procedimento da amostragem de água subterrânea e da qualidade das análises laboratoriais foram coletadas 02 amostras em duplicata referente as coletas de isótopos de Pb, O e H para o PM-33, sendo denominadas:

- TFH-PM 33B: Duplicata do PM-33 para isótopos de O e H;
- TFH-PM 33D: Duplicata do PM-33 para isótopos de Pb.

Duplicata: consiste em coletar duas alíquotas de uma mesma amostra de água as quais são enviadas para análises em laboratório com identificações diferentes. Esta amostra tem como finalidade avaliar a precisão dos resultados analíticos.

#### **4.4.2. Descontaminação de Equipamentos Não-descartáveis**

Os equipamentos não-descartáveis passam por um processo de descontaminação após a conclusão de cada sondagem/poço, de acordo com o seguinte protocolo:

- Lavagem com água potável abundante e detergente não fosfatado (Extran);
- Enxágue da peça com água potável e
- Enxágue com água deionizada.

### **4.5. Limitações**

No plano inicial era previsto a coleta dos PM-02, PM-14, PM-19 e PM-33 e uma sondagem próxima ao PM-33, de onde seria coletado 4 amostras de profundidades diferentes e uma amostra da esponja enterrada, entretanto houveram algumas modificações.

Durante a amostragem por baixa vazão verificou-se que o nível d'água do PM-14 não recuperava (devido ao filtro estar instalado em uma zona de condutividade muito baixa), cogitou-se amostrar pelo método de purga mínima (recomendado para quando o poço continua rebaixando mesmo a uma vazão de 50 ml/min), mas o nível d'água rebaixou mais que 25 cm, máximo recomendado pela NBR 15847.

Optou-se por amostrar o PM-15, que na campanha anterior também apresentou chumbo dissolvido acima da potabilidade (41,6 µg/l) e por apresentar filtro instalado em zona de maior condutividade hidráulica.

Outra limitação se deu devido a sondagem realizada não interceptar o nível de esponjas enterradas, portanto, foi adquirida uma esponja de mesmo tipo e fabricante para ser analisada para isótopos de chumbo.

As análises químicas anteriores a este trabalho não incluíram análises de cátions maiores e ânions, portanto não foi possível avaliar a relação desses elementos com a evolução da concentração de Pb historicamente medida.

Nas análises de concentrações de chumbo nas amostras de sedimento, a quantidade de traçador (*spike*) foi subdimensionada, pois para uma avaliação exata da concentração, a quantidade de traçador adicionada deve ser compatível com a existente naturalmente na amostra, que era desconhecida. As amostras apresentaram concentrações maiores do que o esperado em relação a concentração de *spike* adicionada. Foi solicitado ao laboratório uma reanálise das concentrações, entretanto, seus resultados não saíram até a data de elaboração deste trabalho. Por este motivo, as concentrações de chumbo das amostras de sedimento serão discutidas comparativamente entre si, em termos de grandeza, mas não com seus valores exatos.

O uso de um traçador ou método da adição de um padrão é uma forma de avaliar o nível de recuperação dos compostos que estão sendo analisados. Consiste na divisão das amostras em duas partes. Uma das alíquotas segue para os procedimentos convencionais de análise, enquanto que na segunda alíquota quantidades conhecidas dos compostos que estão sendo analisados são adicionadas. A alíquota original (sem adição) é analisada em duplicata e dessa forma, checa-se o grau de recuperação dos compostos analisados (exatidão) e a reproduzibilidade do método. Como as razões isotópicas das duas alíquotas são praticamente idênticas, foi possível considerar que a dimensão relativa das concentrações pode ser utilizada.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Descrição da sondagem

A sondagem chegou até os 15,60 metros de profundidade e no total foram recuperados 13 *liners* de 1,20 metros cada. Foram descritas 05 camadas, separadas com base nos testes tático-visuais. A **Tabela 2** relaciona as camadas descritas com suas respectivas profundidades.

Foram selecionadas amostras das camadas A, E, C e D para a análise isotópica de chumbo. Essa seleção levou em conta: i) a profundidade provável da camada de esponja enterrada, primeiros 50 cm de solo; ii) a posição do filtro do PM-33 que vai de 11,50 m a 13,5 m; iii) litologias que aparecem tanto no PM-33 como nos outros poços (PM-02, PM-15 e PM-19).

**Tabela 1: Relação entre as camadas descritas e suas profundidades.**

Camada	Profundidade	Descrição tato-visual	
A	0 - 1,0m	Areia fina siltosa com raízes e fragmentos líticos diversos (milimétricos). Solo de coloração marrom.	
E	1,0 m – 4,80m	Areia fina siltosa com raízes esparsas e fragmentos líticos diversos (esparsos e milimétricos). Sedimentos de coloração avermelhada. A partir de 2,40 m é possível reconhecer minerais de muscovita	
B	4,80m – 7,40m	Argila siltosa, dura, pouco plástica. Sedimentos de cor branca a avermelhada, sem minerais reconhecíveis	
C	7,40m – 8,40m	Silte argiloso, parecem pastilhas. Sedimentos de cor branca	
D	8,40m – 15,60m	Silte argiloso com pouca areia fina intercalada com argila dura a cada 20 cm aproximadamente. Ocorrem pequenas alterações pretas (metal intemperizado?) Sedimento de cor branca (silte argiloso com pouca areia) e avermelhada (argila dura)	

A **Figura 6** ilustra o perfil construtivo desses poços, e a partir dela se observa que as litologias recorrentes nestes poços são a camada E e A (areia siltosa) a camada de argila dura que aparece intercalada na camada D. Verifica-se que há uma discrepância nas descrições das litologias dos poços, e esta se deve aos diferentes profissionais que as descreveram, quando os poços de monitoramento foram construídos.

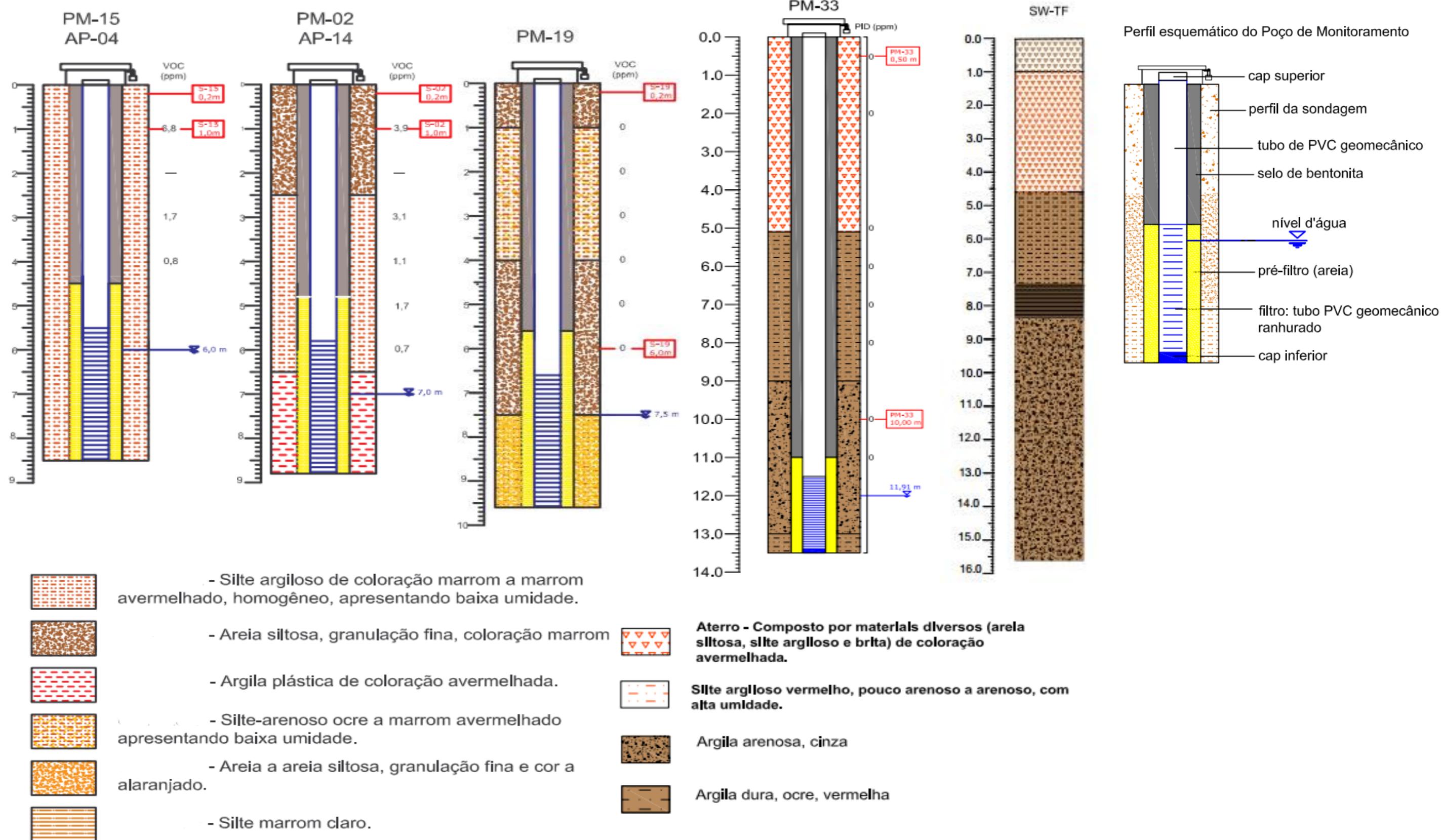


Figura 6: Os poços PM-02, PM-15 e PM-19 foram descritos e instalados em 2010, enquanto que o PM-33 foi descrito e instalado em 2013 por técnicos diferentes. Devido à essa diferença de datas observa-se que as descrições são diferentes. A sondagem SW-TF se refere à sondagem realizada ao lado do PM33. Figuras modificadas de Waterloo (2010) e (2013).

## 5.2. Cálculos hidráulicos

A maneira de se visualizar o aquífero é através de mapas potenciométricos, que são mapas representados por linhas equipotenciais, ou seja, linhas que apresentam o mesmo valor de carga hidráulica. Estes mapas são confeccionados a partir da interpolação dos valores de carga hidráulica de cada poço e representam o gradiente hidráulico, responsável pelo direcionamento do fluxo de água subterrâneo. A carga hidráulica é calculada a partir da seguinte equação:

A carga hidráulica é calculada a partir da seguinte equação:

$$CH = E - NA$$

Onde: CH = carga Hidráulica

E = Elevação do poço de monitoramento (cota em m)

NA = Nível estático do lençol freático

Na elaboração do mapa potenciométrico, **Figura 7**, foram utilizados os dados de todos os poços monitorados pela Waterloo, entretanto, só serão apresentados (**Tabela 3**) os dados referentes aos poços PM-02, PM-15, PM-19 e PM-33, alvos deste estudo.

Mesmo a partir dos 04 poços apenas é possível identificar que a água subterrânea se desloca do PM-19 (a montante) para o PM-15 a jusante. Na **Figura 4**, com todos os poços incluídos, verifica-se que o fluxo da água subterrânea segue sentido noroeste a partir do PM-19, em direção ao Ribeirão do Quilombo

**Tabela 3: Dados para o cálculo potenciométrico.**

Poço	Cota do Tubo	Profundidade (m)	Nível de Água 29/05/2017 (m)	Carga Hidráulica (m)	Coluna d'água
PM-02	605,802	8,96	6,44	599,362	2,52
PM-15	595,761	8,84	6,83	588,931	2,01
PM-19	614,882	9,78	6,93	607,952	2,85
PM-33	612,386	13,48	5,92	606,466	7,56

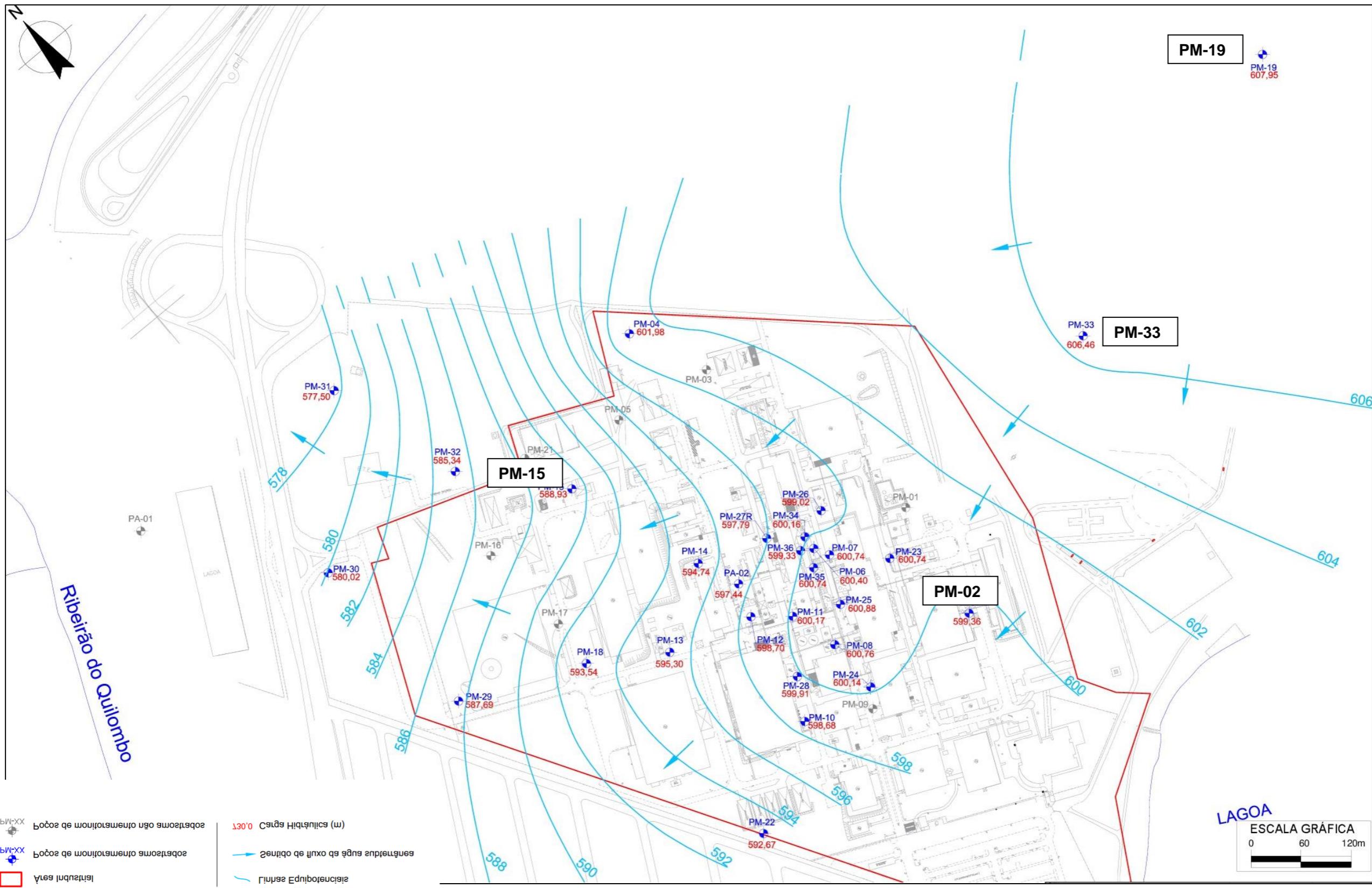


Figura 7: Mapa Potenciométrico elaborado a partir do monitoramento realizado em junho de 2017. O fluxo da água subterrânea tem sentido para noroeste da planta industrial, em direção ao Ribeirão do Quilombo. Modificado de Waterloo (2017)

### **5.3. Parâmetros físico químicos**

Os resultados dos parâmetros medidos no campo são discutidos abaixo. De maneira geral, à uma temperatura média de 24,29°C, as águas subterrâneas apresentam caráter ácido e ambiente predominantemente oxidante.

#### Condutividade Elétrica

A água subterrânea possui sais e íons dissolvidos, transformando a água em um eletrólito capaz de conduzir corrente elétrica. Desta forma, existe uma relação proporcional entre o teor destes sais e íons e o valor de condutividade elétrica, permitindo assim, que se faça uma estimativa de teores de sais/íons, a partir dos valores de condutividade elétrica. Os valores obtidos (**Tabela 4**) nos poços de monitoramento variam entre 99 µS/cm (PM-33) e 690 µS/cm (PM-15).

#### Potencial Hidrogeniônico – pH

O pH fornece informações a respeito da quantidade de íons H<sup>+</sup> presentes de forma livre, na água amostrada, caracterizando-a como “ácida” ou “básica”. Nos poços monitorados os valores de pH variaram de 4,74 (PM-19) a 5,89 (PM-33), de maneira geral, a água subterrânea local possui um caráter ácido (**Tabela 4**), característica comum em águas subterrâneas rasas do SAT.

#### Temperatura

A temperatura da água influencia processos biológicos e reações químicas e bioquímicas, sendo inversamente proporcional à solubilidade de gases dissolvidos e diretamente proporcional à solubilidade de sais minerais. A temperatura média da água subterrânea foi de 24,29°C, com variação entre 22,94°C (PM-33) e 26,18 °C (PM-15) (**Tabela 4**).

#### Oxigênio Dissolvido – OD

O menor valor obtido foi de 0,39 ppm (PM-33) e o maior valor obtido foi de 4,03 ppm (PM-02) (**Tabela 4**). Baixos valores de oxigênio dissolvido podem indicar consumo de matéria orgânica por bactérias aeróbicas.

#### Potencial Redox – ORP

O potencial redox, refere-se à transferência de elétrons entre íons em solução aquosa. Valores positivos de Eh (ORP+236 mV) indicam reações oxidantes, enquanto que valores negativos indicam reações redutoras. Ou seja, em reações oxidantes há produção de elétrons livres, enquanto que nas reações redutoras há consumo destes elétrons. Os valores obtidos nas amostras de água subterrânea (**Tabela 4**) variam entre 259,0 mV (PM-02) e 101, mV (PM-33), valores em ORP. Convertendo para Eh, os valores variaram de 495 mV (PM-02) e 307 mV (PM-33).

**Tabela 4: Resultados físico químicos.**

Área	Poço	pH	Cond. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	ORP (mV)	OD (ppm)
<b>AME-01 (Antiga área de gerenciamento e lavagem de tambores)</b>	PM-15	5,29	690,0	26,18	246,0	3,68
<b>AME-08 (Próxima a Caixa de Contenção)</b>	PM-02	4,83	231,0	24,94	259,0	4,03
<b>AME- 12 – (Clube da Empresa)</b>	PM-33	5,89	99,0	22,94	101,0	0,39
<b>Background</b>	PM-19	4,74	220,0	23,11	270,0	1,40

#### **5.4. Parâmetros físico químicos históricos**

Observando o histórico das campanhas de junho/17, outubro/16 e abril/16 (**Tabela 5**), verifica-se que o nível d'água nos três poços variou de 1,0 a quase 2,0 metros e a campanha de outubro de 2016 foi a que apresentou os menores níveis de água.

Durante as três últimas campanhas, o pH variou menos de 0,4 unidades nos poços PM-33 e PM-19 e quase 1,0 unidade nos poços PM-02 e PM-15 (**Tabela 5**). Os pHs mais baixos são identificados na campanha atual, junho de 2017.

As maiores temperaturas foram identificadas na campanha de outubro de 2016, chegando aos 34,4°C no PM-02 (**Tabela 5**).

As concentrações de oxigênio dissolvido são relativamente baixas nas três campanhas analisadas (**Tabela 5**). Verifica-se que o PM-33 apresenta as mais baixas concentrações (0,7 em abril de 2016 e 0,4 na atual campanha).

O potencial de oxirredução, assim como o nível d'água, sofreram as maiores variações em outubro de 2016 (**Tabela 5**).

**Tabela 5: Resultados físico químicos históricos.**

Parâmetros	PM-02			PM-15			PM-19			PM-33		
	Apr-16	Oct-16	Jun-17									
T (°C)	26,3	34,4	24,9	28,0	28,5	26,2	23,9	30,1	23,1	24,0	29,6	22,9
pH	5,7	5,5	4,8	6,5	5,6	5,3	4,8	5,1	4,7	6,0	6,1	5,9
ORP (mV)	318,6	56,3	259,0	338,3	203,9	246,0	359,5	293,7	270,0	379,1	15,7	101,0
OD (ppm)	4,6	3,9	4,0	1,6	3,2	3,7	3,2	1,8	1,4	0,7	3,0	0,4
Cond (µS/cm)	194,0	150,0	231,0	65,0	136,0	690,0	50,0	26,0	220,0	77,0	32,0	99,0
Nível d'água (m)	5,7	7,3	6,4	7,2	8,2	6,8	6,1	7,9	6,9	5,4	7,5	5,9

## **5.5. Resultados analíticos das amostras de água subterrânea**

Foram quantificadas concentrações de chumbo na fração total (em suspensão e dissolvido) superiores aos valores de intervenção CETESB (2016) e à referência para ingestão de água subterrânea (Portaria MS nº 2914 de 2011). As concentrações variaram de 18,70 µg/l (PM-02) a 73,60 µg/l (PM-33), como pode ser consultado na **Tabela 6**. O PM-19, usado como *background* (por ser o mais longe da unidade industrial e a montante), apresentou concentração de Pb de 19,50 µg/l. Cabe lembrar que para a análise de metais totais, as amostras não são filtradas.

Em se tratando da fração dissolvida, foram quantificadas concentrações de chumbo dissolvido que variam de 2,88 µg/l no PM-19 (*background*) a 50,20 µg/l no PM-33 (**Tabela 7**), localizado na área do clube da empresa, onde também se encontram as esponjas enterradas.

Ainda foram quantificados pelo laboratório concentrações de bário, boro, cobre, cromo, manganês, cobalto, níquel, selênio e zinco para a fração total e bário, cobre, cromo, magnésio e zinco para a fração dissolvida, entretanto, nenhum deles ultrapassam as referências adotadas.

Além dos metais presentes na lista de valores orientadores da CETESB (2016), foram analisados os elementos alumínio, cálcio, estrôncio, ferro, magnésio, manganês, potássio e sódio por se tratarem dos elementos mais presentes na constituição das rochas, ou seja, a matriz do aquífero, e, com exceção do alumínio, ferro, manganês e sódio, todos os outros elementos não possuem VMP (valor máximo permitido) para potabilidade na Portaria MS nº 2914 (2011).

É observado que o PM-33 chama atenção por apresentar cálcio, magnésio e potássio em concentrações de duas a dez vezes maiores que as dos outros poços, ao passo em que os PM-02 e PM-15 apresentam sódio uma ordem de grandeza maior que o PM-33 e duas ordens de grandeza maiores as concentrações encontradas no PM-19. O PM-33 apresenta maior concentração de cálcio e a mais baixa concentração de sódio, enquanto nos outros poços essa correlação negativa se inverte, apresentando mais sódio e menos cálcio. (**Tabela 7**)

Quanto aos ânions analisados, foram quantificados brometo, cloreto e nitrato nas amostras, entretanto, apenas o PM-02 apresentou NO<sub>3</sub> acima do limite de potabilidade, nota-se que o mesmo poço também apresentou a maior concentração de cloreto, uma vez que ambos são indícios de impactos antropogênicos.

As análises para alcalinidade resultaram em alguns poucos miligramas nos poços PM-33 e PM-15, não foram quantificadas concentrações de HCO<sub>3</sub> ou CO<sub>3</sub> nas amostras PM-19 e PM-02. As análises para ânions e alcalinidade podem ser vistas na **Tabela 8**.

Uma das propriedades das soluções aquosas é que elas são eletricamente neutras, ou

seja, o número equivalente de cátion deve ser igual ao número equivalente de ânions. Para o cálculo do balanço iônico utilizou-se o método de Logan (1965).

$$\text{Balanço Iônico} = I(r\Sigma n - r\Sigma p) / (r\Sigma p + r\Sigma n)I * 100,$$

onde:

$r\Sigma n$ : concentração total de ânions em meq/L;

$r\Sigma p$ : concentração total de cátions em meq/L;

O balanço iônico das análises hidroquímicas apontou desvios menores que 10% para as amostras PM-15 (5,35%), PM-02 (4,11%) e PM 33 (0,05%). Para a amostra PM-19 o desvio foi de 31,39%, maior que o esperado. Esse desvio alto pode estar ligado ao resultado de alcalinidade muito baixo, menor que o limite de quantificação do laboratório.

**Tabela 6: Resultados analíticos: Metais totais nas amostras de água subterrânea.**

Parâmetro	Unidade	PM-15	PM-02	PM-33	Background	CETESB 2016	Ingestão de água
					PM-19	Intervenção	
Alumínio Total	µg/L	459,00	98,00	223,00	1.400,00	-	200
Antimônio Total	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	5	5
Arsênio Total	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	10	10
Bário Total	µg/L	19,10	33,30	49,80	131,00	700	700
Boro Total	µg/L	< 1	2,13	1,56	< 1	2.400	-
Cálcio Total	µg/L	557,00	353,00	6.160,00	869,00	-	-
Cádmio Total	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	5	5
Chumbo Total	µg/L	30,80	18,70	73,60	19,50	10	10
Cobalto Total	µg/L	< 1	< 1	2,07	3,23	70	26,4
Cobre Total	µg/L	2,95	23,90	1,71	6,86	2.000	2.000
Cromo Total	µg/L	1,54	< 1	1,22	3,27	50	50
Estrôncio Total	µg/L	1,57	1,98	17,40	7,85	-	-
Ferro Total	µg/L	489,00	156,00	266,00	1.080,00	-	300
Magnésio Total	µg/L	109,00	75,30	1.050,00	338,00	-	-
Manganês Total	µg/L	82,10	85,60	57,20	169,00	-	100
Mercúrio Total	µg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1	1
Molibdênio Total	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	30	-
Níquel Total	µg/L	< 1	< 1	6,04	2,11	70	70
Prata Total	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	50	-
Potássio Total	µg/L	237,00	238,00	2.910,00	1.680,00	-	-
Selênio Total	µg/L	< 1	< 1	3,16	< 1	10	10
Sódio Total	µg/L	13.500,00	38.200,00	2.610,00	1.200,00	-	200.000
Zinco Total	µg/L	26,70	28,70	66,10	58,80	1.800	5.000

**Tabela 7: Resultados analíticos: Metais dissolvidos nas amostras de água subterrânea.**

Parâmetros	Unidade	PM-15	PM-02	PM-33	<i>Background</i>	CETESB 2016	Ingestão de água
					PM-19	Intervenção	
<b>Alumínio</b>	µg/L	<b>18,20</b>	<b>12,00</b>	<b>7,97</b>	<b>13,1</b>	-	200
<b>Antimônio</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	5	5
<b>Arsênio</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	10	10
<b>Bário</b>	µg/L	<b>5,45</b>	<b>24,00</b>	<b>42,80</b>	<b>74,50</b>	700	700
<b>Boro</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	2.400	-
<b>Cálcio</b>	µg/L	<b>341,00</b>	<b>222,00</b>	<b>4.270,00</b>	<b>670,00</b>	-	-
<b>Cádmio</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	5	5
<b>Chumbo</b>	µg/L	<b>5,43</b>	<b>8,01</b>	<b>50,20</b>	<b>2,88</b>	10	10
<b>Cobalto</b>	µg/L	< 1	< 1	<b>1,39</b>	< 1	70	26,4
<b>Cobre</b>	µg/L	< 1	<b>10,40</b>	< 1	<b>3,98</b>	2.000	2.000
<b>Cromo</b>	µg/L	< 1	< 1	<b>1,16</b>	< 1	50	50
<b>Estrôncio</b>	µg/L	<b>1,22</b>	<b>1,37</b>	<b>14,10</b>	<b>6,75</b>	-	-
<b>Ferro</b>	µg/L	<b>20,50</b>	<b>2,87</b>	<b>32,40</b>	<b>68,4</b>	-	300
<b>Magnésio</b>	µg/L	<b>79,10</b>	<b>57,00</b>	<b>818,00</b>	<b>285,00</b>	-	-
<b>Manganês</b>	µg/L	<b>8,06</b>	<b>45,10</b>	<b>39,70</b>	<b>53,1</b>	-	100
<b>Mercúrio</b>	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1	1
<b>Molibdênio</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	30	-
<b>Níquel</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	70	70
<b>Prata</b>	µg/L	< 1	< 1	<b>1,02</b>	< 1	50	-
<b>Potássio</b>	µg/L	<b>207,00</b>	<b>211,00</b>	<b>2.720,00</b>	<b>1.390,00</b>	-	-
<b>Selênio</b>	µg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	10	10
<b>Sódio</b>	µg/L	<b>12.200,00</b>	<b>33.200,00</b>	<b>2.240,00</b>	<b>685,00</b>	-	200.000
<b>Zinco</b>	µg/L	<b>9,90</b>	<b>16,80</b>	<b>55,60</b>	<b>6,31</b>	1.800	5.000

**Tabela 8: Resultados analíticos: Ânions e alcalinidade nas amostras de água subterrânea.**

Parâmetros	Unidade	PM-15	PM-02	PM-33	<i>Background</i>	CETESB 2016	Ingestão de água
						PM-19	
<b>Brometo</b>	mg/L	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	< 0,005	< 0,005	-	-
<b>Cloreto</b>	mg/L	<b>3,10</b>	<b>28,70</b>	< 0,5	<b>1,96</b>	-	250
<b>Fluoreto</b>	mg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	1,5
<b>Nitrito</b>	mg/L	<b>18,20</b>	<b>48,70</b>	<b>1,66</b>	<b>0,77</b>	45	45
<b>Sulfato</b>	mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	250
<b>Bicarbonato</b>	mg/L	<b>8,6</b>	< 5	<b>26,1</b>	0	-	-
<b>Carbonato</b>	mg/L	0	0	0	0	-	-
<b>Alcalinidade Total</b>	mg/L	<b>8,6</b>	< 5	<b>26,1</b>	0	-	-

## 5.6. Resultados analíticos históricos de metais dissolvidos nas amostras de água subterrânea

Observando o histórico das campanhas de junho/17, outubro/16 e abril/16 (**Tabela 9**) verifica-se que as maiores concentrações de chumbo dissolvido foram detectadas na campanha de outubro/16 para os poços PM-15 e PM-33 e na campanha de abril/16 para os poços PM-02 e PM-19.

Os metais alumínio, bário, boro, cobre, ferro, manganês, zinco historicamente são quantificados pelo laboratório, entretanto, nenhum apresentou concentrações superiores as referências adotadas no período analisado.

Considerando a relação do chumbo com os demais metais analisados, observa-se que no PM-15 o comportamento do Pb é semelhante aos demais metais, quando há diminuição de sua concentração (de uma campanha para outra), também há dos demais. Já no PM-02 o Pb tem comportamento semelhante ao Ba (diminuiu ao longo do tempo, sem apresentar um aumento em outubro, o que ocorre com os demais metais). No PM-33 o Pb tem comportamento contrário ao Ba e semelhante ao Fe e Zn. No PM-19 o Pb se comporta como no PM-02 (diminuiu ao longo do tempo), mas não há semelhante com os demais metais. Isso mostra que nos diferentes poços, há diferentes comportamentos geoquímicos do Pb.

A partir dos resultados analíticos anteriores e presentes, foi elaborada a **Figura 8** para comparação entre a delimitação da pluma de chumbo atual e delimitações históricas. É importante ressaltar que as bordas da pluma PM-33 são inferidas uma vez que não há poços em seu em torno.

Na campanha atual, verifica-se uma diminuição das concentrações de chumbo assim

como houve o aumento do nível d'água e ORP nos poços e diminuição de pH. Os poços PM-02 e PM-15 deixaram de constituir uma pluma pois suas concentrações do metal ficaram abaixo do limite de intervenção da CETESB (2016).

Tabela 9: Resultados analíticos históricos: Metais dissolvidos nas amostras de água subterrânea.

Parâmetro	Unidade	LQ Mín	LQ Máx	AME-01			AME-08			AME-12			Background			CETESB 2016	Ingestão de água		
				PM-15			PM-02			PM-33			PM-19						
				Apr-16	Oct-16	Jun-17	Apr-16	Oct-16	Jun-17	Apr-16	Oct-16	Jun-17	Apr-16	Oct-16	Jun-17				
Alumínio Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	72,4	18,2	< LQ	37,4	12	< LQ	6,32	7,97	< LQ	< LQ	13,1	-	200		
Antimônio Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	< LQ	< LQ	5	5											
Arsênio Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	< LQ	< LQ	10	10											
Bário Dissolvido	µg/L	0,5	1	11,2	25,1	5,45	45,7	39	24	43,5	34,1	42,8	80	64	74,5	700	700		
Boro Dissolvido	µg/L	0,5	1	6,15	< LQ	< LQ	< LQ	2.400	-										
Cádmio Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	< LQ	< LQ	5	5											
Chumbo Dissolvido	µg/L	1	1	6,87	41,6	5,43	60	10,6	8,01	74,2	115,0	50,2	9,51	3,94	2,88	10	10		
Cobalto Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	1,07	< LQ	1,39	< LQ	< LQ	< LQ	70	26,4							
Cobre Dissolvido	µg/L	0,1	1	1,27	5,78	< LQ	18,7	24,6	10,4	< LQ	1,94	< LQ	1,95	1,85	3,98	2.000	2.000		
Cromo Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	1,16	< LQ	1,1	< LQ	< LQ	50	50								
Ferro Dissolvido	µg/L	0,1	1	38,8	153	20,5	17,5	151	2,87	29	94,4	32,4	23,9	12,4	68,4	-	300		
Manganês Dissolvido	µg/L	1	1	4,59	23,4	8,06	58,9	64	45,1	45,3	42,4	39,7	53,4	46,3	53,1	-	100		
Mercúrio Dissolvido	µg/L	0,1	0,1	< LQ	< LQ	< LQ	1	1											
Molibdênio Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	1,16	< LQ	< LQ	< LQ	30	-									
Níquel Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	1,48	< LQ	< LQ	1,05	< LQ	< LQ	< LQ	70	70						
Prata Dissolvido	µg/L	0,1	1	< LQ	1,02	< LQ	< LQ	< LQ	50	-									
Selênio Dissolvido	µg/L	0,5	1	< LQ	< LQ	< LQ	10	10											
Zinco Dissolvido	µg/L	0,1	1	40,1	84,8	9,9	57,6	217	16,8	32,6	66,7	55,6	6,67	41,7	6,31	1.800	5000		

LQ: Limite de quantificação

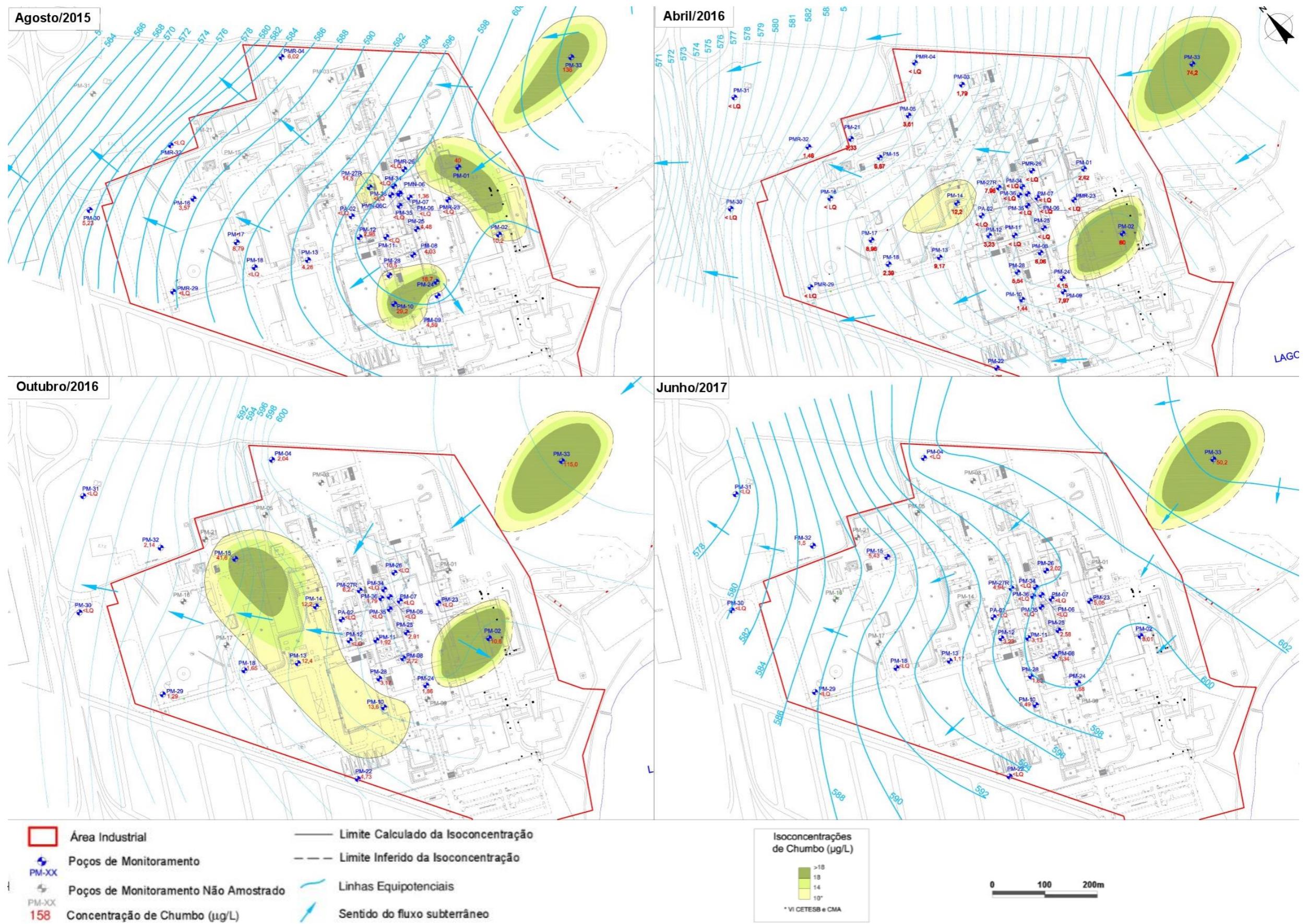


Figura 8: Plumas comparativas de isoconcentração de chumbo. Os dados químicos de agosto de 2015 não foram apresentados pois, dos poços de estudos, apenas o PM-19 e PM-33 não estavam secos. Figura modificada de Waterloo (2017).

## 5.7. Resultados dos isótopos H e O

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos das análises para isótopos de O e H para os poços PM-02, PM-15, PM-19, PM-33 e sua duplicata PM33-B.

Comparando-se os resultados do PM-33 e sua duplicata (Tabela 12) verifica-se que os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  se encontram dentro da margem de erro da análise ( $\pm 0,09$  para  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\pm 0,9 \delta^2\text{H}$ ), atestando a reprodutibilidade da amostragem.

Analizando-se os resultados, verifica-se que é possível dividir os poços em três grupos levando-se em consideração a similaridade dos resultados: i) PM-02 e PM-15 (poços dentro da unidade industrial); ii) PM-19 (*background*); iii) PM-33 (poço localizado no clube da empresa).

Tabela 10: Resultados analíticos dos isótopos de  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ .

Grupo	Poço	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
I	PM-02	-5,06	-32,6
I	PM-15	-5,07	-30,8
II	PM-19	-6,36	-39,1
III	PM-33	-7,37	-47,2
Duplicata	PM-33B	-7,40	-47,3

## 5.8. Resultados dos isótopos de chumbo nas amostras coletadas.

A Tabela 11 apresenta os resultados analíticos para isótopos de Pb a partir da lixiviação das amostras de sedimento e esponja, juntamente com os resultados isotópico das amostras de água subterrânea. A amostra denominada PM-33 B (duplicata) teve resultados muito próximos da amostra PM-33, atestando a reprodutibilidade do método.

Para a interpretação dos dados serão utilizadas as razões  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Os dados isotópicos obtidos neste trabalho são os primeiros da região de Sumaré. Desta forma, as comparações serão feitas com base nos resultados obtidos para lixiviação do solo, lixiviação da esponja e assinaturas encontradas na água subterrânea.

Verifica-se que o range de assinaturas para  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  variam de 0,865 a 0,855 para as amostras de água subterrânea, 0,857 a 0,819 para as amostras de sedimento lixivido e a amostra de esponja apresentou o valor de 0,839 também para seu lixivido.

A Tabela 12 mostra os resultados isotópicos de Pb a partir do resíduo (após a amostra ter todo o Pb mais lábil retirado). Esse resultado mostra a razão isotópica do Pb retido no retículo cristalino dos minerais contidos na amostra, e será plotada no gráfico apenas para comparação, pois para a discussão serão avaliadas as concentrações do lixivido, que é a

composição isotópica que caracteriza de fato a concentração de Pb que pode migrar para água subterrânea através da lixiviação do solo e esponja.

**Tabela 11: Resultados isotópicos de Pb a partir da lixiviação**

Amostra	Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD
<b>Esponja</b>	Esponja	18,671	0,014	15,670	0,014	38,190	0,037	0,839	0,0002	2,045	0,00067
<b>SW-01 A</b>	Sedimento	18,399	0,017	15,676	0,015	38,587	0,040	0,852	0,0002	2,097	0,00063
<b>SW-01 C</b>	Sedimento	19,221	0,014	15,743	0,012	40,022	0,030	0,819	0,0001	2,082	0,00027
<b>SW-01 D</b>	Sedimento	18,328	0,007	15,696	0,008	38,698	0,023	0,857	0,0001	2,111	0,00048
<b>SW-01 E</b>	Sedimento	18,488	0,009	15,690	0,008	38,773	0,026	0,849	0,0001	2,097	0,00064
<b>PM-02</b>	Água subterrânea	18,229	0,010	15,585	0,010	38,124	0,026	0,855	0,0002	2,091	0,00052
<b>PM-15</b>	Água subterrânea	18,199	0,007	15,610	0,006	38,162	0,016	0,858	0,0001	2,097	0,00019
<b>PM-19</b>	Água subterrânea	18,215	0,008	15,613	0,008	38,176	0,026	0,857	0,0001	2,096	0,00063
<b>PM-33</b>	Água subterrânea	18,044	0,015	15,613	0,013	38,018	0,032	0,865	0,0002	2,107	0,00059
<b>PM33 D</b>	Água subterrânea	18,043	0,011	15,610	0,010	38,012	0,026	0,865	0,0002	2,107	0,00061

**Tabela 12: Resultados isotópicos de Pb a partir do resíduo**

Amostra	Material	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD
<b>Esponja</b>	Esponja	20,006	0,290	15,823	0,229	38,851	0,557	-	-	-	-
<b>SW-01 A</b>	Sedimento	19,290	0,005	15,749	0,005	38,916	0,013	0,817	0,0001	2,017	0,00021
<b>SW-01 C</b>	Sedimento	19,179	0,004	15,754	0,003	39,211	0,008	0,822	0,0001	2,045	0,00015
<b>SW-01 D</b>	Sedimento	18,694	0,009	15,768	0,008	38,904	0,030	0,844	0,0001	2,081	0,0007
<b>SW-01 E</b>	Sedimento	19,281	0,014	15,756	0,011	39,025	0,028	0,817	0,0001	2,024	0,00043

Erro 2SD - Desvio padrão 2 Sigma (número médio de medidas = 60)

valor  $\pm$  desvio padrão (1s):  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.895 \pm 0.006$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.434 \pm 0.008$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.521 \pm 0.024$

O valor médio das razões isotópicas do padrão NBS-981 para novembro/2016 até outubro/2017:

As razões isotópicas foram corrigidas para fracionamento de massa de 0.12%/u.m.a (razão  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) e 0.13%/u.m.a (razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )

## **5.9. Concentração de Pb nas amostras de sedimentos**

Como explicado nas limitações do trabalho, a concentração de Pb nas amostras de sedimento não foram obtidas com precisão, e os resultados da reanalise não ficaram prontos até a presente data. Por este motivo, a concentração de Pb será mostrada comparativamente através do símbolo “♦”, na tabela 13. As maiores concentrações Pb possuem maior quantidade desse símbolo.

Os resultados apontaram que a amostra SW-01D (coletada na altura do filtro PM-33, ~12,10 m) é a que apresentou maior concentração de chumbo, com até quatro ordens de grandeza maior que as amostras SW-01A (coletada no nível de esponja enterrada, ~0,4 m), SW-01 E (coletada a 2,0 m de profundidade) e SW-01 C (coletada em 8,0 m de profundidade).

**Tabela 13: Concentração de Pb nas amostras coletadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Material</b>	<b>Concentração de Pb</b>
<b>Esponja</b>	Esponja	♦
<b>SW-01 A (0,4m)</b>	Sedimento	♦♦
<b>SW-01 C (8,0m)</b>	Sedimento	♦
<b>SW-01 D (12,1m)</b>	Sedimento	♦♦♦♦
<b>SW-01 E (2,0m)</b>	Sedimento	♦♦
<b>PM-02</b>	Água subterrânea	8,01 µg/l
<b>PM-15</b>	Água subterrânea	5,43 µg/l
<b>PM-19</b>	Água subterrânea	2,88 µg/l
<b>PM-33</b>	Água subterrânea	50,20 µg/l

## 6. INTERPRETAÇÕES DOS DADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Classificação das águas

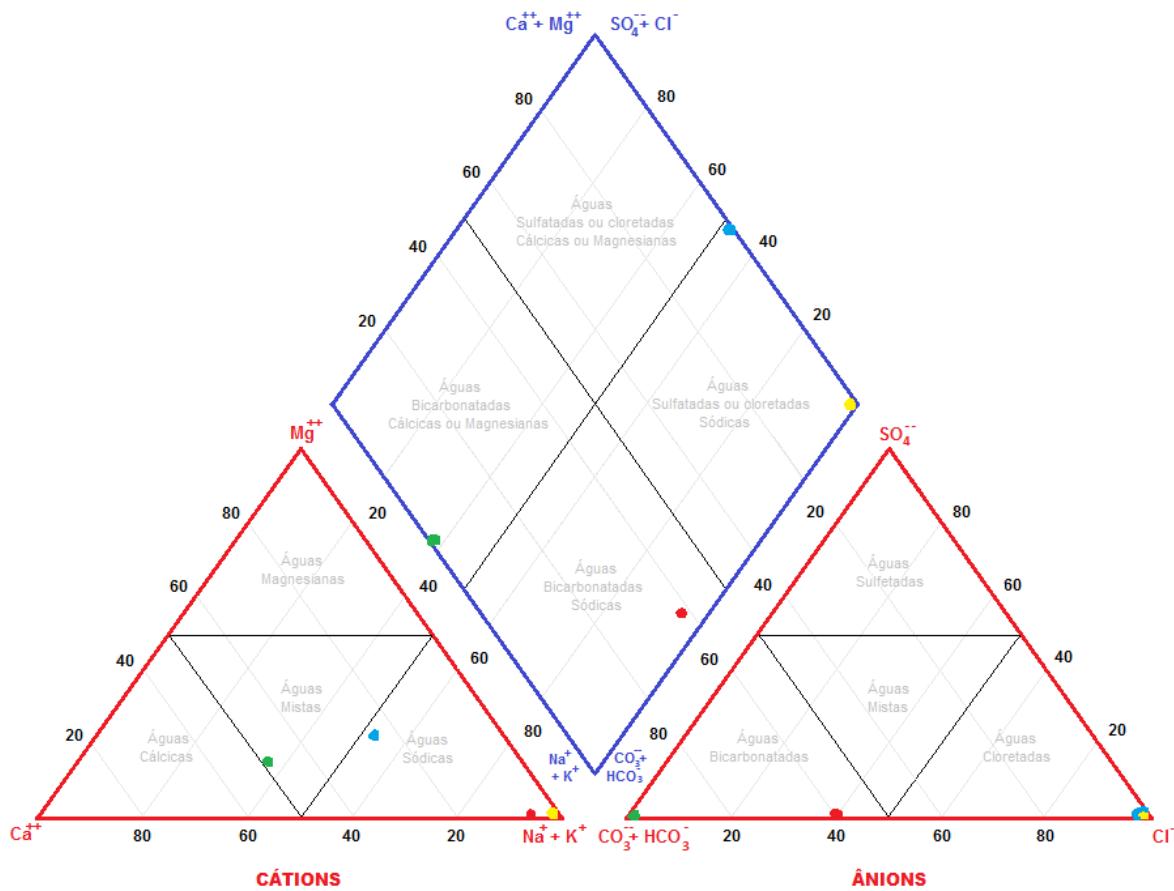
O Diagrama de Piper é frequentemente utilizado para classificação e comparação de distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes. A representação gráfica (**Figura 9**) evidencia 03 principais composições: sódica cloretada, sódica bicarbonatada e mista bicarbonatada. A **Tabela 14** resume as classificações e serve como legenda para a **Figura 9** (as cores dos pontos correspondem as cores da célula que contém o nome da amostra).

Essas composições são condizentes com o contexto hidrogeológico regional, uma vez que área de estudo se encontra sobre o Grupo Itararé, umas das litologias constituintes do SAT, que, por sua vez, apresenta água com composições fracamente salinas, bicarbonatadas sódicas, com o pH variando entre 4,8 a 8,9 (CETESB 2016).

Comparando-se os íons dominantes nas 04 amostras, identificamos que as águas coletadas possuem características diferentes, o que indica que a água subterrânea de cada poço é coletada de contextos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos diferentes.

O PM-33 apresenta maiores concentrações de cálcio e magnésio, enquanto que o PM-02 apresenta a menor concentração de cálcio e a maior concentração de Na+K. As amostras do PM-15 e PM-19 apresentam concentrações de K muito parecidas, mas concentrações muito diferentes de Na, portanto a soma de NA+K, é muito diferente. Porém o PM-19 possui o dobro de cálcio e de magnésio em comparação com o PM-15. Esses elementos podem indicar qual a mineralogia da matriz do aquífero, e geralmente estão associadas aos minerais de feldspato e micas ou argilominerais.

Segundo Faust e Aly, (1981), cálcio é um dos cátions mais presentes na água subterrânea, ele possui varia fontes geológica, sendo a anortita e calcita umas das mais comuns. A biotita é um exemplo de mineral fonte para magnésio. Potássio tem grande facilidade de ser adsorvido pelos argilominerais e os minerais mais prováveis de disponibilizá-lo para água são os feldspatos potássicos (como microclínio e ortoclásio). O sódio possui baixa estabilidade química e solubilidade elevada, e um mineral muito comum que pode disponibilizá-lo para água é a albíta. Além disso, pode ocorrer o processo de troca iônica entre a fase sólida e líquida, como a troca de cátions. É através deste processo que o Ca da argila pode ser trocado pelo Na da solução e a solução pode se enriquecer em Ca e empobrecer em sódio, por exemplo.



**Figura 9.** Diagrama de Piper. Nota-se que no losango central, as 04 amostras são plotadas distantes uma das outras, o que pode indicar águas de diferentes matrizes geológicas.

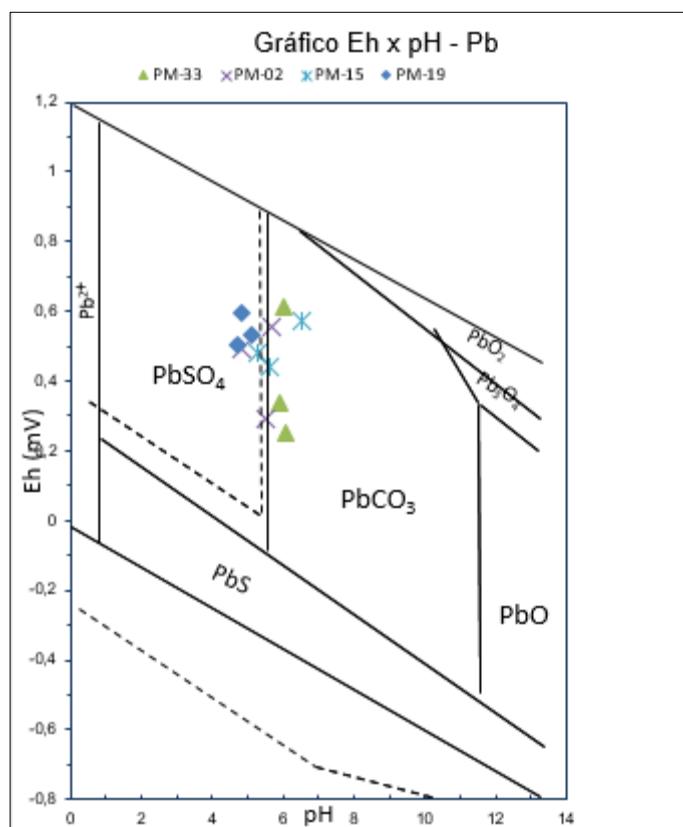
**Tabela 14.** Classificação das amostras segundo o Diagrama de Piper.

Localização	Amostra	Na+K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Cl (mg/l)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Classificação
Dentro da Unidade Industrial	PM-02	33,41	0,22	0,06	28,7	0	0	Sódica Cloretada
	PM-15	12,41	0,34	0,08	3,1	8,6	0	Sódica Bicarbonatada
Background	PM-19	2,08	0,67	0,29	1,96	0	0	Sódica Cloretada
Clube da Empresa	PM-33	4,96	4,27	0,82	0	26,1	0	Mista Bicarbonatada

Essas diferentes concentrações de cátions e ânions indicam que os poços captam água de sedimentos de composições diferentes, e corrobora com a heterogeneidade dos sedimentos glaciais do Grupo Itararé.

## 6.2. Parâmetros físico-químicos

O gráfico de Eh x pH para o sistema Pb-S-C-O-H apresenta as espécies aquosas e fase solidas dominantes segundo as condições hidroquímicas do aquífero. Ao analisarmos a **Figura 10** identificamos que as fases solidas  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{PbCO}_3$  são as mais estáveis dentro do panorama hidroquímico, esse resultado pode indicar que o arcabouço geológico não possui capacidade de saturar o chumbo, devido a baixas concentrações dos íons  $\text{CO}_3$  e  $\text{SO}_4$ . Sob baixas concentrações de C e S, área de Pb em solução ( $\text{Pb}^{+2}$ ) se expande para a área delimitada pela linha pontilhada, ocupando quase toda a área do  $\text{PbSO}_4$ , indicando que Pb dissolvido pode ocorrer em pH mais elevados do que quando há presença de C e S.



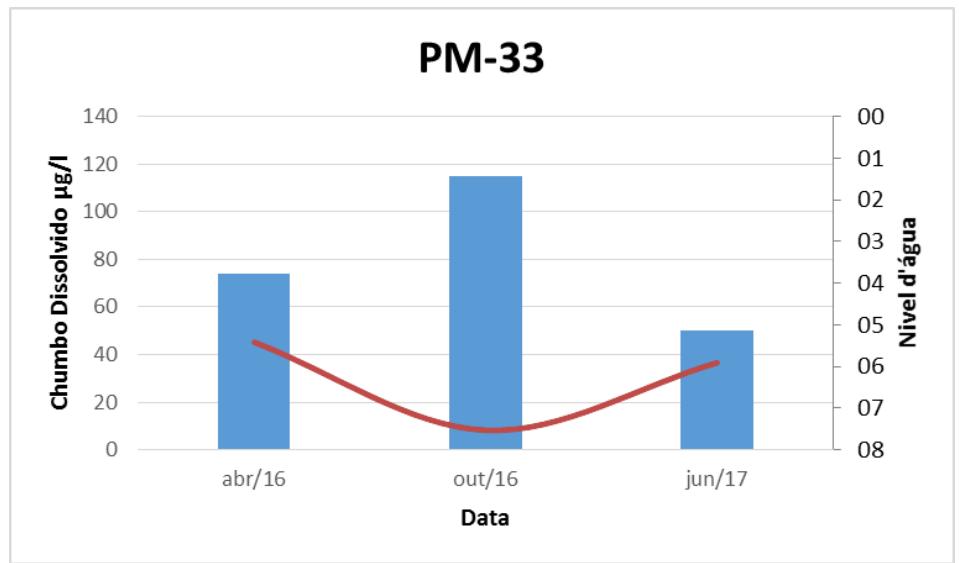
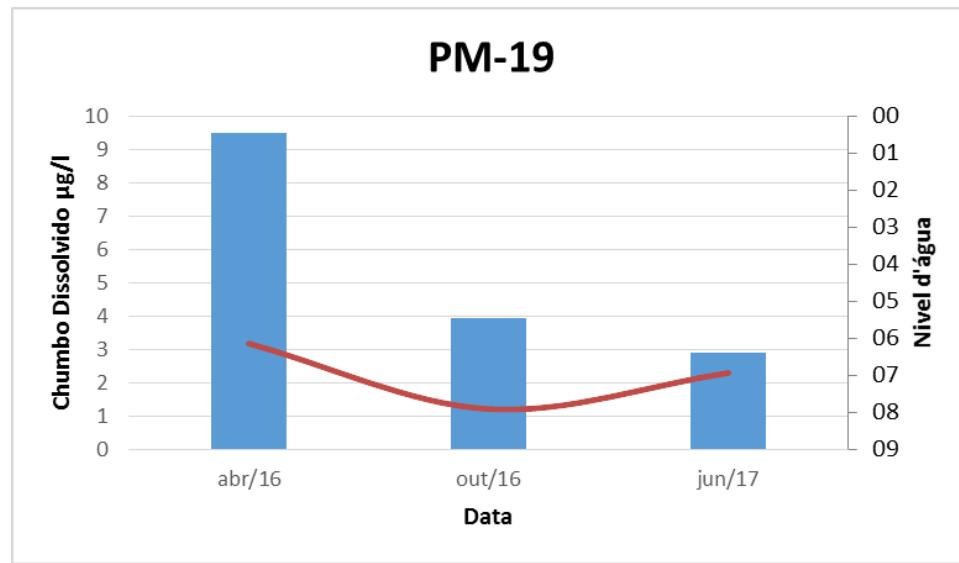
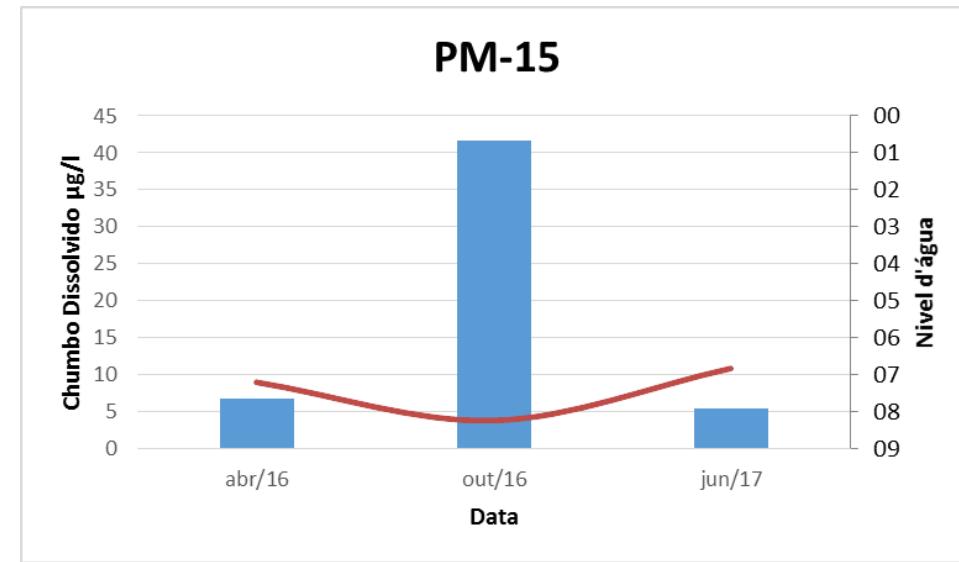
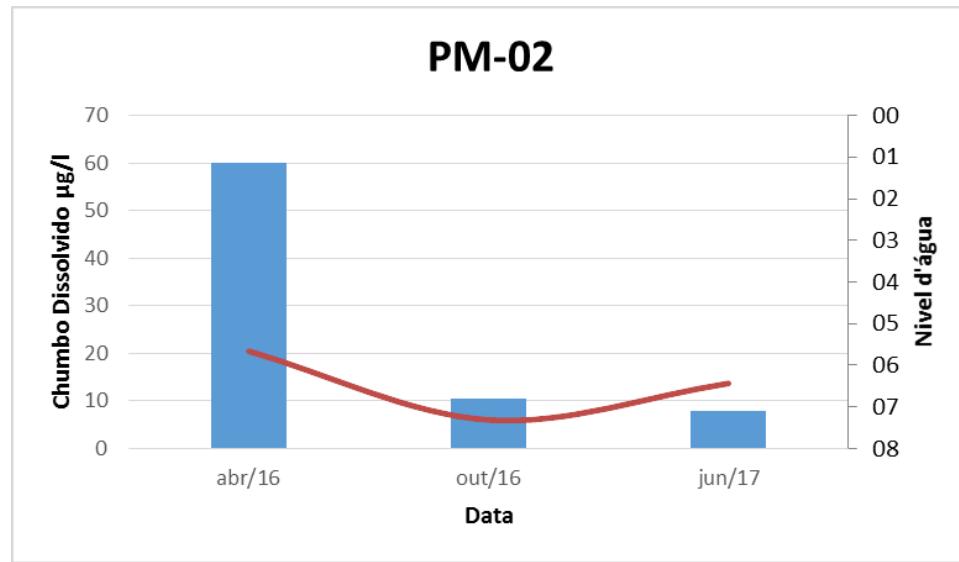
**Figura 10:** Gráfico Eh x pH para sistema Pb-S-C-O-H. Foram plotados os dados das três campanhas discutidas. Extraído de Takeno (2005).

Ao analisarmos o histórico dos parâmetros físico-químicos, nota-se que há uma relação entre o nível d'água e a concentração do chumbo (**Figura 11**) no PM-15 e PM-33. Verifica-se que a campanha de outubro de 2016 foi a que apresentou menor nível freático e as maiores concentrações de chumbo. Nos outros dois poços (PM-02 e PM-19) a concentração de

chumbo tem diminuído independentemente da quantidade de água disponível na área.

Quanto a relação das condições ORP e concentrações de chumbo dissolvido, os gráficos da **Figura 12** mostram uma tendência de aumento de concentração de chumbo dissolvido com a diminuição do ORP para os PM-15 e PM-33. O PM-02 apresentou diminuição nas concentrações de chumbo independentemente do aumento ou diminuição do ORP.

Ao passo que os gráficos de pH (**Figura 13**) mostram uma tendência de aumento do metal na fração dissolvida com o aumento do pH para o PM-33. O PM-2 mostra uma correlação negativa, ao passo em que o pH diminui, as concentrações também diminuem. Para os PM-19 e PM-15 os efeitos do pH na concentração não são evidentes. Como a variação do pH não é muito grande, provavelmente o ORP e o nível d'água são os principais influenciadores nas concentrações de chumbo dissolvido no PM-33, o mesmo não pode ser dito para os outros poços, pois não há uma relação evidente.



**Figura 11:** Gráficos de concentração x Nível d'água. Concentração de Pb em azul, nível d'água em vermelho.

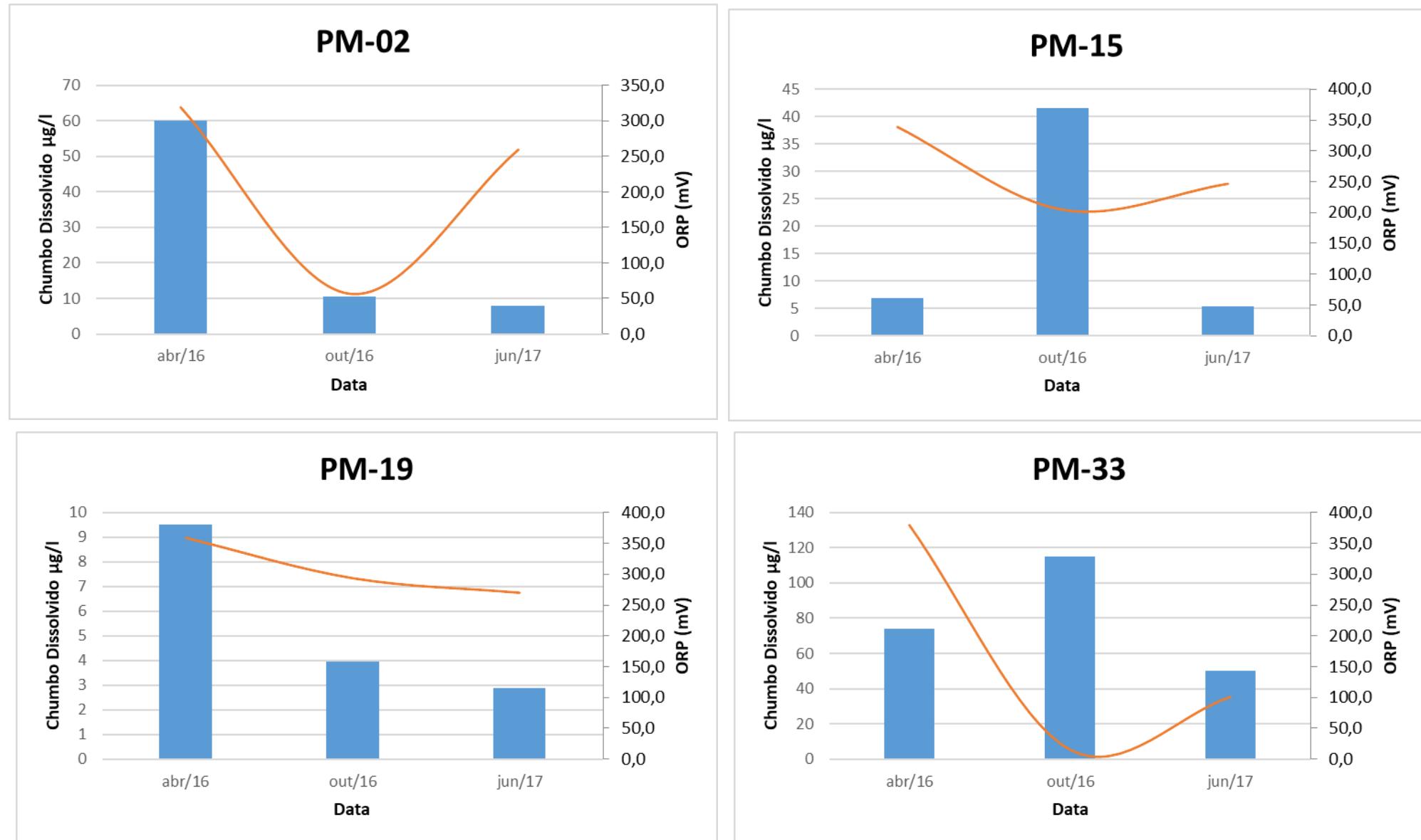


Figura 12: Gráfico de concentração de Pb x ORP. As concentrações de Pb em azul e o ORP em vermelho.

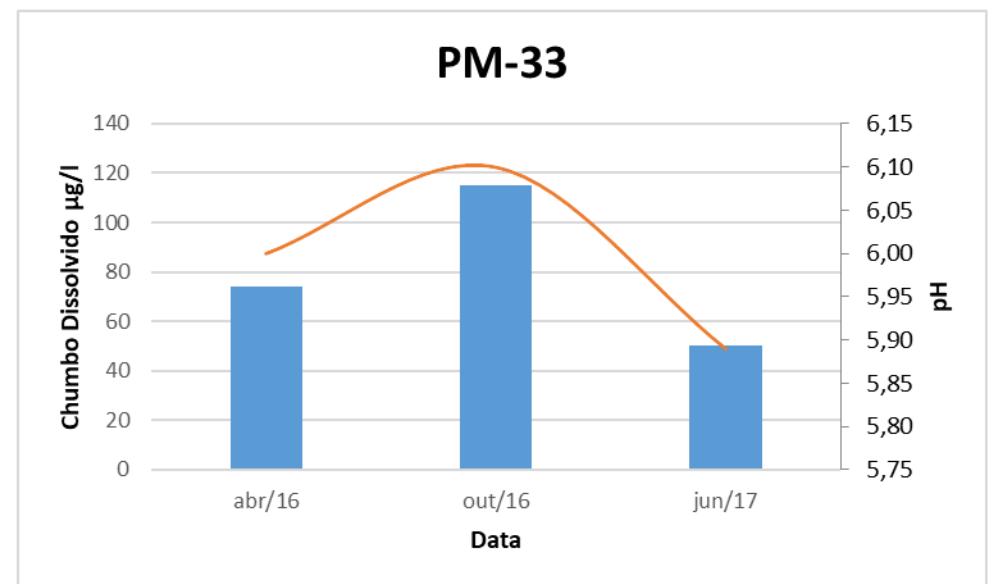
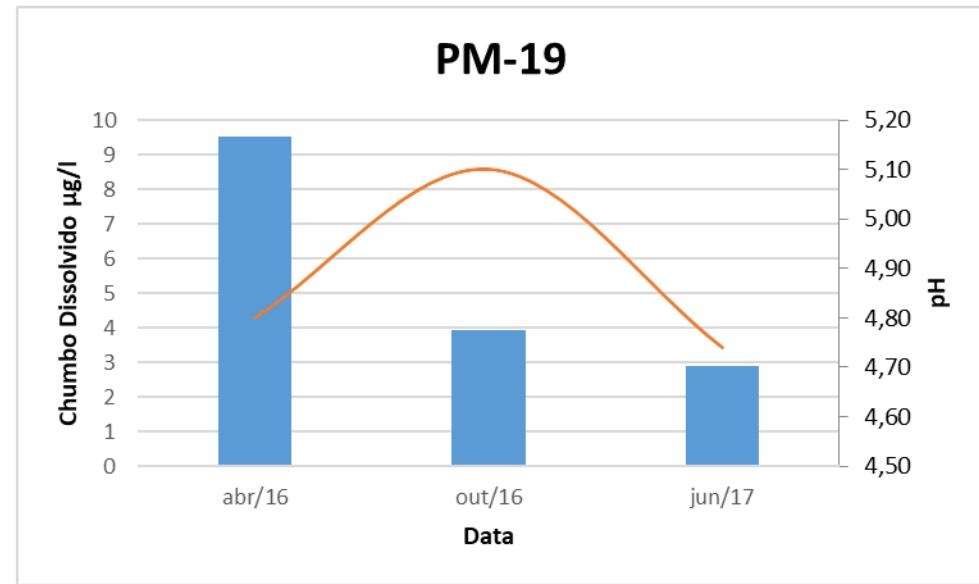
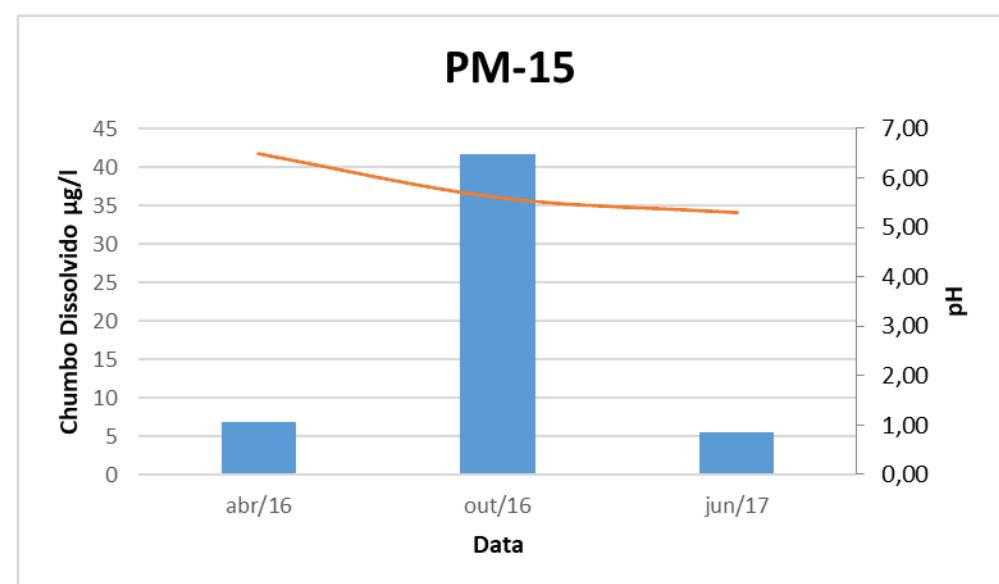
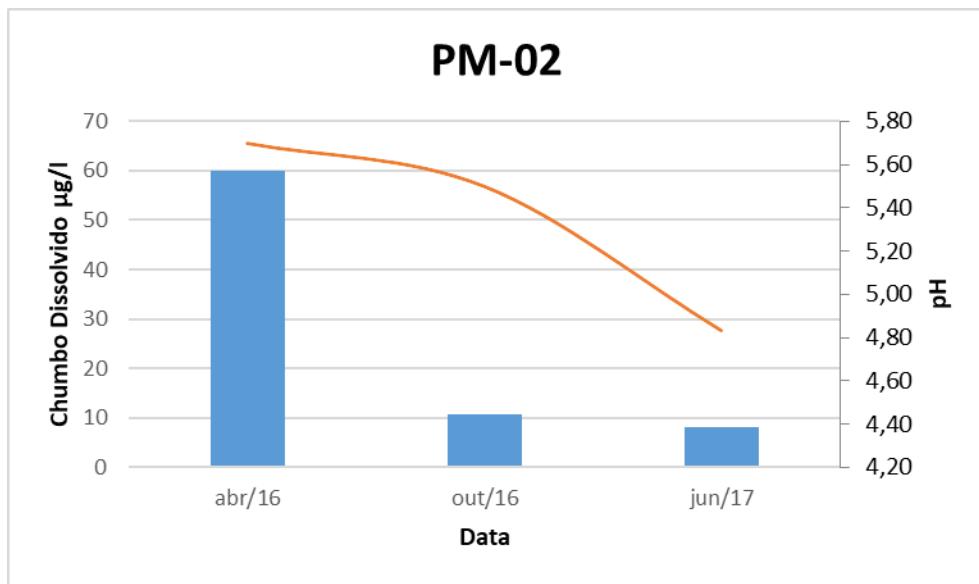


Figura 13: Concentração de Pb x pH. Concentração de Pb em azul e pH em vermelho.

### 6.3. Isótopos de O e H e a reta meteórica

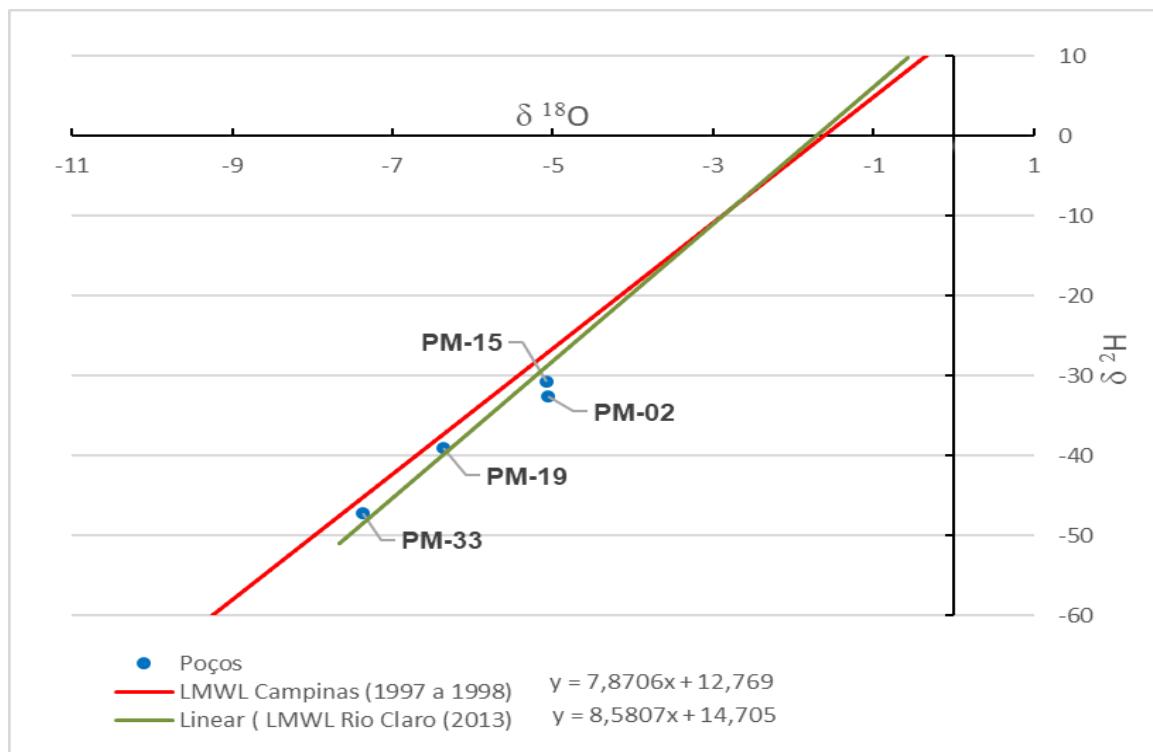
Não houve coleta de água de chuva para criação de uma reta meteórica local devido a necessidade de pelo menos 12 meses de coleta, prazo maior que a duração do trabalho de formatura. Portanto, para a comparação isotópica da água subterrânea foi pesquisado no banco de dados da GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*) da IAEA (*International Atomic Energy Agency*) a reta meteórica local mais próxima do município Sumaré.

Foram encontradas duas retas meteóricas próximas da área de estudo:

- Rio Claro – a cidade se encontra a 60 km de distância da área de estudo e possuem menos 30 metros de diferença de altitude. Foram encontradas amostragem de mês a mês para os anos de 2013 e 2014.
- Campinas – o município se encontra à 23 km da área de estudo e ambas possuem altitudes similares (variação menor que 50 metros). Foram encontradas amostragem de eventos que cobrem junho de 1997 a novembro de 1998.

A reta meteórica elaborada para Rio Claro possui equação  $y = 8,5807x + 14,705$ , e é muito similar a equação elaborada para Campinas,  $y = 7,8706x + 12,769$ . As duas retas possuem inclinações e excesso de deutério semelhantes. A reta de Rio Claro apresenta dados mais recentes e mais semelhantes à chuva atual da região.

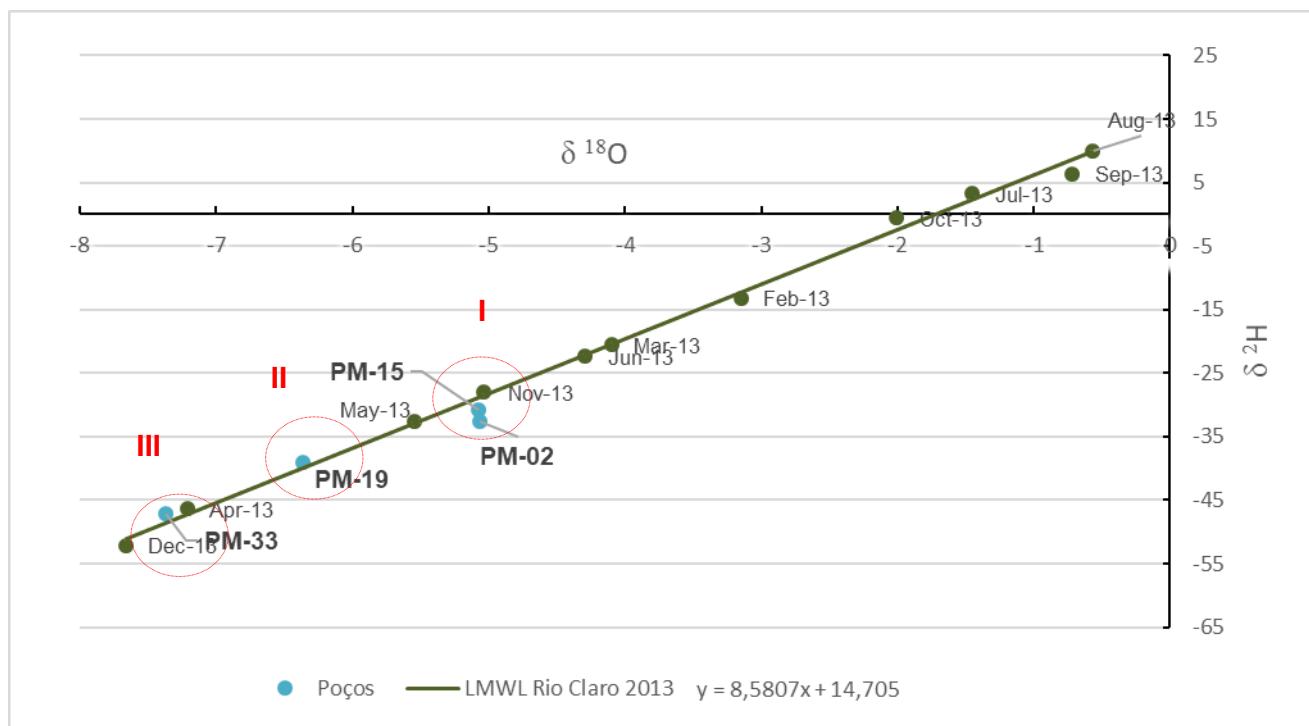
A **Figura 13**, apresenta a comparação gráfica entre as duas retas e os resultados obtidos para as amostras PM-33, PM-02, PM-19 e PM-15.



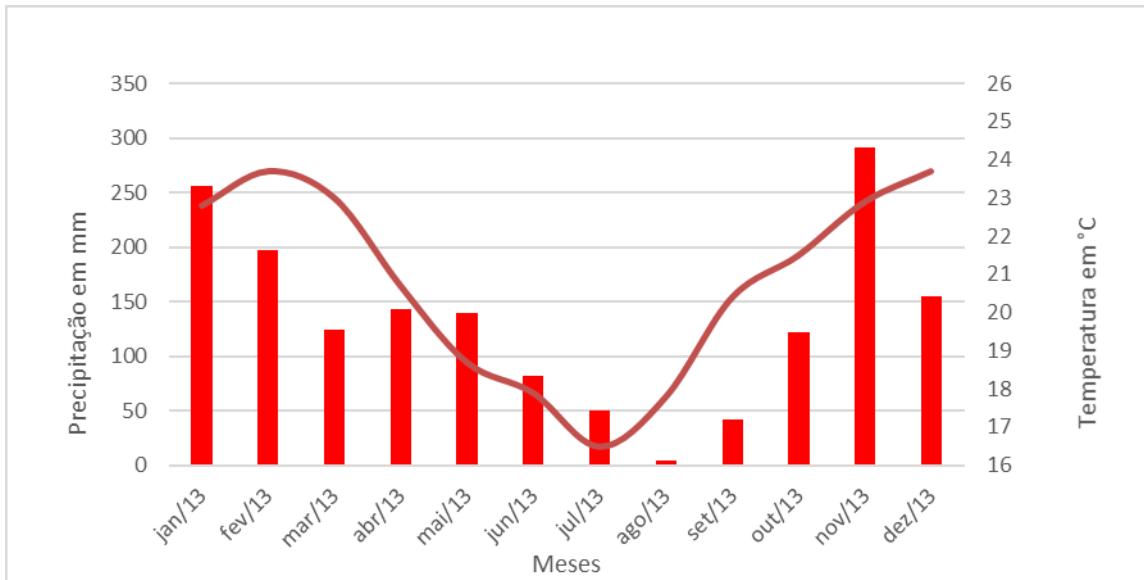
**Figura 13: Comparação gráfica entre as retas meteórica locais de Campinas (linha vermelha) e Rio Claro (linha verde).**

Do grupo III para o I Observa-se que as amostras do grupo I são mais enriquecidas nos isótopos pesados do que do grupo II e III, sendo o grupo III (PM-33) a mais empobrecida em pesados. Comparando com as retas meteóricas (**Figuras 14**), observa-se que as amostras do grupo I são levemente evaporadas, em relação à reta meteórica, enquanto as amostras do grupo II e III estão mais próximas à reta meteórica de Rio Claro. Isso pode indicar que as águas de recarga dos poços PM-33 e PM-19 sofreram menos fracionamento (perderam menos isótopos leves), do que as amostras dos poços PM-02 e PM-15. Esse processo pode ter ocorrido na superfície ou na zona saturada.

Ao compararmos apenas a LMWL mais recente, do município de Rio Claro, nota-se que a assinatura isotópica das águas do PM-33 (poço com maior concentração de chumbo) é mais próxima das chuvas de abril, menos enriquecida nos isótopos pesados (chuvas de outono com temperaturas média de 20 °C), ao passo que as amostras dos PM-02 e PM-15 são mais próximas as chuvas de novembro, mais enriquecidas nos isótopos pesados (chuvas do fim da primavera, em temperatura média de 23 °C). A **Figura 14** mostra a comparação com a LMWL de Rio Claro e a **Figura 15** mostra o gráfico de precipitação e temperatura para Rio Claro.



**Figura 14.** Comparação dos dados isotópicos das amostras coletadas com a reta meteórica local de Rio Claro.



**Figura 15:** Gráfico de precipitação e temperatura para Rio Claro, 2013. A precipitação em barras e a temperatura em linha.

#### 6.4. Comparação das assinaturas isotópicas de Pb para o PM-33, esponja e sedimentos

Ao plotarmos as concentrações isotópicas de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  constata-se que as amostras de solo possuem assinaturas muito diferentes da assinatura encontrada para o lixiviado da esponja. A esponja poderia estar relacionada a concentração de Pb encontrada na amostra SW-01 A (coletada na altura onde as esponjas estão enterradas), entretanto, as razões isotópicas das amostras de solo são mais radiogênicas que a amostra da esponja.

Comparando a assinatura da amostra de água do PM-33, poço que apresenta historicamente as maiores concentrações de chumbo, com a assinatura obtida na esponja, foi observado que as duas assinaturas não possuem qualquer relação. A razão isotópica do PM-33 está, muito provavelmente, relacionada a amostra SW-01D, amostra de sedimento que além de ter sido coletada na altura do filtro do PM-33, também é apontada como a de maior concentração relativa de Pb. A reta de tendência das amostras de sedimento aponta que, deve haver uma assinatura que influencia o deslocamento da amostra PM-33 para razões mais radiogênicas, entretanto, como o número de amostras coletadas é reduzido, é provável que essa amostra exista, mas não foi amostrada.

A **Figura 16** exibe essa comparação, as amostras de solo possuem marcadores circulares, ao passo que a amostra de agua subterrânea possui marcador triangular. A esponja é marcada pelo asterisco. Note a tendência de proximidade da assinatura isotópica da água com do PM-33 com a linha de tendência de assinatura dos lixiviados dos solos

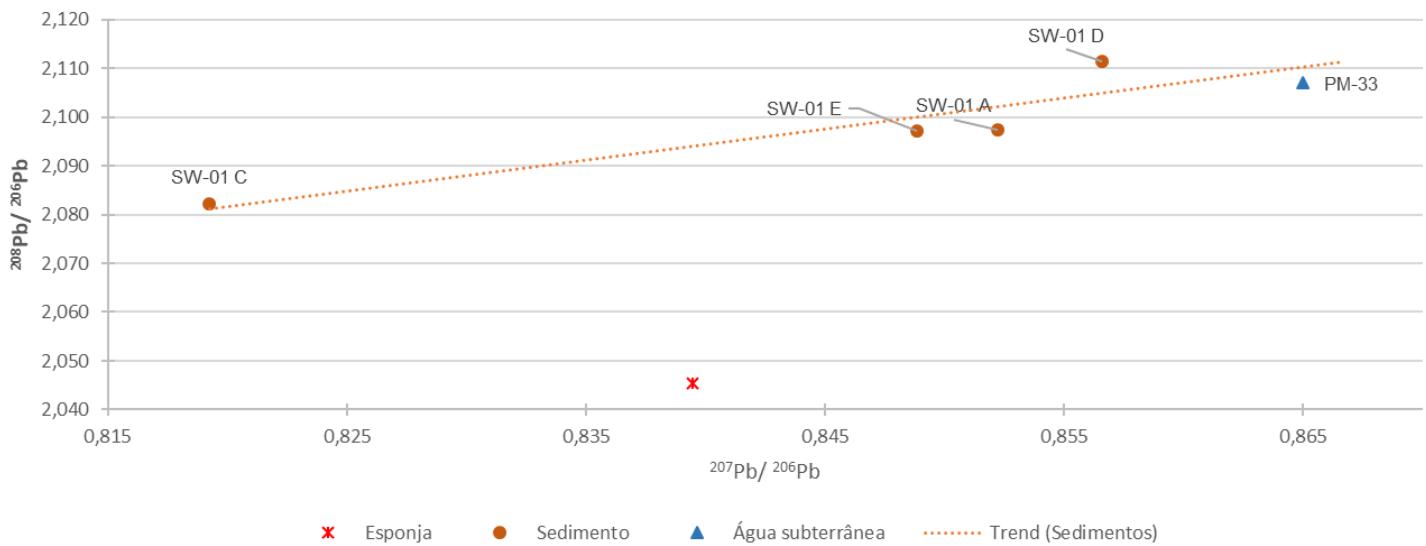


Figura 16: Comparação das assinaturas isotópicas de Pb das amostras de esponja, sedimento e PM-33.

### 6.5. Relação isotópica entre as águas dos poços PM-33, PM-19, PM-15 e PM-02

As assinaturas isotópicas das amostras de água subterrânea dos poços PM-02, PM-15 e PM-19 são um pouco menos radiogênicas que a amostra do PM-33, e plotam uma linha de tendência logo abaixo da linha de tendência dos resultados dos sedimentos lixiviados (Figura 17).

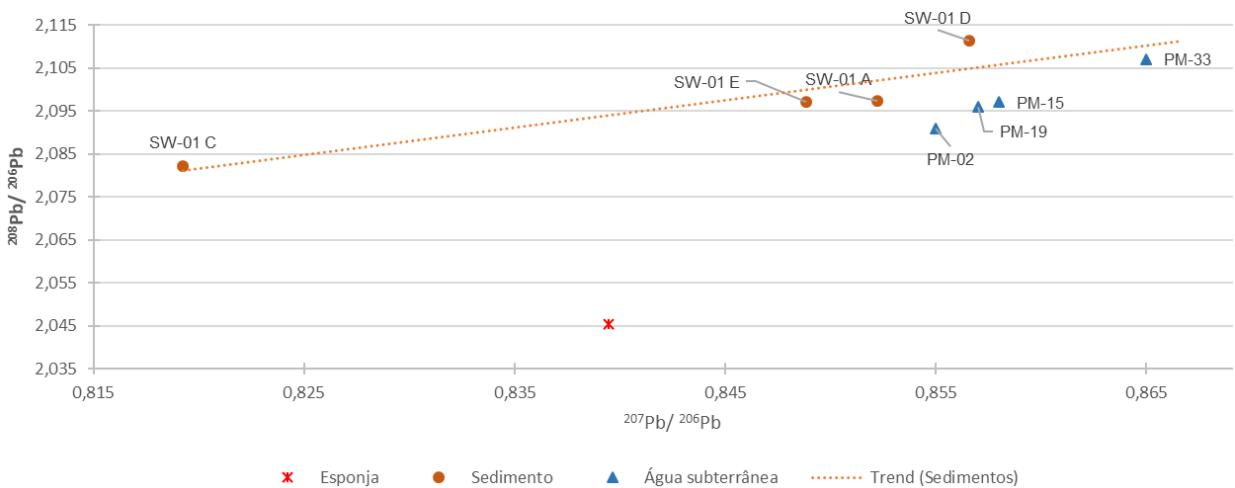


Figura 17: Como mostrado anteriormente, o PM-33 está muito próximo do trend de amostras de sedimento. A amostra PM-15 e PM19 estão muito próximas entre si, e podem ser naturais. A amostra não coletada (SW-1B). A amostra PM-02, é a menos radiogênica, e pode ter influência de algum componente não amostrado.

As amostras referentes aos PM-19 e PM-15 possuem assinaturas muito próximas entre si, mas distantes das assinaturas das águas do PM-33 e PM-02.

A assinatura do PM-19 sugere que as águas desse poço tenham influência da camada

SW-01A e outra camada não amostrada, menos radiogênica que a SW-01D. Esta interpretação concorda com a geologia do PM-19. O filtro do PM-19 está instalado em uma camada descrita como areia fina laranja, não interceptada na sondagem SW-01, logo, pode ser que a assinatura que desloque o PM-19 pertença a esses sedimentos. A assinatura isotópica de Pb do PM-19, que é o *background*, pode ser considerada geogênica.

O mesmo caso acontece com a amostra PM-15, onde sua assinatura é plotada próxima a SW-01D, entretanto, o filtro do PM-15 está instalado em uma camada descrita com silte argiloso marrom avermelhado, que pode ser associada a camada descrita na SW-01B, não analisada, desta forma influenciando a assinatura do PM-15.

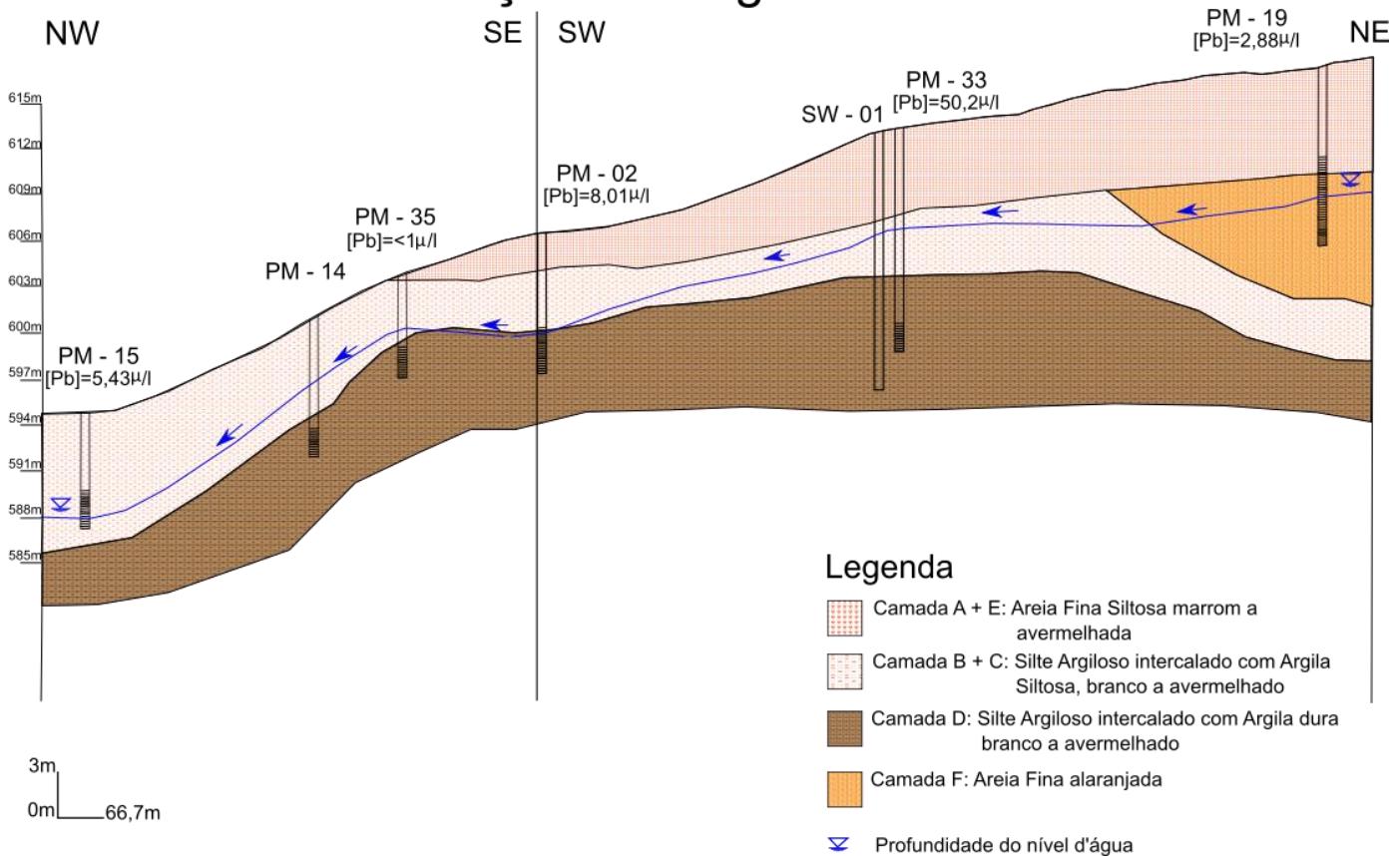
Embora o PM-15 apresente uma concentração moderada de nitrato (indicador de influência antropogênica) sua assinatura é muito similar à encontrada no PM-19, considerado geogênico, portanto é seguro concluir que sua assinatura está relacionada a matriz do aquífero.

Dentro os demais poços amostrados, o PM-02 possui uma assinatura menos radiogênica que as outras amostras de águas, e está plotada abaixo da amostra de sedimento SW-01A, areia fina siltosa. O poço possui filtro instalado predominantemente em uma camada descrita em trabalhos anteriores (Waterloo 2013) como argila dura, que pode ser associada à camada D da SW-01. No entanto, há uma porção do filtro que capta águas de sedimentos descritos silte argiloso, que pode ser associado à camada B descrita neste trabalho.

Outra possibilidade é a de que as amostras apresentem assinaturas isotópicas mistas com um *trend* de assinatura de água de chuva, além de sedimentos não amostrados. Se plotássemos assinaturas de água de chuva coletadas na cidade de São Paulo em 2004 e 2005 (Martins, 2008), esse fato poderia ser observado, mas como se trata de uma amostragem antiga e fora da área de estudo, não é possível afirmar que esse padrão de chuva se repete hoje e no local.

A **Figura 18** apresenta a seção geológica passando pelos poços amostrados. Houve a necessidade de uma reinterpretação e adaptação dos sedimentos descritos em relatórios anteriores devido as diferenças na descrição. Os tubos dos poços de monitoramento estão exagerados para melhor visualização.

## Seção Geológica

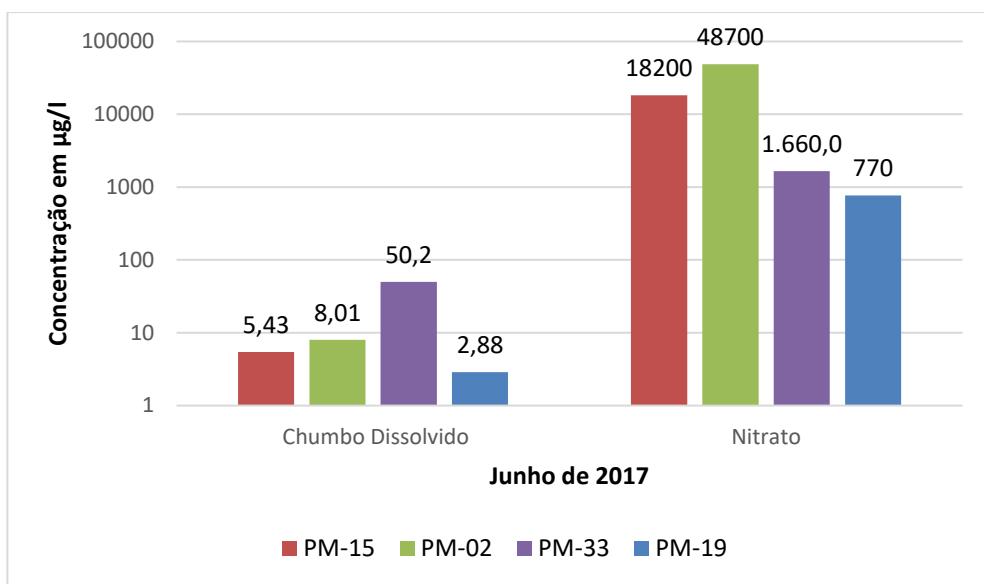


**Figura 18: Seção geológica dos poços amostrados. Verifica-se que o PM-19 está a montante e o PM-15 a jusante. Isotopicamente as amostras PM-19 e PM-15 são muito similares, embora estejam em sedimentos diferentes.**

A assinatura do PM-02 não concorda muito com os resultados encontrados nas amostras de sedimentos e, levando-se em conta a alta concentração de nitrato (48,7 mg/l), foi levantada a hipótese de que pode haver uma influência antrópica na assinatura isotópica de Pb nessa amostra de água.

O gráfico na **Figura 19** mostra as concentrações de chumbo e nitrato nos poços. O PM-02 possui a maior concentração de nitrato, entretanto, o mesmo poço apresenta concentrações de Pb uma ordem de grandeza menor que o PM-33 (que possui a maior concentração de Pb). O PM-33, apresenta concentrações de nitrato dez vezes menores que o PM-15 e concentração de Pb dez vezes maiores. Quanto aos demais poços, foi observado que o PM-02 apresenta pouco mais que o dobro de nitrato que o PM-15, mas as suas concentrações de Pb são muito próximas, o mesmo ocorre comparando o PM-15 e PM-02 com o PM-19. Onde há mais nitrato há menos Pb, indicando uma correlação negativa entre esses dois elementos e afastando a possibilidade de uma fonte antropogênica para o Pb. A **Tabela 15** apresenta a matriz de correlação de Pearson.

**Figura 19: Gráfico de barras comparando as concentrações de Pb e NO<sub>3</sub> nos poços amostrados.**

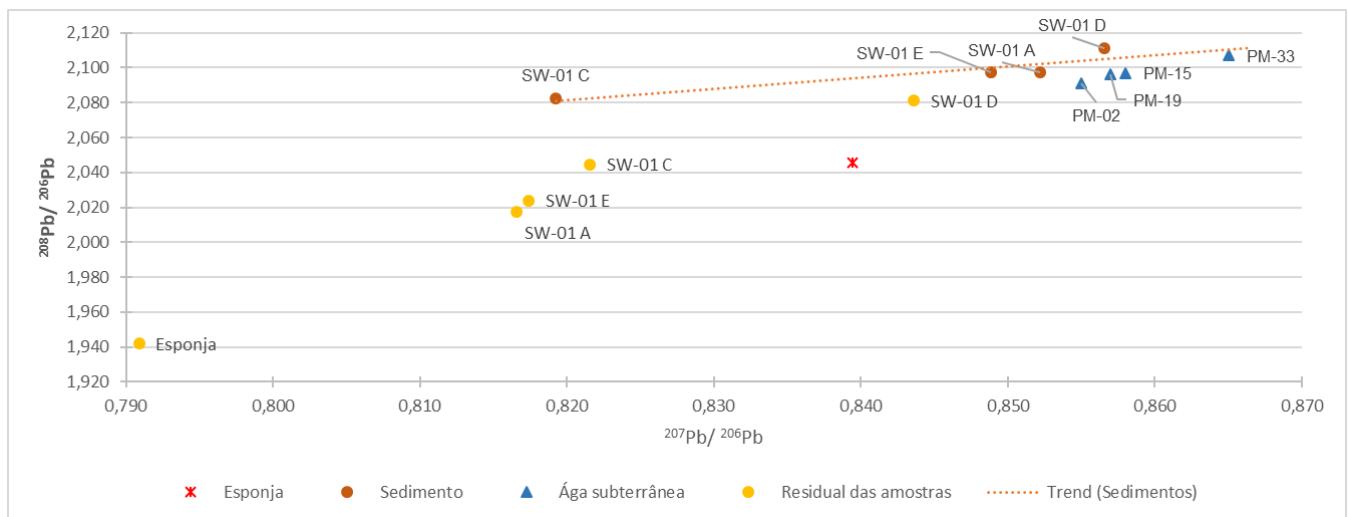


**Tabela 15: Matriz de correlação de Pearson. A célula em verde mostra a correlação negativa identificada para nitrato e chumbo.**

	HCO <sub>3</sub> -	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>	NO <sub>3</sub> -	Pb
HCO <sub>3</sub> -	1,00	-	-0,54	-	-0,20	-0,58	-0,31	-0,50	-0,60	-0,38	0,57
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl <sup>-</sup>			1,00	-	0,93	-0,37	-0,63	-0,46	-0,35	0,94	-0,23
F <sup>-</sup>				-	-	-	-	-	-	-	-
Na <sup>+</sup>					1,00	-0,68	-0,87	-0,75	-0,66	0,93	-0,02
K <sup>+</sup>						1,00	0,96	0,99	1,00	-0,49	-0,41
Ca <sup>+2</sup>							1,00	0,98	0,95	-0,71	-0,27
Mg <sup>+2</sup>								1,00	0,99	-0,57	-0,37
Sr <sup>+2</sup>									1,00	-0,47	-0,42
NO <sub>3</sub> -										1,00	-0,38
Pb											1,00

Isotopicamente, a pluma encontrada no PM-33 não tem relação com a pluma que ocorre dentro da unidade industrial. E dentro da unidade industrial, as concentrações de Pb encontradas no PM-15 e PM-02 são ligeiramente diferentes, sendo a assinatura do PM-15 mais provável de ser natural.

A **Figura 20** mostra os resultados das razões isotópicas para o resíduo das amostras de sedimento e esponja. Cabe ressaltar que as amostras foram plotadas apenas para visualização uma vez que a razão isotópica que é liberada para a água subterrânea é possuir origem na lixiviação das amostras.



**Figura 20. Gráfico das razões isotópicas das amostras de resíduo visualizadas juntamente com as amostras de lixiviado.**

### 6.6. Proveniência do Pb nos sedimentos

Não é encontrado na bibliografia menções a minerais ricos em chumbo no Grupo Itararé. A matriz do aquífero local é composta por sedimentos relacionados ao intemperismo das rochas do Grupo Itararé, que são muito heterogêneas devido ao seu ambiente deposicional ser glacial, que acaba por depositar todos os tipos de granulometrias, inclusive blocos de rochas preexistentes. Os mecanismos de disponibilização do chumbo encontrado na camada SW-1D, bem como sua proveniência, necessitam de mais investigação.

Portanto, a concentração anômala de chumbo detectada na camada SW-1D deverá ser alvo de próximos estudos.

## **7. CONCLUSÕES**

Os aquíferos são um importante reservatório de água para o abastecimento público e privado. Dentre os principais contaminantes deste recurso estão os metais, que podem ser liberados para o ambiente por processos geoquímicos e intemperismo das rochas, ou como resultado de atividades antrópicas.

O Pb está entre os metais de mais impacto na saúde humana, pois com o advento da revolução industrial, o metal passou a ser disponibilizado por todo ambiente. Com a preocupação de que as águas contaminadas venham apresentar risco a saúde humana vem a investigação ambiental, que procura determinar a fonte primária de liberação dos metais para o ambiente, e também os caminhos de exposição do elemento, para poder oferecer soluções.

Desde 2011, a presença de chumbo é identificada em uma unidade industrial no município de Sumaré (Waterloo 2017), onde são apontadas concentrações de 1 µg/l a 115 µg/l na porção rasa do aquífero Tubarão. Para melhor entender essa ocorrência, estabeleceu-se uma parceria entre o Instituto de Geociências da USP e a Empresa de Consultoria Ambiental Waterloo Brasil Ltda., para o desenvolvimento deste trabalho, que utilizou análises de isótopos de Pb, O e H para a determinação de possíveis origens do metal na água subterrânea da região.

Os principais objetivos deste trabalho foram: i) Avaliar o histórico e a evolução da contaminação de chumbo, ii) verificar se existe alguma correlação entre as plumas de chumbo dissolvido, iii) identificar se as concentrações de Pb na água são ligadas às esponjas enterradas na área iv) se possível, identificar a provável fonte de contaminação.

A unidade industrial se encontra instalada sobre o SAT (Sistema Aquífero Tubarão) e o Grupo Itararé, composto por diamictitos, lamitos e siltitos laminados, intercalados com camadas de arenitos. Rochas de um sistema deposicional glacial, com características bastante heterogêneas.

Para elaboração deste trabalho, foi realizada a amostragem da água subterrânea em 04 poços que apresentaram concentrações de Pb acima do limite de potabilidade em 2016). As amostras de água subterrânea foram analisadas para metais, isótopos de Pb, H e O. Também foi realizada uma sondagem de 15 metros com coleta de testemunho. Esses testemunhos foram descritos e mandados para o laboratório para análise de isótopos de Pb.

A sondagem foi realizada ao lado do PM-33, poço onde historicamente é encontrada as maiores concentrações de chumbo e onde estão enterradas as esponjas. A perfuração permitiu a identificação de 05 camadas com características diferentes e a coleta de 04 dessas para análise das concentrações e assinatura isotópica.

Foram selecionadas amostras da camada A (onde as esponjas estão enterradas a

aproximadamente 40 cm), camada E (areia siltosa, avermelhada), camada C (silte argiloso, branco que se encontra entre a camada B e D) e por fim, da camada D, (silte argiloso com pouca areia intercalado com argila dura). A camada D se encontra na altura do filtro de captação do PM-33.

Os resultados apontaram que, nesta campanha, as concentrações de chumbo diminuíram em relação as concentrações históricas, sendo que apenas o PM-33 apresentou concentrações de Pb dissolvido ( $50,2 \mu\text{g/l}$ ) acima da potabilidade e do limite de intervenção CETESB.

Todos os poços apresentaram chumbo na fração total (dissolvido mais em suspensão) acima dos limites adotados, o que pode indicar que os sedimentos onde o poço está instalado podem apresentar estes metais. Também foram quantificados pelo laboratório concentrações de bário, boro, cobre, cromo, manganês, cobalto, níquel, selênio e zinco para metais na fração total (dissolvido + em suspensão) e bário, cobre, cromo, magnésio e zinco para a fração dissolvida, entretanto, nenhum deles ultrapassam as referências adotadas.

Os resultados das concentrações de chumbo nos sedimentos foram comparativos e não quantitativos, por isso a discussão foi feita com base na relação entre as amostras, que aponta a amostra da camada D como uma quantidade de chumbo de duas a três ordens de grandeza maiores que as demais amostras de sedimento. e este resultado corrobora com as concentrações encontradas no PM-33, que capta água dessa camada. Outros poços de monitoramento, presentes na unidade industrial, captam água desta camada, mas, não é possível afirmar com certeza que a concentração de chumbo é homogênea para toda a camada D dentro da área de estudo.

A partir das concentrações dos cátions e ânions maiores foi elaborado um diagrama de Piper, onde foi observado que as águas possuem composições sódicas bicarbonatadas (PM-15), sódicas cloretadas (PM-19 e PM-02) e mista bicarbonatadas (PM-33).

As concentrações dos cátions maiores e ânions sugerem que as rochas intemperizadas das quais os poços captam água possuem mineralogias diferentes ou concentrações minerais diferentes, confirmando a heterogeneidade dos sedimentos provenientes do Grupo Itararé.

Avaliando o histórico de concentração do elemento de interesse e os parâmetros físico-químicos, foi constado que a diminuição do potencial redox e rebaixamento do nível d'água aumentam as concentrações de chumbo nos poços PM-33 e PM-15, ao passo que os PM-02 e PM-19 apresentam diminuição da concentração de chumbo independentemente do nível d'água ou do ORP. A relação entre pH e Pb mostram uma tendência de aumento do metal na fração dissolvida com o aumento do pH para o PM-33. O PM-2 mostra uma correlação negativa, ao passo em que o pH diminui, as concentrações também diminuem. Para os PM-19 e PM-15 os efeitos do pH na concentração não são evidentes. Como a variação do pH não

é muito grande, supõe-se que o nível d'água e condições redox possuem um fator de influência maior que o pH nas concentrações de Pb no PM-33. Nos outros poços esta relação não é evidente.

O diagrama de Eh x pH revela que as fases sólidas  $PbSO_4$  e  $PbCO_3$  seriam as mais estáveis dentro do range de Eh e pH obtidos nas ultimas três campanhas. Entretanto, verifica-se nos resultados para ânions, que não foram apontadas concentrações  $SO_4^{2-}$  e de  $CO_3^{2-}$ , o que sugere que o aquífero não tem capacidade suficiente para promover a saturação total da concentração de Pb.

Utilizando da reta meteórica da cidade do município de Rio Claro, cidade a 60km de Sumaré, e dos resultados isotópicos de O e H das amostras de água subterrânea, foi identificado que as águas dos PM-02 e PM-15 são mais ricas nos isótopos pesados ( $^{18}O$  e  $^2H$ ) do que as amostras PM-19 e PM-33, o que indica uma estratificação isotópica em relação à profundidade de amostragem dessas águas. Os dois poços com assinaturas mais enriquecidas em pesados têm os filtros em posições estratigráficas mais rasas, enquanto os mais empobrecidos mais profundas. Foi observado também que as águas do PM-33 são mais próximas das chuvas de outono, começo do período seco (abril), ao passo que as amostras PM-02 e PM-15 são mais próximas das chuvas ocorridas no fim da primavera, período chuvoso (novembro).

As razões isotópicas de  $^{207}Pb/^{206}Pb$  variam de 0,865 a 0,855 para as amostras de água subterrânea, 0,857 a 0,819 para as amostras de sedimento e 0,839 para a esponja, ambos resultados para o lixiviado. A comparação das assinaturas isotópicas de chumbo para as amostras de esponja, sedimento e águas do PM-33 (todos localizados na área do clube da empresa) apontaram que a razão isotópica da amostra de água do PM-33 não possui relação com a razão isotópica da esponja, constatando que as concentrações de chumbo na água subterrânea do PM-33 não provenientes das esponjas enterradas, bem como também não sofrem influência da mesma. É mais provável que as concentrações de chumbo sejam provenientes dos sedimentos, pois a assinatura da amostra PM-33 plota na linha tendência das amostras lixiviadas e próximo à amostra de sedimento com mais Pb (camada D).

O PM-19 e PM-15 possuem assinaturas muito próximas e plotam entre as assinaturas das camadas A e D, mas um pouco deslocadas para razões menos radiogênicas, o que sugere que há um outro componente afastando essas razões da linha de tendência do lixiviado dos sedimentos. Esse outro componente poderia ser: camadas de rochas não amostradas ou analisadas, como a B (para o PM-15) e F (para o PM-19), ou água de chuva. As concentrações de chumbo de ambos os poços possivelmente são relacionadas aos sedimentos.

A assinatura do PM-02 não concorda muito com as assinaturas encontradas para os sedimentos. Este poço capta água da camada D, mas seu filtro está próximo ao limite com a

camada B, não analisada, o que poderia explicar sua assinatura. Apesar da alta concentração de nitrato obtida neste poço, o que poderia indicar uma influência antrópica nesta assinatura isotópica de Pb, não há correlação química entre o nitrato e o Pb nas amostras estudadas.

Não foi possível neste estudo identificar o porquê das altas concentrações de chumbo na camada D. A bibliografia não menciona minerais ricos no elemento de interesse, ou qualquer anomalia associada. Seria necessário realizar análises de difração de raio-X nos sedimentos amostrados, para se tentar identificar os minerais presentes no testemunho.

Como o Grupo Itararé é muito heterogêneo, devido ao seu sistema de deposição ser glacial, é possível que essa anomalia encontrada possa ser local, e, os mecanismos de liberação de chumbo dos sedimentos necessitam de mais estudos. Este trabalho indica que a não presença nem de enxofre e nem de carbono, associado ao pH relativamente ácido (<5), gera condições para o Pb estar em solução.

Em conclusão, as perguntas que norteavam os objetivos do projeto foram respondidas. As três plumas identificadas em 2016 não possuem relação entre si, pois possuem assinaturas isotópicas diferentes, além de geoquímica diferentes. As concentrações identificadas no PM-33 não possuem relação com as esponjas enterradas na área do clube, e, a contaminação, que é na verdade uma anomalia, tem origem natural e está relacionada à camada D e as condições hidrogeoquímicas do aquífero. Não há evidências de contaminação antrópica nos demais poços..

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AILY, C., 2001. Caracterização Isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. *MSc thesis*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 76p.
- BANNER, J.L. (2004). Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews* 65: 141-194
- BULLEN, T.D. e KENDALL, C. (1998). Tracing of weathering reactions and water flowpaths: A multi-isotope approach. In: Kendall, C. e MacDonnell, J.J. (Eds.) *Isotope tracers in catchement hydrology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839p.
- CESTESB, 2009. Evolução das Concentrações de Chumbo na Atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo.
- CESTESB, (2016). Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2013-2015. São Paulo.
- CETESB, (2016). Decisão de diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências.
- CHARALMAPIDES, G. e MANOLIADIS, O. (2002). Sr and Pb isotopes as environmental indicators in environmental studies. *Environmental International*, 28:147-151.
- CHENG, H. e HU, Y. (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environment International*, 158: 1134-1146.
- CLARK, I. e FRITZ, P. (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers. Boca Raton. 328 p.
- CLARK I. e ARAVENA R. (2005). *Environmental Isotopes in Ground Water Resource and Contaminant Hydrogeology*. NGWA Course #394, San Diego, California.102 p.
- COPLEN, T.B., A.L. HERCZEG, AND C. BARNES, (2000) Isotope engineering: using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems, in *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, ed. by P.G. Cook and A.L. Herczeg, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- CRAIG, H. (1961). Isotopic Variations in meteoric Waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- CRAIG, H. (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural Waters. *Science*, 133: 1833-1834.
- PERROTA, M. M. et al. (2005) – Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000. São Paulo. CPRM. Disponível em [geobank.sa.cprm.gov.br](http://geobank.sa.cprm.gov.br). Acessado 01/04/2017.

- DAEE, (2005). Mapa de águas subterrâneas do estado de São Paulo. São Paulo, p 119.
- DAVIDSON, C. I. (1998), Clean Hands: Clair Patterson's Crusade against Environmental Lead Contamination, New York: Nova Science Publishers, pp. xxxiv+162
- DAVIES, B.E. (1980). Applied Soil Trace Elements. Wiley, Chichester, 424p.
- DE CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. (2009). Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. Revista Medicina (Ribeirão Preto), v. 42 (3), p. 311-318
- DOMY C. A. (2013). Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer Science & Business Media.
- EREL, Y. (1998). Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils. Environmental Research, Section A, 78:112-117.
- EPA. (1996). "Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils," Revision
- FAURE, G. e MENSING, T.M. (2005). Isotopes: principles and applications. John Wiley e Sons Ed. 897p.
- FAUST, S.D. e ALY, O.M. (1981). Chemistry of Natural Waters. Butterworths Publishers, Sydney, 400pp.
- FITCH, A. 2004. Sublime Lead: The biography of a 5000 year toxic love affair. Loyola University Chicago.
- GERALDES, M.C., PAULA, A.H., GODOY, J.M. AND VALERIANO, C.M. (2006) Pb Isotope Signatures of Sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for Multiple Anthropogenic Sources. Journal of Geochemical Exploration, 88, 384-387
- GIOIA, S. M. C. L., BABINSKI, M. WEISS, D. J., KERR, A. F. F.S. (2010). Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling. Atmospheric Research 98:478-485
- GIOIA, S. M. C. L., BABINSKI, M. WEISS, D. J., SPIRO, B., KERR A. F. F. S., VERÍSSIMO, T. G., RUIZ, I., PRATES, J. C. M. (2016). An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline. Atmospheric Environment 149:70-83
- HOEFS, J. (1997), *Stable Isotope Geochemistry*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- INSTITUTO GEOLÓGICO (IG). (1995). Subsídios para o Planejamento Regional e Urbano do Meio Físico na Porção Média da Bacia do Rio Piracicaba, SP. Volume III. Technical Report.
- KATZ, B. G., BERNDT, M. P., BULLEN, T. D., HANSARD, P. 1999. *Factors controlling elevated lead concentrations in water samples from Aquifer Systems in Florida. U.S. Geological Survey. Water Resources Investigations report 99-4020.*

KOMÁREK, M., ETTLER, V., CHRASTNÝ, V., MIHALJEVIČ, M. ( 2008). Lead isotopes in environmental sciences: A review. Environment International, 32:362-577.

LOGAN, J., (1965). Interpretação de Análises Químicas da Água. US. Agency for International Development. Recife.

LOVELAND, W., MORRISSEY, D., SEABORG, G.T. (2006). Modern Nuclear Chemistry. Wiley-Interscience. p. 57.

MARTINS, V. T. S., RUIZ, M. I. R., SOUZA, K. S. L. A. (2008). Analytical procedures for determining Pb and Sr isotopic compositions in water samples by ID-TIMS. Química Nova, v. 31, p. 1836-1842.

Mazor, E. (1991) Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology. Open University Press, Suffolk, 274 p.

MILANI, E. J. (1997). Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Ocidental. 2v. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MILANI, E. J., FACCINI, U. F., SCHERER C. M., ARAÚJO, L. M, CUPERTINO, J. A. (1998). Sequencias e hierarquia estratigráfica da bacia do Paraná (Ordoviciano ao Cretáceo), sul do Brasil. Boletim IG-Usp. Serie científica vol 29 127-173

MINISTÉRIO DA SAÚDE (2011). Portaria MS Nº 2914. Disponível em <http://www.saude.mg.gov.br>. Acessado em julho de 2017.

MONNA. F., CLAUER, N., TOULKERIDISC, T., LANCELOT, J.R. (2000). Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (Southern France): origin and temporal evolution. Applied Geochemistry, v. 15, p 1291-1305.

NBR 15847:2010 (ABNT 2010) – Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga.

NOGUEIRA, A. A. (1974). Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. **Anais** ... Porto Alegre: SBG. v. 1, p.41-65

NORRSTRÖM, A. C. e KNUTSSON, G. (2012). Stable lead isotopes as tracers groundwater pollution in the water supply for a small village. Environ Earth Sci. 67:1085-1095.

PATTERSON, C.C; CHOW, T. J. (1962), The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, 26 (2): 263–308.

PATTERSON, C. (1965). Contaminated and natural lead environments of man, Arch. Environ. Health, 11: 344–360.

PIERANGELI, M.A.P. (1999). Pb em latossolos brasileiros: adsorção e dessorção sob efeito do pH e força iônica. Lavras, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 108p.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONDANTINI, R. (1993). Isotopic patterns in modern global Precipitation, In: Swart, P. K.; Lohmann, K. C.; McKenzie, J.; Savin, S. (ed.) Climate Change in Continental Isotopic Records, Geophysical Monograph Series 78, Washington DC, pp.1-36

SCHNEIDER, R.L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; SPOSITO, G. (1989). The surface chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 234p.

STILLE, P. e SHIELDS, G. (1997). Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems. Springer-Verlag, Berlin, 217 p.

SUN, Y., ZHUANG, G., WANG, Y., HAN, L., GUO, J., DAN, M., ZHANG, W., WANG, Z., HAO, Z., 2004. The air borne particulate pollution in Beijing - concentration, composition, distribution and source. *Atmos. Environ.* 38, 5991–6004.

TAKENO N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments.

TATSUMOTO, M & PATTERSON, C.C (1963) *Concentrations of common lead in some atlantic and Mediterranean waters and in snow*, *Nature* 199:350-352.

WATERLOO BRASIL (2010). Campanha de Monitoramento Geral.

WATERLOO BRASIL (2014). Campanha de Monitoramento Geral.

WATERLOO BRASIL (2016). Campanha de Monitoramento Geral.

WATERLOO BRASIL (2017). Campanha de Monitoramento Geral.

ZHENG, J., TAN, M., SHIBATA, Y., TANAKA, A., LI, Y., ZHANG, G., ZHANG, Y., SHAN, Z., 2004. *Characteristics of lead isotopes and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phaseout of leaded gasoline*. *Atmos. Environ.* 38, 1191–1200.