



Camille Delfino Vieira

Datação de sedimentos com ^{210}Pb
aplicada a avaliação da taxa de
sedimentação de reservatórios de água
que integram o Sistema Light Pirai

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre em
Química pelo Programa de Pós-graduação
em Química, do Departamento de Química
da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Rio de Janeiro,
Fevereiro de 2022



Camille Delfino Vieira

Datação de sedimentos com ^{210}Pb
aplicada a avaliação da taxa de
sedimentação de reservatórios de água
que integram o Sistema Light Piraí

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do grau de Mestre em
Química pelo Programa de Pós-graduação
em Química, do Departamento de Química
da PUC-Rio.

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy
Orientador
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Renato da Silva Carreira
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Rubens César Lopes Figueira
Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica - USP

Profa. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre
Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de fevereiro de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Camille Delfino Vieira

Graduou-se em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ) em 2018. Atualmente é professora de Química no Pré-Vestibular Social da Fundação CECIERJ.

Ficha Catalográfica

Vieira, Camille Delfino

Datação de sedimentos com ^{210}Pb aplicada a avaliação da taxa de sedimentação de reservatórios de água que integram o Sistema Light Pirai / Camille Delfino Vieira ; orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. – 2022.

62 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Taxa de sedimentação. 3. Datação ^{210}Pb . 4. Assoreamento. 5. Hidroelétricas. I. Godoy, José Marcus de Oliveira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Celeste e Newton, pelo apoio em todos os momentos difíceis da minha trajetória e por tudo que fizeram por mim ao longo da minha vida.

Agradecimentos

Primeiramente, um agradecimento especial ao meu orientador Professor José Marcus de Oliveira Godoy, pela orientação, confiança e todos os ensinamentos a mim repassados.

Agradeço aos meus pais, Newton e Celeste, que me deram todo suporte necessário e incentivo durante toda a minha trajetória acadêmica e me acolheram em períodos de dificuldades. Ao meu irmão Rafael, minha cunhada Glicia e minha querida afilhada Emilly, por sempre respeitarem meus momentos de reclusão para a confecção deste trabalho e todos os outros em que precisava dedicar a minha mente.

Ao meu maior incentivador e companheiro, Matheus Schuengue, que me alimentou nos caminhos de volta para casa, me deu um teto para dormir nas noites em que ficava até mais tarde no laboratório, e me transportou pelo Rio de Janeiro quando precisei. Obrigada pelo apoio e pelo conforto nos momentos árdus.

Agradeço aos meus amigos Lidia, Arlon, Isabella, Fernanda, Maikon e Carolina por entenderem que uma mulher independente precisa ir atrás do “seu corre”. E não poderia não mencionar Rayane e Gustavo, por sempre me incentivarem a dar o meu melhor e não desistir dos meus objetivos.

Gostaria de agradecer imensamente ao Rodrigo e ao Douglas, pela ajuda de vocês na realização deste trabalho. Agradeço também ao Maurício e Diogo pelo suporte e assistência nas análises das amostras. Ao departamento de Química e ao departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio pela gentileza em me receber, e por todo suporte com equipamentos, laboratórios e materiais para análises.

Agradeço ainda a ANEEL e a Light Energia S/A, pelo financiamento desta pesquisa, à PUC-Rio pela bolsa de isenção e aos docentes do programa de pós-graduação em química, que contribuíram e aperfeiçoaram a minha formação. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Vieira, Camille Delfino; Godoy, José Marcus de Oliveira. **Datação de sedimentos com ^{210}Pb aplicada a avaliação da taxa de sedimentação de reservatórios de água que integram o Sistema Light Pirai.** Rio de Janeiro, 2022, 62 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os reservatórios de Vigário e de Santana são parte da bacia do Paraíba do Sul que fornecem água para três hidroelétricas integradas do sistema de energia da Light, com uma capacidade de geração de energia de 612 MW. Considerando o aumento da demanda e do fornecimento de energia, a operação das hidroelétricas gera mudanças no perfil de ocupação do solo, com consequente impacto nas taxas de erosão. Como consequência, os parâmetros originais relacionados ao assoreamento do reservatório não são mais aplicáveis, resultando numa vida útil menor do que a prevista nos projetos originais. Dentro das alternativas que permitem recuperar dados sobre a variação da velocidade de sedimentação em escala anual, diversos estudos destacam o uso do ^{210}Pb . Este trabalho discute o estudo de testemunhos retirados em diferentes pontos dos reservatórios de Santana e de Vigário. Os perfis de umidade qualificaram 4 testemunhos para serem analisados através da técnica do ^{210}Pb empregando o modelo CRS. Os metais Cr e Zn apresentaram valores de concentração acima do seu valor de TEL, e podem estar causando algum efeito colateral na fauna e flora da região. A datação por ^{210}Pb evidenciaram um aumento significativo das velocidades de sedimentação. O aumento observado nos testemunhos de Vigário foi superior ao verificado no testemunho de Santana. Foi observado um lento incremento na taxa de sedimentação do reservatório de Vigário até o final da década de 1990, já Santana apresentou aumentos e reduções ao longo dos anos, sugerindo que este seja mais susceptível a variações anuais.

Palavras-chave:

Taxa de sedimentação, datação ^{210}Pb , assoreamento, hidroelétricas.

Abstract

Vieira, Camille Delfino; Godoy, José Marcus de Oliveira (Advisor). **Dating of sediments with ^{210}Pb applied to the assessment of the sedimentation rate in water reservoirs of the Light Pirai System.** Rio de Janeiro, 2022, 62 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The Vigario and Santana reservoirs are part of the Paraíba do Sul basin which supply water to three hydroelectric plants integrated in Light's energy system, with a power generation capacity of 612 MW. Considering the increase in energy demand and supply, the operation of hydroelectric plants brings changes in the soil occupation profile, and consequently, impacts on the erosion rates. Under the circumstances, the original parameters related to the silting of the reservoir are no longer applicable, resulting in a shorter useful life than expected in the original projects. Among the alternatives for recovering historical data on the variation of the sedimentation velocity on an annual scale, several studies highlight the use ^{210}Pb . This work discusses the study of samples taken from different regions of the Santana and Vigario reservoirs. The moisture profiles qualified 4 cores to be analyzed using the ^{210}Pb technique using the CRS model. The metals Cr and Zn showed concentration values above their TEL value, and may be causing some side effect on the fauna and flora of the region. The ^{210}Pb dating showed a significant increase in sedimentation velocities. The increase observed in the Vigario cores was higher than that observed in the Santana core. A slow increase in the sedimentation rate of the Vigario reservoir was observed until the end of the 1990s, while the Santana reservoir showed increases and decreases over the years, suggesting that Santana is more susceptible to annual variations.

Keywords

Sediment accumulation rate, ^{210}Pb dating, reservoir sediment.

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Sedimentos	13
1.2	Qualidade do sedimento e avaliação ambiental	14
1.3	Deposição de sedimentos	15
1.4	Sedimentação em barragens	16
1.5	Datação ^{210}Pb	18
1.6	Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)	20
2	Objetivos	22
2.1	Objetivo Geral	22
2.2	Objetivos Específicos	22
3	Materiais e Métodos	23
3.1	Área de estudo	23
3.2	Coleta de amostras	24
3.3	Teor de Umidade no Sedimento	26
3.4	Determinação Granulométrica	27
3.5	Determinação de ^{210}Pb	28
3.6	Determinação de ^{226}Ra	30
3.7	Determinação de Metais	31
3.7.1	Determinação de Mercúrio	32
4	Resultados e Discussões	33
4.1	Teor de umidade dos sedimentos	33
4.2	Análise granulométrica	37
4.3	Determinação de ^{210}Pb	40

4.4 Determinação de metais em amostras de sedimentos de Santana e Vigário	47
4.4.1 Análise da qualidade do sedimento	48
4.4.2 Índice de Geoacumulação	53
4.5 Estudo temporal da concentração dos metais	53
5 Conclusões	56
6 Referências Bibliográficas	57
 APÊNDICE	 62

Lista de figuras

Figura 1: Usina de Marmelos, primeira usina hidroelétrica brasileira, construída em 1889, Juiz de Fora (MG).	17
Figura 2: Série do decaimento radioativo do ^{238}U .	18
Figura 3: Ciclo do ^{210}Pb atmosférico.	19
Figura 4: Montanha de escória às margens do Rio Paraíba do Sul, localizada no município de Volta Redonda.	21
Figura 5: Esquema geral do aproveitamento hidrelétrico dos rios Paraíba do Sul, Pirai e Ribeirão das Lajes.	24
Figura 6: Distribuição geográfica dos pontos amostrados no Reservatório de Santana.	25
Figura 7: Distribuição geográfica dos pontos amostrados no Reservatório de Vigário.	25
Figura 8: (A) Aparência da água no Reservatório de Santana (B) acessório para subdivisão das camadas, (C) amostrador gravitacional de testemunhos.	26
Figura 9: Analisador de partículas Cilas 1190.	27
Figura 10: Perfis de umidade nos testemunhos coletados no reservatório de Vigário.	35
Figura 11: Presença de conchas (bivalvos) no testemunho Santana-1.	36
Figura 12: Perfis de umidade nos testemunhos coletados no reservatório de Santana.	36
Figura 13: Perfil granulometria vs. profundidade nos testemunhos de Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário-4. As cores laranja, verde e amarela representam, respectivamente, as frações argila, silte e areia do sedimento	38
Figura 14: Diagrama de textura adotado pela Sociedade Brasileira de Ciências do Solo para classificação das classes texturais.	39
Figura 15: Diâmetro médio (μm) vs. profundidade. Ensaio em amostras dos testemunhos Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário-4	40
Figura 16: Perfil da concentração de ^{210}Pb nos testemunhos de Santana-3, Vigário-4, Vigário-3 e Vigário-2.	43
Figura 17: Variação temporal das velocidades de sedimentação (cm ano^{-1}): Santana-3 (23a), Vigário-2 (23b), Vigário-3 (23c) e Vigário-4 (23d).	44
Figura 18: Variação temporal das velocidades de acumulação de massa ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$): Santana-3 (24a), Vigário-2 (24b), Vigário-3 (24c) e Vigário-4 (24d).	45

Figura 19: Variação anual da velocidade de acumulação mássica (MAR) nos quatro testemunhos.	46
Figura 20: Perfis de concentração de Cr, Hg e Zn vs. profundidade nos testemunhos de Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário 4. As linhas pontilhadas azul e vermelha indicam, respectivamente, o valor de TEL e PEL para cada elemento analisado.	49
Figura 21: Comparação entre concentração de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) e fluxo de Hg ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) nos testemunhos de Vigário 2, 3 e 4.	50
Figura 22: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Santana-3.	53
Figura 23: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Vigário-4.	54
Figura 24: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Vigário-2.	62
Figura 25: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Vigário-3.	62

Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação granulométrica de acordo com a ABNT NBR 6502.	13
Tabela 2: Valores guias de qualidade dos sedimentos e proteção da vida aquática estabelecidos pelo CCME.	15
Tabela 3: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem dos testemunhos sedimentares	26
Tabela 4: Parâmetros derivados da curva de ajuste (Equação 3) baseado na análise do perfil de umidade dos testemunhos coletados no Reservatório de Vigário.	34
Tabela 5: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Santana-3.	41
Tabela 6: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Vigário-2.	41
Tabela 7: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Vigário-3.	42
Tabela 8: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Vigário-4.	42
Tabela 9: Períodos de variação da velocidade de sedimentação: SAR (cm.ano^{-1}) e MAR	47
Tabela 10: Limites de detecção do método.	48
Tabela 11: Concentrações dos metais encontradas no 2704 e cálculo da recuperação.	48
Tabela 12: Comparação das concentrações máximas e mínimas dos elementos Cr, Hg e Zn obtidas neste trabalho versus literatura.	51
Tabela 13: Estatística descritiva dos resultados da determinação de Hg nos testemunhos de Vigário e Santana (Valores em mg kg^{-1})	52
Tabela 14: Estatística descritiva dos resultados da determinação de Cr nos testemunhos de Vigário e Santana. (Valores em mg kg^{-1})	52
Tabela 15: Estatística descritiva dos resultados da determinação de Zn nos testemunhos de Vigário e Santana. (Valores em mg kg^{-1})	52

1

Introdução

1.1

Sedimentos

Os sedimentos são encontrados em camadas na forma de partículas no fundo de rios, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Esses consistem basicamente em vários minerais com granulação fina, média e grossa, incluindo argilas, silte e areia misturados com matéria orgânica. Sua composição (mineral e orgânica) dependerá da geologia e biota local, enquanto o tamanho das partículas ou granulometria varia principalmente com as condições de sua origem (Manahan, 2000).

No Brasil, segundo a ABNT NBR 6502, é adotada a seguinte classificação granulométrica observada na Tabela 1 (ABNT, 1995).

Tabela 1: Classificação granulométrica de acordo com a ABNT NBR 6502.

Classificação	Diâmetro dos Grãos (\varnothing , mm)
Bloco de Rocha	$\varnothing > 1000$
Matacão	$200 < \varnothing \leq 1000$
Seixo	$60 < \varnothing \leq 200$
Grânulo	$2 < \varnothing \leq 60$
Areia Grossa	$0,6 < \varnothing \leq 2$
Areia Média	$0,2 < \varnothing \leq 0,6$
Areia Fina	$0,06 < \varnothing \leq 0,2$
Silte	$0,002 < \varnothing \leq 0,06$
Argila	$\varnothing \leq 0,002$

Os sedimentos de ambientes aquáticos podem ser considerados como o produto da integração de todos os processos (biológicos, físicos e químicos) que ocorrem nesse tipo de ecossistema. Sua composição química e biológica guarda toda a transformação histórica do sistema aquático e de sistemas terrestres adjacentes, além de ter grande importância na avaliação da intensidade e formas de impactos sofridos por esses ambientes (Esteves, 1998).

1.2

Qualidade do sedimento e avaliação ambiental

Considerando as características de formação dos sedimentos e sua habilidade de absorver substâncias presentes no sistema aquático provenientes de diferentes fontes naturais ou antrópicas, pode-se compreender a sua aplicabilidade como indicador ambiental e sua relevância na avaliação ambiental de um ecossistema.

Os sedimentos eram considerados apenas como um compartimento acumulador de nutrientes e de uma variedade de contaminantes, no entanto, ele deve ser considerado como um ambiente de trocas e/ou interações dessas espécies com a coluna d'água e a biota residente. Algumas substâncias que não permanecem solubilizadas na água (como Hg, Pb, Cd, As, Ni, Co) e compostos orgânicos (HAPs, pesticidas, PCBs, dioxinas, furanos), são capazes de alterar a qualidade dos sedimentos, além de poderem ser absorvidos por espécies aquáticas (Saraiva *et al.*, 2009).

Os elementos constituintes dos sedimentos podem ter origem das atividades antrópicas ou do próprio ecossistema, no entanto, esses não estão agregados fortemente à superfície das partículas, podendo ser solubilizados por mudanças físicas (bioturbação, temperatura), bioquímicas (ação microbiológica) ou químicas (Oliveira, 2011).

No intuito de compreender a distribuição dos elementos no ambiente, deve-se levar em consideração a composição dos principais minerais formadores das rochas presentes na crosta terrestre. Respectivamente, O e Si representam cerca de 49,5 e 25,7% da massa da crosta por fazerem parte da composição do quartzo (SiO_2), principal constituinte mineral das rochas. Em menor abundância, porém ainda em quantidades significativas, estão o Al (7,4%), Fe (4,7%), Ca (3,6%), Na (2,8%), K (2,6%), Mg (2,1%) além de outros elementos considerados elementos-traço por serem encontrados no ambiente em concentrações na ordem de mg kg^{-1} e $\mu\text{g kg}^{-1}$. Estes microconstituintes podem desempenhar funções importantes no metabolismo de espécies aquáticas, desde que não estejam em concentrações demasiadamente elevadas ou tóxicas ao meio (Esteves, 1998).

Seguindo esse raciocínio, agências ambientais de vários países adotam valores orientadores de qualidade dos sedimentos (SQGs – *Sediment Quality Guidelines*), que trazem

informações sobre a relação entre as concentrações de algumas substâncias e efeitos adversos à biota, resultantes da exposição a esses compostos.

No Brasil, são utilizados os valores orientadores para a qualidade de sedimentos que foram propostos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME – *Canadian Council of Ministers Of the Environment*). Os valores guias utilizados pelo CCME têm como propósito a proteção da vida aquática, servindo de referência científica a ser usada para a avaliação, proteção e melhoria da qualidade dos sedimentos. Tais valores têm sido usados como instrumento interpretativo direto para a distinção de prováveis processos de contaminação, principalmente aqueles provenientes de fontes antrópica, viabilizando uma orientação em estudos ambientais e trazendo subsídios para tomada de decisões (CONAMA, 2012; Oliveira, 2011).

Cada elemento apresenta dois valores: um deles representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos biológicos adversos (TEL – *Threshold Effect Level*) e o outro valor indica concentração acima da qual frequentemente são esperados efeitos biológicos adversos (PEL - *Probable Effect Level*) (CETESB, 2020). Na tabela 2 estão os valores de TEL e PEL para os elementos analisados neste trabalho.

Tabela 2: Valores guias de qualidade dos sedimentos e proteção da vida aquática estabelecidos pelo CCME.

Elemento	TEL*	PEL*
Cr	37,3	90,0
Hg	0,17	0,49
Zn	123	315

* Valores em mg kg⁻¹ de sedimento seco

1.3

Deposição de sedimentos

Os sedimentos originados nos processos de intemperismo e erosão são normalmente transportados pelos rios, tendo como destino final os oceanos. No entanto, ao longo do percurso, alguns ambientes como lagos, reservatórios e planícies de inundação são responsáveis pelo estoque de parte dos sedimentos por causa de sua deposição. Os

reservatórios funcionam como barreiras artificiais de água e sedimentos, sendo utilizados primordialmente para o fornecimento de água e energia para as populações.

Em escala global os reservatórios captam cerca de 40% da água e mais de 50% dos sedimentos transportados pelos rios, sendo que a água tem permanência média de duas semanas, enquanto que 25 a 30% do fluxo de sedimentos para a costa é interrompida pelas barragens (Salomons; Brils, 2004).

Devido às suas propriedades, os sedimentos funcionam como um banco de dados sobre o ambiente. Os lagos oferecem condições ideais para a determinação da taxa de sedimentação e posterior datação da coluna sedimentar por diferentes técnicas, tais como a do ^{210}Pb , pois são ambientes deposicionais com pouca perturbação.

1.4

Sedimentação em barragens

O barramento de cursos d'água é uma prática recorrente em todo mundo e presente desde a Antiguidade, movimentando os moinhos d'água. A sua construção para fins de produção de energia elétrica nasce no final do século XIX, com a usina do rio Fox, Wisconsin (USA) em 1882. Não muito depois, em 1889, foi construída a primeira hidroelétrica da América Latina, a Usina de Marmelos, no rio Paraibuna, Juiz de Fora (MG) (Figura 1). Com a ampliação do uso da energia elétrica, houve um aumento na construção de usinas, em geral, pequenas, para uso local. Os cenários mundial e nacional mudaram após a Segunda Guerra Mundial, especialmente após 1950, com a aceleração do desenvolvimento econômico e industrial (Oliveira, 2018). A adoção da corrente alternada, no transporte da energia elétrica a grandes distâncias (>1500 km) permitiu a ampliação da distância entre a usina geradora e os centros consumidores, favorecendo a construção de grandes empreendimentos no Brasil como, por exemplo, Itaipu e Belo Monte.

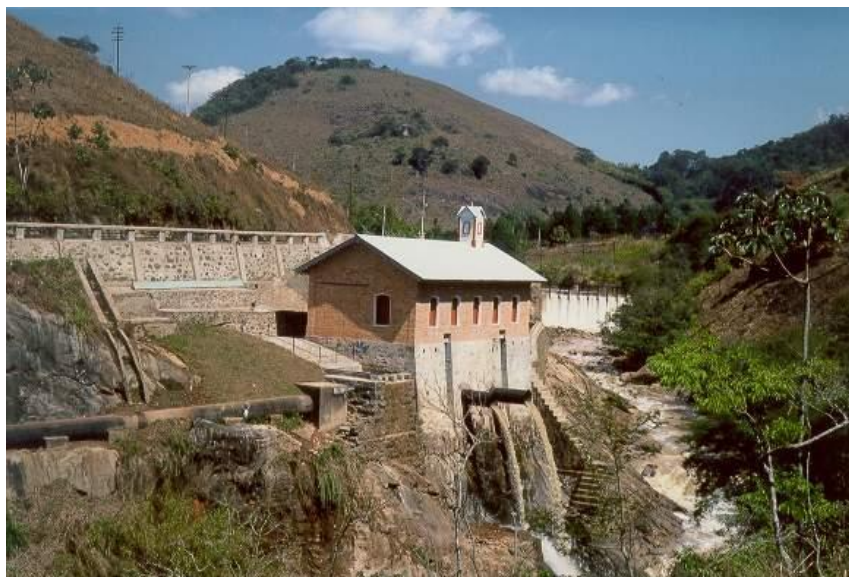


Figura 1: Usina de Marmelos, primeira usina hidroelétrica brasileira, construída em 1889, Juiz de Fora (MG).

Um dos grandes óbices, quanto a sua construção, está relacionado com o fato delas serem capazes de alterar significativamente a conexão de ambientes fluviais a montante e a jusante, modificando suas características naturais, afetando processos de transporte e sedimentação, produzindo também redução na biodiversidade do sistema (Lupinacci *et al.*, 2017).

Considerando que o aumento da oferta e da confiabilidade do suprimento de energia elétrica, a construção de uma usina hidroelétrica gera, também, mudanças no perfil de ocupação do solo e, conseqüentemente, nas taxas de erosão. Desta forma, os parâmetros iniciais, quanto ao assoreamento das barragens, deixam de ser aplicáveis e a vida útil é menor do que a projetada (Carvalho *et. al.*, 2000). Uma das formas de avaliar as taxas de sedimentação é o levantamento ecobatimétrico, no entanto, para sua utilização é necessário um intervalo de anos entre dois levantamentos, de modo a permitir o cálculo da velocidade de sedimentação (cm ano^{-1}). No caso de reservatórios a recomendação da ANEEL é de um intervalo de 10 anos (ANA, 2013).

No entanto, como os levantamentos ecobatimétricos são uma operação dispendiosa, o intervalo empregado é maior do que o recomendado pela ANEEL. Conseqüentemente, a resolução temporal fica limitada pelo intervalo entre os levantamentos e, adicionalmente, dados anteriores ao primeiro levantamento não podem ser recuperados. Uma alternativa para recuperação de dados históricos, em termos de velocidade de sedimentação, e para

reconstruir a variação da velocidade numa escala, quase que anual, é o uso de radioisótopos de ocorrência natural, como o ^{210}Pb (Gu, Chen e Salem, 2011; Palinkas e Russ, 2019; Zhang *et al.*, 2019).

1.5

Datação ^{210}Pb

O ^{210}Pb faz parte da cadeia de decaimento do ^{238}U (Figura 2) e é o primeiro radionuclídeo de meia-vida longa ($t_{1/2} = 22$ anos) após o ^{222}Rn , um gás nobre ($t_{1/2} = 3,8$ dias). O ^{238}U é um elemento radioativo natural, de meia-vida na faixa de bilhões de anos ($t_{1/2} = 4,5 \times 10^9$ anos), presente no solo em concentrações na faixa de mg kg^{-1} . Em função do chamado equilíbrio radioativo secular, em um sistema considerado fechado, os seus produtos de decaimento estão presente na mesma concentração, expressa em Bq Kg^{-1} .

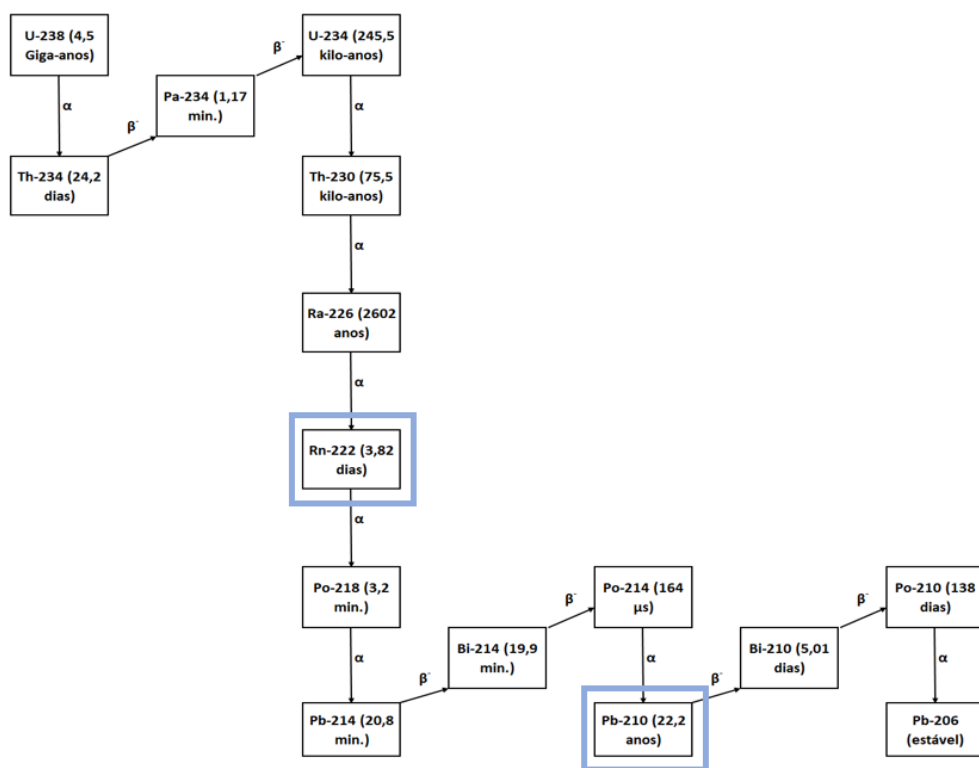


Figura 2: Série do decaimento radioativo do ^{238}U .

Por ser um gás nobre, uma fração do ^{222}Rn é emanada do solo para a atmosfera, alcançando a interface troposfera-estratosfera, decaindo, ao longo do percurso, a ^{210}Pb . Por

fim, o ^{210}Pb retorna à superfície da Terra, por mecanismos de precipitação seca e úmida, acumulando-se na superfície do solo e de sedimentos, dando origem a um excesso de ^{210}Pb em relação ao ^{210}Pb ligado à matriz original, em equilíbrio com o ^{238}U (Figura 3). O estudo da variação da concentração do ^{210}Pb , de origem atmosférica, também, chamado de ^{210}Pb em excesso, com a profundidade da camada de sedimentos é a base da datação com ^{210}Pb (Godoy, 2018).

Ao contrário da datação com ^{14}C , a qual a datação é realizada com base numa única amostra, a datação com ^{210}Pb é baseada na avaliação do perfil da variação da concentração com a profundidade da camada de sedimentos através de modelos. Consequentemente, a correta aplicação desses modelos tem que ser validada através de dados secundários, tais como: o perfil da variação de algum contaminante, com histórico conhecido, dados de crescimento da população local, existência de eventos climáticos extremos, entre outros (Smith, 2001).

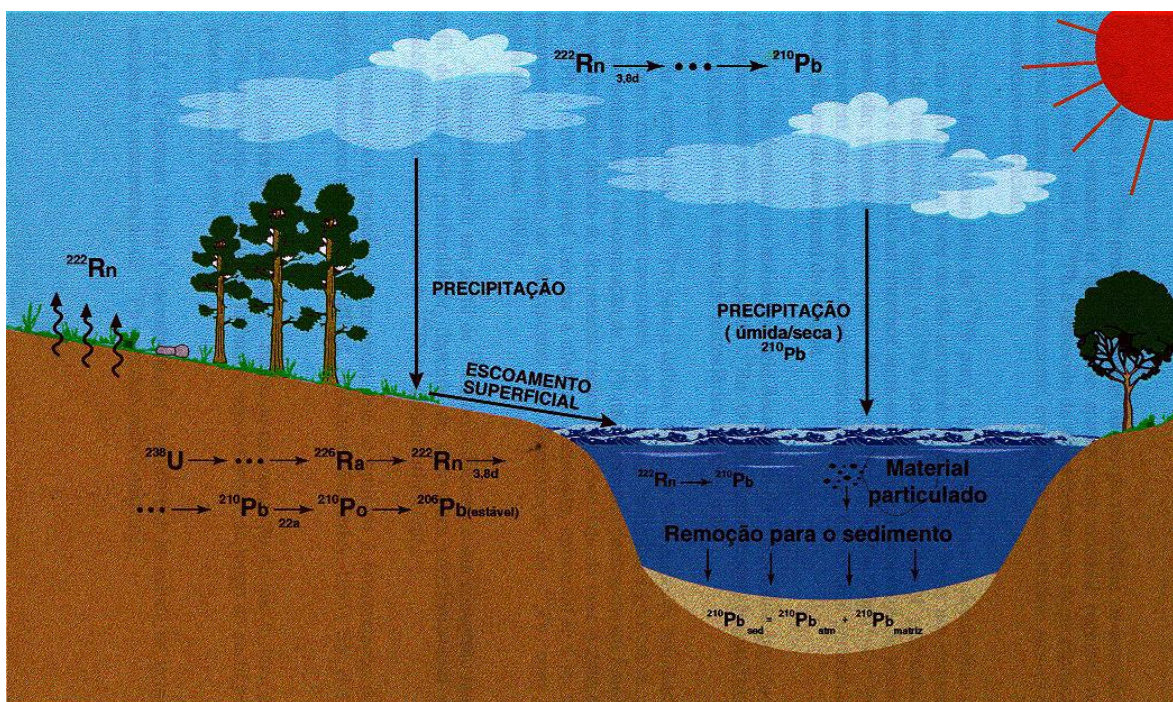


Figura 3: Ciclo do ^{210}Pb atmosférico.

1.6 Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)

Localizada na Zona Leste de Volta Redonda às margens do Rio Paraíba do Sul (RPS), está a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), fundada em 1941 pelo então presidente Getúlio Vargas. Considerada por muitos um marco no processo de industrialização do país, a CSN atua em toda a cadeia produtiva de aço, desde a extração do minério de ferro até a produção e comercialização de aços planos, revestidos, galvanizados, pré-pintados, folhas metálicas e aços longos. Em 2002, a empresa obteve a certificação ISO 14001.

. A CSN tornou Volta Redonda um polo de instalação de diversas empresas na região do médio Paraíba do Sul e, conseqüentemente, causado um crescimento populacional desordenado, ocupação irregular das margens, com desmatamento das matas ciliares e despejo irregular de esgoto sanitário. Esses impactos ambientais também têm, como resultado, o aumento da concentração de material particulado e o assoreamento dos reservatórios do sistema Light.

Desde meados das décadas de 1970 e 1980, resíduos sólidos siderúrgicos – chamados de escória - são depositados em terrenos próximos à CSN. De acordo com inquéritos do Ministério Público Federal, os rejeitos despejados continham compostos aromáticos, PCBs, HPAs, além de metais como Ba, Pb, Fe, Cr, Hg e Zn (Silva e Pereira, 2020). Em 2019, uma vistoria realizada pela Comissão de Saneamento Ambiental da Alerj (Cosan) constatou que a “montanha” de escória possuía 20 metros de altura e estava localizada às menos de 100 metros do leito do RPS e a menos de 500 metros de distância da área residencial na região (Figura 4). Em uma vistoria realizada em janeiro de 2022, o INEA descartou a possibilidade de a escória ser levada para o leito do rio, no entanto, reforçou a necessidade de diminuir a altura e recuar essas “montanhas” por estarem muito próximas às margens do RPS (INEA..., 2022).

Apesar de a CSN alegar que a escória seria muito compactada e conferindo estabilidade, é muito provável que a escória superficial, principalmente no topo das pilhas de escória, sofra arraste eólico, causando poluição das águas do RPS e da atmosfera (Silva e Pereira, 2020).

Adicionalmente, é possível verificar-se, na imprensa local, diferentes referências à vazamento de efluentes industriais da CSN para o rio Paraíba do Sul e, conseqüentes, autos de infração por parte do INEA. Em 2015, a CSN assinou um Termo de Ajustamento de

Conduta (TAC) visando a implantação de diferentes ações voltadas ao controle de suas emissões, seja atmosférica seja hídrica.



Figura 4: Montanha de escória às margens do Rio Paraíba do Sul, localizada no município de Volta Redonda.

2

Objetivos

2.1

Objetivo Geral

O objetivo geral da dissertação é estimar a extensão do assoreamento atual e avaliar como a vida útil dos reservatórios pode ser afetada através da determinação do histórico da variação na taxa de sedimentação de reservatórios que integram o Complexo de Lages do sistema Light.

2.2

Objetivos Específicos

A dissertação tem como objetivos específicos:

- Identificar os testemunhos com melhor perfil para realizar a datação;
- Utilizar a concentração de metais como uma forma de validar a técnica de datação com ^{210}Pb ;
- Validar a aplicabilidade do modelo para a datação utilizando ^{210}Pb nos reservatórios estudados;
- Avaliar a variação nas taxas de sedimentação em diferentes pontos dos Reservatórios de Vigário e de Santana;
- Comparar a taxa de sedimentação nos dois reservatórios analisados.

Materiais e Métodos

3.1

Área de estudo

O rio Piraí nasce no distrito de Lídice (município de Rio Claro-RJ) e é afluente do rio Paraíba do Sul, tendo enorme importância para o Estado do Rio de Janeiro, pois faz parte do Sistema-Light, o qual é responsável por mais de 90% do abastecimento de água do Sistema Guandu e por 20% da energia elétrica do município do Rio de Janeiro. Seu curso sofreu consideráveis alterações em dois momentos de sua história: uma em 1913, quando as águas próximas à montante foram desviadas por uma barragem construída em Tócos (município de Rio Claro-RJ) para alimentar a represa de Ribeirão das Lajes; e a outra em 1948, com a inversão do curso do rio, seguida da transposição de parte das águas do Rio Paraíba do Sul à jusante na cidade de Barra do Piraí-RJ, alterando assim a foz do rio Piraí (Cabral, 2005).

O sistema funciona, como representado na Figura 5, represando e revertendo o curso do Rio Piraí na altura do município de Barra do Piraí, através da Barragem de Santana e da Usina Elevatória de Santa Cecília. O volume de água do Rio Piraí, que foi ampliado por meio da transposição de águas do Paraíba do Sul acrescido das contribuições de águas das nascentes do Rio Piraí, é bombeado pela Estação Elevatória de Vigário, no centro do município de Piraí, e através de um canal, as águas irão movimentar as turbinas das usinas de Nilo Peçanha e Fontes Nova (Wanderley *et al.*, 2014).

Considera-se que as contribuições de sedimentos no rio Guandu e na baía de Sepetiba estão associadas à transposição das águas do Rio Paraíba do Sul. Essa mudança acarretou não só o aumento no aporte de água, mas também no volume de sedimentos no rio Guandu, o que explica alguns impactos já constatados na baía de Sepetiba (Gonçalves, 2018; SEMADS, 2001; Wanderley, 2013).

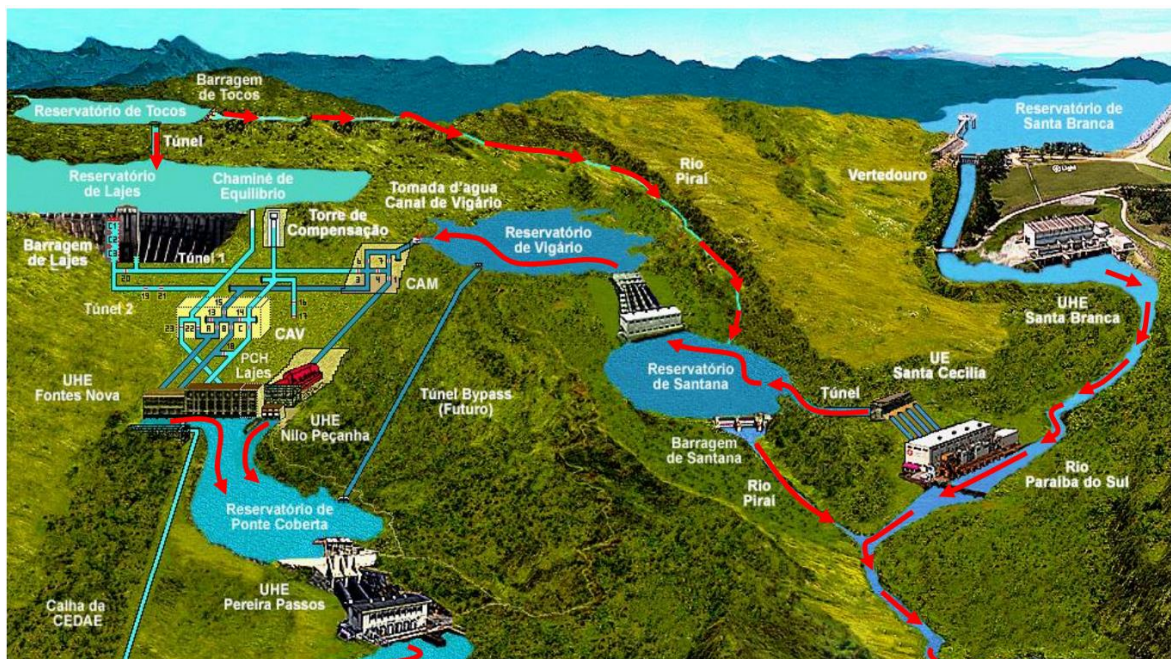


Figura 5: Esquema geral do aproveitamento hidrelétrico dos rios Paraíba do Sul, Pirai e Ribeirão das Lajes.

Com isso em mente, os reservatórios de Santana e de Vigário foram escolhidos para este estudo, pois o acúmulo dos sedimentos provenientes das águas do Rio Paraíba do Sul pode estar afetando a vida útil dos reservatórios.

3.2

Coleta de amostras

Foram coletados testemunhos sedimentares em duplicata em oito localidades diferentes dos reservatórios de Vigário e de Santana em fevereiro de 2020 (Figuras 6 e 7), e os critérios utilizados para selecionar esses pontos foram a profundidade da coluna de água e a baixa influência da corrente do rio (Tabela 3).

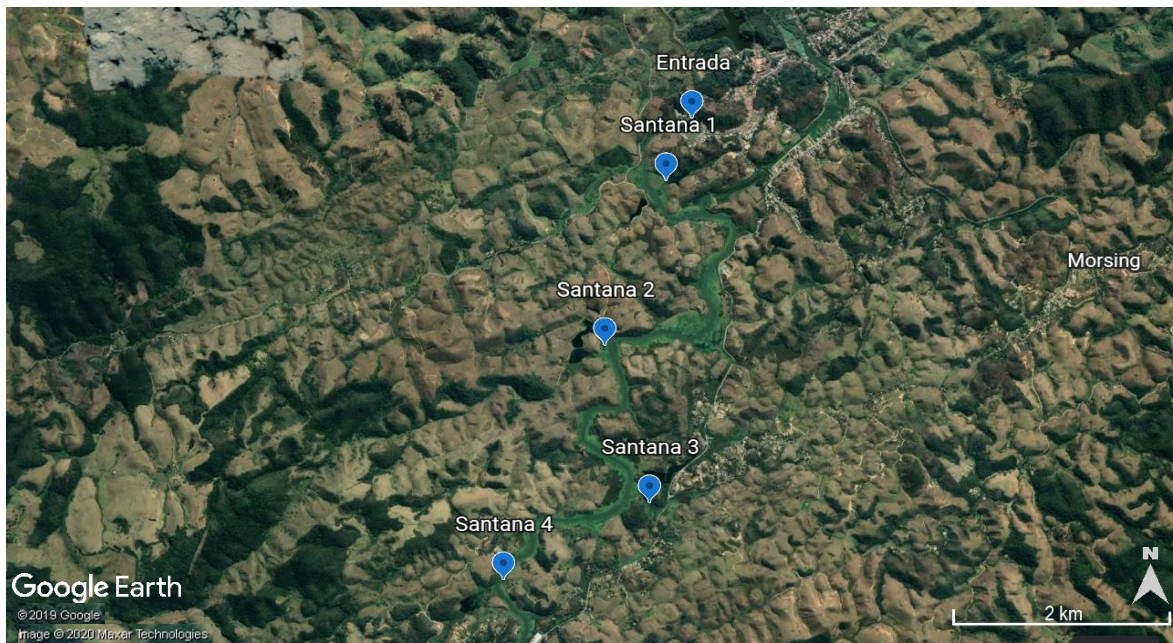


Figura 6: Distribuição geográfica dos pontos amostrados no Reservatório de Santana.

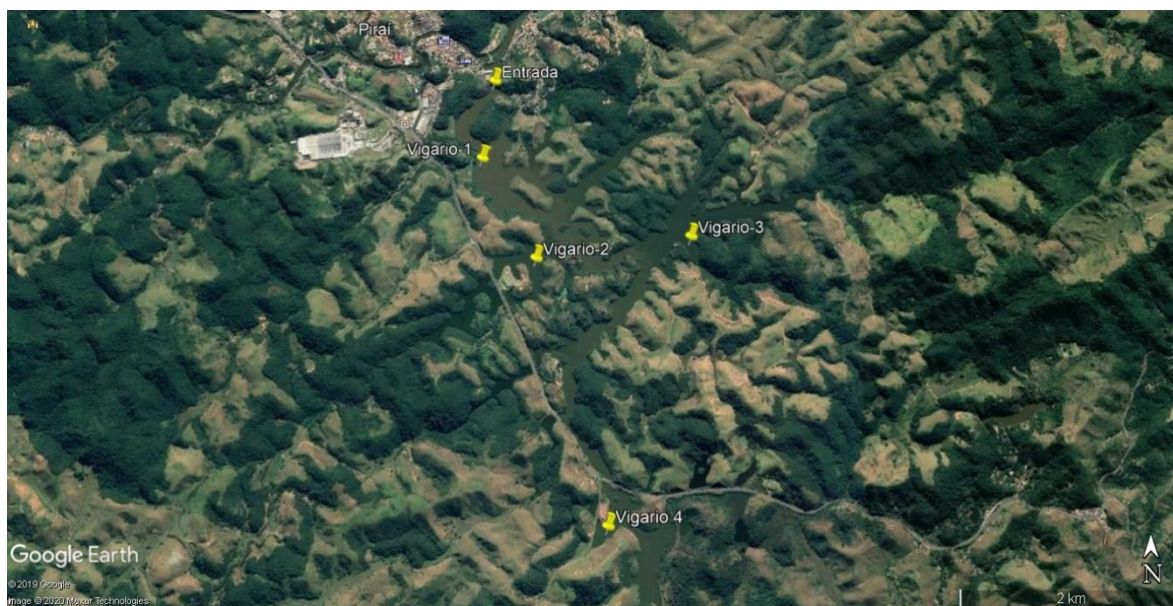


Figura 7: Distribuição geográfica dos pontos amostrados no Reservatório de Vigário.

A amostragem foi realizada com o auxílio de um amostrador gravitacional de testemunhos (Figura 8c) equipado com tubos de PVC transparentes de 120 cm e diâmetro de 6 cm, fornecido pela empresa austríaca Uwitec.

Os testemunhos amostrados foram subdivididos imediatamente após a coleta em camadas de 2 cm, que foram pesadas e refrigeradas a pelo menos 4 °C para posterior tratamento laboratorial.

Tabela 3: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem dos testemunhos sedimentares

Pontos	Latitude	Longitude	Profundidade da água (m)
V-1-2	22°38'19.10" S	43°53'46.99" O	6,0
V-2-2	22°38'49.43" S	43°53'26.21" O	6,5
V-3-2	22°38'42.10" S	43°52'37.62" O	8,0
V-4-2	22°40'05.43" S	43°53'04.72" O	6,0
S-1-2	22°31'49.38" S	43°49'21.53" O	1,0
S-2-2	22°32'56.92" S	43°49'58.52" O	3,0
S-3-2	22°33'51.24" S	43°49'31.13" O	2,5
S-4-2	22°34'28.56" S	43°50'39.45" O	2,0

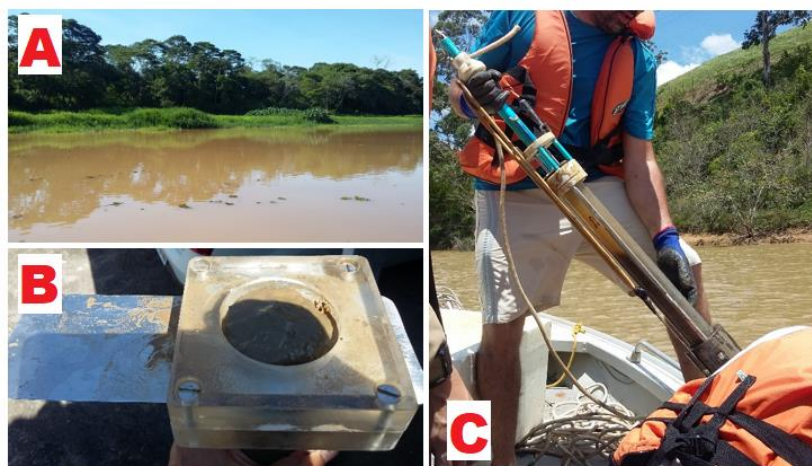


Figura 8: (A) Aparência da água no Reservatório de Santana (B) acessório para subdivisão das camadas, (C) amostrador gravitacional de testemunhos.

3.3

Teor de Umidade no Sedimento

Para a determinação do teor de umidade nas amostras do testemunho, posteriormente ao fatiamento, os recipientes foram pesados, o mais cedo possível, com a finalidade de

mitigar a perda de massa por evaporação. Em seguida, cada amostra foi levada à estufa por 48h a aproximadamente 90°C, e após esse tempo de secagem, as amostras foram resfriadas e pesadas. O mesmo processo foi repetido por mais 12 horas, as amostras pesadas novamente para obter a massa constante, indicando que toda a água havia sido removida do sedimento. O teor de umidade pode ser determinado pela diferença entre as massas úmida e seca de cada amostra.

3.4 Determinação Granulométrica

A granulometria foi realizada em colaboração com Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio, empregando-se o analisador de partículas Cilas 1190 (Figura 9). Este equipamento é configurado com três lasers e detector do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD) que, combinados, permitem de uma só vez a medida de partículas com tamanhos que variam entre 0,04 e 2500 μm . As partículas mais finas são medidas pelo padrão de difração usando a teoria de Fraunhofer e as maiores são obtidas usando transformada de Fourier em tempo real da imagem obtida pelo CCD.

As amostras úmidas, após o descongelamento das mesmas, foram utilizadas sem necessidade de peneiração, pois o sedimento aparentava forte característica lamosa, e em seguida, analisadas (camadas intercaladas) no equipamento seguindo a metodologia descrita pelo fabricante para este tipo de material. A separação do tamanho dos grãos foi feita apenas entre areia, argila e silte, não havendo distinção entre subclasses de cada fração.



Figura 9: Analisador de partículas Cilas 1190.

3.5 Determinação de ^{210}Pb

Para a determinação radioquímica de ^{210}Pb foi utilizado o método proposto por Godoy *et al.* (1998), o qual se faz necessário realizar o ataque ácido das frações dos testemunhos. Para isto, adicionou-se 40 mL de solução 0,5 mol L⁻¹ de HBr (Vetec Ltda, Brasil) a aproximadamente 3 g de amostras previamente secas e pulverizadas em moinho de almofariz de ágata. Essa mistura foi levada a aquecimento a 80°C por 3 horas, e após o resfriamento, centrifugada a 3.000 rpm durante 3 minutos. O sobrenadante obtido após centrifugação foi reservado em um béquer e ao sólido repetiu-se o processo de lixiviação com HBr, e dessa vez adicionando à mistura 2 g de cloridrato de hidroxilamina (Vetec Ltda, Brasil). A solução obtida na segunda lixiviação foi então transferida para o mesmo béquer utilizado na primeira etapa da lixiviação.

A lixiviação com HBr permite a formação de bromo-complexos aniônicos solúveis com o Pb em sua forma iônica $[\text{PbBr}_3]^-$, o que faz com que o íon Pb^{2+} seja retido em resina aniônica, separando-o de alguns interferentes, principalmente, ^{137}Cs , U, Th, ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Po , além de Al e Fe que são macro constituintes em amostras de sedimentos. Já o cloridrato de hidroxilamina é adicionado à solução para reduzir o Fe^{+3} a Fe^{+2} e minimizar a adsorção de ferro na coluna.

Mediu-se o volume recuperado nas duas etapas de lixiviação e adicionou-se ao extrato obtido 1 mL de uma solução padrão de Pb 20 mg mL⁻¹ que é utilizado na quantificação do rendimento químico final.

Passou-se, então, à separação do Pb por meio de uma coluna contendo aproximadamente 5 mL de resina Dowex 1X8, aniônica e fortemente alcalina. Essa coluna foi, primeiramente, condicionada com 50 mL da solução 0,5 mol L⁻¹ de HBr, em seguida, a alimentação é realizada a uma vazão de 1 mL min⁻¹ de forma a reter o complexo $[\text{PbBr}_3]^-$, após, a coluna foi lavada por duas vezes com 25 mL de 0,5 mol L⁻¹ de HBr e 1 g de cloridrato de hidroxilamina, e, por fim, o Pb foi recuperado em solução com 100 mL de HNO_3 1 mol L⁻¹ em um béquer. A coluna foi regenerada com 20 mL de água deionizada e reservada para um novo extrato.

Em seguida, a solução eluída foi evaporada até quase a secura e adicionou-se 100 mL de água deionizada. Verificou-se o pH da solução, que precisava estar em torno de 5 para a

formação do precipitado de chumbo. Passada essa etapa, pipetou-se 2 mL de K_2CrO_4 a 5 % m/v (Vetec Ltda, Brasil) à solução promovendo a precipitação do $PbCrO_4$, a data e hora da precipitação foram anotadas para posteriormente serem utilizadas nos cálculos. A solução foi aquecida novamente para evaporar parte do solvente e facilitar na filtração do precipitado.

Pesou-se um papel de filtro (faixa azul com 125 mm de diâmetro) e filtrou-se o precipitado utilizando um sistema de filtração tipo Milipore apropriado. Posteriormente, o precipitado foi seco em estufa até obtenção de peso constante, para, por fim, ser embalado, identificado e armazenado adequadamente até o dia da determinação da atividade.

Após aproximadamente 30 dias, determinou-se a atividade beta em contador proporcional de baixa contagem de fundo, modelo LB-770 (Berthold Technologies GmbH & Co). Esta contagem refere-se à radiação do ^{210}Bi ($t_{1/2} = 5$ dias) que é um emissor beta de alta energia (1,17 MeV). Isso ocorre, pois a partícula beta emitida pelo ^{210}Pb , é de baixa energia ($\beta_{max} = 17$ keV), tornando sua detecção difícil. Como o tempo de meia-vida para o ^{210}Bi é de apenas 5 dias, o equilíbrio radioativo com o ^{210}Pb é atingido em cerca de 30 dias, permitindo assim a realizar uma medida indireta do chumbo.

A atividade do ^{210}Pb em cada fatia é calculada pela Equação 1:

$$A_{210Pb} = \frac{C_{am} - C_b}{RQ \cdot m \cdot E_{\beta}(1 - e^{-\lambda(^{210}Bi) \cdot t})} \quad (Equação 1)$$

Onde:

$A_{^{210}Pb}$ = Atividade do ^{210}Pb ($Bq \cdot kg^{-1}$);

C_{am} = Contagem da amostra (s^{-1});

C_b = Contagem do *background* (s^{-1});

RQ = Rendimento químico, obtido a partir da gravimetria do $PbCrO_4$;

m = Massa da amostra (kg)

E_{β} = Eficiência de contagem beta do ^{210}Bi ;

$\lambda(^{210}Bi)$ = Constante de desintegração do $^{210}Bi = 0,1383 \text{ d}^{-1}$;

t = Tempo, em dias, transcorrido entre a precipitação do $PbCrO_4$ e a contagem.

3.6

Determinação de ^{226}Ra

Ao passar a solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HBr na coluna aniônica para a retenção do $[\text{PbBr}_3]^-$, a primeira fração do eluente foi reservada para a determinação de Ra. Seu volume foi então medido em uma proveta, diluído até 500 mL e transferido para um béquer, o qual foi submetido ao aquecimento a 300°C até atingir a ebulição. Após o resfriamento, foram adicionados ao béquer 25 mL de H_2SO_4 3 mol L^{-1} , 1 mL da solução padrão de Pb 20 mg mL^{-1} e 1 mL da solução padrão de Ba 20 mg mL^{-1} . A solução foi agitada até a observação de turbidez – formação do precipitado – e deixada em repouso por 12 horas.

A maior parte do sobrenadante foi descartada, o precipitado foi transferido para um tubo tipo Falcon de 50 mL e centrifugado por 3 minutos a 3.000 rpm. O restante do sobrenadante foi descartado, e ao precipitado foram adicionados 1 mL de H_2SO_4 3 mol L^{-1} . Após a homogeneização, adicionou-se 25 mL de água deionizada, e repetiu-se a centrifugação e o descarte do sobrenadante.

Em seguida, ao precipitado adicionou-se 40 mL de EDTA 5%, 1 mL Na_2SO_4 100 mg mL^{-1} e 1 mL de ácido acético glacial. Realizou-se mais uma centrifugação e o descarte de sobrenadante, e novamente, ao precipitado adicionou-se 20 mL de EDTA 5% e 20 mL de água deionizada, além de 1 mL Na_2SO_4 100 mg mL^{-1} e 1 mL de ácido acético glacial. O dia/hora dessa segunda reprecipitação é anotado, o precipitado separado por filtração e o rendimento químico determinado gravimetricamente. Após um período de crescimento de três semanas, é realizada a contagem alfa, empregando um detector proporcional de baixo *background* Prof. Berthold LB-770 (Godoy e Schüttelkopf, 1987).

$$A_{226\text{Ra}} = \frac{C_{am} - C_b}{RQ \cdot m \cdot E_{\alpha} \cdot f_{abs} (1 - e^{-\lambda (226\text{Ra}) \cdot t})} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$A_{226\text{Ra}}$ = Atividade do ^{226}Ra (Bq kg^{-1});

C_{am} = Contagem da amostra (s^{-1});

C_b = Contagem do *background* (s^{-1});

RQ = Rendimento químico, obtido a partir da gravimetria do BaSO_4 ;

m = Massa da amostra (kg)

E_{α} = Eficiência alfa;

f_{abs} = fator de auto-absorção para ^{226}Ra e seus produtos de decaimento emissores alfa

λ (^{222}Rn) = Constante de desintegração do $^{222}\text{Rn} = 0,180 \text{ d}^{-1}$;

t = Tempo, em dias, transcorrido entre a precipitação do BaSO_4 e a contagem.

3.7

Determinação de Metais

A metodologia utilizada para a decomposição da amostra dos sedimentos foi adaptada de EPA 3050B (1996). Inicialmente, foram pesados em tubos tipo Falcon de 50 mL (Sarstedt AG & Co, Germany) cerca de 0,5 g dos sedimentos previamente secos e pulverizados em moinho de almofariz de ágata, modelo RM-200 (Retsh GmbH, Germany); cada um destes foi pesado em duplicata de modo a garantir a reprodutibilidade do método. Em seguida, às amostras, foi acrescentado 10 mL de HNO_3 65% (Merck KGaA, Germany) e deixadas em repouso por 12 horas.

Subsequentemente, realizou-se o aquecimento das amostras em bloco digestor modelo DigiPrep (SCP Science, Canadá), por 5 horas a 90°C . Após a digestão ácida, adicionou-se 1 mL de H_2O_2 (Merck KGaA, Germany) ao tubo, e as amostras foram deixadas em repouso por 1 hora. Em seguida, as amostras foram levadas a um banho de ultrassom modelo Ultra Cleaner USC-3300 (Unique, Brasil) por 1 hora, e então, aquecidas novamente a 90°C pelo mesmo período de tempo, seguido de repouso por 12 horas. Após este período, as amostras foram centrifugadas durante 3 minutos, a 3.000 rpm e o sobrenadante separado em um segundo tubo tipo Falcon de 50 mL. O sedimento residual foi lavado com 7,5 mL de água ultrapura (Master System MS2000, Gehaka, Brasil), homogeneizado e levado novamente à centrifugação, sob mesmas condições. Com o fim desta etapa, o sobrenadante foi adicionado ao extrato previamente separado, e então completou-se o volume até 30 mL com água ultrapura para posterior quantificação dos metais por ICP OES.

O preparo dos extratos e as determinações instrumentais foram acompanhados, em paralelo, por soluções branco contendo todos os reagentes utilizados e também pelo material

de referência certificado Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704) para garantir a qualidade dos resultados obtidos e verificação da metodologia utilizada.

A determinação das concentrações de metais foi realizada em um espectrômetro (Optima 7300, Perkin Elmer, USA) de acordo com o método EPA-6010. Os elementos incluídos foram Cr e Zn. Com o intuito de verificar se a matriz da amostra não estava suprimindo o sinal dos analitos, um padrão interno de Sc foi adicionado.

3.7.1

Determinação de Mercúrio

Para a determinação de Hg, foram pesados em tubos Falcon de 50 mL cerca de 1,0 g dos sedimentos úmidos, em duplicata, seguido da adição de 10 mL de solução sulfonítrica (0,1% m m⁻¹ de V₂O₅ em mistura de HNO₃ e H₂SO₄ 1:1) para a decomposição parcial do material. Posteriormente, as amostras foram aquecidas a 90 °C, no bloco digestor por 1 hora. Após resfriamento à temperatura ambiente, as amostras foram centrifugadas por 3 minutos, a 3000 rpm, e o sobrenadante separado em um segundo tubo Falcon de 50 mL. Ao resíduo, foram acrescentados 10 mL de água ultrapura, homogeneizada a mistura e levada novamente a centrifugação, nas mesmas condições. Ao término desta etapa o sobrenadante foi adicionado ao extrato que fora previamente separado no tubo tipo Falcon de 50 mL, e à solução resultante foi pipetado um excesso de solução de KMnO₄ (Vetec Ltda, Brasil) 5% m v⁻¹ até a manutenção da sua forma oxidada indicada pela coloração violeta na solução final (Limaverde e Campos, 1999), que podem ser armazenadas por até 5 dias em freezer com temperatura abaixo de 0 °C (Campos, 1980).

Para garantir a qualidade dos resultados obtidos, todas as bateladas de preparo das amostras foram acompanhadas pelo material de referência certificado MESS-3 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) e dois brancos de preparo contendo todos os reagentes utilizados e seguindo o mesmo processo adotado para as amostras.

O procedimento para a determinação da concentração de Hg nas soluções foi adaptado de Campos (1980), e consiste, resumidamente, em adicionar, no momento da determinação instrumental, volume suficiente de uma solução de cloridrato de hidroxilamina

(Vetec Ltda, Brasil) 10 % m v⁻¹ apenas para a redução do excesso de KMnO₄, indicado pelo descoloramento da solução; então as soluções foram avolumadas a 50 mL, homogeneizadas, e foram retiradas 2 alíquotas de 10 mL para o frasco de geração de vapor frio de mercúrio.

A redução do íon mercurioso (Hg²⁺) a mercúrio elementar (Hg⁰) foi realizada com a adição de 1,0 mL de solução de cloreto estânico 20 % m v⁻¹. A vigorosa agitação da solução promoveu a liberação do vapor frio de mercúrio e a posterior condução deste vapor para a célula de absorção com o auxílio de ar comprimido como gás de arraste, permitiu a determinação do metal.

As determinações foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo RA-915 equipado com gerador de vapor frio modelo RP-91 (LUMEX, Rússia). A análise das soluções de calibração e das amostras preparadas foi realizada em duplicata, determinando as suas concentrações em µg L⁻¹. A partir dos dados de preparo das amostras e teor de umidade nos sedimentos, calculou-se suas concentrações em µg kg⁻¹.

4

Resultados e Discussões

4.1

Teor de umidade dos sedimentos

O perfil da umidade pode ser empregado como ferramenta auxiliar do processo de decisão para qualificação dos testemunhos, assim qualificando para análise apenas os testemunhos que possuem o potencial de fornecer um perfil de ²¹⁰Pb “datável”. Na ausência de fatores que causem uma mistura das camadas sedimentares, deve-se observar um decréscimo exponencial da umidade com a profundidade, descrito pela Equação (3) (Durham e Joshi (1980); Shukla e Joshi (1989)).

$$y = y_0 + a \cdot e^{-b \cdot z} \quad (\text{Equação 3})$$

Nessa equação, y_0 , a e b , são constantes.

Análises realizadas nos testemunhos coletados no reservatório de Vigário qualificaram três dos quatro testemunhos para produção de amostras para submissão à técnica de datação pelo ²¹⁰Pb. Fundamentado em análises preliminares, o testemunho etiquetado como Vigário-1 foi descartado (a perturbação identificada no material sedimentado pode ser explicada por este ter sido coletado próximo à entrada de água, bombeada do reservatório de

Santana, onde o movimento da corrente decorrente do bombeamento ainda é elevado). Análises realizadas qualificaram os outros três perfis (testemunhos) como promissores para serem submetidos à técnica de datação pelo ^{210}Pb . As imagens da Figura 10 mostram os perfis de umidade que resultaram das análises realizadas nas amostras coletadas no reservatório de Vigário.

Os dados da Tabela 4 documentam os parâmetros da Equação (3) para a respectiva curva exponencial que melhor representa o ajuste dos dados experimentais associados aos perfis de umidade identificados.

Utilizando-se os valores médios, a equação (3) e com base na análise de variância realizada, pode ser reescrita na forma da equação (4) para descrever o decréscimo exponencial da umidade com a profundidade para o caso do reservatório de Vigário, ou seja:

$$y = 59,23 (\pm 0,93) + 17,9 (\pm 1,5) \cdot e^{-0,0371 (\pm 0,0006) \cdot x} \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 4: Parâmetros derivados da curva de ajuste (Equação 3) baseado na análise do perfil de umidade dos testemunhos coletados no Reservatório de Vigário.

Testemunho	Y_0	a	b	R^2
Vigário-2	60,09 ($\pm 0,85$)	16,3 ($\pm 1,2$)	-0,0366 ($\pm 0,0072$)	0,812
Vigário-3	59,35 ($\pm 0,75$)	18,3 ($\pm 1,1$)	-0,0371 ($\pm 0,0060$)	0,854
Vigário-4	58,25 ($\pm 0,74$)	19,2 ($\pm 1,0$)	-0,0377 ($\pm 0,0054$)	0,896
Média	59,23 (0,93)	17,9 (1,5)	-0,0371 (0,0006)	-

Os valores de incerteza que aparecem entre parênteses, resultaram da análise de variância realizada, enquanto o valor do Coeficiente de Correlação varia entre 0,812 e 0,896.

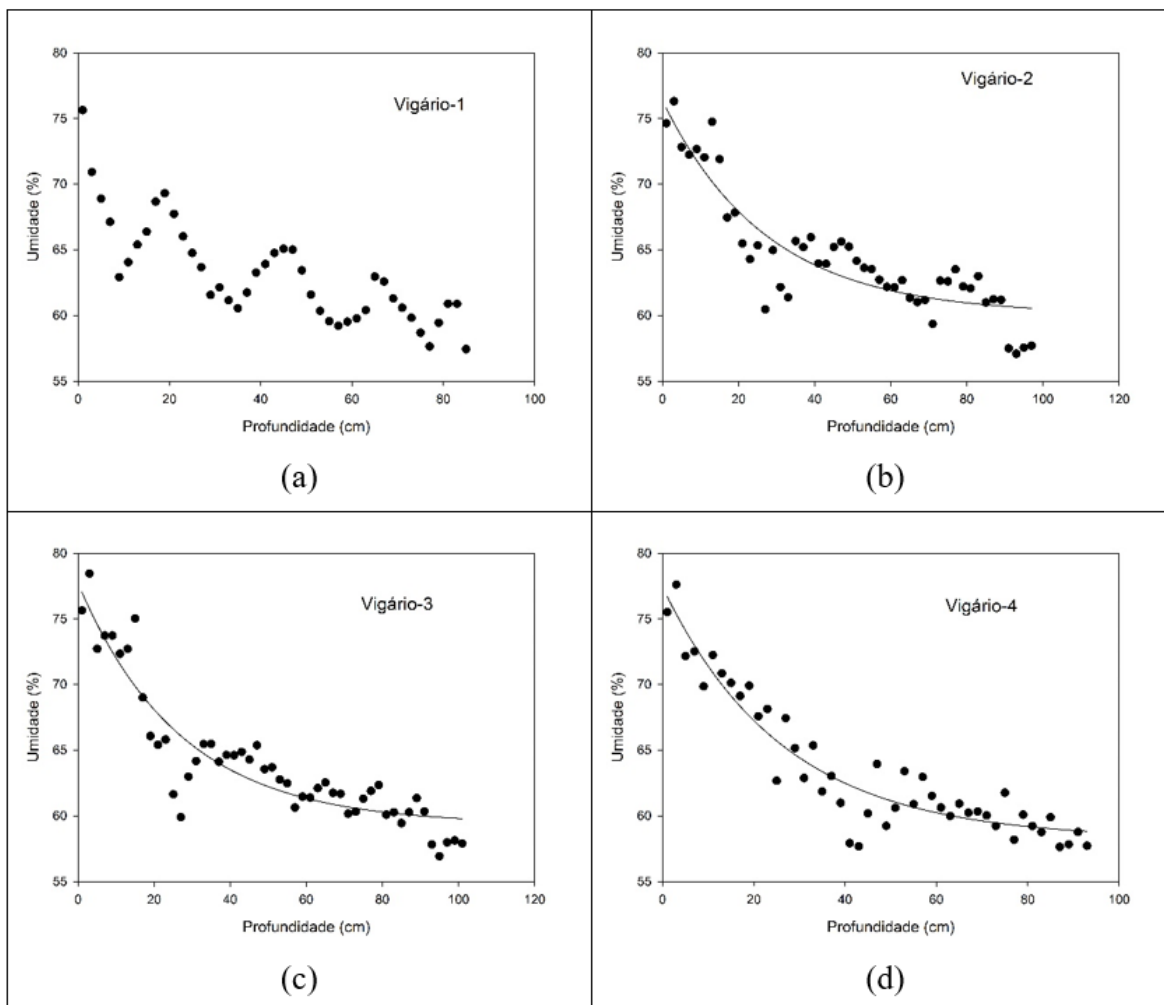


Figura 10: Perfis de umidade nos testemunhos coletados no reservatório de Vigário.

Análises realizadas nos testemunhos coletados no reservatório de Santana qualificaram apenas 1 (Santana-3) dos quatro testemunhos para produção de amostras para submissão à técnica de datação pelo ^{210}Pb . A razão para o descarte de três dos quatro testemunhos coletados deveu-se à presença (i) de organismos bivalvos (moluscos) em amostras do testemunho Santana-1, observados em diferentes profundidades, acarretando o que se denomina bioturbação das camadas de sedimentos, mostrado na Figura 11 e (ii) irregularidades por falta de compactação adequada em amostras dos testemunhos Santana-2 e Santana-4.



Figura 11: Presença de conchas (bivalvos) no testemunho Santana-1.

As imagens da Figura 12 mostram os perfis de umidade das análises das amostras produzidas pelos testemunhos coletados no reservatório de Santana.

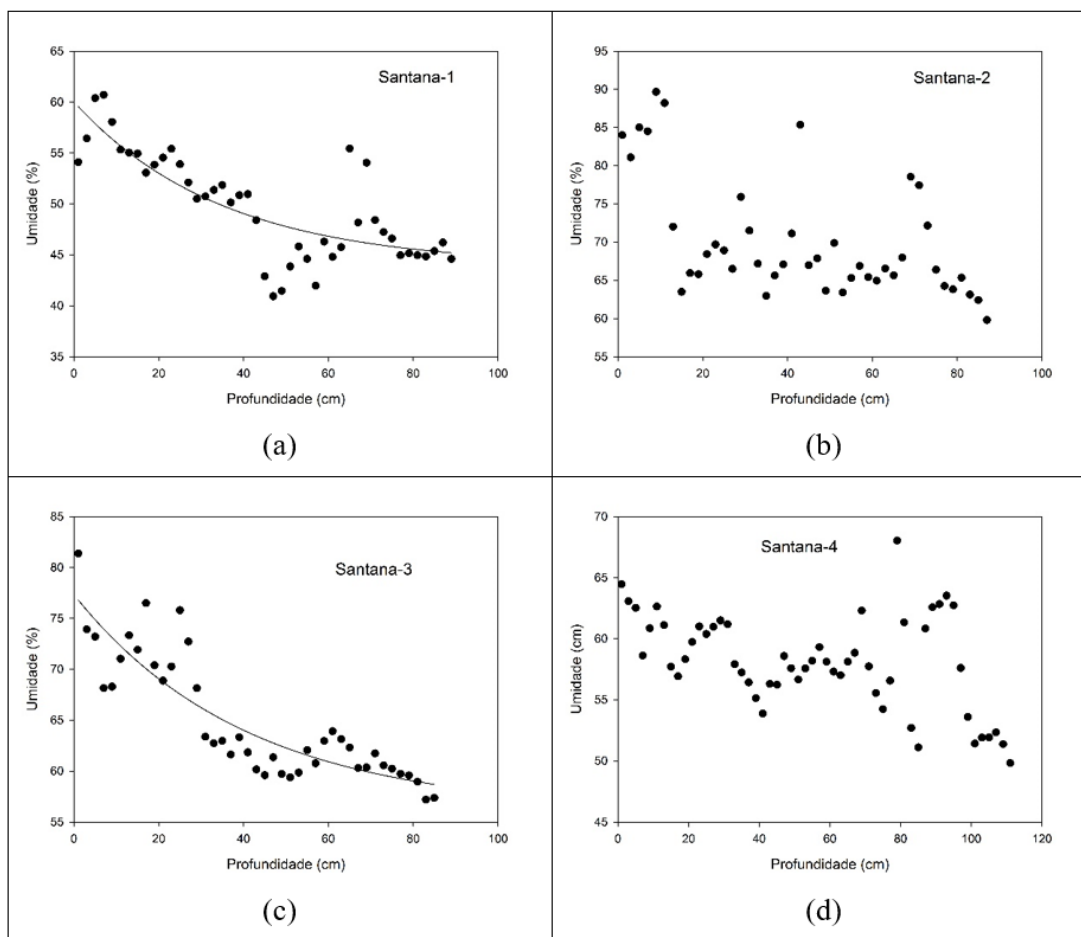


Figura 12: Perfis de umidade nos testemunhos coletados no reservatório de Santana.

Assim, aplicando os valores obtidos das análises do testemunho Santana-3, e considerando a confiabilidade estimada desses resultados com base na análise de variância realizada, a Equação (3) pode ser reescrita na forma da Equação (5).

$$y = 56,3 (\pm 3,0) + 21,3 (\pm 2,5) \cdot e^{-0,0246 (\pm 0,0086) \cdot x} \quad (\text{Equação 5})$$

Os valores de incerteza que aparecem entre parênteses, resultaram da análise de variância realizada, que também indica Coeficiente de Correlação $R^2 = 0,769$.

Observa-se uma diferença estatisticamente válida para os parâmetros característicos a e b o que sugere mecanismos distintos de assoreamento nesses reservatórios.

4.2

Análise granulométrica

Variando-se a profundidade, foram analisadas as amostras com o intervalo de uma a cada duas camadas e os perfis da variação da granulometria dos testemunhos são mostrados na Figura 13. Embora todas as amostras possam ser classificadas como silte-argilosas, a presença de areia é notada apenas no testemunho de Santana. Como o reservatório de Santana se encontra a montante do reservatório de Vigário as partículas maiores tendem a serem depositadas nesse primeiro reservatório.

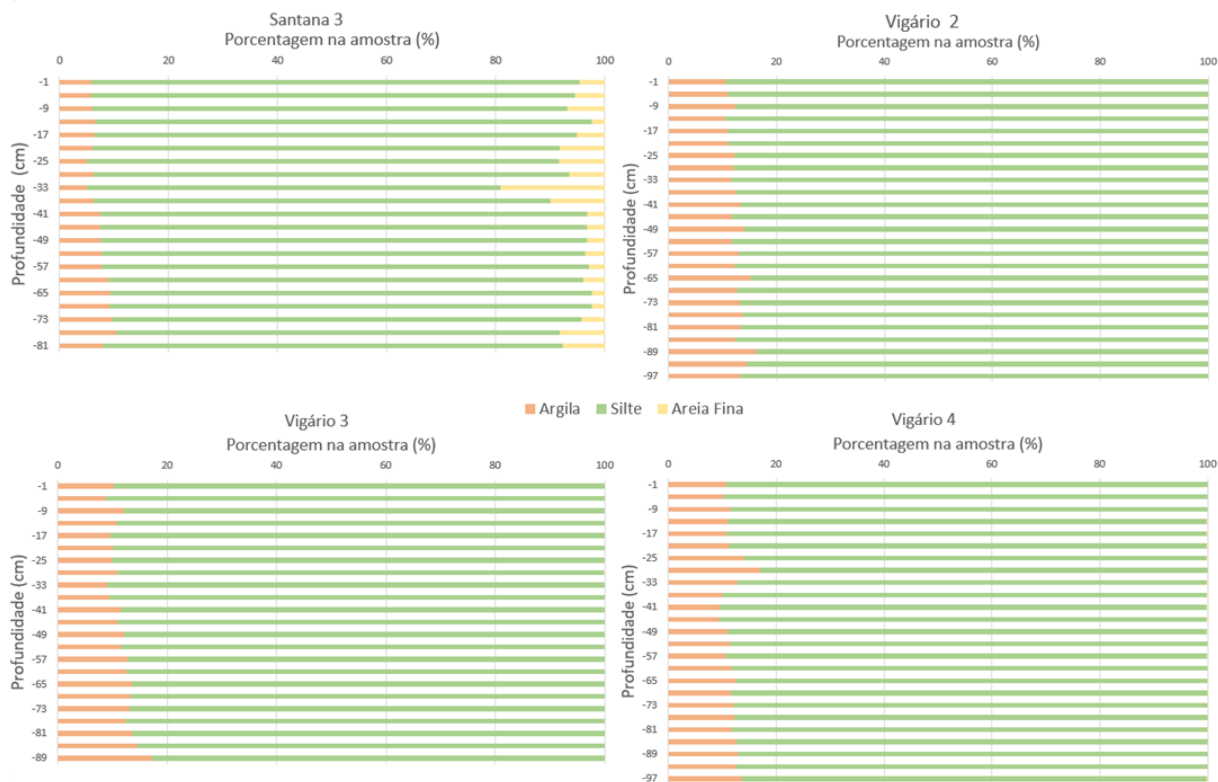
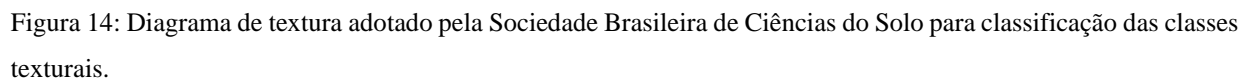


Figura 13: Perfil granulometria vs. profundidade nos testemunhos de Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário-4. As cores laranja, verde e amarela representam, respectivamente, as frações argila, silte e areia do sedimento

De acordo com a distribuição das partículas no sedimento, ou seja, com as quantidades relativas das frações de areia, silte e argila, o sedimento pode ser classificado em diferentes classes texturais. A classe textural refere-se inclusive à quantidade de espaços vazios no solo. Solos mais finos são eficazes na retenção de contaminantes pela presença de uma elevada área de superfície e consequentemente pela presença de vários grupos funcionais no grão que poderão reter contaminantes metálicos (Fogaça *et al.*, 2014; Gonçalves, 2018; Gong e Donahoe, 1997)

Utilizando o diagrama triangular (Figura 14) para a classificação do sedimento, foi possível classificar o sedimento do reservatório de Vigário e do reservatório de Santana como silte, mesmo que tenham sido encontradas porções de areia no sedimento do reservatório de Santana (EMBRAPA, 1999).



Conforme documentado na Figura 15, o diâmetro médio das partículas (expresso em μm) nas amostras do testemunho de Vigário-4 é muito homogêneo, enquanto para Vigário-2 e Vigário-3 nota-se uma tendência para partículas menores com o aumento da profundidade. Já para o caso de Santana, observou-se uma redução forte do tamanho médio das partículas para as camadas mais profundas do testemunho analisado. Observou-se, ainda, a existência de areia no testemunho de Santana, ademais o maior diâmetro médio das partículas em Santana em relação à Vigário, reflete a sequência dos reservatórios.

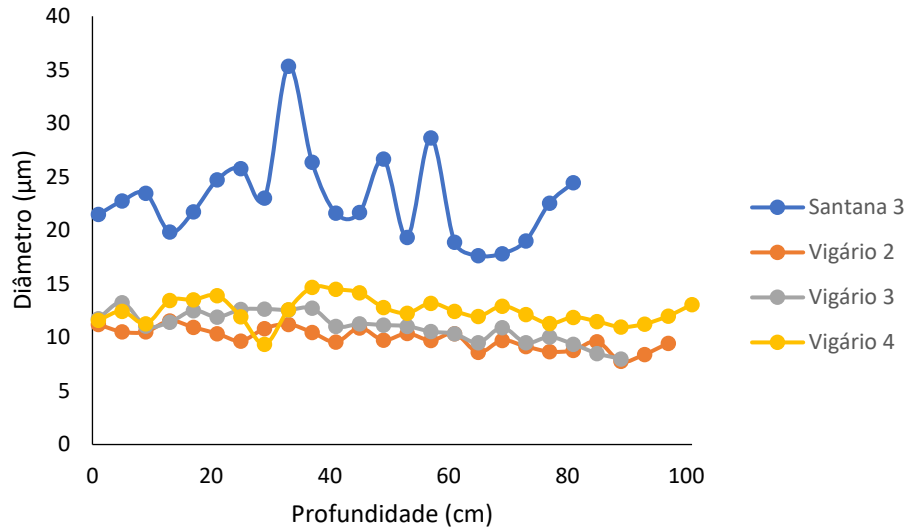


Figura 15: Diâmetro médio (μm) vs. profundidade. Ensaios em amostras dos testemunhos Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário-4

4.3 Determinação de ^{210}Pb

Baseando-se nos perfis de umidade, foram selecionados, para fins de datação com ^{210}Pb , os testemunhos Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário-4. Fundamentado nas amostras pré-qualificadas, optou-se por determinar a concentração de ^{210}Pb em uma a cada três camadas e a concentração de ^{226}Ra uma a cada cinco.

Para as amostras extraídas dos testemunhos Santana-3 e Vigário-4, Vigário-3 e Vigário-2, os resultados em termos de concentração de ^{210}Pb são apresentados no Apêndice E. Com a determinação da concentração de ^{226}Ra foi possível calcular o ^{210}Pb em excesso ou de origem atmosférica:

$$^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{226}\text{Ra} \quad (\text{Equação 6})$$

Os resultados obtidos são demonstrados nas Tabelas 5 a 8 e exemplificados na Figura 16 para os quatro testemunhos analisados. Nota-se que a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{excesso}}$ não vai a zero pois a barragem possui uma idade de cerca de 70 anos, período insuficiente para um decaimento completo.

Tabela 5: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Santana-3.

Código	Profundidade	Pb-210	erro
S-3-1	1	71,7	1,9
S-3-4	7	77,3	2,0
S-3-7	13	96,2	1,9
S-3-10	19	92,2	1,9
S-3-13	25	122,8	2,2
S-3-16	31	63,9	2,0
S-3-19	37	62,9	1,9
S-3-22	43	58,6	1,8
S-3-25	49	63,5	1,8
S-3-28	55	68,4	1,9
S-3-31	61	75,0	2,1
S-3-34	67	85,1	4,0
S-3-37	73	73,8	2,2
S-3-40	79	72,3	5,1
S-3-43	85	68,6	5,4

Tabela 6: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Vigário-2.

Código	Profundidade	Pb-210	erro
V-4-1	1	59,3	1,5
V-4-4	7	91,2	1,7
V-4-7	13	100,1	1,8
V-4-10	19	75,2	1,6
V-4-13	25	70,2	1,6
V-4-16	31	60,9	1,6
V-4-19	37	72,5	1,6
V-4-22	43	67,3	1,6
V-4-25	49	81,4	1,7
V-4-28	55	72,3	1,5
V-4-31	61	68,8	1,5
V-4-34	67	76,8	1,6
V-4-37	73	79,5	1,6
V-4-40	79	93,7	1,8
V-4-43	85	89,8	1,7
V-4-46	91	80,9	1,6
V-4-49	97	101,3	1,8

Tabela 7: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Vigário-3.

Código	Profundidade	Pb-210	erro
V-3-1	1	62,6	1,5
V-3-4	7	88,4	1,7
V-3-7	13	93,6	1,8
V-3-10	19	69,9	1,5
V-3-13	25	63,2	1,6
V-3-16	31	75,2	1,7
V-3-19	37	80,8	1,7
V-3-22	43	74,3	1,7
V-3-25	49	73,4	1,7
V-3-28	55	82,0	1,7
V-3-31	61	84,8	1,7
V-3-34	67	85,7	1,7
V-3-37	73	89,4	1,7
V-3-40	79	110,0	1,9
V-3-43	85	58,7	1,6
V-3-46	91	61,3	1,6
V-3-49	97	57,1	1,5

Tabela 8: Concentração de ^{210}Pb (Bq/kg) para o testemunho de Vigário-4.

Código	Profundidade	Pb-210	erro
V-4-1	1	62,5	1,5
V-4-4	7	90,2	1,7
V-4-7	13	106,1	1,8
V-4-10	19	88,8	1,7
V-4-13	25	64,9	1,6
V-4-16	31	74,8	1,8
V-4-19	37	79,4	1,8
V-4-22	43	64,4	1,7
V-4-25	49	67,8	1,7
V-4-28	55	80,4	1,8
V-4-31	61	79,1	1,7
V-4-34	67	70,9	1,7
V-4-37	73	80,1	1,8
V-4-40	79	81,5	1,8

V-4-43	85	66,7	1,7
V-4-46	91	70,5	1,7

Conforme mostrado, os perfis obtidos não seguem o perfil clássico da variação exponencial da concentração de ^{210}Pb com a profundidade, o que pode estar relacionado com a variações na velocidade de sedimentação.

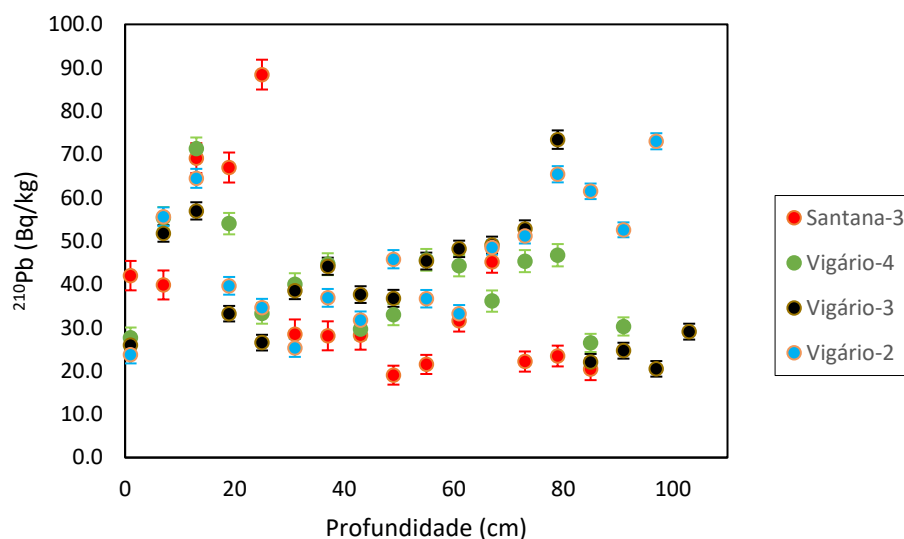


Figura 16: Perfil da concentração de ^{210}Pb nos testemunhos de Santana-3, Vigário-4, Vigário-3 e Vigário-2.

É possível observar que, para a maioria das amostras, os quatro testemunhos apresentam um comportamento similar. Os resultados das duas camadas mais superficiais, com concentrações de ^{210}Pb menores do que as 3 camadas anteriores, pode ser um indicativo de uma aceleração da velocidade de sedimentação nos anos mais recentes.

Empregando-se o modelo CRS, foram calculadas as idades das camadas de sedimentos desses testemunhos e, a partir dessas idades, as velocidades de sedimentação (SAR) (cm ano^{-1}), bem como a velocidade de acumulação mássica (MAR) ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$), apresentadas, respectivamente, nas quatro imagens na Figura 17 e nas quatro imagens da Figura 18. Para todos os testemunhos foi verificada uma aceleração do assoreamento, seja expressa em termos de SAR e de MAR.

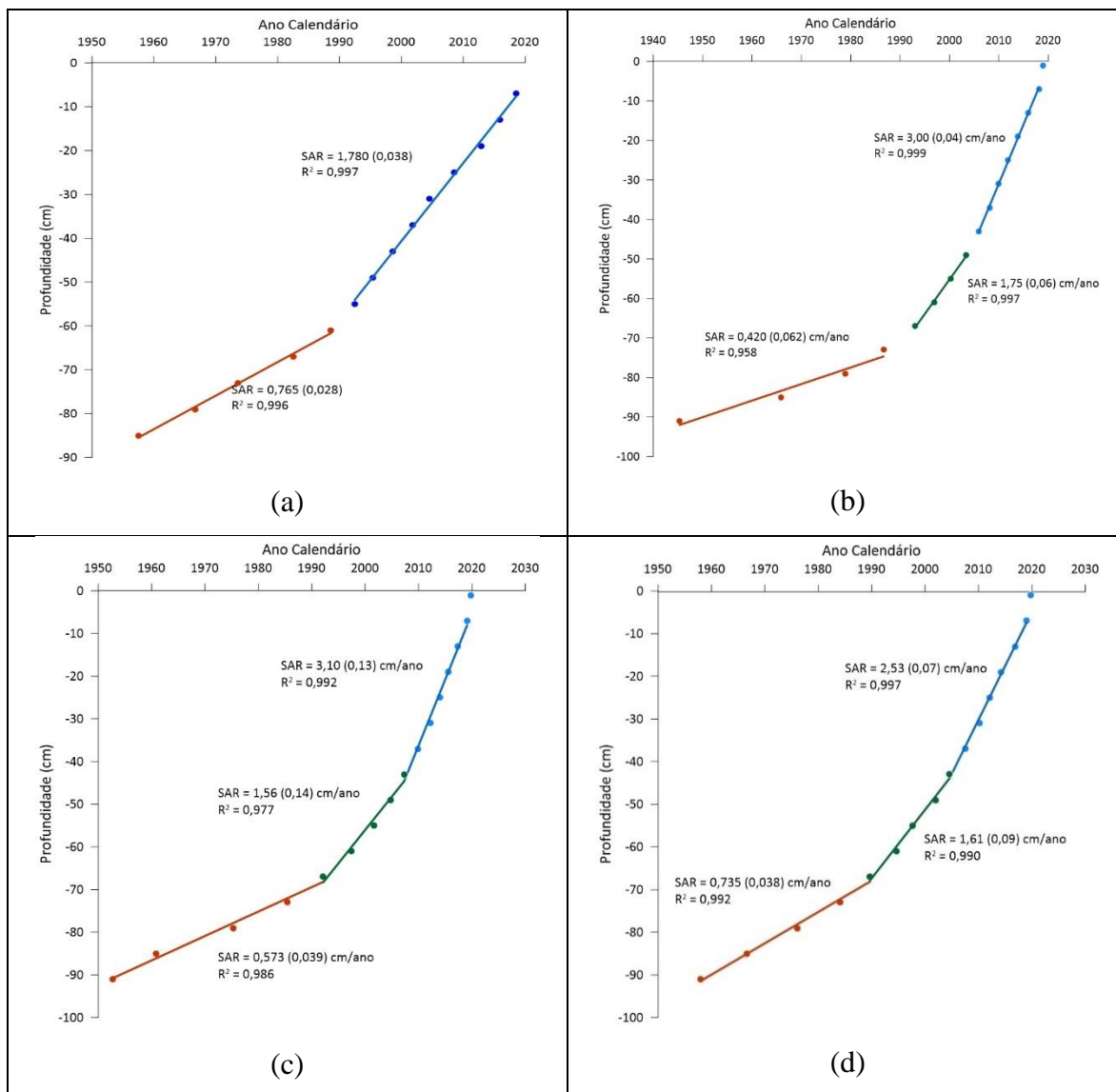


Figura 17: Variação temporal das velocidades de sedimentação (cm ano^{-1}): Santana-3 (23a), Vigário-2 (23b), Vigário-3 (23c) e Vigário-4 (23d).

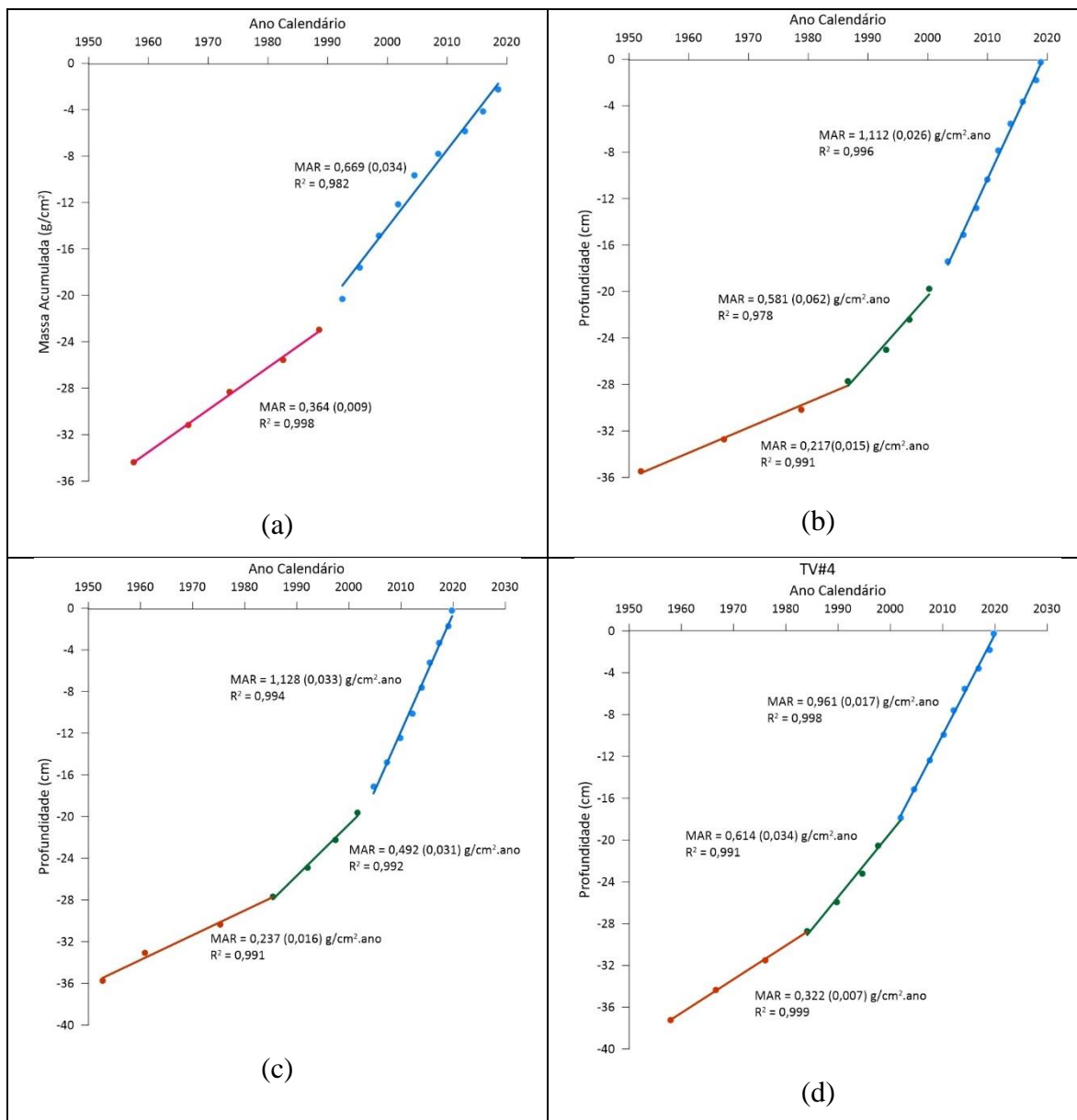


Figura 18: Variação temporal das velocidades de acumulação de massa ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$): Santana-3 (24a), Vigário-2 (24b), Vigário-3 (24c) e Vigário-4 (24d).

Nota-se que as velocidades originais se mostraram semelhantes em todos os locais de amostragem, $0,22 - 0,36 \text{ g/cm}^2.\text{ano}$ (MAR) e $0,42 - 0,73 \text{ cm/ano}$ (SAR). Por outro lado, os aumentos observados em Vigário foram superiores ao verificado em Santana-3, com velocidades médias atuais de $0,96 - 1,1 \text{ g/cm}^2.\text{ano}$ (MAR) e $2,5 - 3,1 \text{ cm/ano}$ (SAR), em Vigário e $0,67 \text{ g/cm}^2.\text{ano}$ (MAR) e $1,8 \text{ cm/ano}$ (SAR) em Santana. Cabe ressaltar que a velocidade média de sedimentação calculada, por meio dos levantamentos batimétricos realizados pela Light, nos anos de 2001 e 2017, foi de $2,7 \text{ cm/ano}$ para Vigário e de $1,0$

cm/ano para Santana, mostrando a coerência dos resultados obtidos pela técnica do ^{210}Pb (informação verbal).¹

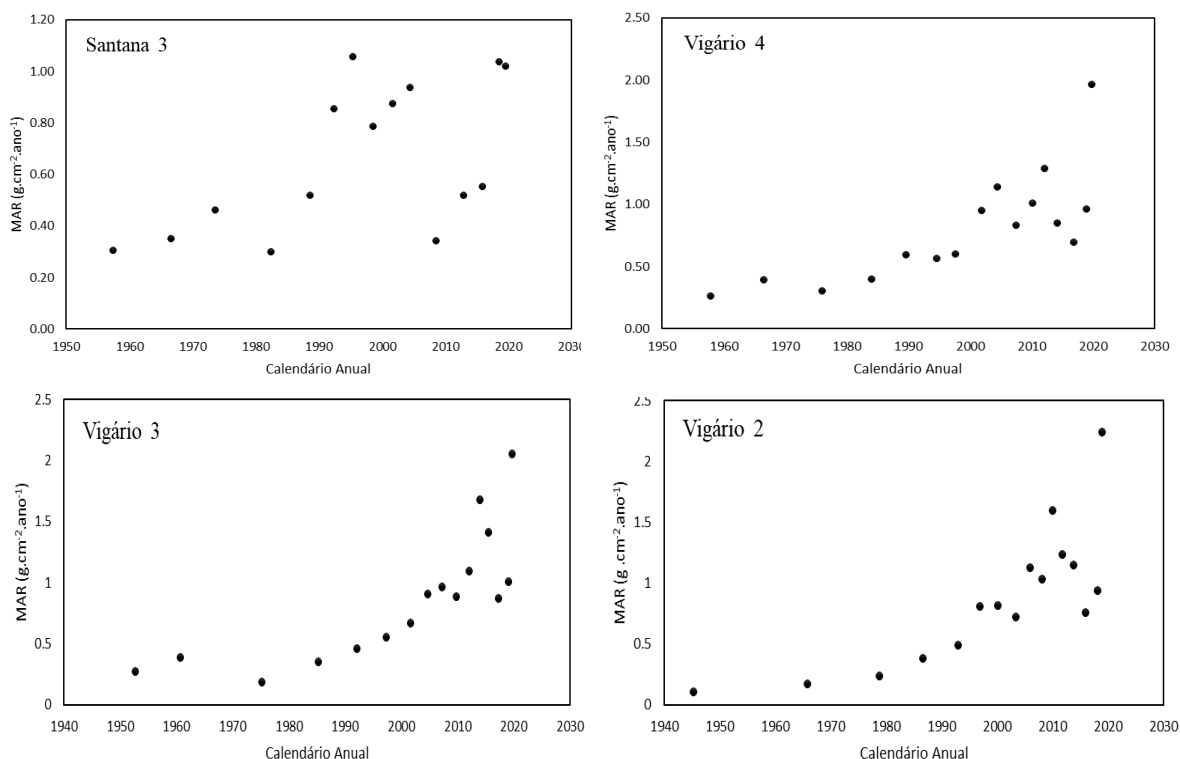


Figura 19: Variação anual da velocidade de acumulação mássica (MAR) nos quatro testemunhos.

A variação anual da velocidade de acumulação de massa (MAR) nos testemunhos analisados é apresentada na Figura 19. Para o reservatório de Vigário, observa-se um lento incremento até o final da década de 1990, quando há uma grande variação, e mantendo-se na faixa de 1,0 g/cm².ano. Por fim, esse valor dobra em 2020. Em Santana nota-se uma tendência de aumento ao longo dos anos, com uma redução da MAR entre 2008 e 2015, e retorno a velocidade mais altas nos últimos anos, demonstrando que Santana é mais susceptível a variações anuais, atuando como um tampão essas variações observadas no reservatório de Vigário.

Os dados da Tabela 9 permitem identificar os períodos de variação da velocidade de sedimentação e seus respectivos valores desde a inauguração do reservatório de Vigário.

¹ Informações fornecidas pela Light S.A. (documentos internos).

Nota-se que, os valores nos três locais são próximos, confirmando um cenário similar de aceleração. Os dados da tabela mostram o cálculo da velocidade de sedimentação expressa em unidades de cm ano^{-1} e $\text{g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

Tabela 9: Períodos de variação da velocidade de sedimentação: SAR (cm.ano^{-1}) e MAR ($\text{g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$) para os testemunhos de Vigário-2, Vigário-3 e Vigário-4.

Período de variação/Local	Velocidade de sedimentação (cm.ano^{-1})			Velocidade de sedimentação mássica ($\text{g.cm}^{-2}.\text{ano}^{-1}$)		
	V-2	V-3	V-4	V-2	V-3	V-4
Meados 2000 até 2019	3,0	3,1	2,5	1,1	1,1	0,96
Meados 1980 até meados 2000	1,7	1,6	1,6	0,58	0,49	0,61
Inauguração até meados 1980	0,42	0,57	0,74	0,22	0,24	0,32

4.4

Determinação de metais em amostras de sedimentos de Santana e Vigário

De modo a obter dados secundários para a validação da datação pela técnica do ^{210}Pb , foi realizada a determinação de metais nas amostras de sedimentos produzidas a partir dos testemunhos coletados.

A extração dos metais foi realizada em duplicatas e as determinações instrumentais dos elementos foram efetuadas com 3 leituras por elemento. Optou-se pela extração parcial de metais, pois a mesma promove a retirada dos metais fracamente adsorvidos no sedimento, potencialmente disponíveis ao ambiente. A determinação de Hg foi realizada por CVAAS também em duplicata, conforme descrito em 3.3.1.

Os limites de detecção (LOD) para os metais foram calculados utilizando o método simplificado no qual LOD é a razão entre três vezes o desvio padrão da resposta do branco pelo coeficiente angular da curva analítica, e estão apresentados na Tabela 10. Já as concentrações encontradas no material de referência certificado ($n=8$), assim como os valores de recuperação calculados encontram-se na Tabela 11.

Tabela 10: Limites de detecção do método.

Elemento	LOD (mg kg ⁻¹)
Cr	0,05
Hg	0,001
Zn	0,28

Tabela 11: Concentrações dos metais encontradas no 2704 e cálculo da recuperação.

Elemento	Medido	Certificado	Recuperação (%)
Cr	70.35	121.9	58%
Hg	0,089	0,091	98%
Zn	402	408	99%

Baseados no cálculo da recuperação dos metais, a correção dos valores obtidos foi feita para os elementos Cr.

4.4.1

Análise da qualidade do sedimento

Os resultados obtidos para os perfis da concentração dos diversos elementos analisados nesse trabalho, em diferentes profundidades associados aos quatro testemunhos estão exibidos na Figura 20. Tomou-se como guia, os valores de TEL e PEL estabelecidos pela resolução do CONAMA 454/2012 para Cr, Hg e Zn.

Foi possível observar que a concentração do elemento Cr fica acima do seu valor de TEL ao longo de todos os testemunhos, porém apresenta concentrações inferiores ao seu valor de PEL em amostras mais recentes, para todos os testemunhos analisados. Já o Hg, quase na sua totalidade apresentou concentrações acima do seu valor de TEL, porém ainda inferior ao seu valor de PEL. Zinco demonstrou um comportamento similar, apresentando concentrações acima do valor de TEL em diversas profundidades, porém observou-se uma diminuição da concentração em amostras mais recentes. Os valores obtidos indicam ser possível que a biota local esteja sendo impactada pelos metais descritos.

Conforme reportado por Vitória *et al* (2015) macrófitas do Rio Paraíba do Sul que apresentaram uma concentração de Cr e Zn em suas raízes em torno de 25 mg kg⁻¹ e 68 mg kg⁻¹ respectivamente, também manifestaram mudanças anatômicas no córtex de suas raízes. Almeida, de *et al.*, 2016 alertou que ovos e alguns tecidos de caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) presentes no manguezal de Gargaú – foz do Rio Paraíba do Sul – apresentaram um

aumento na concentração de metais como Mn, Ni, Cu, Zn e Cr ao longo do tempo, e ainda advertiram que, por estarem sempre em contato com o sedimento da região, os embriões contaminados podem afetar futuramente o ciclo reprodutivo e, conseqüentemente, a conservação da espécie.

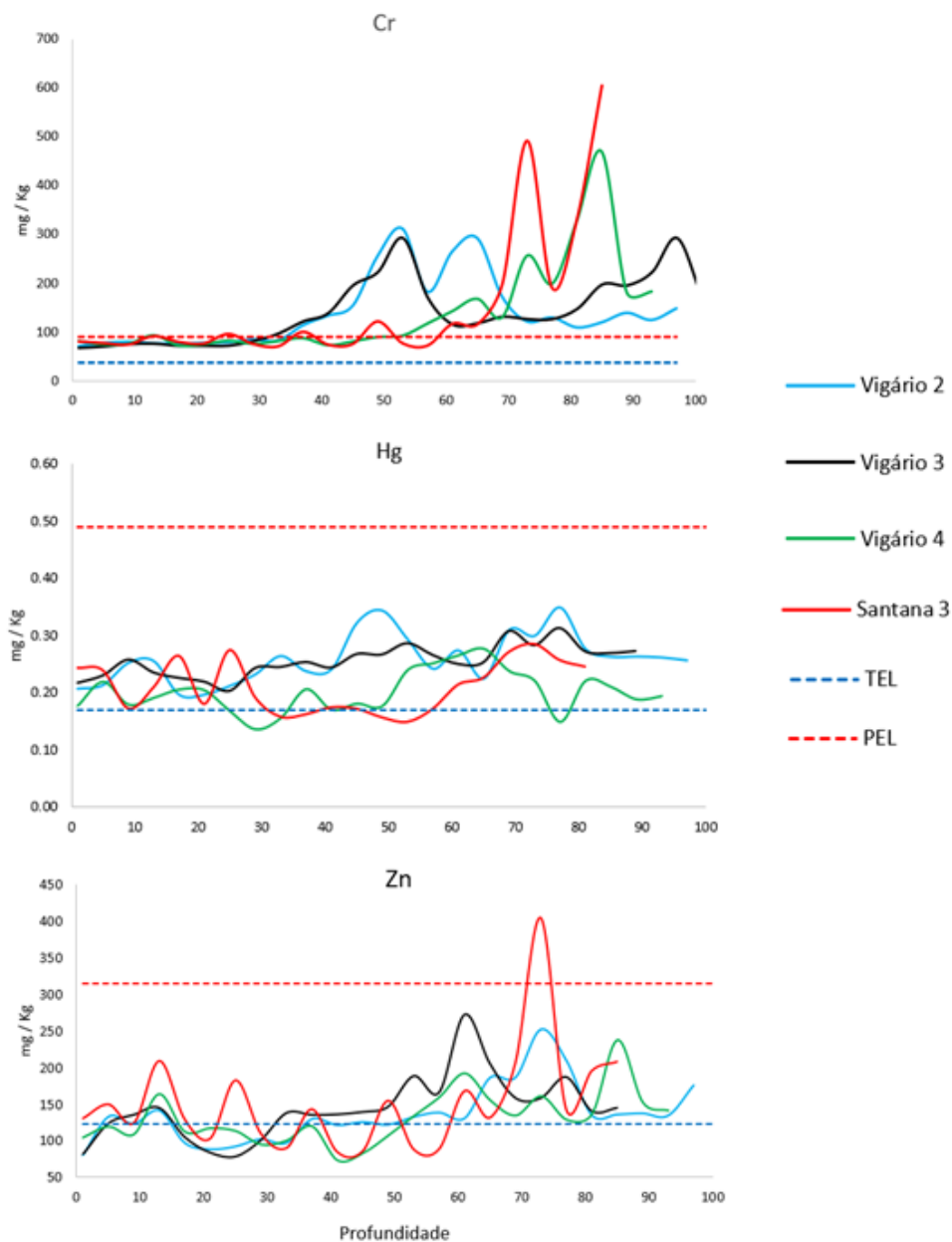


Figura 20: Perfis de concentração de Cr, Hg e Zn vs. profundidade nos testemunhos de Santana-3, Vigário-2, Vigário-3 e Vigário 4. As linhas pontilhadas azul e vermelha indicam, respectivamente, o valor de TEL e PEL para cada elemento analisado.

No entanto, em um ambiente de aceleração da velocidade de sedimentação – como foi discutido na seção 4.3 – analisar o perfil da concentração de algum poluente associado à profundidade pode levar a conclusões enganosas, uma vez que um maior aporte de sedimentos tem um efeito diluidor. Dessa forma, o cálculo do fluxo pode elucidar se houve realmente uma diminuição da contribuição desse poluente. O modelo CRS permite calcular, camada por camada, a velocidade mássica de sedimentação ($\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$), ao multiplicá-la pela concentração do poluente nessa camada ($\mu\text{g g}^{-1}$), tem-se a informação do fluxo ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$). A título de exemplificação, a Figura 21 mostra os gráficos das concentrações de Hg e seu fluxo em função da profundidade. Para os três testemunhos, observa-se uma mesma figura com um decréscimo constante da concentração desse metal e, por outro lado, com uma brusca aceleração do fluxo, para os dias atuais, ocasionado pelo fato da velocidade de sedimentação ter dobrado e, também, um período de aumento em termos de aporte de Hg, correspondente à região de 30-60 cm, equivalente à década de 2000-2010, época na qual foram noticiadas a ação ilegal de garimpos de ouro na região (ANDRADE, 2009).

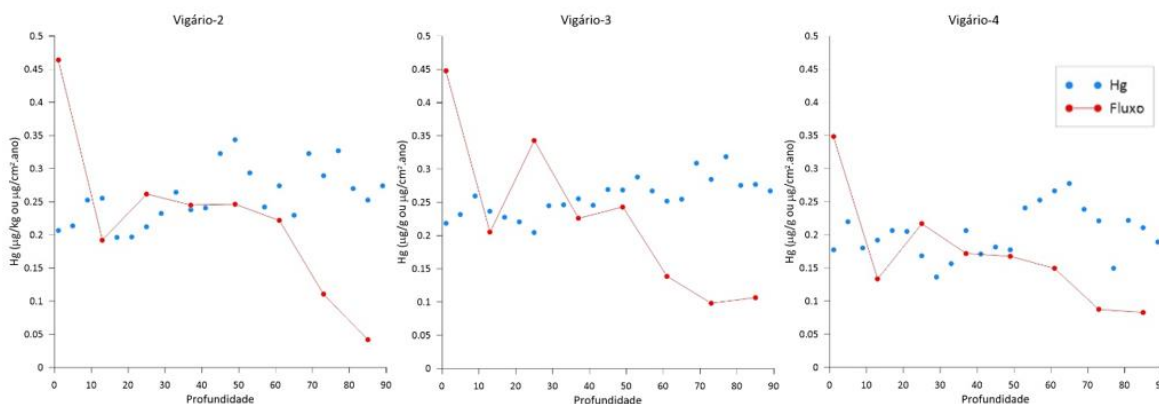


Figura 21: Comparação entre concentração de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) e fluxo de Hg ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) nos testemunhos de Vigário 2, 3 e 4.

A estatística descritiva dos teores de metais foi feita por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão absoluto e relativo). Os valores são encontrados nas Tabelas 13 a 15.

Dentre os metais analisados que possuem limites definidos pela resolução n° 454 do CONAMA, as concentrações de Cr nos sedimentos dos testemunhos de Vigário variaram entre 67 e 469 mg kg^{-1} , e no testemunho de Santana a variação foi de 71 a 605 mg kg^{-1} . Intervalo similar ao reportado por Malm *et. al.* (1989), também no reservatório de Santana,

que variou de 90 a 610 mg kg⁻¹. Os elementos Hg e Zn apresentaram concentrações acima do intervalo reportado por Neves (2017) e Pereira *et. al.* (2006), demonstrado na Tabela 12, os quais também analisaram a porção média do Rio Paraíba do Sul, a montante da região estudada. Tonhá *et. al.* (2021) obteve, para apenas uma amostra de sedimento coletado logo após o reservatório de Vigário, uma concentração de Hg (0,366 mg Kg⁻¹) muito próxima ao valor máximo obtido por este trabalho. Os resultados dessas análises sugerem que a presença desses metais nos reservatórios explorados neste trabalho, não esteja correlacionada com o carreamento das águas do rio Paraíba do Sul para o Rio Piraí, mas que a ocupação da terra pela população ao longo dos rios e reservatórios pode constituir-se na causa dessa contaminação.

Tabela 12: Comparação das concentrações máximas e mínimas dos elementos Cr, Hg e Zn obtidas neste trabalho versus literatura.

Elemento (mg.kg ⁻¹)	Este trabalho Vigário (2020) (mg.kg ⁻¹)	Este trabalho Santana (2020) (mg.kg ⁻¹)	Neves (2017) (mg.kg ⁻¹)	Pereira <i>et. al.</i> (2006) (mg.kg ⁻¹)	Molisani <i>et. al.</i> (1999) (mg.kg ⁻¹)	Malm <i>et.</i> <i>al.</i> (1989) (mg.kg ⁻¹)	TEL (mg.kg ⁻¹)	PEL (mg.kg ⁻¹)
Cr	67 - 469	71 - 605	35 - 46	11 - 57	85 - 97	90 - 610	37,3	90,0
Hg	0,14 - 0,35	0,15 - 0,29	0,02 - 0,28	—	—	—	0,17	0,49
Zn	74 - 272	84 - 404	52 - 109	79 - 140	195 - 244	220 - 550	123	315

É possível notar para o elemento Hg, uma tendência semelhante para os quatro testemunhos analisados. Observou-se muita semelhança entre os resultados das estatísticas descritivas realizadas para o Hg nos testemunhos coletados nos reservatórios de Santana-3 e Vigário-4. Por outro lado, os valores encontrados em Vigário-2 e Vigário-3 são concordantes entre si, porém superiores aos encontrados nos outros dois testemunhos.

Esta característica também é observada para o Cr. Vigário 2 e Vigário 3 apresentaram média e medianas bem próximas, enquanto os valores do testemunho de Vigário 4 se assemelham ao testemunho de Santana-3.

Tabela 13: Estatística descritiva dos resultados da determinação de Hg nos testemunhos de Vigário e Santana (Valores em mg kg^{-1})

	Vigário-2	Vigário-3	Vigário-4	Santana-3
Média	0,092	0,091	0,074	0,072
Erro padrão	0,004	0,004	0,003	0,004
Mediana	0,102	0,095	0,072	0,064
Desvio padrão	0,022	0,019	0,017	0,019
DPR (%)	23	21	23	27
Mínimo	0,053	0,053	0,043	0,046
Máximo	0,127	0,120	0,109	0,113
Contagem	25	23	26	21

Tabela 14: Estatística descritiva dos resultados da determinação de Cr nos testemunhos de Vigário e Santana. (Valores em mg kg^{-1})

	Vigário-2	Vigário-3	Vigário-4	Santana-3
Média	139	141	139	150
Erro padrão	15	13	20	31
Mediana	121	126	92	86
Desvio padrão	71	66	96	143
DPR (%)	51	47	70	96
Mínimo	71	67	73	71
Máximo	311	293	469	605
Contagem	23	26	24	22

Já o elemento Zn apresentou diversos valores da estatística descritiva bem semelhantes para os quatro testemunhos, com exceção do valor máximo de concentração para o testemunho de Santana-3.

Tabela 15: Estatística descritiva dos resultados da determinação de Zn nos testemunhos de Vigário e Santana. (Valores em mg kg^{-1})

	Vigário-2	Vigário-3	Vigário-4	Santana-3
Média	136	146	132	151
Erro padrão	8	8	7	15
Mediana	133	142	125	137
Desvio padrão	40	41	36	70
DPR (%)	29	28	27	47
Mínimo	80	78	74	84
Máximo	253	272	238	404
Contagem	25	26	24	22

4.4.2

Índice de Geoacumulação

O índice de geoacumulação (I_{geo}) proposto por Muller (1979) é um critério para avaliar a intensidade da poluição por metais em sedimentos e é definido pela Equação 7:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{Ci}{1,5 \cdot Bi} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Ci = a concentração de um determinado elemento na amostra de sedimento

Bi = a concentração do elemento na amostra de referência

Ao aplicar o I_{geo} dos sedimentos para os testemunhos de Vigário e de Santana, utilizamos como Ci o valor médio de concentração para os primeiros 45 cm da superfície do testemunho, enquanto que Bi foi empregado o valor de concentração da camada mais funda.

O I_{geo} para todos os metais (Cr, Hg e Zn), em todos testemunhos analisados, foram inferiores a zero, sendo classificados como não contaminados.

4.5 Estudo temporal da concentração dos metais

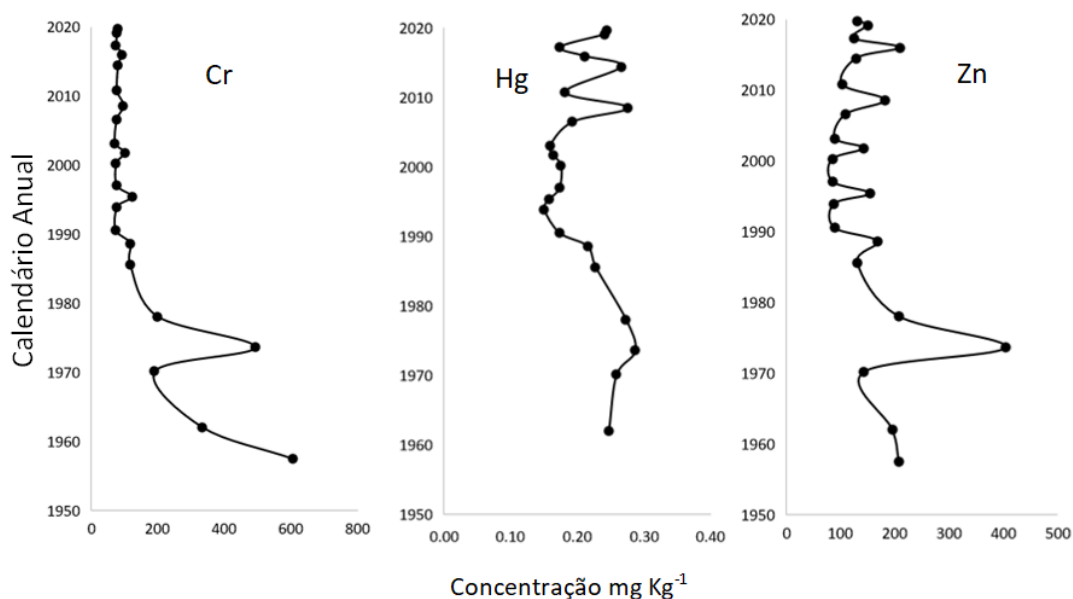


Figura 22: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Santana-3.

Unindo as informações obtidas neste trabalho, é possível então realizar o estudo temporal das concentrações dos metais para os reservatórios analisados. Para o testemunho de Santana-3, observou-se maiores concentrações dos metais Cr, Hg e Zn nas camadas que representam a década de 1970 (Figura 22). Neste período países industrializados passavam a ter uma ênfase no controle da qualidade da água investigando substâncias tóxicas e prejudiciais à saúde humana e à biota aquática. Com a criação do Instituto de Engenharia Sanitária (IES), em 1960, que posteriormente se tornou a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), iniciou-se a investigação da qualidade dos efluentes das principais indústrias do Rio de Janeiro. Em vista da importância das águas do Rio Paraíba do Sul, ao final da década de 1970, a FEEMA implementou programas de controle de qualidade de água no trecho de Funil – Santa Cecília – Guandu (Coelho, 2012).

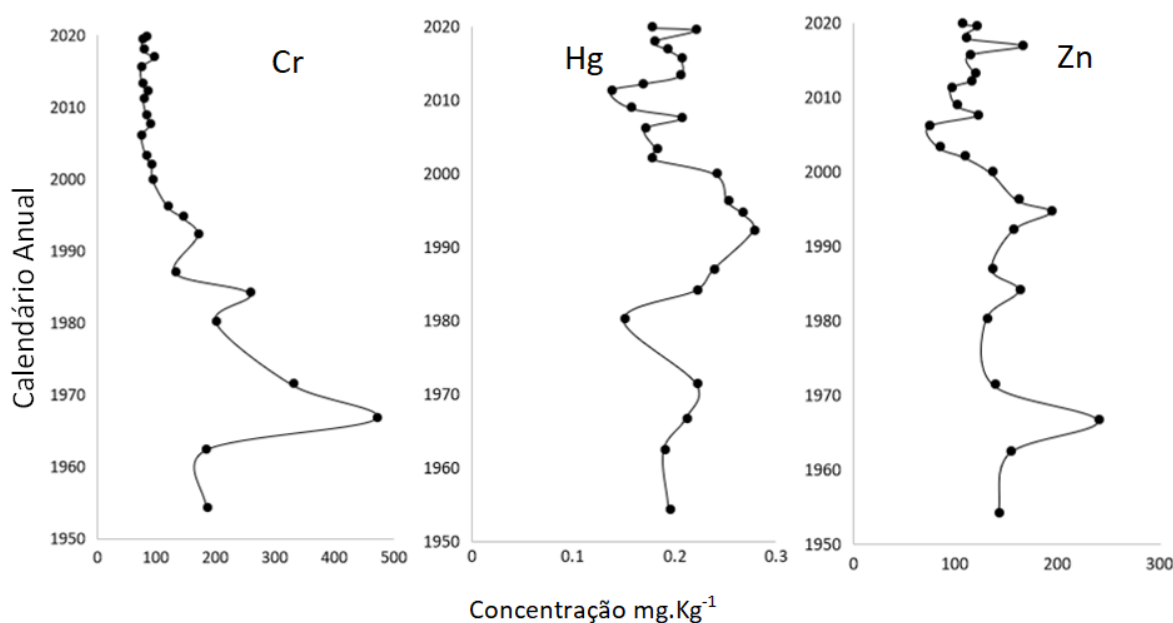


Figura 23: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Vigário-4.

Esta tendência também pode ser observada para os elementos Cr e Zn testemunho de Vigário-4 (Figura 23). Além disso, Hg exibiu maiores valores de concentrações no início da década de 1990 para todos os testemunhos em Vigário (Figuras 23, 24 e 25). Nesta época o garimpo de ouro havia acabado de se instalar na bacia do Rio Paraíba do Sul, com sua atividade intensificada no ano de 1987. No entanto, a interdição da atividade na região baixa

do Rio Paraíba do Sul acarretou o deslocamento dos garimpeiros para o trecho médio do Rio (Coelho, 2012).

É interessante mencionar que o relatório da CETESB do ano de 1986/87 reportou uma concentração de Hg presente nos sedimentos dos reservatórios de Vigário e de Santana com valores superiores a $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, mas ainda inferiores que $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Este fato corrobora com o que foi encontrado baseado em nossos cálculos, para a camada correspondente ao mesmo período, em ambos os reservatórios (Coelho, 2012).

Conclusões

Os resultados dos perfis de umidade permitiram validar quatro dos oitos testemunhos coletados (Vigário-2, Vigário-3, Vigário-4 e Santana-3) como testemunhos capazes de gerar amostras datáveis. Com a análise granulométrica, observou-se que o ambos os reservatórios apresentam sedimento muito finos, com predominância da fração silte. A respeito das concentrações dos metais presentes nos sedimentos, foi possível observar que Zn e Hg situam-se entre os valores limites de TEL e PEL. No entanto, para Cr, os valores encontrados apresentam-se superiores ao valor de PEL nas camadas mais profundas, mas entre os limites de TEL e PEL para as camadas mais recentes. O perfil dos metais Cr e Hg nos testemunhos de Vigário 2 e 4 foram similares e apresentaram superiores aos testemunhos de Vigário 4 e Santana, podendo ser um reflexo por apresentarem partículas mais finas do que os outros testemunhos. Considerando os metais Cr e Zn, ambos relacionados com a atividade da CSN, foi possível verificar menores concentrações, em particular, depois dos anos 2000, quando a companhia obteve a certificação ISO 14001.

Os resultados das datações obtidos pela técnica do ^{210}Pb , realizadas nos testemunhos evidenciaram um aumento significativo das velocidades de sedimentação (SAR), expressa em cm ano^{-1} , bem como das velocidades de acumulação mássica (MAR), expressa em unidades de $\text{g cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$. As velocidades de sedimentação originais mostram-se semelhantes em ambos os locais de amostragem, 0,22 - 0,36 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{ano}$ (MAR) e 0,42 - 0,73 cm/ano (SAR). Entretanto, o aumento observado nos testemunhos de Vigário foi superior ao verificado no testemunho de Santana, com velocidades médias atuais em torno de 1,0 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{ano}$ (MAR) e 2,8 cm/ano (SAR), em Vigário e 0,67 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{ano}$ (MAR) e 1,8 cm/ano (SAR) em Santana. A velocidade média de sedimentação calculada, através dos levantamentos batimétricos de 2001 e 2017, foi de 2,7 cm/ano para Vigário e 1,0 cm/ano para Santana, mostrando a coerência dos resultados obtidos pela técnica do ^{210}Pb .

Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502: Rochas e Solos**. Rio de Janeiro, p. 162. 1995. AGEVAP. Encaminhamento das cheias no Rio Piraí. Slides apresentados na 14º reunião do GTAOH, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://agevap.org.br/gtaoh/apresentacao-light-14-16.pdf>

AGEVAP. Encaminhamento das cheias no Rio Piraí. Slides apresentados na 14º reunião do GTAOH, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://agevap.org.br/gtaoh/apresentacao-light-14-16.pdf>

ALMEIDA, E. V. DE *et al.* First assessment of trace metal concentration in mangrove crab eggs and other tissues, SE Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 7, 2016.

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Orientações para atualização das curvas Cota x Área x Volume**. Brasília: ANA, SHG, 39 p, 2013.

ANDRADE, J. Garimpo ilegal de ouro no Rio Paraíba do Sul. **SOS Rios do Brasil**. São Paulo, 26 fev. 2009. Disponível em: <http://sosriosdobrasil.blogspot.com/2009/02/garimpo-ilegal-de-ouro-no-rio-paraiba.html>. Acesso em: 20 de jan. de 2022.

CABRAL, E.M.G. **Rio Piraí: Mudanças Ambientais e Transformações Socio-Culturais** - Curso, Percurso e Transcurso de um Corpo D'Água. 117f. Dissertação (Mestrado Serviço Social) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ. 2006.

CAMPOS, R. C. **Estudo da determinação de mercúrio por espectrofotometria de absorção atômica sem chama pela técnica do vapor frio**, 1980.

CARVALHO, N. O; FILIZOLA JR., SANTOS, P. M. C; LIMA, J. E. F. W. **Guia de avaliação de assoreamento de reservatórios**. Brasília: ANEEL, 106p. 2000.

CASTRO, E. M. N. V. Desenvolvimento e Degradação Ambiental - Um estudo na Região do Médio Paraíba do Sul. Orientador: Roberto José Moreira. 2001. 257 p. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Agricultura e Sociedade). Instituto de Ciências Humanas e Sociais, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2020. São Paulo: CETESB, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2020/09/Apendice-D-Indices-de-Qualidade-das-Aguas.pdf> Acesso em: 14 de julho de 2021.

COELHO, VICTOR. **Rio Paraíba do Sul**: um rio estratégico. Rio de Janeiro: Casa da Palavra. 1 ed, 336p, 2012.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 454**. 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa, 1999.

ESTEVES, F. D. A. Fundamentos de Limnologia. **Interface**, p. 602, 1998.

DURHAM, R W.; JOSHI, S. R. Recent sedimentation rates, ^{210}Pb fluxes, and particles settling velocities in Lake Huron, Laurentian Great Lakes. **Chemical Geology** 31, 53-66, 1980.

FOGAÇA, L. B. V.; MARTINS, B. F.; AMORIM, L. L. G.; ALMEIDA, F. P.. Comportamento da Percolação de Poluentes hidrocarbonetos em função da textura do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 5. Anais. Belo Horizonte, 2014

GODOY, J. M. ^{210}Pb sediment dating: Redeeming the history of environmental pollution in the Anthropocene. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1733–1757, 2018.

GODOY, J. M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, C.; SIMÕES FILHO, F. F.; MOZETO, A. A. An Alternative Method for the Determination of Excess ^{210}Pb in Sediments. **Radiation**

Protection Dosimetry, v. 75, n. 1–4, p. 111–115, 1998.

GODOY, J.M.; SCHUTTELKOPF, H. Considerations about ²²⁶Ra Gross Alpha Counting Determination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 111: 329-335, 1987.

GONÇALVES, R. A. **Estudo da variação temporal e espacial de metais tóxicos em sedimentos da Baía da Sepetiba , RJ , Brasil**. Orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. 2018. 211 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

GONG, C.; DONAHOE, R. J. An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. **Applied Geochemistry**, v. 12, n. 3, p. 243–254, 1997.

GU, J.; CHEN, Z.; SALEM, A. Post-Aswan dam sedimentation rate of lagoons of the Nile Delta, Egypt. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 7, p. 1807–1813, 2011.

INEA descarta risco de escória ser levada para leito do Rio Paraíba do Sul. **Diário do Vale**, 28 de jan. de 2022. Disponível em: <https://diariodovale.com.br/economia/inea-descarta-risco-de-escoria-ser-levada-para-leito-do-rio-paraiba-do-sul/>. Acesso em: 17 de mar de 2022.

LANDIM, P.M.B. **Análise estatística de dados geológicos**. 2.ed. Rio Claro: Edunesp, 2003. 253 p.

LIMAVERDE, A. M.; CAMPOS, R. C. DE. Redução seletiva aplicada à especiação de mercúrio em peixes: uma adaptação do método de Magos. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 477–482, 1999. SBQ.

LORENZONI, W. C. **Estudo de compostos voláteis de Níquel e Vanádio em cimento asfáltico de petróleo virgem e envelhecido**. Orientador: Paulo Cícero do Nascimento. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul.

LUPINACCI, C. M. *et al.* Land use changes due to energy policy as a determining factor for morphological processes in fluvial systems in São Paulo State, Brazil. **Earth Surface**

Processes and Landforms, v. 42, n. 14, p. 2402–2413, 2017.

MALM, O. *et al.* Transport and availability of heavy metals in the paraíba do sul-guandu river system, Rio de Janeiro State, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 75, n. 2–3, p. 201–209, 1988.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. Boca Raton: CRC Press Editor, 2004.

MOLISANI, M. M. *et al.* Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul River and estuary, R.J., Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, n. 5, p. 682–690, 1999.

MÜLLER, G. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. Umschan. v.79, p. 778-783, 1979.

OLIVEIRA, C. E. S. **Avaliação da composição isotópica do chumbo e da distribuição elementar nos sedimentos da represa Pedro Beicht, Cotia, São Paulo**. Orientador: Jorge Cesar Masini. 2011. 184p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

OLIVEIRA, N. C. C. DE. A grande aceleração e a construção de barragens hidrelétricas no Brasil. **Varia Historia**, v. 34, n. 65, p. 315–346, 2018.

PALINKAS, C. M.; RUSS, E. Spatial and temporal patterns of sedimentation in an infilling reservoir. **Catena**, v. 180, n. March 2018, p. 120–131, 2019.

SALOMONS, W.; BRILS, J. **Contaminated Sediments in European River Basins**. SedNet. 2004.

SARAIVA, V. K. *et al.* Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1995–2002, 2009.

SEMADS. **Bacias hidrográficas e rios fluminenses: síntese informativa por**

macrorregião ambiental. Rio de Janeiro: SEMADS, 73p, 2001.

SHUKLA, B. S., JOSHI, S. R. An evaluation of the CIC model of ^{210}Pb dating of sediments. **Environ. Geol. Water Sci.** 14, 73-76, 1989

SILVA, Luciana Carolina Botelho da; PEREIRA, Rayane Nogueira Ferreira. Volta Redonda: CSN E A MONTANHA DE ESCÓRIA: O Caso do Descarte de Resíduos Siderúrgicos à Margem do Rio Paraíba do Sul em Volta Redonda. **Episteme Transversalis**, p. 278-301, 2020.

SMITH, J. N. Why should we believe ^{210}Pb sediment geochronologies? **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 55, p. 121-123, 2001.

TONHÁ, M. S. *et al.* Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian river; A combined application of Zn isotopes, geochemical partitioning and multivariate statistics. **Journal of Environmental Sciences**, v. 101, p. 313-325, 2021.

VITÓRIA, A. P. *et al.* Influence of ecologic type, seasonality, and origin of macrophyte in metal accumulation, anatomy and ecophysiology of *Eichhornia crassipes* and *Eichhornia azurea*. **Aquatic Botany**, v. 125, p. 9–16, 2015.

WANDERLEY, C. V. A. **Variação das Taxas de Sedimentação na Foz do Rio Paraíba do Sul.** Orientador: José Marcus de Oliveira Godoy. 2013. 152p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

____. Evaluating sedimentation rates in the estuary and shelf region of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 50–64, 2014.

ZHANG, Y. *et al.* Dating reservoir deposits to assess the recently changing sediment yields from a medium-sized agricultural catchment. **Land Degradation and Development**, v. 30, n. 16, p. 1939–1953, 2019.

APÊNDICE A – VARIAÇÃO TEMPORAL

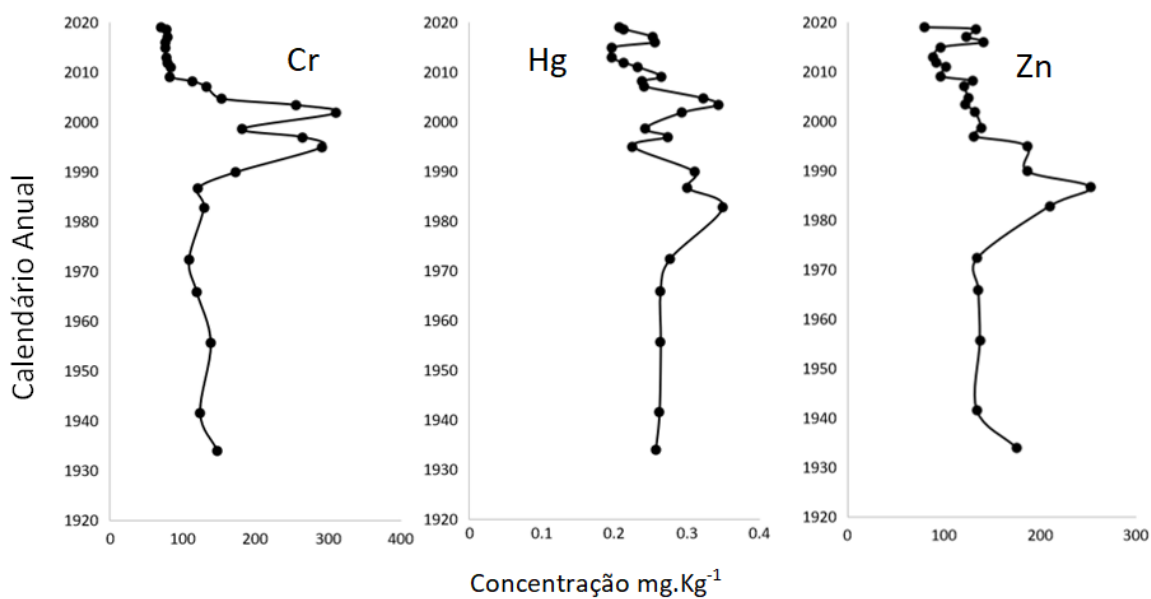


Figura 24: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Vigário-2.

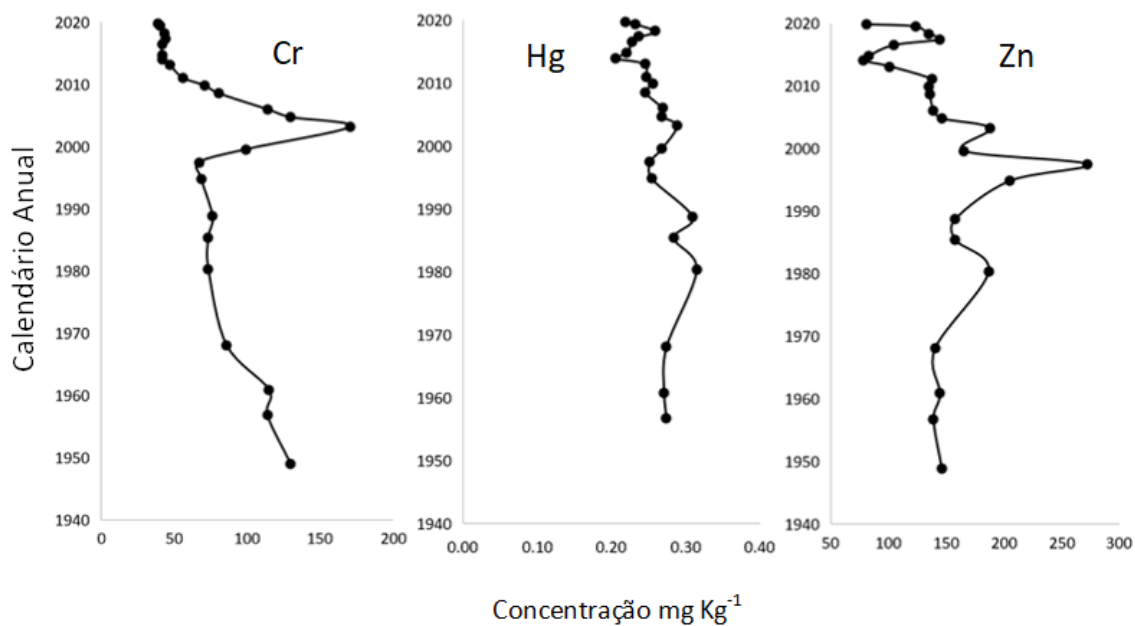


Figura 25: Variação temporal da concentração dos metais no testemunho de Vigário-3.