

# 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<sup>1</sup>, Veridiana Martins<sup>2</sup>, Ana Paula Queiroz<sup>3</sup>, Ana Paula Rios<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Geociências - USP. Rua do Lago,562. São Paulo (SP). higor.silva@usp.br

<sup>2</sup> Instituto de Geociências - USP. Rua do Lago,562. São Paulo (SP). veridian@usp.br

<sup>3</sup> Waterloo Brasil Ltda. Rua Deputado Lacerda Franco. São Paulo (SP). ana.queiroz@waterloo.com.br

<sup>4</sup> Instituto de Geociências - USP. Rua do Lago,562. São Paulo (SP). anapaula.rios@usp.br

**Palavras-Chave:** Isótopos; Chumbo; Hidrogeoquímica

## INTRODUÇÃO

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.

## ÁREA DE ESTUDO

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 (Figura1).



Figura 1:

Localização das plumas na área industrial. Extraído e Modificado de Waterloo Brasil, (2016).

Nesta área é predominante a ocorrência do Grupo Itararé, que 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).

O Sistema Aquífero Tubarão 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)

## **CONSIDERAÇÕES SOBRE O CHUMBO**

O chumbo é um elemento metálico, que 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).

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), sendo os principais minerais: galena (PbS), cerussita (PbCO<sub>3</sub>) e anglesita (PbSO<sub>4</sub>).

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.

## **FURO DE SONDAGEM**

A sondagem foi realizada ao lado do 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 µg/l) acima da potabilidade e do limite de intervenção CETESB.

## **AMOSTRAS DE ÁGUA**

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. 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, sódicas cloretadas e mista bicarbonatadas.

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.

O diagrama de Eh x pH revela que as fases sólidas PbSO<sub>4</sub> e PbCO<sub>3</sub> seriam as mais estáveis dentro do range de Eh e pH obtidos nas últimas três campanhas. Entretanto, verifica-se nos resultados para ânions, que

não foram apontadas concentrações  $SO_4$  e de  $CO_3$ , o que sugere que o aquífero não tem capacidade suficiente para promover a saturação total da concentração de Pb.

## ISÓTOPOS

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 (Figura 2).

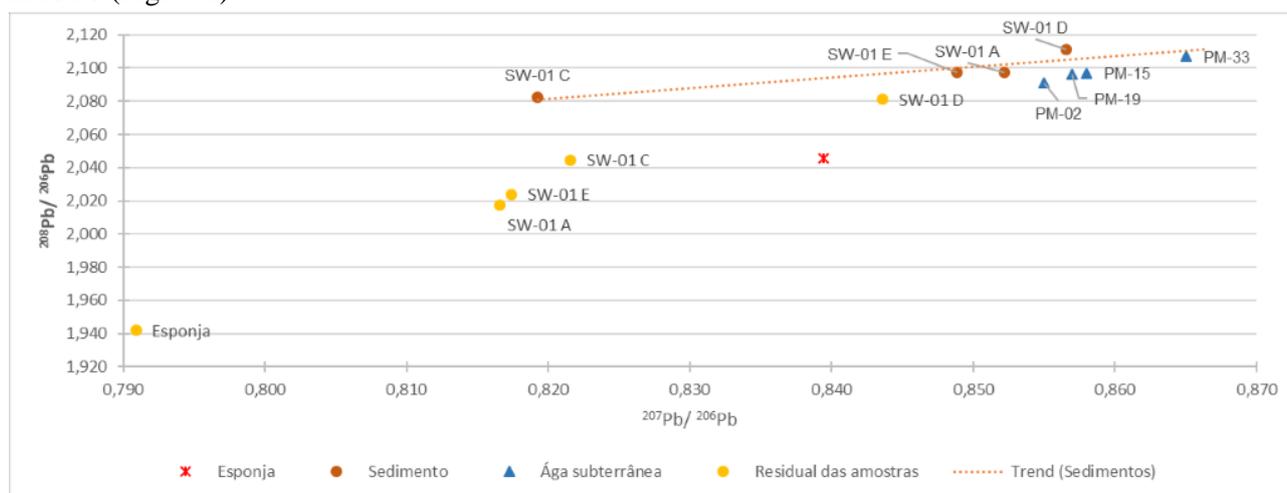


Figura 2: Gráfico das razões isotópicas das amostras de resíduo visualizadas juntamente com as amostras de lixiviado

O PM-19 e PM-15 possuem assinaturas muito próximas, 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 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. 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.

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.

## CONCLUSÕES

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 geologia e as condições hidrogeoquímicas do aquífero. Não há evidências de contaminação antrópica nos demais poços

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CESTESB, (2016). Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2013-2015. São Paulo.
- DAEE, (2005). Mapa de águas subterrâneas do estado de São Paulo. São Paulo, p 119.
- 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. 311-31
- DOMY C. A. (2013). Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer Science & Business Media
- MILANI, E. J. (1997). Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental. 2v. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre
- 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.
- WATERLOO BRASIL (2016). Campanha de Monitoramento Geral.
- WATERLOO BRASIL (2017). Campanha de Monitoramento Geral.