



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



**Conexão entre fonte de sedimento e ambiente de deposição com base na
assinatura química elementar**

Mestrando: Leonardo Fonseca da Silveira Andeoni

Orientador: Dr. Rodrigo Oliveira Bastos

Guarapuava – Paraná

2017



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



“O que sabemos é uma gota, o que não sabemos é um oceano”

Sir Isaac Newton



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe por tudo que fez por mim.

Aos professores Dr. Rodrigo Oliveira Bastos e Dr. Fábio Luiz Melquiades pela oportunidade de participar nesta pesquisa, pelo apoio e contribuição com a minha formação profissional.

Ao professor Dr. Edivaldo Lopes Thomaz pelas contribuições e parcerias nos projetos de pesquisa.

Ao professor Dr. Valdemir Antoneli pelo auxílio neste trabalho.

Agradeço também às professoras Dra. Maria Lurdes Felsner e Dra. Sueli Pércio Quinaia pelas sugestões e auxílios.

À professora Dra. Isis Caetano pelo auxílio nas análises de componentes principais.

Aos meus amigos.

À CAPES pelo incentivo a pesquisa.

À UNICENTRO pelo espaço e incentivo.

E a Deus!



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Resumo

Os processos erosivos prejudicam a agricultura e o meio ambiente. Os estudos de áreas fontes de sedimentos são importantes para avaliar impactos gerados e apontar possíveis soluções para resolvê-los ou minimizá-los. A proposta deste trabalho foi o estudo dos solos e sedimentos de uma encosta com plantação de tabaco localizada na Bacia do Arroio Boa Vista, município de Guamiranga – PR para identificar fontes geradoras de sedimentos ao longo da vertente e avaliar a sua conectividade com a deposição em zona ripária, correlacionando a localização e a profundidade das amostras com sua assinatura química. Perfis de solo e amostras superficiais foram coletados ao longo da encosta e na zona ripária (dois da área de deposição e dois de áreas não perturbadas, área de controle) e três amostras superficiais foram coletadas nos pontos de conexão entre estas duas zonas. Os perfis foram coletados em cinco profundidades: 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm. As técnicas analíticas aplicadas foram a espectrometria gama para determinação de eU, eTh, K e ^{137}Cs e a Espectrometria de Fluorescência de Raios X para Fe, Ti, Ca, Mn, Zr e Sr. Os intervalos de valores encontrados estão de acordo com valores típicos destes metais em solos. Foi identificado ^{137}Cs na camada superficial do ponto de controle, confirmando que esta zona não foi perturbada desde o último *fallout* global de ^{137}Cs que ocorreu em 1964. Também foi detectado o ^{137}Cs somente na camada de 30 a 40cm de profundidade do depósito, o que indica que os sedimentos provenientes da fumicultura, se situam, principalmente, acima dos 30 cm de profundidade. Foram realizadas análises estatísticas de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) e de agrupamento hierárquico (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) e interpretadas junto com os resultados de ^{137}Cs . A conexão entre vertente e zona ripária é observada nas PCA's e confirmada por HCA, visto que há similaridade nas assinaturas químicas elementares entre os solos revolvidos na vertente, os sedimentos presentes na conexão e os depositados na zona ripária. As variáveis responsáveis por essa resposta são: K, Mn, Sr, Ti e Zr, sendo que esses elementos, com exceção de Ti, possuem significativa mobilidade em solo. Além disso, as amostras de solos revolvidos são semelhantes entre si e diferentes daquelas de profundidade tal qual o revolvimento realizado na vertente não alcança. Apesar de eU e eTh estarem presentes nos fertilizantes administrados no solo da vertente, não são traçadores úteis para estabelecer conectividade entre vertente e zona ripária, mas sim responsáveis por agrupar as amostras de solos revolvidos na vertente de forma mais pronunciada que as demais variáveis.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Abstract

Erosive processes are harmful to the agriculture and the environment. Studies on sediment sources are important in order to evaluate the impacts generated and to point out possible solutions to solve it or to minimize the trouble generated. This work has been accomplished in order to study the soils and sediments of a hillslope where there is a tobacco culture. It is located in the Bacia do Arroio Boa Vista (Basin), Guamiranga – PR, in Brazil. The objective of this work was the identification of sediment sources along the hillslope and the evaluation of its connectivity with the riparian zone, correlating the location and depth of the samples with their chemical signature. Four soil and sediment profiles were sampled along the slope, four profiles along the riparian zone (two from the deposition site and two from the undisturbed, control site) and three surface samples were collected at the points of connection between these two sites. The profiles were collected at five depths: 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 and 40-50cm. The analytical techniques applied were gamma spectrometry, to determine eU, eTh, K and ^{137}Cs , and X-ray Fluorescence Spectrometry to determination of Fe, Ti, Ca, Mn, Zr and Sr. The measured concentration values are in agreement with typical values of these metals in soils. ^{137}Cs were identified on surface of the control point, confirming that this zone has not been disturbed since the last global fallout of ^{137}Cs that occurred in around 1964. In addition, the ^{137}Cs were only detected in the 30 to 40 cm deep layer of the deposit, indicating that the sediments coming from the tobacco cultivation are mainly above the 30 cm deep. Some PCA's with the average values per depth and location were performed and interpreted together with the results of the ^{137}Cs . Connection between hillslope and riparian zone it is observed on the PCA's as confirmed by the HCA's. The variables responsible for this response are: K, Mn, Sr, Ti e Zr, Th. Except for Ti, these elements have significant mobility. Samples of revolved soils are similar to each other and different from those of depth such that the stirring carried out on the slope does not reach. Although eU and eTh are present in the fertilizers administered in the soil of the slope, they are not useful tracers to establish connectivity between slope and riparian zone, but are responsible for grouping the soil samples revolved in the slope more pronounced than the other variables.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.2 Definições e conceitos.....	4
3.2.1 Processos erosivos.....	4
3.2.2 Vertente.....	4
3.2.3 Conectividade.....	6
3.2.4 Zona Ripária.....	8
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
4.1 Problemas associados aos sedimentos.....	9
4.2 <i>Fingerprinting</i> e outros estudos relacionados a pesquisa.....	10
4.3 Geoquímica e características dos elementos estudados.....	12
4.3.1 Ca.....	12
4.3.2 Fe.....	13
4.3.3 Mn.....	13
4.3.4 Th.....	14
4.3.5 U.....	15
4.3.6 K.....	16
4.3.7 Sr.....	16
4.3.8 Zr.....	17



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



4.3.9	Ti.....	18
4.3.10	Cs.....	18
4.3.11	Fallout de ¹³⁷ Cs.....	19
4.4	Formas de interações da radiação com a matéria.....	20
4.5	Fundamentos de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia.....	21
4.6	Fundamentos de Espectrometria Gama.....	23
4.6.1	Espectrometria gama com detecção por cintilação.....	23
4.7	Análise de Componentes Principais.....	24
4.8	Análise de Agrupamento Hierarquico.....	25
5.	MATERIAL E MÉTODOS.....	25
5.1	Área de estudo.....	26
5.2	Coleta das amostras.....	28
5.3	Preparo das amostras.....	29
5.4	Equipamentos de análise de espectrometria gama e EDXRF.....	30
5.5	Calibração da Eficiência; Quantificação Elementar por EDXRF.....	30
5.6	Calibração da Eficiência; Quantificação da Concentração Elementar por Espectrometria Gama.....	31
6.	RESULTADOS.....	34
6.1	Identificação de ¹³⁷ Cs nas amostras de solo e sedimentos.....	34
6.2	Análises quantitativas elementares.....	37
6.3	Análises de componentes principais.....	46
7.	DISCUSSÃO.....	55
8.	CONCLUSÕES.....	58
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Ac	Actíneo
As	Arsênio
Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
Cs	Césio
Cu	Cobre
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão em energia
eTh	Tório equivalente
eU	Urânio equivalente
Fe	Ferro
HCA	Análise de agrupamento hierárquico
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica (Internacional Atomic Energy Agency)
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
PCA	Análise de Componentes Principais
Pb	Chumbo
Ra	Rádio
Rd	Radônio
Sr	Estrôncio
Th	Tório
Tl	Tálio
U	Urânio
XRF	Fluorescência de raios X
Zn	Zinco
Zr	Zircônio



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura de amostras utilizadas e profundidades.....	29
Tabela 2. Dados da construção das curvas de calibração para medidas de EDXRF.....	31
Tabela 3. Matriz sensibilidade de eTh, eU e K.....	34
Tabela 4. Limites de detecção e quantificação obtidos para o K, o eU, o eTh e o ¹³⁷ Cs..	34
Tabela 5. Valores de concentração de atividade e seus devidos erros em Bq.kg ⁻¹ encontrados para o ¹³⁷ Cs nas amostras da zona ripária..	35
Tabela 6. Concentração de atividade total em Bq.kg ⁻¹ de ¹³⁷ Cs em inventários de referência de Londrina obtidas de três áreas nativas no ano de 2001 e estimados para a data das medidas deste trabalho (2015). Retirado de Andrello et al. (2005). ..	36
Tabela 7. Concentração dos metais em amostras de solos e sedimentos da vertente estudada.....	38
Tabela 8. Contribuição das variáveis em cada PC da PCA com todos os valores de concentração média por profundidade, separados para cada área: controle, vertente e deposição.....	48
Tabela 9. Contribuição das variáveis em cada na PCA com os valores de concentração média de K, eU e eTh.....	51
Tabela 10. Contribuição das variáveis na PCA com os valores de concentração média de Ti, Mn, Sr, Zr e K.....	54



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vertente estudada onde é realizada plantio de tabaco.....	6
Figura 2. Ponto de vista da vertente próximo aos pontos de conexão.....	6
Figura 3. Zona de conexão ente vertente e zona ripária.....	8
Figura 4. Perfil de referência Zonaripária.....	9
Figura 5. Etapas básicas da análise por EDXRF (Parreira, 2006).....	22
Figura 6. Ilustração da excitação por Raios X e ejeção de um elétron da camada K de um átomo de Ti. (Adaptado de AMPTEK, 2014).....	23
Figura 7. Ilustração do salto quântico para preencher a vacância e emissão de raios X característico. (Adaptado de AMPTEK, 2014).....	24
Figura 8. Localização da área de estudos. Retirada de Caracterização do meio físico da bacia Arroio Boa Vista – Guamiranga-PR – Caminhos de Geografica – revista on line. Elaborada e adaptada por Antoneli. V (2004).....	27
Figura 9. Imagem de satélite da bacia Arroio Boa Vista - Retirada do Google Maps. A elipse vermelhar circula a vertente, o ponto amarelo superior indica o topo da vertente e o inferior indica a zona ripária.....	28
Figura 10. Imagem de satélite da vertente estudada dentro da bacia Arroio Boa Vista - Retirada do Google Maps. Os pontos amarelos representam os pontos de coleta da vertente, vermelhos de conexão, rosa de controle e branco de depósito.....	28
Figura 11. Espectro característico, apresentando as janelas de energia geralmente utilizadas para as estimativas de U, Th e K. Retirado de IAEA (2003).....	33



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Figura 12. Gráficos dos perfis de concentração elementar do Ca e Mn nas amostra dos pontos de depósito em percentagem.	41
Figura 13. Perfil de concentração elementar de Ca e Mn nas amostra de vertente em percentagem.....	42
Figura 14. Perfis de concentração elementar do Fe nas amostras de Depósito em partes por milhão.....	43
Figura 15. Perfis de concentração elementar de Ti nas amostras de Depósito em partes por milhão.	44
Figura 16. Perfis de concentração elementar de Ti nas amostras de Controle em partes por milhão.....	45
Figura 17. Gráficos dos perfis de concentração elementar de eTh nas amostras de depósito em partes por milhão.....	45
Figura 18. Análise de Componentes Principais das amostras de solos e sedimentos da vertente estudada, utilizando todas as variáveis.....	47
Figura 19. Análise de Agrupamento das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando todas as médias das concentrações.....	48
Figura 20. Análise de Componentes Principais das amostras de solos e sedimentos da vertente estudada com os elementos K, eU e eTh.....	50
Figura 21. Análise de Agrupamento das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando todas as médias das concentrações.....	51
Figura 22. Análise de Componentes Principais das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando as médias das concentrações de K, Sr, Ti, Zr e Mn.....	53

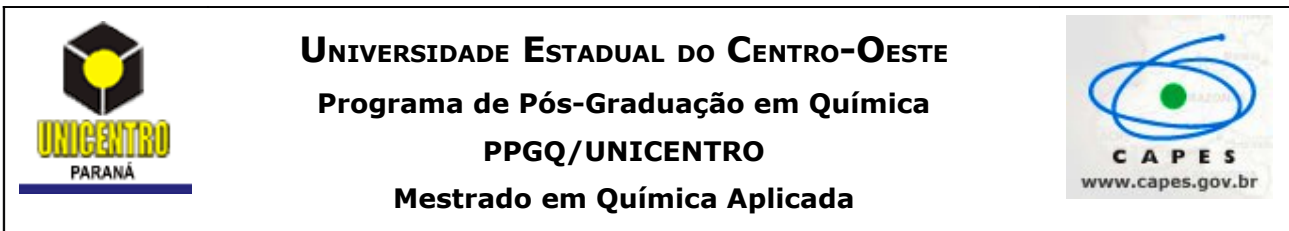


Figura 23. Análise de Agrupamento das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando todas as médias das concentrações de K, Sr, Ti, Zr e Mn.....54



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Energia cinética do elétron ejetado durante o Efeito Fotoelétrico.....	21
Equação 2 – Limite de detecção para EDXRF.....	31
Equação 3 – Limite de quantificação para EDXRF.....	32
Equação 4 – Equação para calibração de energias para espectrometria gama.....	33
Equação 5 – Equação 3 simplificada.....	33
Equação 6 - Limite de detecção para espectrometria gama.....	34
Equação 7 - Limite de quantificação para espectrometria gama.....	34



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



1. INTRODUÇÃO

A erosão de solos é um problema que gera graves prejuízos no mundo todo. Os impactos podem ser divididos em *on-site*, que são impactos na qualidade dos solos e no rendimento das lavouras, ou ainda *off-site*, que seriam impactos na qualidade das águas de rios, inundações em áreas urbanas, rompimento de barreiras e interdição de estradas, assoreamento de rios e desabastecimento de mananciais hídricos (Tôsto et al, 1995).

A degradação de solos causada pelos processos erosivos acelerados devido a agricultura é uma ameaça à produção agrícola e ao meio ambiente. Anualmente, mais de 820 milhões de toneladas de solos agrícolas são perdidas no Brasil, gerando um prejuízo estimado em mais de US\$ 5 bilhões/ano. No mundo, as estimativas dos prejuízos chegam a US\$ 400 bilhões/ano. E as perdas de nutrientes por conta da degradação de solos geram prejuízos da ordem de 1,5 bilhões dólares (Pruski et al, 2006; Lal, 1998 apud Momoli).

Os sedimentos finos podem gerar uma série de impactos negativos ao meio ambiente como a diminuição da qualidade da água (Wang et al., 2015), a redução da capacidade de abastecimento de bacias (Papanicolaou et al., 2003), alteração da morfologia dos canais fluviais (Morris, 1997), o aumento dos níveis de turbidez da água, o que resulta no abafamento dos habitats aquáticos e o aumento da mortalidade dos seres (Shepard et al, 1984) e ainda, o aumento da entrada de nutrientes (Edwards et al., 2000) e contaminantes nos riachos (Stone & Haight, 2000).

Sendo assim, o avanço nos estudos de identificação de fonte de sedimento é crucial para conhecer o potencial poluidor, avaliar os impactos gerados pelos sedimentos e o desenvolvimento de medidas de controle adequadas para as fontes ativas de produção de sedimentos, visando a conservação dos solos e água nas bacias hidrográficas (Walling, 2013).

A proposta do trabalho é o estudo de solos e sedimentos de uma encosta com plantação de tabaco localizada na Bacia do Arroio Boa Vista, Guamiranga-PR. O objetivo é



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



identificar fontes geradoras de sedimentos ao longo da vertente assim como avaliar a deposição dos mesmos em zona ripária. Para isso, seguiram-se os seguintes passos: medida da concentração de elementos metálicos em amostras de solos e sedimentos ao longo da encosta até a zona ripária; análise da distribuição das concentrações na sequência topográfica e em perfis de profundidade, buscando correlacionar a localização e a profundidade das amostras com sua assinatura química; classificação das amostras de acordo também com suas assinaturas químicas elementares, aplicando análise estatística multivariada, mais especificamente Análise de Componentes Principais (PCA). As análises químicas elementares foram feitas utilizando as técnicas de espectrometria gama e Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar fontes geradoras de sedimentos de uma vertente e correlacionar com depósito em zona ripária.

2.2 Objetivos específicos

- 1 Avaliar a distribuição de elementos químicos na sequência topográfica e em perfis de profundidade;
- 2 Correlacionar a localização e a profundidade das amostras com sua assinatura química;



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.2 Definições e conceitos

3.2.1 Processos erosivos

Os processos erosivos em vertente são responsáveis por fornecerem sedimentos finos ao canal fluvial (Thomaz & Melquiades, 2009). O início dos processos erosivos se dá com o efeito *splash* em solo desprotegido da vegetação, logo quando começa a chover. O impacto das gotas de água no solo quebra os agregados do solo desprendendo as partículas menores que salpicam com a energia da gota de chuva e entopem os poros de drenagem. Esse selamento superficial impede a infiltração e intensifica o escoamento da água que transporta as partículas de solo até alcançarem a velocidade crítica de deposição na zona ripária. Então, outros tipos de erosão podem ocorrer como laminar, sulcos e ravinas, intensificando a quantidade de sedimentos (Antoneli, 2009). O processo pode ser resumido em três etapas: a) Destacamento das partículas do solo; b) Transporte e c) Deposição.

3.2.2 Vertente

Dylik (1968 apud Caseti, 2005) definiu pela primeira vez uma vertente como “toda superfície terrestre inclinada, muito extensa ou distintamente limitada, subordinada às leis gerais da gravidade”.

No Dicionário Geológico-Geomorfológico (GUERRA, 1993) o termo vertente é definido como “planos de declives variados que divergem das cristas ou dos interflúvios, enquadrando o vale”. As vertentes são unidades básicas do relevo e fundamentais para explicar o desenvolvimento das paisagens. Guerra diz que as vertentes podem ser classificadas basicamente em planas, côncavas e convexas. Submetidas aos processos de intemperismo, cada tipo de vertente depende do clima, da natureza da rocha, da estrutura e do volume do relevo.

A vertente estudada é de tipo côncavo e está apresentada nas Figuras 1 e 2.



Figura 1. Vertente estudada onde é realizada plantio de tabaco.



Figura 2. Ponto de vista da vertente próximo aos pontos de conexão.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



3.2.3 Conectividade

Segundo os autores Michaelides e Chappell (2009), nos últimos anos, houve um aumento notável na quantidade de pesquisas que englobam o conceito conectividade. O principal interesse das pesquisas que envolvem este tema tem como finalidade a compreensão dos processos de captação como a transferência de nutrientes, de sedimentos da vertente para os rios e dos processos biológicos em escalas de espaço e tempo diferentes.

O termo conectividade possui diferentes definições e abordagens entre as literaturas de hidrologia, geomorfologia e ecologia. E também pode se diferenciar dentro de cada uma destas áreas de estudo. Em geral, este conceito é relativo às conexões físicas existentes entre as partes de uma captação de encostas e os demais destinos dos sedimentos (Michaelides & Wainwright, 2002; Brierly et al., 2006 apud Michaelides & Chappell, 2009), aos seus efeitos na água, à transferência de materiais, aos processos biológicos (Michaelides & Chappell, 2009) e à capacidade desses materiais se moverem dentro do sistema (Hooke, 2000).

A literatura geomorfológica trata a conectividade como um processo e a define como "a transferência de sedimentos de uma zona ou local para outro" (Hooke, 2003 apud Michaelides & Chappell, 2009). A literatura hidrológica entende conectividade como "a transferência hidrológica de massa, momento, energia ou organismos dentro ou entre compartimentos do ciclo hidrológico" (Pringle, 2003, p.2685; Freeman *et al.*, 2007; Nadeau and Rains, 2007; Tetzlaff *et al.*, 2007 apud Michaelides & Chappell, 2009).

Segundo Antoneli e Thomaz (2010), para proporcionar uma melhor aeração no solo, da qual as plantas de tabaco necessitam, são construídos camalhões e realizado revolvimento nos solos. Como a umidade prejudica a aeração (principalmente em solos argilosos), estes camalhões são construídos para auxiliar a drenagem por meio de um desnível que favorece uma maior concentração de água nas entrelinhas. Esta concentração intensifica o escoamento e, conseqüentemente, os processos erosivos na vertente. Sulcos

podem se formar e atuarem como conectores entre a plantação, as estradas e outros carregadores do meio agrícola com o destino final, os corpos hídricos.

Para que a água não se acumule nas partes mais baixas da plantação, é muito comum que os agricultores abram espaços na vegetação entre a vertente e a zona ripária (Figura 3), de forma que, finalmente, escoem para o rio. No transecto estudado, o escoamento ocorre diretamente para a zona ripária, localizada exatamente entre a plantação e o rio. Sendo assim, os principais conectores horizontais são as entrelinhas da plantação, três aberturas feitas pelo agricultor (entre a zona ripária e a vertente) e uma ravina.



Figura 3. Zona de conexão ente vertente e zona ripária.

Segundo Horton (1945 apud Guerra, 1997), a formação de uma ravina se dá quando a capacidade de infiltração do solo é inferior a precipitação. A água se acumula nas depressões e desce em forma de escoamento laminar. Quando a força de cisalhamento é suficiente para arrastar as partículas e provocar uma incisão no solo o escoamento pode

evoluir para uma ravina (Guerra, 1999), que exerce grande influência no transporte de materiais.

3.2.4 Zona Ripária

Zona intermediária entre os ecossistemas aquáticos e terrestres de saturação hídrica da microbacia. Desempenha funções hidrológicas e ecológicas. Das funções hidrológicas estão: a) geração do escoamento direto (Lima, 2008), b) quantidade de água (Elmore & Beschta, 1987 apud Lima, 2008), c) manutenção da qualidade da água que emana da microbacia (Kunkle, 1974 apud Lima, 2008), d) ciclagem de nutrientes proporcionada pelo efeito de filtragem e e) interação direta com os ecossistemas aquáticos (Gregory et al., 1991 apud Lima, 2008; Beschta, 1991 apud Lima, 2008).

Das funções ecológicas estão: a) precipitação direta nos canais, b) escoamento superficial, c) escoamento superficial em áreas saturadas, d) escoamento sub-superficial e expansão da área variável de afluência (Lima, 2008).



Figura 4. Perfil de referência Zona ripária.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



4. Revisão Bibliográfica

4.1 Problemas associados aos sedimentos

Os sedimentos (em especial, as partículas finas) podem gerar uma série de impactos negativos para o ambiente. A carga de sedimento suspensa a) diminui a qualidade da água (Wang et al., 2015); b) modifica a capacidade de abastecimento de bacias (Papanicolaou et al., 2003 apud Haddadchi et al., 2013); c) altera a morfologia dos canais fluviais (Morris, 1997 apud Haddadchi et al., 2003), d) aumenta os níveis de turbidez da água, o que resulta no abafamento dos habitats aquáticos e o aumento da mortalidade dos seres (Shepard et al., 1984) e ainda, e) aumenta a entrada de nutrientes (Edwards et al., 2000) e contaminantes nos riachos (Stone & Haight, 2000).

Wang et al. (2015) estudaram a relação existente entre nutrientes poluentes e sedimentos em suspensão no rio Yangtze e dois afluentes. Os autores constataram que a quantidade de partículas menores que 0,02 mm impacta na qualidade da água. E que existe uma forte relação entre as concentrações de fósforo (P) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO_{Mn}) e a quantidade de sedimentos suspensos.

Shepard et al. (1984) estudaram a influência de sedimentos finos na sobrevivência de embriões de Truta-touro. O pesquisador concluiu que a quantidade de sedimento fino superiores a 30% no leito do rio, faz com que a mortalidade dos embriões aumente. E quando é 40%, menos de 20% de embriões conseguem sobreviver.

Portanto, o avanço nos estudos de identificação de fontes de sedimentos é crucial para compreender melhor a dinâmica de sedimentos (Lima, 1989), visando contribuir com o desenvolvimento de medidas de controle do sedimento associado aos agentes contaminantes, dos meios de contaminação e das vias de fontes difusas (Walling, 2013). A necessidade desses estudos foi relatada pela primeira vez em 1970 por uma pesquisa realizada pela *US-Canada International Commission on the Great Lakes (IJC)* e *Pollution from Land Use Activities Reference Group (PLUARG)*, que teve como objetivo a redução



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



da eutrofização e da poluição no *Lake Erie* e no *Lake Ontário* (PLUARG, 1978 apud Walling, 2013).

Tais estudos de proveniência de sedimentos podem ser divididos em duas classes: I) mensuração direta (ex. mapeamento, pinos de erosão, parcelas de erosão, etc.) e II) mensuração indireta (ex. traçadores ou *fingerprints*) (Collins & Walling, 2004). Sendo que a última engloba os interesses do presente trabalho.

4.2 *Fingerprinting* e outros estudos relacionados à pesquisa

As áreas fonte de sedimentos exercem uma grande influência sobre as propriedades físicas e geoquímicas dos sedimentos mobilizados, que muitas vezes podem se manter preservadas (Ongley, 1981 apud Walling, 2013). É possível identificar as fontes de sedimentos comparando as propriedades dos solos das prováveis fontes com as propriedades dos sedimentos (Walling, 2008). E esta é a finalidade dos métodos de *fingerprinting* que vêm sendo cada vez mais utilizados em muitas pesquisas de identificação de fontes de sedimentos.

A maioria dessas pesquisas de identificação de fontes de sedimentos por *fingerprinting* foca, principalmente, nos sedimentos finos, por possuírem um maior alcance na bacia hidrográfica e fornecerem melhores informações para discriminação das fontes por meio de diversas propriedades como cor (Grimshaw and Lewin, 1980), concentração elementar (Collins et al., 1997; Rollinson, 1993) e de matéria orgânica (Peart, 1993), propriedades magnéticas de minerais (Maher et al., 2009), mineralogia (Pye, 2004) e radionuclídeos (Wilkinson et al., 2009).

As atividades de radionuclídeos que precipitaram da atmosfera nos solos, ^{137}Cs , ^{210}Pb e ^7Be , também são utilizadas em estudos de proveniência de sedimentos. A vantagem em usar estes traçadores é que suas atividades são maiores nas camadas superficiais em que precipitaram e muito baixas ou inexistentes nas camadas inferiores (Olley et al. 2012).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



E ainda, podem ser usados a fim de distinguir solos de uma área perturbada, como em áreas agrícolas, de solos não perturbados (Guzmán et al., 2013) pois estes radionuclídeos precipitados geralmente são misturados pelo manejo, por isto, suas atividades geralmente diminuem nestes solos.

Além desses radionuclídeos, existem aqueles que estão naturalmente presentes em solos e rochas, sendo os mais abundantes: ^{232}Th , ^{235}U e ^{40}K . Mas, também, são encontrados com frequência nas matérias-primas de fabricação de adubos fosfatados e fertilizantes (Guzmán et al., 1995; Khan et al., 1998) e podem ser fontes de radionuclídeos no meio ambiente (San Miguel et al., 2003; Takeda et al., 2006). Por isto, os pesticidas, fertilizantes e outros produtos utilizados nos solos podem ser muito úteis para a discriminação de solos agrícolas de outros tipos de uso da terra (Mukundan et al., 2012).

TAKEDA et al. (2006) estudou o acúmulo de ^{235}U causado pelo uso contínuo de fertilizantes em solos agrícolas durante um período de 61 anos e fez uma comparação com a atividade deste radionuclídeo em solos naturais. O autor constatou que houve um acréscimo de 10 a 200 mg/m² de ^{235}U nas camadas de 0 a 35 cm dos solos agrícolas. Os solos apresentaram uma atividade equiparável ao valor previamente estimado a partir da quantidade de fertilizantes usados e superior àquelas encontradas nos solos naturais. Como os solos que os autores analisaram possuíam uma quantidade de Th muito maior que os fertilizantes continham, as razões U/Th provaram ser bons marcadores, pois a contribuição de Th é insignificante quando comparado à de U. E ainda, a partir de extrações químicas os pesquisadores provaram que esse acúmulo foi influenciado pela presença de matéria orgânica e minerais argilosos não cristalinos.

Nos últimos anos, tem aumentado a utilização de métodos analíticos mais rápidos e baratos em pesquisas. Estes métodos apresentam um bom potencial para caracterização de solos e sedimentos, como a técnica de refletância espectral difusa (Martínez-Carreras et al., 2010; Evrard et al., 2013 apud Walling, 2013) e Espectroscopia de Infravermelho (Hewson et al., 2012 apud Walling, 2013). Outra técnica muito promissora é a EDXRF (Singh et al.,



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



2011; Melquiades et al., 2013) e também a combinação de EDXRF com Espectrometria Gama (Natara et al., 2015).

Singh et al. (2011) analisaram solos de diferentes tratamentos, dentre eles está o uso de fertilizantes e corretivos e outros solos em que não eram utilizados tratamentos químicos. As análises de PCA demonstraram uma diferenciação destes solos. Os autores conseguiram constatar acúmulo de Mn, Fe, Zn, Al, Ca, K e Mg na camada subsuperficial do solo de um dos tratamentos pelo uso indevido de fertilizantes de N, P e K e conseqüentemente a menor absorção de nutrientes pelas plantas.

Melquiades et al. (2013) realizaram uma discriminação de amostras de solos sob áreas de diferentes usos e manejos a partir de análise multivariada dos espectros de energia de Fluorescência de Raios X emitidos pelas amostras de solos e sedimentos. O principal resultado desta pesquisa foi a separação de amostras de solo mais degradados das amostras de floresta.

Castilhos et al. (2015) realizaram uma discriminação de solos em toposequência pelas metodologias analíticas EDXRF e espectrometria gama e PCA. Dentre os principais resultados, está a discriminação das zonas em relação às suas posições na paisagem. Esse resultado foi obtido para as duas vertentes.

4.3 Geoquímica e características dos elementos estudados

4.3.1 Ca

É um metal alcalino-terroso de coloração branca prateada, muito abundante na crosta terrestre. Os principais minerais de cálcio são: a calcita (CaCO_3), o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a fluorite (CaF_2). Os minerais que podem se associar à este elemento são: os carbonatos, os feldspatos, as anfíboles e as piroxênios (Emsley et. al., 1998; Reimann et al., 1998; Deer, 1966 apud Branco, 2005).

Em solos, o Ca possui alta mobilidade e as suas principais barreiras geoquímicas



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



são devidas à sua incorporação em matéria orgânica, à sua adsorção e à diminuição do pH. Geralmente os solos muito ricos em Ca inibem a disponibilidade do Fe. Este elemento é um nutriente essencial para os organismos e provém principalmente de rochas, das fábricas de cal virgem e cimento e de fertilizantes (Reimann et al., 1998). Este elemento possui uma relação direta com o tamanho das partículas de solos (Megumi & Mamuro, 1977).

4.3.2 Fe

É o quarto elemento mais abundante e o segundo mais abundante entre os metais da crosta terrestre. Possui propriedades magnéticas, maleabilidade, ductibilidade e é encontrado sob cor prateada em sua forma metálica. Em contato com o ar atmosférico sua cor muda para castanho avermelhado devido à formação de óxidos e oxi-hidróxidos na superfície deste metal (Emsley, 1998 apud Branco, 2005).

Os principais minerais de Fe são hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) e pirita (FeS_2). Os minerais que se associam a este elemento são: as olivinas, as piroxenas, as anfíbolos, as micas e as granadas (Emsley, 1998 apud Branco, 2005).

As barreiras geoquímicas do Fe são a oxidação; o aumento de pH; a precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos de Fe. Solos pobres em Fe são muito comuns, especialmente, quando possuem muito Ca, como citado anteriormente (Reimann, 1998 apud Branco, 2005).

4.3.3 Mn

O Mn é um metal considerado um dos elementos-traço mais frequentes na litosfera e pode ser encontrado naturalmente nos estados de oxidação que vão de 2+ ao 7+ (Deer et al., 1966 apud Branco, 2005). A espécie com estado de oxidação 2+ pode substituir os cátions Fe^{2+} e também o Mg^{2+} durante os processos magmáticos (Ure & Berrow, 1982 apud



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Branco, 2005).

De acordo com Barlett (1988), o comportamento do Mn em depósitos superficiais sofre influência de diversos fatores: pH, potencial de oxirredução, quantidade de matéria orgânica e equilíbrio com outros cátions como os dos elementos Ca, Fe e Mg (Branco, 2005). E além disso, o Mn transita facilmente de formas oxidadas para reduzidas, tanto quanto o contrário. Por esses motivos o comportamento do Mn é considerado complexo. Os minerais mais importantes são pirolusita, carbonatos e silicatos (Branco, 1982).

Segundo *Koljonen et al*, (1992), citado por Mineropar (2005), o Mn pode ocorrer em canais de drenagem sob diversas formas como silicatos ferromagnesianos detríticos, óxidos de Fe-Mn e coberturas em argilominerais. A dissolução destas fases é lenta em ambientes oxidantes e alcalinos e rápida em condições ácidas e redutoras. As espécies tetravalentes do Mn atuam como captadoras de elétrons durante os estágios iniciais de decomposição anaeróbica da matéria orgânica. Por isso, em condições ácidas o íon Mn^{2+} substitui facilmente o Mn^{4+} que apresenta insolubilidade, como em áreas turfosas mal drenadas ou em sedimentos de drenagem muito profundos. Em águas de canais sob condições predominantemente oxidantes os óxidos de Fe-Mn precipitam facilmente.

4.3.4 Th

O radioelemento Th faz parte do grupo dos Actínídeos e é considerado litófilo, pois se concentra principalmente na parte superior da litosfera e possui comportamento muito semelhante ao do U. O radioisótopo ^{232}Th possui tempo de meia-vida de 14,05 bilhões de anos (Meija et al, 2013). Seu produto de desintegração é o ^{208}Pb . Os demais radioisótopos, como o ^{234}Th e o ^{230}Th , pertencem à série do ^{238}U e raramente são encontrados na natureza. (Rankama & Sahama, 1954 apud Mineropar, 2005).

O Th está presente na natureza nos estados de oxidação 2+, 3+ e 4+, sendo que o estado tetravalente é o que normalmente forma compostos de maior estabilidade. Durante



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



os processos de intemperismo, os compostos de Th^{4+} , como o $\text{Th}(\text{OH})_4$, podem ser hidrolisados e concentrados em minerais residuais, por isso, sofrem pouca influência de processos de transporte.

Segundo Serra (1980), o Th^{4+} é susceptível de ser fixado em argilas, principalmente por associação com os argilominerais presentes. Sua quantidade é dependente do pH e do equilíbrio catiônico do solo. Por isto, com exceção de algumas montmorilonitas, a maioria das argilas apresentam altos teores de Th. E além disto, Durrance (1986 apud Mineropar, 2005) destacou que este radioelemento também é encontrado em sedimentos, sob a forma detrítica com participação na composição de minerais pesados como Allanita, Monazita, Titanita, Torita e Zircão, em concentrações significativas.

Os pesquisadores Megumi & Mamuro (1977) constataram a existência da relação entre os teores de U e Th e o tamanho de partículas de solo de dimensões inferiores à 0,15 mm. Eles concluíram que a concentração de Th e de U aumentava conforme o tamanho das partículas de solo diminuía a partir deste tamanho. Os autores também notaram que este comportamento nos elementos Fe, Mn, Zn e Cu.

Chojnicki (1999) observou a correlação entre a concentração de La, Ce, Pr, Nd, Y, Sc e Th e a quantidade de partículas inferiores entre 0,02 mm e 0,002 mm de diâmetro.

4.3.5 U

O U também é um radioelemento que pertence a família dos actínidos e ocorre como ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U (Rankama & Sahama, 1954). É mais solúvel em soluções oxidantes, alcalinas e ricas em íons carbonatos (CO_3^{2-}) do que em condições ácidas e redutoras, sendo que a forma em que o U é encontrado com o maior grau de solubilidade é o cátion uranila (UO_2^{2+}). O produto da redução ao estado de oxidação 4+ resulta no UO_2 e misturas de outros óxidos como U_3O_8 . Ambientes com CO_2 dissolvido aumentam a solubilidade do U, com a formação do complexo carbonato de uranila $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. O U também pode formar complexos estáveis com fosfatos dissolvidos em solos com matéria orgânica (BGS, 1991 apud Mineropar, 2005).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Nos processos de intemperismo, o U pode formar complexos orgânicos de alta solubilidade e mobilidade. Em condições mais secas, o U pode formar complexos com menor estabilidade (Kabata-Pendias & Pendias, 1992 apud Mineropar, 2005).

4.3.6 K

É um dos metais alcalinos mais reativos e eletropositivos. Na forma pura é mole, apresenta cor prateada em superfície fresca e se oxida rapidamente quando em contato com o ar. É o segundo metal mais leve (Winter, 1998 in Mineropar, 2005) e o sexto elemento mais abundante da Terra.

Como os demais metais alcalinos, ocorre na natureza no estado de oxidação 1+ e pode sofrer deslocamento em minerais pelos elementos Rb, Cs, Ba, Pb e Tl (Koljonen *et al*, 1992 apud Mineropar, 2005). É um dos principais componentes de diversos minerais presentes nas rochas, especialmente feldspatos potássicos e micas (BGS, 1991 apud Mineropar, 2005).

As argilas podem concentrar feldspato potássico por adsorção. Este mineral está presente em sedimentos arenosos e é resistente aos processos de intemperismo (Koljonen *et al*, 1992 in Mineropar, 2005). As fontes de obtenção do K são a silvita, o nitro (KNO_3), a alunita, a leucita, a carnalita, a langbeinita [$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$], a silvinita e polialita (Branco, 1982). Em rochas arenosas, o potássio ocorre principalmente em feldspatos potássicos, micas e na glauconita. Calcários apresentam baixos teores de K_2O (Mineropar, 2005).

4.3.7 Sr

É um metal alcalino-terroso. Ocorre no estado de oxidação 2+ e pode substituir o Ca, o K nas rochas (Koljonen *et al*, 1992 apud Mineropar, 2005).

Segundo os autores Kabata-Pendias & Pendias (1992), citados pelo relatório da Mineropar (2005), o Sr possui propriedades biogeoquímicas semelhantes as do Ca. Por este



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



motivo, normalmente estes metais estão associados nas discussões em relação a seu comportamento. As razões entre Sr e Ca são estáveis na biosfera, por isto, podem ser usadas para identificar um eventual aumento gradativo e progressivo do elemento no ambiente por conta de influências antrópicas ou até mesmo naturais. Em relação à mobilidade, os autores relatam que durante os processos de intemperismo o Sr é bastante móvel, principalmente em meios oxidantes e ácidos, nos quais pode se associar com argilominerais e ser capturado pela matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O Sr possui uma distribuição nos solos que segue a tendência geral da circulação de soluções nos solos. E em solos ácidos, o Sr é fortemente lixiviado. Em solos calcários, o Sr pode ser substituído por vários cátions, em particular, o H^+ (Lagerwerff & Kemper, 1975 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992 e Mineropar, 2005).

Geralmente, os silicatos que possuem Sr possuem alta resistência aos processos de intemperismo. E boa parte do Sr presente em água se deve a facilidade de desintegração que os carbonatos possuem durante tais processos. Apesar de comportamentos similares, o Sr dissolvido migra mais lentamente do que o Ca, e mais rápido do que o Ba, pois o seu raio iônico é maior que o do Ca e menor que o do Ba. Nos sedimentos, precipita como carbonato ou sulfato e ocorre em evaporitos (Koljonen *et al*, 1992 apud Mineropar, 2005).

4.3.8 Zr

É um metal prateado que pode entrar em combustão espontânea quando na forma de pó. Segundo Winter (1998), citado por Mineropar (2005), pode ser encontrado nos minerais apenas com estado de oxidação 4+. Ocorre na natureza sob os estados de oxidação 3+ e 4+ e é um dos minerais mais resistentes que se concentra em sedimentos arenosos contendo minerais pesados durante os processos de intemperismo (Koljonen *et al*, 1992).

Segundo a British Geological Survey (1991), citada pela Mineropar (2005), durante os processos magmáticos, o íon Zr^{4+} é incompatível com os silicatos formadores de rochas mais comuns. Por isso, este íon é distribuído em minerais acessórios como zircão,



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



baddeleyíta e esfeno. Segundo Simpson *et al* (1979) e Hynes (1980), citados por Mineropar (2005), o Zr pode ser remobilizado durante metassomatismos mais intensos e alterações hidrotermais relacionadas a corpos graníticos. Contudo, o Zr é imóvel nos outros ambientes, com níveis comparáveis àqueles presentes em rochas metamórficas, conforme Shaw (1954), Engel & Engel (1960), Tarney & Saunders (1979) citados por Mineropar (2005).

Os principais minerais que possuem Zr são a baddeleyíta, a zirconita, a eudialita, além do Zircão. A concentração de Zr em rochas sedimentares depende da concentração de zircão e esfeno (Branco, 1982 apud Mineropar, 2005).

4.3.9 Ti

O Ti pode ocorrer na natureza nos estados de oxidação 2+, 3+ e 4+. Nas rochas, está presente nos minerais: esfeno, ilmenita e rutilo e nos minerais máficos, micas, anfibólios e piroxênios (Koljonen *et al*, 1992).

O íon Ti^{4+} pode ser distribuído em óxidos de Fe-Ti e Fe, como ilmenita e magnetita, ou em uma ou mais fases polimorfas de TiO_2 , como rutilo, anatásio e brookita. A compatibilidade do Ti nos primeiros estágios de fracionamento resulta no seu enriquecimento em rochas básicas e ultrabásicas e também, as que apresentam acidez baixa, com cerca de 0,2% TiO_2 (BGS, 1991 apud Mineropar, 2005). Em basaltos, minerais de ilmenita com granulação fina, titano-magnetita e rutilo podem constituir importantes minerais de Ti, enquanto que nos granitos, o esfeno é o maior portador do elemento (Ure & Berrow, 1982 apud Branco, 2005).

4.3.10 Cs

O Cs pertence à família dos metais alcalinos e possui oxidação 1+ com mais de 30 isótopos conhecidos. Segundo a Mineropar (2005), o Cs possui comportamento muito



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



semelhante ao do K durante os processos de diferenciação magmática. Portanto, pode substituí-lo em retículos cristalinos de alguns minerais, como micas e feldspatos o que aumenta as quantidades do elemento. O Cs possui características geoquímicas muito similares às do Rb (Kabata-Pendias & Pendias, 1992 apud Mineropar, 2005). Durante os processos de intemperismo, também é muito semelhante ao do Rb. Porém, sua migração em solos tende a ser muito mais lenta por possuir um raio iônico maior que o do Rb. Devido a isto, é adsorvido facilmente por colóides e sedimentos ricos em argilominerais (Koljonen *et al*, 1992 in Mineropar, 2005). Além disso, Cs pode se acumular em horizontes orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992 apud Mineropar, 2005).

O Cs pode ser obtido através dos minerais polucita e lepidolita (aluminossilicato de K e Li) (Branco, 1982). As formas naturais de Cs, como o ^{133}Cs , não são radioativas. As formas radioativas (^{134}Cs e o ^{137}Cs) são produtos de explosões nucleares ou de fissão de U em usinas atômicas, sendo que o mais conhecido é o ^{137}Cs . Este radionuclídeo pode ser introduzido nos solos por contaminação, como o acidente de Chernobyl, ou “*fallouts*” radioativos por explosões nucleares.

4.3.11 *Fallout* do ^{137}Cs

As explosões nucleares no decorrer da história contaminaram o ambiente com ^{137}Cs por *fallout* radioativo em escala global. Os radionuclídeos provenientes dos *fallouts* são menos frequentes no hemisfério sul do que no hemisfério norte, pois boa parte das explosões nucleares ocorreram no hemisfério norte (Melquiades, 2000).

Uma explosão nuclear produz uma nuvem de gás e vapor de alta temperatura que quando esfria favorece a formação de óxidos. Bombas nucleares de baixo poder espalham os fragmentos da fissão apenas pela troposfera. Fragmentos maiores caem na superfície terrestre horas depois da explosão e os fragmentos com diâmetro menor que 10 μm são espalhados pelos ventos por todo o planeta, levando de 4 a 7 semanas para se repousarem nos solos. Explosões maiores fazem com que a nuvem produzida atravesse a estratosfera,



levando mais tempo para os fragmentos de fissão repousarem nos solos. O tempo que leva para os fragmentos passarem para a troposfera, após atravessarem a estratosfera, pode variar entre 5 meses e 5 anos, o que depende da localização em que ocorreu cada explosão (Haddadchi et al., 2013; Guzmán et al. 2013).

4.4 Formas de interação da radiação com a matéria

As três formas de interação da radiação gama com a matéria são o Efeito fotoelétrico, Efeito Compton e Efeito de formação de pares elétron-pósitron.

A formação de pares pósitron-elétron ocorre quando há a incidência de um raio gama com energia superior a 1,022 MeV sobre a matéria. Quanto maior a energia eletromagnética maior será esta forma de interação. A energia do raio incidente é absorvida pelas camadas eletrônicas mais internas dos átomos e transformada em massa de repouso de um par pósitron-elétron. Já, a energia excedente (além de 1,022 MeV) é transformada em cinética destas duas partículas. Então, o pósitron e mais algum elétron disponível interagem e se aniquilam, o que produz um par de raios gama de 5,11 MeV de energia (Montanheiro et al., 1977; Boldo & Appoloni, 2010).

O Efeito Fotoelétrico, por sua vez, ocorre quando o fóton incidente é absorvido completamente pelos átomos e um elétron é ejetado. Este elétron ejetado é chamado fotoelétron. A energia cinética deste fotoelétron é igual a energia incidente menos a energia de ligação, E_B . Conforme a equação a 1.

$$E_k = hv - E_B \quad \text{Eq (1)}$$

A vacância deixada pelo fotoelétron é preenchida por um elétron de camada superior. Durante esta transição eletrônica ocorre a liberação de um fóton característico do elemento com energia equivalente à diferença das duas camadas da transição eletrônica (Montanheiro et al., 1977).

O Efeito Compton é a interação de um fóton com um elétron livre. Parte da energia do fóton incidente é transferida para o elétron. O restante da energia é espalhada em forma de outro fóton (Oliveira et. al, 2000).

4.5 Fundamentos de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia

A técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos dos elementos que compõem a amostra (Parreira, 2006). Basicamente, a técnica consiste de três fases: a) excitação dos elementos que constituem a amostra, b) dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e c) detecção dos fótons de raios X (IAEA, 1970), conforme ilustra a Figura 5.

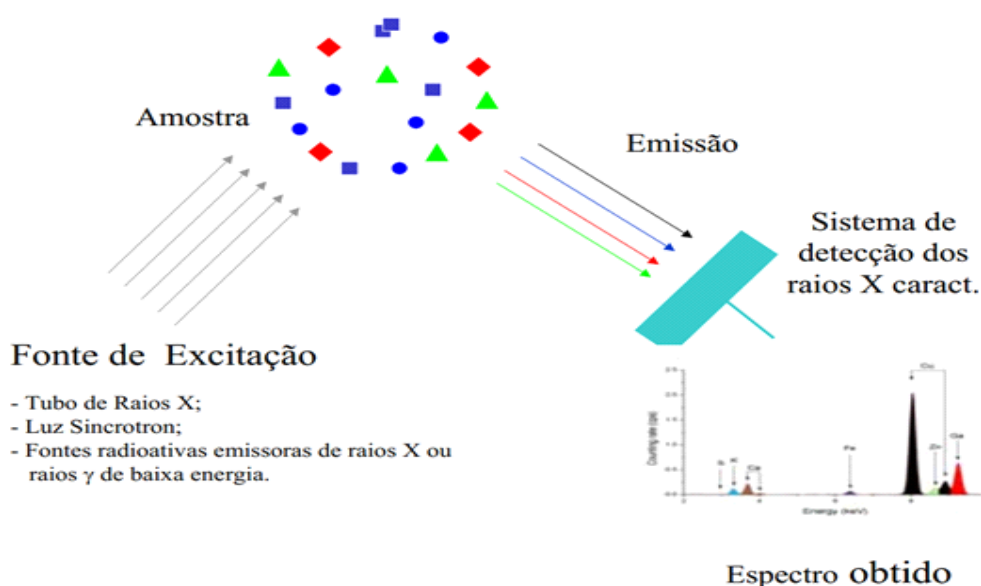


Figura 5 - Etapas básicas da análise por EDXRF (Parreira, 2006)

Quando a amostra é excitada, ocorre o efeito foto-elétrico. Essa forma de interação ocorre quando a energia dos raios X incidentes é superior a energia mínima necessária para expulsar os elétrons dos níveis mais internos do átomo, camadas K, L, M, resultando em uma vacância, conforme ilustra a Figura 6.

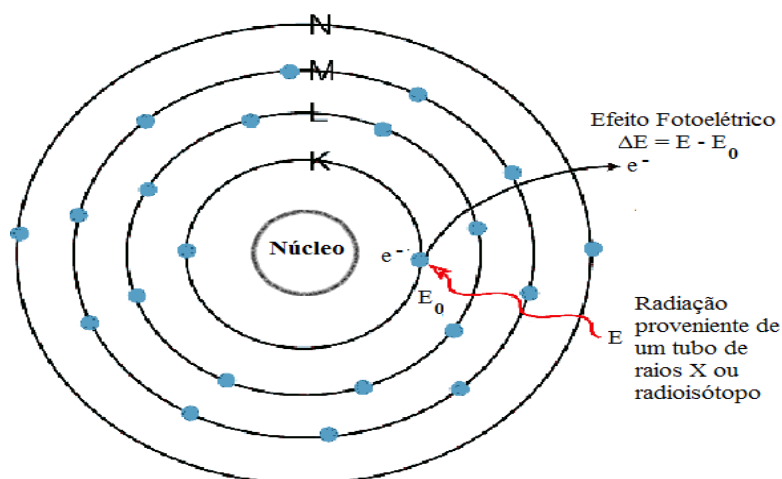


Figura 6. Ilustração da excitação por Raios X e ejeção de um elétron da camada K de um átomo de Ti. (Adaptado de AMPTEK, 2014)

E assim, um elétron de nível superior realiza um salto quântico para ocupar esta vacância gerada, conforme ilustra a Figura 7.

A energia que cada elétron perde na transição eletrônica é emitida em forma de um fóton de raio X característico do elemento que é detectado pelo equipamento. Este fóton é detectado, gerando a informação espectral que é registrada. Sendo assim, um sistema de Fluorescência de Raios-X deve ser constituído por uma fonte para a excitação de amostras, um detector para identificar os fótons característicos dos elementos, placa multicanal que registra o espectro e o sistema eletrônico necessário para a alimentação do sistema (Parreira, 2006).

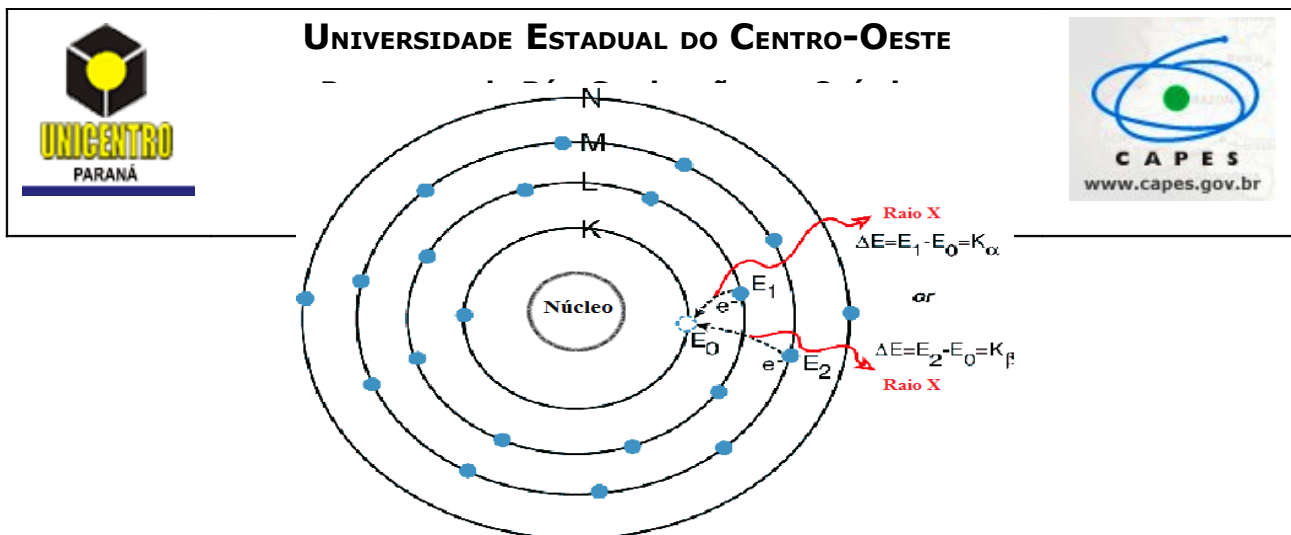


Figura 7. Ilustração do salto quântico para preencher a vacância e emissão de raios X característico. (Adaptado de AMPTEK, 2014).

4.6 Fundamentos de Espectrometria Gama

Na espectrometria gama existe somente a desexcitação de isótopos naturalmente radioativos presentes na amostra. Assim, a técnica consiste em medir diretamente os raios gama emitidos pelas amostras, discriminando suas energias. Os radionuclídeos mais abundantes, são ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K .

4.6.1 Espectrometria gama com detecção por cintilação

O princípio da detecção por cintilação se baseia na produção de pequenas cintilações geradas a partir da interação dos raios gama com o cristal cintilador. Esta cintilação consiste na transformação dos fótons de radiação gama em fótons visíveis e detectáveis pelo instrumento.

Os fótons visíveis gerados pelas cintilações são transmitidos para o fotocátodo de uma válvula fotomultiplicadora acoplada ao cristal. Esta fotomultiplicadora os converte em pulso elétrico com energia proporcional a energia de radiação que inicialmente interagiu com o detector, pois, o número de fótons produzidos pelas cintilações também é



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



proporcional à energia da radiação detectada (Montanheiro et al., 1977).

Apesar de não apresentar a configuração completa das atividades dos radionuclídeos das séries do ^{238}U e do ^{232}Th , as estimativas possíveis com a espectrometria gama com detector de NaI(Tl), incluindo a do ^{40}K , podem dar boas indicações de alguns processos geológicos (Bastos, 2008).

As concentrações de Th e U são determinadas de forma indireta. A de U é estimada pela atividade de ^{214}Bi e do ^{214}Pb . A concentração de ^{232}Th é estimada pela atividade de ^{208}Tl . Sendo assim, as concentrações são expresas em ppm de equivalente-tório (eTh) e ppm de equivalente-urânio (eU) (IAEA, 2003; Bastos, 2008).

A radiação de fundo é resultado da emissão de isótopos naturais e radiação cósmica, que podem interferir na medida da radiação da amostra. Por isto, é realizada a correção a partir de um espectro de fundo com recipiente vazio nas mesmas condições das análises.

4.7 Análise de Componentes Principais

Os métodos de análise multivariada são empregados em tratamentos de dados que requerem determinações simultâneas de diversas espécies em uma ou mais amostras. Esses métodos utilizam algoritmos especiais, com a finalidade de encontrar correlações estatísticas entre dados obtidos em um ensaio experimental, chamadas variáveis independentes, (ex: dados espectrais) e valores de propriedades químicas ou físicas de amostras, chamadas de variáveis dependentes (Neto et al., 2006).

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) foi introduzida inicialmente na área de estatística por Pearson em 1901 e é a base dos métodos modernos do tratamento de dados multivariados. Os objetivos do PCA são: simplificação, redução de dados, modelagem, detecção de *outliers* e classificação (Neto et al., 2006). O PCA fornece uma aproximação, construindo um novo sistema de eixos



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



(denominados “Componentes Principais” ou simplesmente “PC” do inglês, *Principal Components*). Estas PC's representam as amostras, possibilitando visualizar características multivariadas dos dados em menos dimensões. Porém, preserva as informações mais relevantes do conjunto de dados (Neto et al., 2006; Wold et al., 1987).

4.8 Análise de Agrupamento Hierárquico

O objetivo das Análises de Agrupamento Hierárquico (HCA's) é medir a distância entre as amostras e agrupá-las de acordo com essa distância. Se algumas mostras estão próximas, isso quer dizer que são semelhantes em função das variáveis utilizadas na análise.

A HCA's são utilizadas como complemento às PCA's em diversas pesquisas para desvendar em quais agrupamentos as amostras se envolvem. Dentre vários métodos utilizados, o Ward é usado neste trabalho, que leva o nome de seu desenvolvedor, Joe H. Ward, Jr.. O objetivo deste método é separar as amostras em grupos com a menor variância possível. O processo de agrupamento se inicia com os subconjuntos que se unem para formar os subconjuntos de maior hierarquia até esses formarem conjuntos maiores. Desta forma, o resultado gerado por esse tipo de agrupamento hierárquico conterà as menores perdas de informações possíveis em relação ao conjunto original de dados (Ward, 1963).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Área de estudo

A área estudada é uma vertente na qual há o cultivo de tabaco (*Nicotiana tabacum*), pertencente à Bacia Arroio Boa Vista localizada no Município de Guamiranga, na região Centro-Sul do Paraná (Antoneli & Thomaz, 2007). Sua localização está representada na Figura 8 e a bacia também pode ser observada pela imagem de satélite do Google na

Figura 9 e na Figura 10. A cultura de tabaco, que começou cerca de 35 anos atrás, está localizada dentro da bacia em um transecto entre as coordenadas (S 25° 08,311', W 050° 53,307') e (S 25° 08,379'; W 050° 53,278') e pode ser observada na Figura 8, na qual há uma marca indicando a localização da vertente.

Segundo o autor Antonelli (2011), a precipitação média anual da região entre os anos 1988 a 2009 foi de 2023 mm. Sendo que em alguns anos este índice foi maior que em outros, como em 1998, ano com maior pluviosidade total registrada de 2750 mm, e 1994, com 1250 mm, menor índice registrado.

O autor ainda destaca que o inverno é o período de menor pluviosidade (20%) e o verão é o período de maior pluviosidade (30%). Sendo que a menor distribuição do inverno se deve às estiagens na bacia que ocorreram em alguns determinados anos, mas que não se caracterizam como períodos de seca.

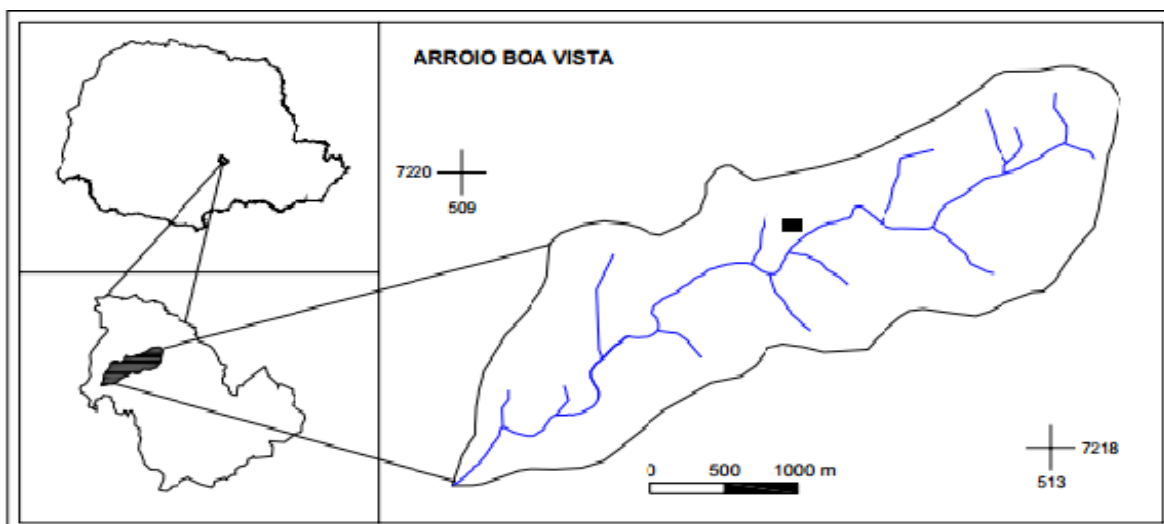


Figura 8. Localização da área de estudos. Retirada de Caracterização do meio físico da bacia Arroio Boa Vista – Guamiranga-PR – Caminhos de Geografica – revista on line. Elaborada e adaptada por Antoneli. V (2004).

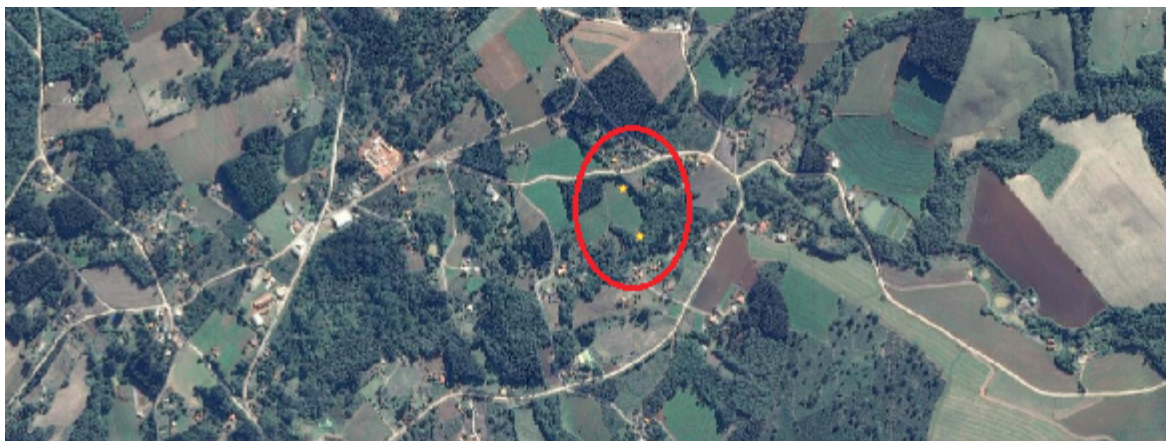


Figura 9. Imagem de satélite da bacia Arroio Boa Vista - Retirada do Google Maps. A elipse vermelha circula a vertente, o ponto amarelo superior indica o topo da vertente e o inferior indica a zona ripária.

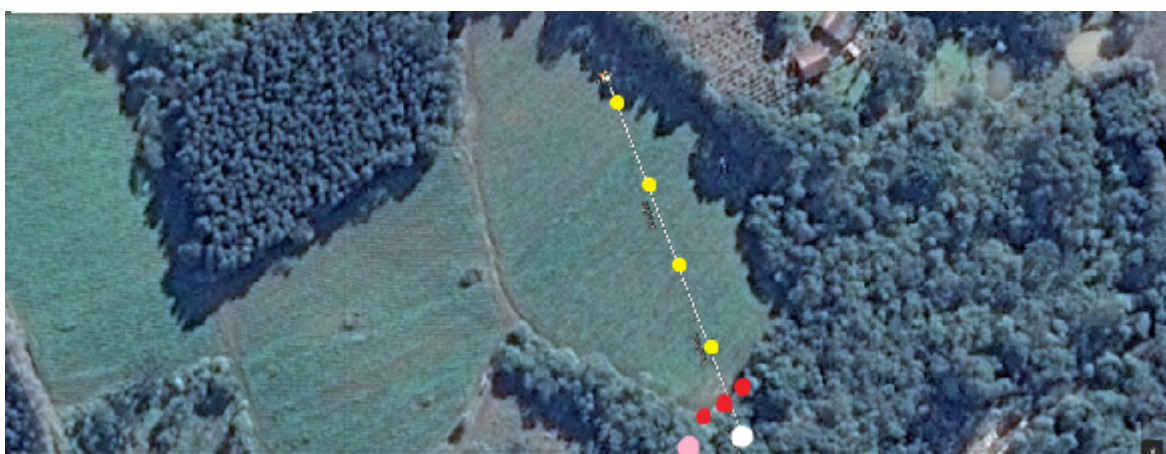


Figura 10. Imagem de satélite da vertente estudada dentro da bacia Arroio Boa Vista - Retirada do Google Maps. Os pontos amarelos representam os pontos de coleta da vertente, vermelhos de conexão, rosa de controle e branco de depósito.

5.2 Coleta das amostras

As amostras de solos e sedimentos foram coletadas em 11 pontos da encosta. Com exceção dos pontos de conexão, retiraram-se amostras de 5 profundidades em cada ponto: 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 e 40-50 cm. A amostragem ao longo da vertente foi feita em 4



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



pontos na fumicultura, sendo que o ponto mais alto se distancia em 134 metros do ponto de depósito na zona ripária, com uma diferença de altitude de 25 metros entre os pontos. Na zona ripária foi realizada amostragem em 2 pontos de deposição e em outros 2 de uma área de controle, usada como referência. E ainda, em 3 pontos da área de conexão as amostras foram coletadas somente da superfície do solo.

A coleta foi realizada com trado de metal convencional, com concha inoxidável de incremento de 10 cm. E as amostras foram acondicionadas e transportadas em pacotes plásticos até o local de preparo. A nomenclatura das amostras encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura de amostras utilizadas e profundidades

Nomenclatura	Amostra
C	Controle
D	Depósito
V	Vertente
Cx	Conexão
010	0 a 10cm
1020	10 a 20cm
2030	20 a 30cm
3040	30 a 40cm
4050	40 a 50cm



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



5.3 Preparo das amostras

As amostras foram secas à temperatura ambiente e maceradas com almofariz e pistilo de porcelana até a obtenção de granulometria inferior a 125 μ m, para as análises de EDXRF, e 1 mm, para as análises de espectrometria gama.

As análises de EDXRF foram realizadas em triplicatas com tempo de medida de 300 segundos cada. As análises de espectrometria gama foram realizadas em única medida com tempo de 24 horas cada. Para as análises de espectrometria gama, 160 gramas de amostras com granulometria inferior a 1mm foram colocadas em placas de petri que foram vedadas e armazenadas por 30 dias até o equilíbrio secular da subsérie do ^{226}Ra ser atingido. Foi realizada 1 medida de 86400s (24h) de cada amostra.

5.4 Equipamentos de análise de espectrometria gama e EDXRF

O equipamento utilizado para a espectrometria gama é do modelo GammaRad5 da Amptek, com detector cintilador de NaI(Tl), de dimensões 76 mm de diâmetro e 152 mm de altura (resolução de 46keV para a linha 661keV do ^{137}Cs), acoplado a uma fotomultiplicadora e processador de pulso digital (DP4 - Amptek). Os picos utilizados para as estimativas de concentração radioisotópica são o 2614 keV do ^{208}Tl (série do ^{232}Th), o 1120 keV do ^{214}Bi (série do ^{238}U), 1461 keV do ^{40}K . A blindagem utilizada é de 8 cm de chumbo (blindagem projetada especificamente para o sistema de medidas).

Medidas de espectrometria gama foram realizadas para um subconjunto de amostras com espectrômetro gama com detector de germânio hiperpuro (HPGe) para a medida do ^{137}Cs . Este detector tem resolução em energia suficiente para discriminar o pico do ^{137}Cs , resolução de 1,5 keV na energia de 661 keV.

O sistema de medidas de EDXRF utilizado é composto por um detector de raios X tipo Si-PIN (resolução de 221 eV para a linha de 6,4 keV do Fe) com janela de Be de 25



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



µm, acoplado a um pré-amplificador e resfriados termoeletricamente, modelo XR-100CR, fonte de alta tensão com amplificador modelo PX2CR, analisador multicanal modelo MCA8000A e um palmtop/notebook para aquisição e armazenamento dos dados.

5.5 Calibração da Eficiência; Quantificação Elementar por EDXRF

Para construção das curvas de calibração foi utilizado o conjunto de 7 amostras certificadas da IAEA: IPT32, IPT42, IPT51, IPT57, IPT63, IAEA04 e IAEA10. A amostra IAEA09 foi utilizada para a validação. Os elementos determinados foram: Ca, Ti, Mn, Fe, Sr e Zr. A tabela 2 mostra as equações de calibração assim como os resultados da validação das mesmas, juntamente com os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) para cada elemento analisado.

Tabela 2. Dados da construção das curvas de calibração para medidas de EDXRF

(Z)	Equação	R	Conc. Certif.	Conc. Prevista	Taxa de recuperação (%)	Nº	LD	LQ
Ca	$I = -0,11259 + 5,82771 * C$	0,999	1,38±0,07	1,2 ± 0,2	83,4	7	0,04 %	0,1 %
Ti	$I = 0,00199 + 22,4805 * C$	0,997	0,430±0,009	0,33 ± 0,09	77,7	7	0,01 %	0,03 %
Mn	$I = -0,10612 + 22,4805 * C$	0,760	0,1000±0,0006	0,07 ± 0,3	73,9	3	0,003 %	0,009 %
Fe	$I = 19,60818 + 125,89386 * C$	0,998	3,0±0,3	2,6 ± 0,2	89,0	7	0,002 %	0,006 %
Sr	$I = 5,37667 + 861,79472 * C$	0,912	106 ±0,1 (ppm)	80±200 (ppm)	78,0	3	10 ppm	50 ppm
Zr	$I = -26,4621 + 1930,15147 * C$	0,996	302 ±0,6 (ppm)	300±200 (ppm)	84,0	4	7 ppm	20 ppm

Para a obtenção dos Limites de Detecção (LD's) e de Quantificação (LQ's) foi realizado cálculo das médias das áreas dos fundos de cada pico dos espectros gerados na análise dos padrões certificados e aplicadas nas equações 2 e 3.

$$LD = 3(\sqrt{\text{fundo}}) / \text{sxt} \quad (2)$$



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



$$LQ = 10 (\sqrt{\text{fundo}}) / sxt \quad (3)$$

em que sx é a sensibilidade para o elemento x e t o tempo de medida (300 s).

Todos os espectros gerados foram analisados utilizando os softwares WINQXAS (Estevan, 2005) e DppMCA.

5.6 Calibração da Eficiência; Quantificação da Concentração Elementar por Espectrometria Gama

A calibração do sistema de medidas de espectrometria de raios gama foi feita de acordo com o protocolo sugerido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1991). Esta é a forma tradicional de calibração em laboratório em que se utiliza o conjunto de amostras certificadas RG-Set, com composição conhecida, indicadas para análise de solos e rochas, são elas: RG-K-1, material geológico de referência com concentração de 44,8% de K; RG-U-1, um material geológico com 392 ppm de U; e RG-Th-1, também material geológico, que possui 800 ppm de Th; As amostras foram adquiridas através da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

A Figura 11 apresenta em espectro típico de raios gama e mostra os intervalos de energia usualmente utilizados para as medidas de U, Th e K (IAEA, 2003).

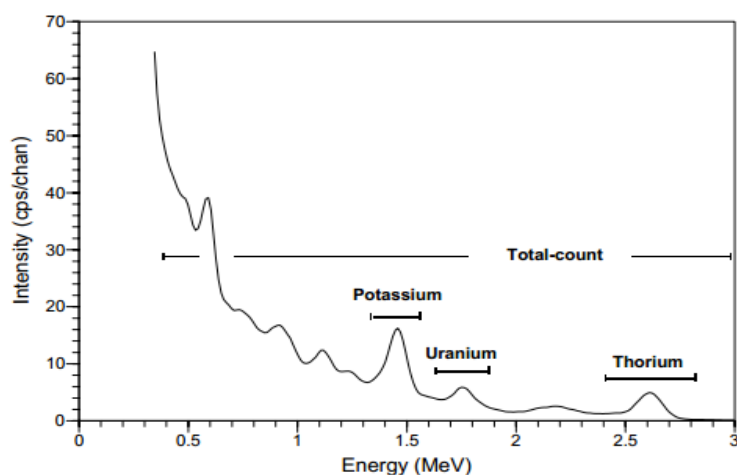


Figura 11. Espectro característico, apresentando as janelas de energia geralmente utilizadas para as estimativas de U, Th e K. Retirado de IAEA (2003).

A calibração é realizada utilizando a equação 3.

$$\begin{pmatrix} N_1 - N_{b1} \\ N_2 - N_{b2} \\ N_3 - N_{b3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{1K} & S_{1U} & S_{1Th} \\ S_{2K} & S_{2U} & S_{2Th} \\ S_{3K} & S_{3U} & S_{3Th} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_K \\ C_U \\ C_{Th} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Em que N_i é a taxa de contagem de energia na janela ($i = 1, 2, 3$) e N_{bi} é taxa de contagem de fundo na janela de energia. S_{ij} é a sensibilidade do detector para a detecção do elemento j na i -ésima janela de energia e C_j é a concentração do elemento j .

Sendo assim, a equação 4 pode ser reescrita como:

$$N = SC \quad (5)$$

Em que N é a matriz de contagens nas janelas de energia; S é a matriz de sensibilidade do equipamento; e C é a matriz de concentração elemental. Conhecendo-se N através do espectro obtido para as amostras certificadas e a concentração C dos elementos nas mesmas, é possível obter a sensibilidade S do equipamento. A matriz de sensibilidade do equipamento utilizado é mostrada na Tabela 3.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Tabela 3. Matriz sensibilidade de eTh, eU e K.

Matriz sensibilidade		
8,35E-05	-7,05-005	-2,11E-005
-1,23E-006	8,89E-04	-3,29E-004
-1,17E-006	-1,03E-004	2,90E-03

Os limites de detecção e quantificação, demonstrados na tabela 4, foram obtidos a partir das equações (6) (IAEA, 1991) e (7) (CURIE, 1998), juntamente com as áreas nos mesmos intervalos de energia de cada elemento obtidas do espectro do fundo.

$$LD = 4,66 \sqrt{\text{fundo}} \quad (6)$$

$$LQ = 10 \sqrt{\text{fundo}} \quad (7)$$

Tabela 4. Limites de detecção e quantificação obtidos para o K, o eU, o eTh e o ^{137}Cs .

Analíto	LD	LQ
K	0,02 %	0,04 %
eU	0,38 ppm	0,81 ppm
eTh	1,1 ppm	3,6 ppm
^{137}Cs	0,9 Bq/kg	2,0 Bq/kg



6. RESULTADOS

A partir da calibração das eficiências dos sistemas de medida de EDXRF e Espectrometria Gama e os espectros das amostras da área de estudo, obtiveram-se os valores de concentração dos elementos conforme as Tabelas 5 e 6. Os elementos avaliados foram: Fe, Ti, Ca, Mn, Zr e Sr por EDXRF, e U, Th, K e ^{137}Cs por Espectrometria Gama.

6.1 Identificação de ^{137}Cs nas amostras de solo e sedimentos

Foram feitas análises das amostras dos quatro perfis da zona ripária para obtenção das concentrações de atividade do ^{137}Cs . A Tabela 5 mostra os resultados para as amostras em que o radionuclídeo foi identificado. Todas as outras amostras apresentaram concentração abaixo do LD, $0,9 \text{ Bq.kg}^{-1}$.

Tabela 5. Valores de concentração de atividade e seus devidos erros em Bq.kg^{-1} encontrados para o ^{137}Cs nas amostras da zona ripária.

Amostra	Concentração de Atividade	Erro
C1 0-10	2,4	0,2
C2 0-10	2,1	0,3
D1 30-40	$>0,9 \text{ e } <2,0$	$>0,9 \text{ e } <2,0$
D2 30-40	$>0,9 \text{ e } <2,0$	$>0,9 \text{ e } <2,0$

O ^{137}Cs foi identificado nas camadas de 30 a 40 cm dos dois pontos do depósito. Isto indica que a camada superficial do solo em que ^{137}Cs se depositou no tempo do *fallout* (Guzmán et al., 2013) encontra-se nesta faixa de profundidade, e que os sedimentos provenientes da vertente e da zona de conexão encontram-se principalmente, em profundidades menores que 30 cm. Levando em consideração que as atividades da fumicultura na vertente se iniciaram por volta de 1980. Muito provavelmente, os sedimentos da zona ripária foram depositados depois desta data.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Também foi detectado o radionuclídeo nos primeiros 10 cm da área de controle, cujos valores de concentração de atividade estão apresentados na Tabela 5. A presença do ^{137}Cs nas camadas superficiais deste solo nativo confirma que esta zona realmente não foi perturbada.

As concentrações de atividade nas amostras de controle foram comparadas com os valores de um inventário da região de Londrina apresentados por Andrello et al. (2005). As concentrações de atividade das amostras deste inventário foram determinadas no ano de 2001 e seus valores estimados para a data de análise das amostras da zona ripária da presente pesquisa estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Concentração de atividade total em Bq.kg^{-1} de ^{137}Cs em inventários de referência de Londrina obtidas de três áreas nativas no ano de 2001 e estimados para a data das medidas deste trabalho (2015). Retirado de Andrello et al. (2005).

Áreas nativas	Concentração de atividade	
	2001	2015
Mata 1	3,2	2,3
Mata 2	5,1	3,6
Mata UEL	3,3	2,3

Como a atividade do ^{137}Cs decaiu exponencialmente desde o ano de 2001, quando foram realizadas as medidas por Andrello até a data das medidas realizadas nesta pesquisa, foram calculadas as concentrações de atividade esperadas de ^{137}Cs na data de realização das análises desta pesquisa para comparação com os valores obtidos.

Os valores de $2,4 \pm 0,2$ e $2,1 \pm 0,3$ Bq.kg^{-1} encontrados para as amostras de solos de controle na presente pesquisa estão em conformidade com os valores de referência de $2,3$ Bq.kg^{-1} da Mata 1 e da Mata UEL que foram calculados para a data das medidas de ^{137}Cs desta pesquisa.

Já, a concentração de atividade de $3,6$ Bq.kg^{-1} calculado para a amostra Mata 2 é distante dos valores encontrados para as duas amostras de controle. As quantidades de ^{137}Cs



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



depositadas nos solos podem variar principalmente de região para região, sendo que os principais fatores locais que influenciam nestas diferenciações são a precipitação pluviométrica e a topologia. Portanto, os solos de regiões com maiores índices de precipitação pluviométrica anual possuem maiores quantidades de ^{137}Cs depositado do que em solos de regiões com menores índices. Como os valores de referência são de pontos da mesma região, Andrello et al. (2005) argumentaram que pode existir diferença entre de atividade do ^{137}Cs em matas nativas de uma mesma região e que estas diferenças podem ser causadas pela interceptação da precipitação radioativa pela copa das árvores, que resulta na concentração de ^{137}Cs em uma ponto e na deficiência em outro.

6.2 Análises quantitativas elementares

A tabela 7 mostra a concentração elementar para as amostras de solo e de sedimento da área de estudo. Os elementos medidos foram: Fe, Ti, Ca, Mn, Zr e Sr por EDXRF, e U, Th, e K por Espectrometria Gama.

Tabela 7. Concentração dos metais em amostras de solos e sedimentos da vertente estudada.

Amostra	Z	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50
V1	Ca %	0,17±0,03	0,21±0,01	0,16±0,01	0,25±0,04	0,17±0,01
	Ti %	0,68±0,02	1,11±0,02	0,77±0,03	0,92±0,02	0,66±0,01
	Mn %	0,14±0,01	0,2±0,01	0,83±0,05	0,18±0,01	0,09±0,01
	Fe %	4,56±0,01	4,12±0,02	4,93±0,04	4,2±0,3	4,62±0,04
	Sr ppm	85±4	94±6	108±8	73±1	72±4
	Zr ppm	445±11	461±8	409±6	454±9	446±6
	K %	0,15±0,005	0,31±0,01	0,14±0,005	0,23±0,005	NA
	eU ppm	3,2±0,12	3,4±0,12	4,2±0,12	4,1±0,12	NA
	eTh ppm	18,5±0,56	22,4±0,57	21,9±0,57	23,1±0,57	NA
V2	Ca %	0,2±0,01	0,2±0,03	0,2±0,01	0,2±0,04	0,2±0,01
	Ti %	0,6±0,01	0,7±0,01	0,7±0,01	0,7±0,01	0,7±0,01
	Mn %	0,1±0,01	0,2±0,01	0,2±0,02	0,8±0,07	0,5±0,01
	Fe %	4,39±0,02	4,45±0,01	4,62±0,03	4,94±0,04	5,1±0,04
	Sr ppm	89±5	115±7	84±6	89±8	124±3
	Zr ppm	448±18	439±11	457±9	418±3	409±14
	K %	0,22±0,005	0,23±0,005	0,22±0,005	0,26±0,005	NA
	eU ppm	2,5±0,12	3,3±0,12	2,9±0,12	2,7±0,12	NA
	eTh ppm	20,8±0,57	19,7±0,56	19,8±0,56	21,8±0,57	NA
V3	Ca %	0,3±0,01	0,2±0,03	0,2±0,02	0,2±0,01	0,2±0,03
	Ti %	0,9±0,01	0,7±0,01	0,7±0,01	0,7±0,02	0,7±0,03
	Mn %	0,16±0,01	0,09±0,01	0,12±0,02	0,39±0,03	0,23±0,02
	Fe %	3,96±0,02	4,42±0,02	4,29±0,07	5,19±0,03	5,12±0,02
	Sr ppm	99±6	105±3	71±8	81±7	60±7
	Zr ppm	450±9	467±5	470±5	435±9	432±3
	K %	0,21±0,01	0,15±0	0,17±0	0,22±0	0,26±0,01
	eU ppm	2,2±0,1	3,7±0,1	3,4±0,1	4,2±0,1	4,1±0,1
	eTh ppm	14,55±0,55	19,13±0,56	20,36±0,56	24,35±0,57	24,85±0,58
V4	Ca %	0,15±0	0,2±0,01	0,19±0,02	0,19±0,03	0,17±0,04
	Ti %	1±0,01	0,85±0,01	0,84±0,02	0,87±0,01	0,88±0,002
	Mn %	0,15±0,02	0,13±0,03	0,15±0,02	0,13±0,02	0,13±0,01
	Fe %	5,15±0,06	3,94±0,03	3,83±0,05	4,01±0,08	4,29±0,01
	Sr ppm	54±7	67±6	61±9	65±12	63±4
	Zr ppm	434±6	481±13	468±13	481±9	468±3
	K %	0,23±0,01	0,18±0	NA	0,18±0	0,23±0,01
	eU ppm	3,34±0,12	3,18±0,09	NA	3,68±0,12	3,62±0,12
	eTh ppm	22,49±0,56	17,86±0,43	NA	21,75±0,57	22,67±0,57



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Conexão 1	Ca %	0,26±0,03	NA	NA	NA	NA
	Ti %	0,97±0,01	NA	NA	NA	NA
	Mn %	0,12±0,01	NA	NA	NA	NA
	Fe %	5,97±0,02	NA	NA	NA	NA
	Sr ppm	96,67±0,05	NA	NA	NA	NA
	Zr ppm	410,07±0,01	NA	NA	NA	NA
	K %	0,29±0,01	NA	NA	NA	NA
	eU ppm	3,09±0,12	NA	NA	NA	NA
	eTh ppm	19,85±0,56	NA	NA	NA	NA
Conexão 2	Ca %	0,29±0,01	NA	NA	NA	NA
	Ti %	0,92±0,01	NA	NA	NA	NA
	Mn %	0,12±0,02	NA	NA	NA	NA
	Fe %	5,59±0,05	NA	NA	NA	NA
	Sr ppm	97,7±1,7	NA	NA	NA	NA
	Zr ppm	418±7	NA	NA	NA	NA
	K %	0,31±0,01	NA	NA	NA	NA
	eU ppm	3,58±0,12	NA	NA	NA	NA
	eTh ppm	18,96±0,56	NA	NA	NA	NA
Conexão 3	Ca %	0,22±0,01	NA	NA	NA	NA
	Ti %	0,54±0,01	NA	NA	NA	NA
	Mn %	0,08±0,01	NA	NA	NA	NA
	Fe %	3,07±0,01	NA	NA	NA	NA
	Sr ppm	71±8	NA	NA	NA	NA
	Zr ppm	497±5	NA	NA	NA	NA
	K %	0,24±0,01	NA	NA	NA	NA
	eU ppm	3,48±0,12	NA	NA	NA	NA
	eTh ppm	18,07±0,56	NA	NA	NA	NA
D1	Ca %	0,28±0,03	0,31±0,02	0,16±0,01	0,19±0,01	0,17±0,01
	Ti %	0,81±0,01	0,83±0	0,93±0,03	1,01±0,02	1,07±0,01
	Mn %	0,12±0,02	0,11±0,01	0,13±0,01	0,22±0,01	0,14±0
	Fe %	4,51±0,02	4,8±0,02	4,93±0,03	2,88±0,03	2,52±0,01
	Sr ppm	74±7	92±4	69±3	78±2	110±5
	Zr ppm	466±10	453±10	458±9	508±14	535±14
	K %	0,18±0,01	0,26±0,01	0,25±0,01	0,17±0,01	0,19±0,01
	eU ppm	2,17±0,12	2,72±0,12	2,55±0,12	2,48±0,12	2,82±0,12
	eTh ppm	16,27±0,55	18,92±0,55	14,48±0,55	12±0,54	11,18±0,54
D2	Ca %	0,23±0,02	0,23±0,02	0,26±0,02	0,19±0,01	0,16±0,06
	Ti %	0,84±0,01	0,92±0,01	0,93±0,01	1,17±0,01	1,3±0,02
	Mn %	0,1±0,02	0,13±0,0	0,14±0,01	0,22±0,02	0,24±0,01
	Fe %	4,73±0,02	5,15±0,03	4,81±0,02	4,26±0,02	3,57±0,03
	Sr ppm	87±3	73±7	74±5	66±3,2	74±4
	Zr ppm	444±6	467±13	449±4	453±18	477±3
	K %	0,18±0,01	0,34±0,01	0,27±0,01	NA	0,46±0,01
	eU ppm	2,9±0,1	3,7±0,1	2,1±0,1	NA	3,1±0,1

	eTh ppm	17±0,6	20,4±0,6	16,6±0,6	NA	13±0,6
C1	Ca %	0,16±0,01	0,17±0,02	0,16±0,02	0,33±0,03	0,2±0,01
	Ti %	1,03±0,02	0,99±0,02	1,02±0,02	0,92±0,01	0,76±0,01
	Mn %	0,17±0,02	0,13±0,01	0,17±0,02	0,18±0,01	0,22±0,02
	Fe %	5,21±0,08	4,83±0,06	5,63±0,02	4,76±0,02	4,34±0,02
	Sr ppm	52±4	89±5	51±8	121±4	92±6,5
	Zr ppm	441±4	422±18	439±16	423±9	448±10
	K %	0,24±0,01	0,21±0,01	0,2±0,01	NA	0,42±0,01
	eU ppm	3,4±0,1	2±0,1	3,1±0,1	NA	2,8±0,1
	eTh ppm	17,8±0,6	13,9±0,6	17,7±0,6	NA	15,4±0,6
C2	Ca %	0,16±0,01	0,15±0,02	0,18±0,01	0,2±0,01	0,17±0,01
	Ti %	1,12±0,01	0,95±0,01	1,12±0,05	0,86±0,01	0,66±0,01
	Mn %	0,16±0,01	0,14±0,02	0,21±0,01	0,15±0,002	0,09±0,01
	Fe %	4,29±0,03	4,9±0,04	4,3±0,05	4,01±0,02	4,62±0,04
	Sr ppm	61±8	56±4	70±2,1	85±9,8	72±4
	Zr ppm	496±4	439±11	463,1±2	464±11	446±6
	K %	0,2±0,01	0,1±0,01	0,17±0,01	0,18±0,01	0,22±0,01
	eU ppm	2,1±0,1	2,9±0,1	2,4±0,1	2,7±0,1	2,8±0,1
	eTh ppm	13,8±0,6	14,5±0,6	13,4±0,6	16,9±0,6	20,8±0,6

- NA = Não analisadas

Geralmente o Ca não se apresenta como um bom marcador de sedimentos. Porém, é possível notar algumas características interessantes nos perfis analisados. Suas concentrações se apresentaram superiores as de Mn nas amostras da vertente como apresentado pela Figura 12.

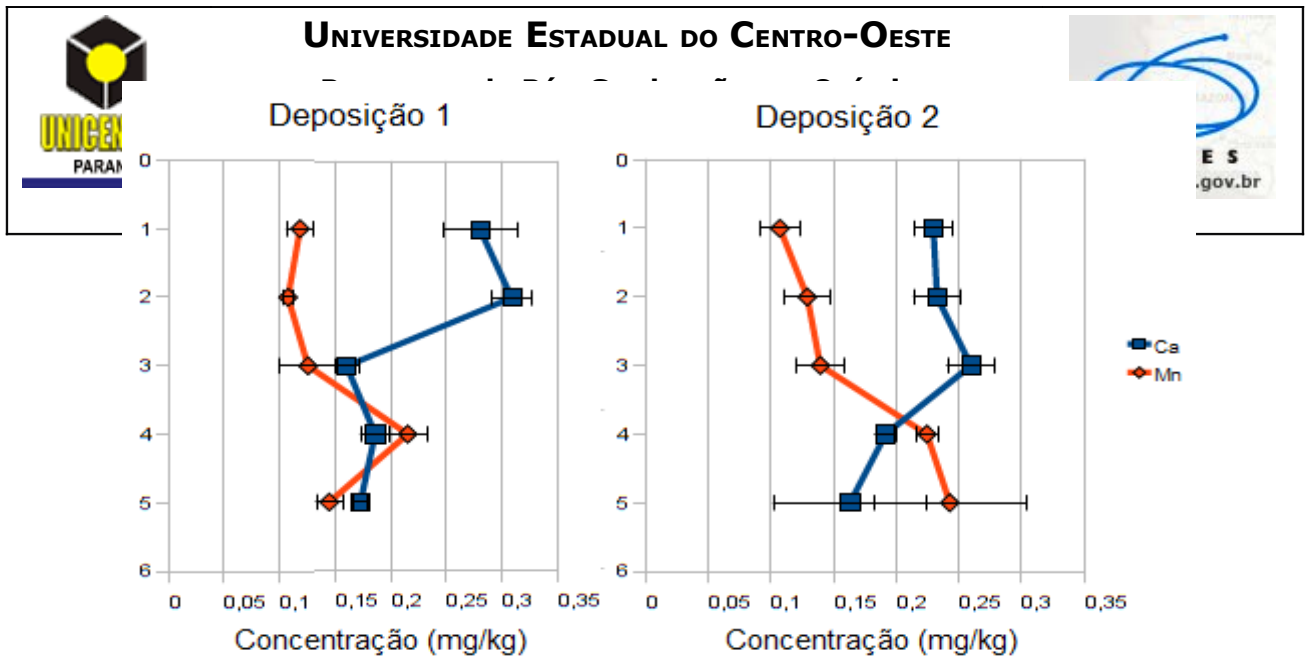


Figura 12. Gráficos dos perfis de concentração elementar do Ca e Mn nas amostra dos pontos de depósito em percentagem. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 no eixo y dos gráficos representam respectivamente as profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50 cm.

Os teores de Ca nas amostras de solo revolvido da vertente (média de $0,19 \pm 0,02\%$) são mais próximos dos teores encontrados nas amostras dos sedimentos depositados (média de $0,25 \pm 0,04\%$) do que dos valores encontrados nas amostras de controle na profundidade de 0 a 30 cm (média de $0,16 \pm 0,01\%$). Isto pode ser um indicio do transporte de Ca do solo da vertente para a zona ripária.

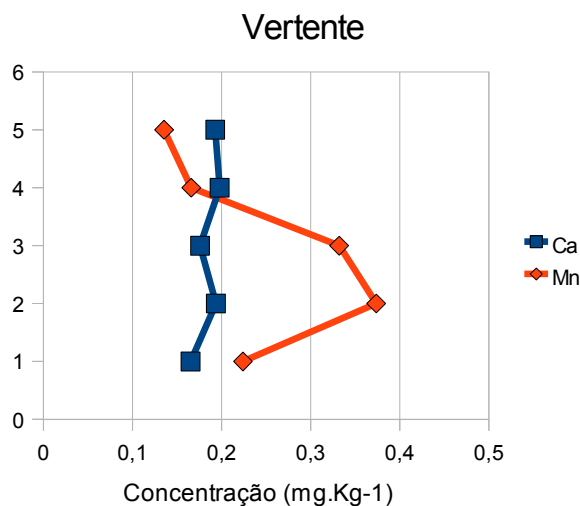


Figura 13. Perfil de concentração elemental de Ca e Mn nas amostras de vertente em percentagem. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 no eixo x dos gráficos representam respectivamente as profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50 cm.

Normalmente, os íons Ca^+ são adsorvidos pelos colóides de solos argilosos e principalmente pela matéria orgânica. Sendo assim, é possível afirmar que pelo fato do solo local ser bastante argiloso, de acordo com Antoneli (2011), principalmente as amostras de solo da vertente, que o Ca vai sendo transportado para a zona ripária.

Sugere-se que profundidades maiores que 40 cm, o solo permanece natural por conta da presença de ^{137}Cs na camada de profundidade 30 a 40 cm do depósito.

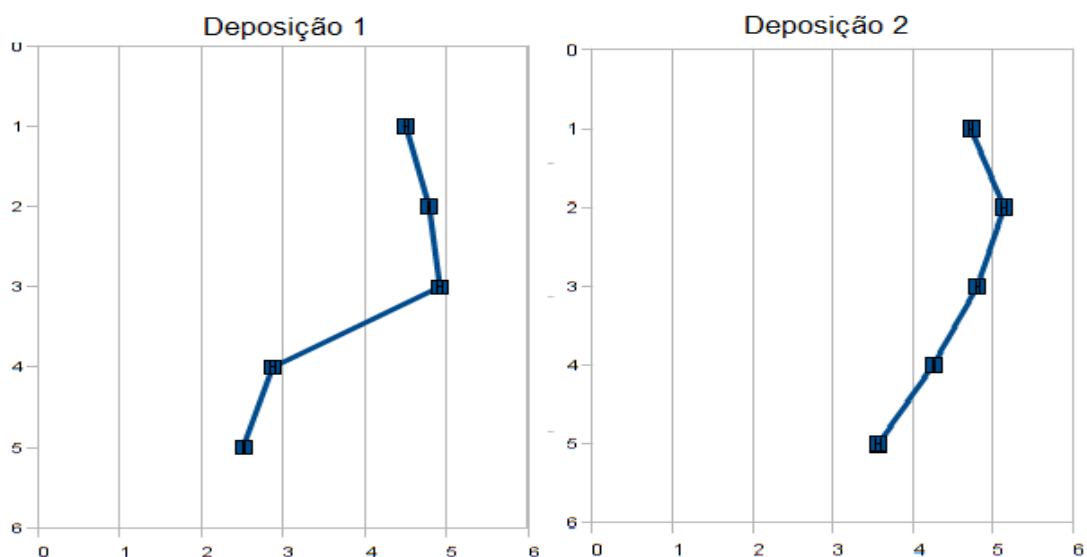


Figura 14. Perfis de concentração elementar do Fe nas amostras de Depósito em partes por milhão. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 no eixo x dos gráficos representam respectivamente as profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50 cm. As barras dos desvios são menores que os pontos.

Os sedimentos depositados na zona ripária e as amostras de solo da vertente apresentam concentrações de Fe superiores aos valores encontrados na camada de 0 a 10 cm do controle. As concentrações de Fe nas amostras 30-40 e 40-50 cm são bem inferiores às das amostras superficiais.

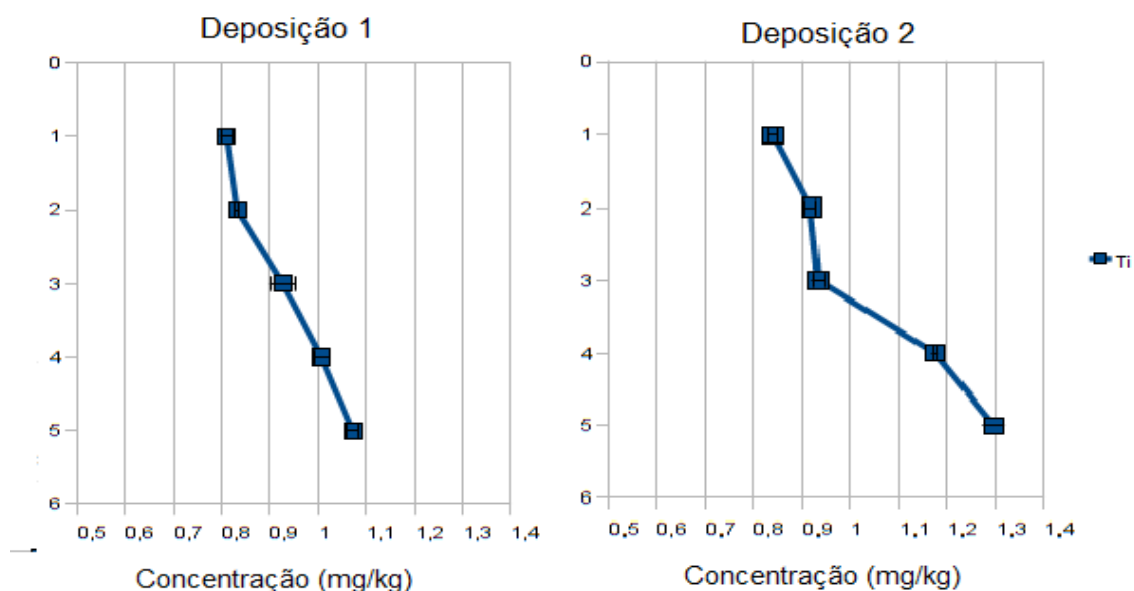


Figura 15. Perfis de concentração elementar de Ti nas amostras de Depósito em partes por milhão. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 no eixo x dos gráficos representam respectivamente as profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50 cm.

As concentrações de Ti possuem uma tendência em aumentar com a profundidade no ponto de depósito de sedimentos e apresenta os maiores valores nos solos abaixo da camada de sedimentos, comportamento oposto ao do Fe. O Ti é um elemento pouco móvel e tende a se concentrar em sedimentos menos argilosos e mais arenosos.

Nos pontos de controle, representados na Figura 16, o Ti apresentou concentrações bem inferiores nas amostras de profundidades 30-40 e 40-50 cm.

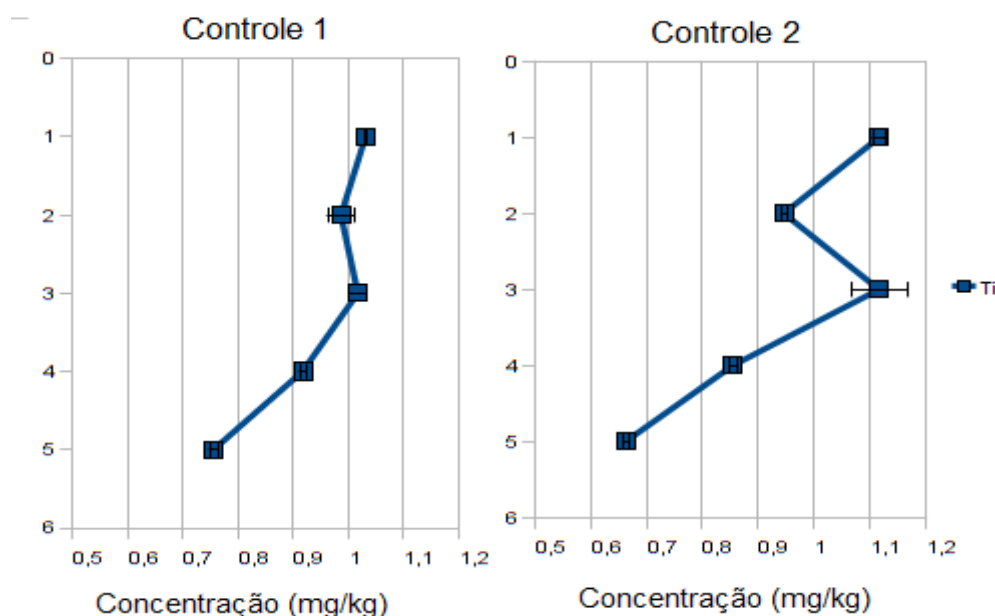


Figura 16. Gráficos dos perfis de concentração elementar de Ti nas amostras de Controle em partes por milhão. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 no eixo x dos gráficos representam respectivamente as profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50 cm.

O eTh nos pontos de deposição apresenta comportamento similar ao do Fe, tendendo a aumentar nos pontos possuem a tendência em ser maiores nas amostras superficiais e menores nas profundidades entre 30 e 50 cm, abaixo dos sedimentos depositados, como pode ser observado na Figura 17.

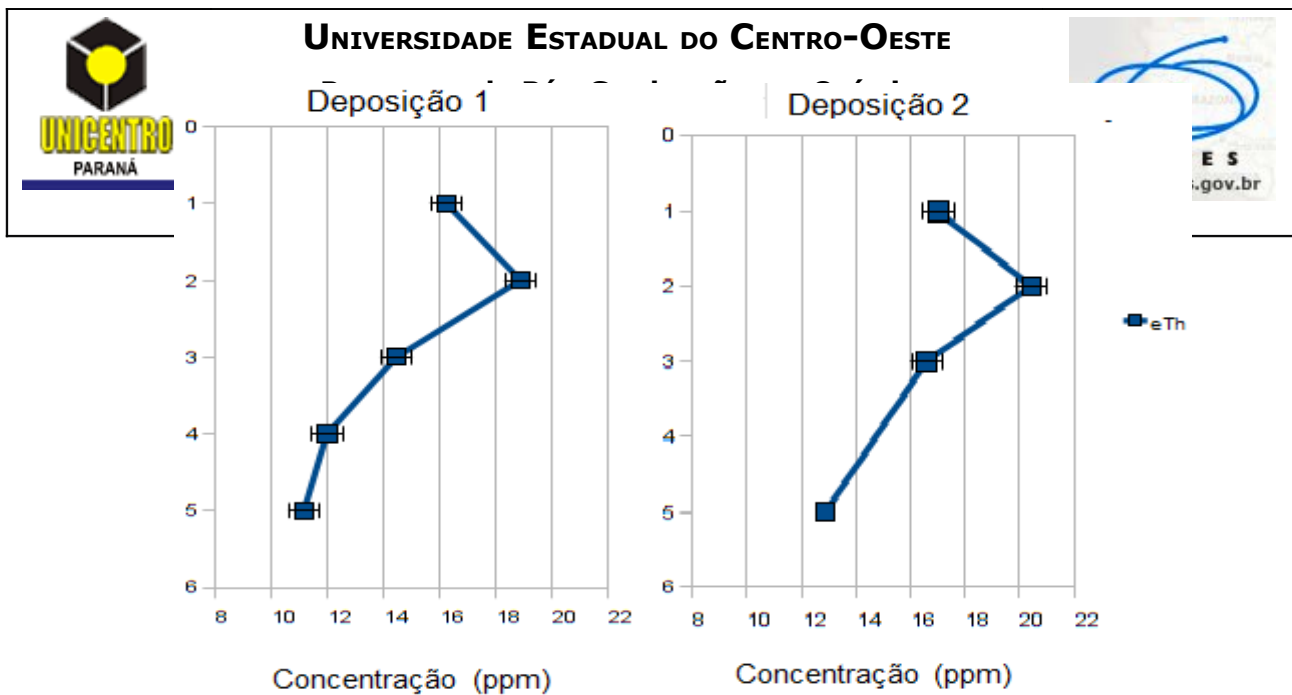


Figura 17. Gráficos dos perfis de concentração elementar de eTh nas amostras de depósito em partes por milhão. Os números 1, 2, 3, 4 e 5 no eixo y dos gráficos representam respectivamente as profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20, 20 a 30, 30 a 40 e 40 a 50 cm.

O outro fator que supostamente poderia influenciar neste comportamento é a contribuição dos fertilizantes usados pela fumicultura. Esta possibilidade também encontra suporte no fato dos valores de eTh nas amostras superficiais (0 a 30 cm) da vertente serem em média maiores que os encontrados nas amostras superficiais (também de 0 a 30 cm) do controle ($19,76 \pm 1,66$ e $15,43 \pm 1,76$ ppm, respectivamente).

Como o Th pode estar presente nos fertilizantes em concentrações consideráveis, este radionuclídeo pode ser adsorvido pelos colóides argilosos e argilominerais presentes nos solos da vertente. Sendo assim, seria possível a sua presença em concentrações maiores nos sedimentos transportados da vertente para o depósito. Como o Th se associa aos óxidos de ferro presentes nas argilas, frequentemente, apresenta correlação com o Fe como foi relatado na pesquisa de Xu et al. (1993).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Algo que não corrobora com estas indicações é fato do U não ter apresentado comportamento similar ao do Th, sendo que, em geral, o U é encontrado juntamente com o Th nos mesmos fertilizantes. O U possui comportamento geoquímico semelhante ao do Th, porém, com uma mobilidade maior. E as concentrações de eU encontradas no depósito (média de $2,68 \pm 0,02$ ppm) são mais próximos aos do controle (média de $2,66 \pm 0,33$ ppm) do que do solo revolvido na vertente (média de $3,2 \pm 0,2$ ppm).

Os valores de eU na camada de solo revolvido da vertente, em média, são maiores. Porém, se o eU dos fertilizantes estivesse associado ao material transportado da vertente, seria esperado que os sedimentos depositados na zona ripária apresentassem valores de eU maiores que os do controle e não valores mais próximos como os observados aqui.

6.3 Resultados das Análises Multivariadas

As Figuras 18 e 19 mostram a PCA e a Análise de Cluster, respectivamente, com todos os valores de concentração média por profundidade de cada zona estudada: controle, vertente e deposição.

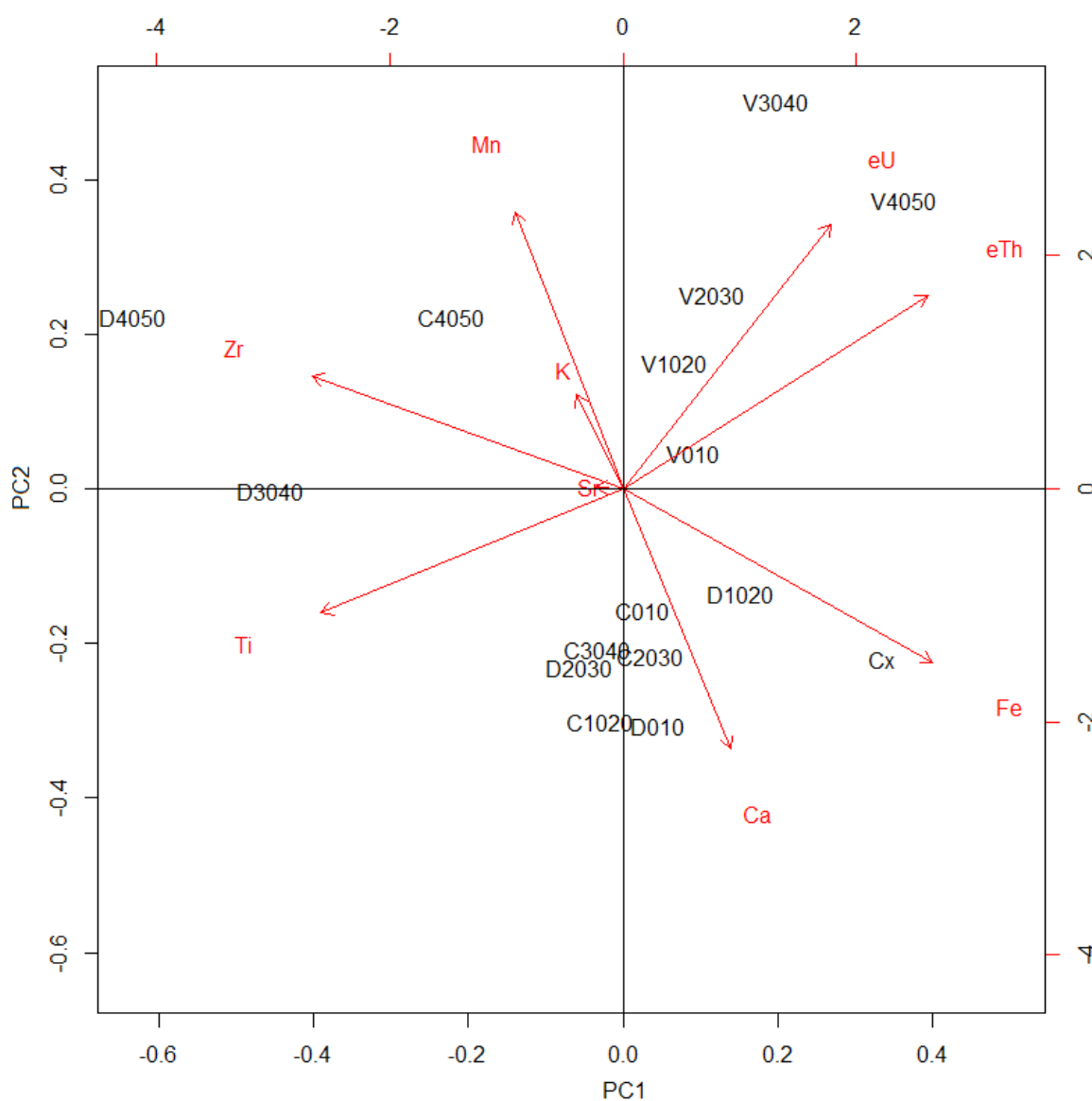


Figura 18. Análise de Componentes Principais das amostras de solos e sedimentos da vertente estudada, utilizando todas as variáveis.

A variância total capturada por esta análise é de 61,12%, sendo que a PC1 contribuiu com 35,64% e a PC2 com 25,48%. A contribuição de cada variável nas PC's estão expressas na tabela 8 em unidade de porcentagem (%).

Tabela 8. Contribuição das variáveis em cada PC da PCA com todos os valores de concentração média por profundidade para cada área: controle, vertente e deposição.

	PC1	PC2	Total
Ca	2,6 %	21,2 %	12 %
Ti	20,4 %	4,9 %	12,6 %
Mn	2,64 %	24 %	13,3 %
Fe	21,5 %	9,4 %	15,4 %
Sr	0,167 %	0,002 %	0,1 %
Zr	21,76 %	3,98 %	12,9 %
K	0,5 %	2,79 %	1,6 %
eU	9,6 %	22,0 %	16 %
eTh	20,8 %	11,8 %	16 %

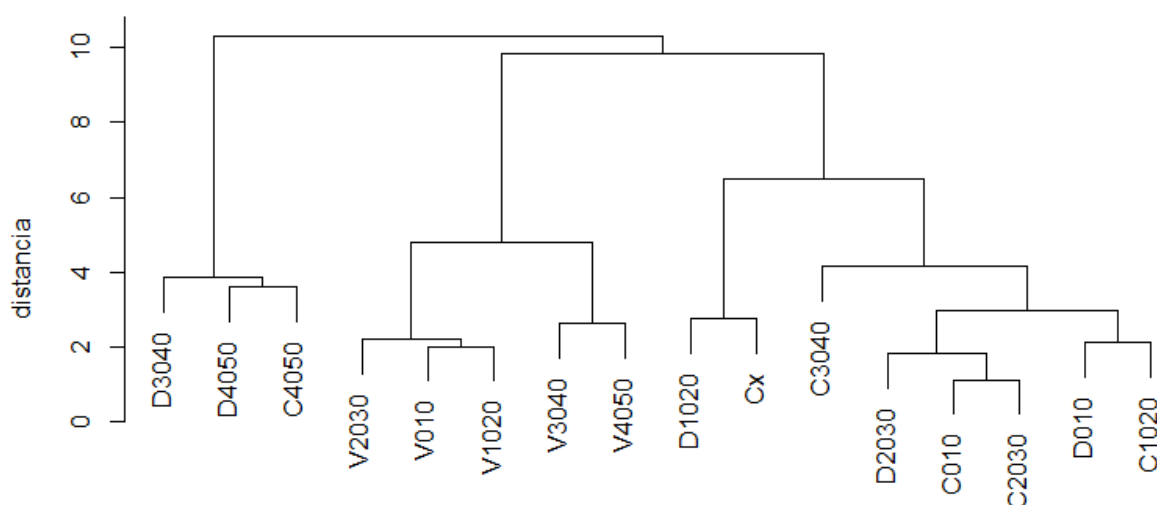


Figura 19. Análise de Agrupamento das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando todas as médias das concentrações.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Primeiramente, é possível notar na PCA que a amostra de maior profundidade do depósito, D4050, está mais afastada das demais. As amostras mais próximas dessa são as de maior profundidade do controle, C4050, e ainda, a D3040, que também apresentam um distanciamento considerável das outras no gráfico. As amostras D3040 e D4050 pertencem à camada de solo abaixo dos sedimentos depositados na zona ripária. O agrupamento dessas amostras é confirmado pela HCA, apresentada na Figura 19, que separou essas amostras em um dos dois grandes grupos. Esse resultado corrobora com os resultados das análises de ^{137}Cs , visto que o radionuclídeo foi detectado na amostra de 30 a 40 cm na zona de deposição.

No quadrante superior e à direita da PCA estão situadas todas as amostras de vertente. Nota-se na tabela 8 que eTh e eU influenciaram de forma significativa nessa discriminação. As amostras superficiais (V010, V1020 e V2030) formam um agrupamento na PCA e se distanciam das amostras mais profundas (V3040 e V4050). Já, nos quadrantes inferiores da PCA, estão as amostras de 0 a 30 cm do depósito (D010, D1020 e D2030). Tanto o agrupamento das amostras de 0 a 30 cm de profundidade da vertente quanto do depósito são confirmados pela HCA.

O subgrupo à direita na HCA, que possui as amostras D010 e D2030, está mais correlacionado com o subgrupo formado por D1020 e CX do que com aquele das vertentes, também observado pelas relações de proximidades na PCA.

Um ponto a ser ressaltado é que como as amostras de vertente estão separadas das demais e as amostras de 0 a 40 cm do controle e 0 a 30 cm do depósito estão mais próximas entre si, pode-se dizer que houve discriminação entre a zona ripária e a vertente. Fato este que também foi observado por Castilhos et. al. (2015).

Em seguida, foram realizados testes para selecionar uma quantidade menor de variáveis a fim de obter o mesmo resultado. As variáveis que forneceram uma resposta semelhante foram as de espectrometria gama. A PCA e a HCA realizadas estão apresentadas, respectivamente, na Figura 20 e 21.

Figura 20. Análise de Componentes Principais das amostras de solos e sedimentos da vertente estudada com os elementos K, eU e eTh.

A variância total capturada pela PCA foi de 93,73%, sendo que PC1 capturou 62,58% e PC2, 31,15%. A contribuição de cada variável nas PC's estão expressas na tabela 9 em unidade de porcentagem (%).

Tabela 9. Contribuição das variáveis em cada na PCA com os valores de concentração média de K, eU e eTh.

	PC1	PC2	Total
K	8,5 %	89,5 %	49 %
eU	47,6 %	1,1 %	24,4 %
eTh	43,9%	9,4 %	26,7 %

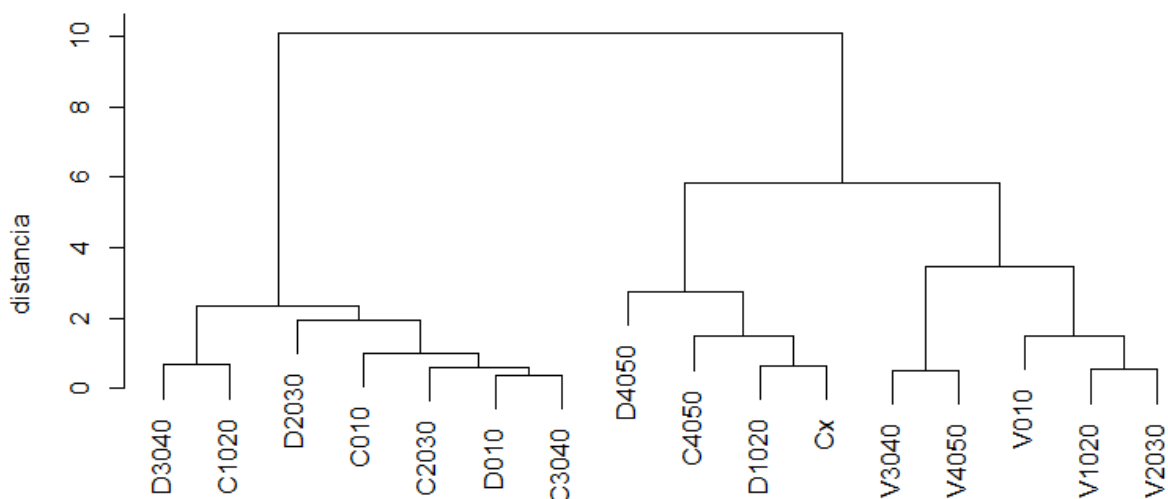


Figura 21. Análise de Agrupamento das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando todas as médias das concentrações.

As semelhanças entre as duas PCA's são: a) o agrupamento das amostras V010, V1020 e V2030; b) o afastamento das amostras mais profundas da vertente (V3040 e



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



V4050) que estão mais deslocadas no eixo negativo a esquerda da PCA; c) a proximidade entre amostras de controle de 0 a 40 cm com D010 e D3040; d) o deslocamento da amostra D4050 do restante e sua proximidade com a C4050.

As amostras D1020 e Cx estão distantes das demais de depósito e controle, as quais haviam se aproximado na PCA anterior. Na HCA as amostras participam do grupo maior que inclui todas as amostras de vertente, C4050 e D4050.

A partir de vários testes de PCA, foi notado que Fe e o Ca contribuem significativamente para o afastamento das amostras de sedimentos transportados e depositados na zona ripária. Essas variáveis também influenciaram na posição das amostras de controle na PCA, zona de altitude equivalente a dos sedimentos depositados. A partir dessas observações é possível dizer que Fe e Ca conferem uma resposta em função das zonas estudadas.

E eTh e eU são responsáveis pela discriminação das amostras da vertente (zona mais elevada) das demais. Sendo assim, foi realizada nova PCA e HCA sem incluir estas quatro variáveis com a finalidade de obter uma melhor resposta a respeito da conectividade. Os gráficos de PCA e HCA estão apresentados na Figura 22 e 23, respectivamente.

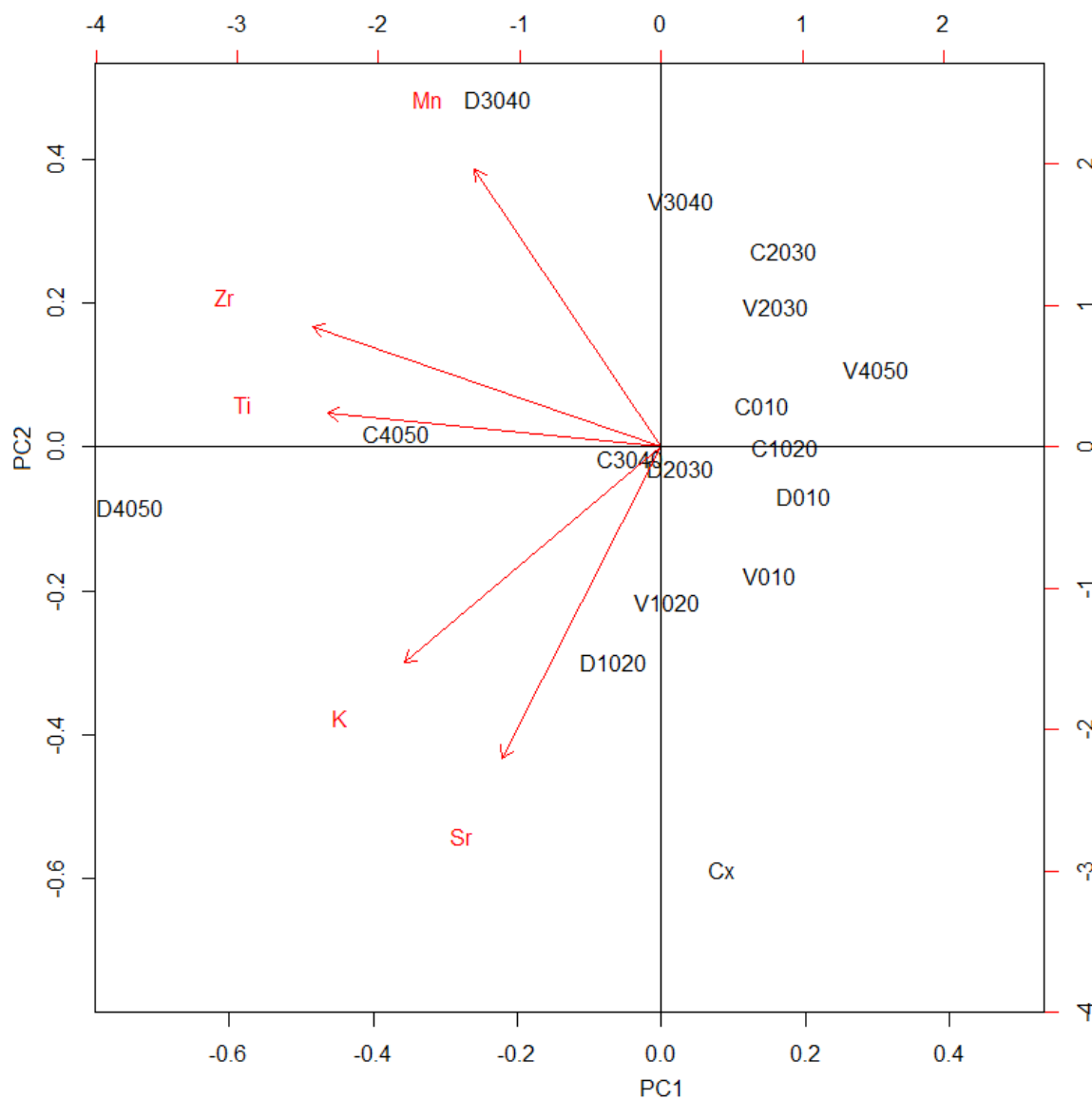


Figura 22. Análise de Componentes Principais das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando as médias das concentrações de K, Sr, Ti, Zr e Mn.

Tabela 10. Contribuição das variáveis na PCA com os valores de concentração média de Ti, Mn, Sr, Zr e K.

	PC1	PC2	TOTAL
Ti	31 %	0,5 %	15,8 %
Mn	10 %	32,5 %	21,2 %
Sr	7 %	41 %	24 %
Zr	34 %	6 %	20 %
K	18 %	20 %	19,00 %

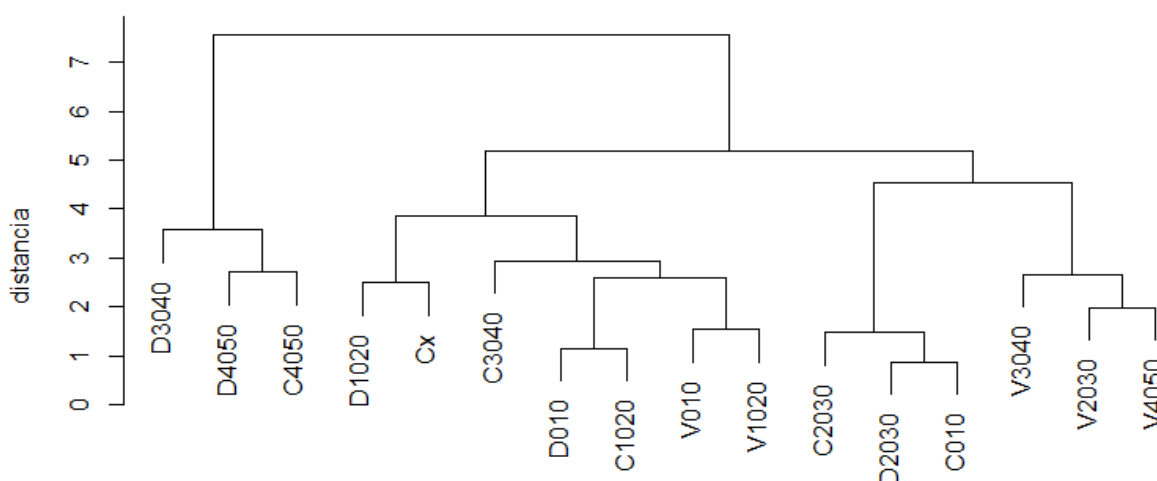


Figura 23. Análise de Agrupamento das amostras de solos e sedimentos do ambiente estudado, utilizando todas as médias das concentrações de K, Sr, Ti, Zr e Mn.

Uma das principais características dessa PCA é a influência das variáveis em afastar as amostras mais profundas de controle (C2030, C3040 e C4050), depósito (D4050 e D3040) e vertente (V3040 e V4050) das amostras do solo revolvido (V010 e V1020), depósito (D010 e D1020) e conexão (Cx). E da mesma forma que nas PCA's anteriores, as amostras D3040, D4050 e C4050 se apresentam mais deslocadas das demais.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



E uma particularidade exclusiva dessa PCA é a proximidade das amostras V010, V1020, D1020 e D010 à Cx que é confirmada pela HCA, apresentada na Figura 22, que agrupa as amostras D010, D1020, V010, V1020, Cx, C1020 e C3040. Este subgrupo está mais correlacionado ao da direita do gráfico que inclui as outras amostras de vertente (V2030, V3040 e V4050) e C010, C1020 e D2030. As amostras mais profundas do depósito (D3040 e D4050) e de controle (C4050) estão separadas no grupo maior à esquerda do gráfico, confirmando a separação observada em todas as PCA's.

7. DISCUSSÃO

A conexão entre a vertente e o depósito é observada na PCA com a média de todas as concentrações (Figura 14) pela similaridade dos sedimentos presentes nas conexões (Cx) com os sedimentos depositados na zona ripária. As variáveis responsáveis por esta similaridade são Fe e Ca. Alguns autores relatam que pode ocorrer perda de Fe em solos que se utiliza corretivos de pH, como o calcário (Alleoni et al., 2005; Silva et al., 2005). Como solos muito ácidos são nocivos as plantas de tabaco, é necessária a correção periódica do pH. A elevação do pH pode contribuir para um aumento da mobilidade do Fe por conta da redução dos óxidos de Fe e a liberação de Fe²⁺.

eU e eTh são responsáveis pela discriminação dos solos da vertente das demais amostras. Como os minerais que concentram esses radioelementos são resistentes aos processos de intemperismo, U e Th são menos afetados pelos processos de transporte que os demais elementos e se concentram nas zonas mais elevadas. O U apresenta solubilidade significativa em solos oxidantes e alcalinos e não em solos ácidos. Os compostos tetravalentes do Th podem ser hidrolisados e concentrados em minerais residuais. Essas variáveis são as principais responsáveis por agrupar as amostras de 0 a 30 cm de profundidade da vertente, as quais fazem parte da camada de solo que o revolvimento realizado para o plantio do fumo alcança. Por tanto, já era esperado que essas amostras apresentassem certa similaridade entre as suas assinaturas químicas.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



A camada de sedimentos depositados apresentou concentrações consideráveis de eTh em relação ao solo abaixo desse material. Apesar deste radioelemento geralmente sofrer pouca influência de processos de transporte, suas concentrações podem apresentar relação direta com a granulometria de partículas muito finas que são transportadas com mais facilidade e mais distante da fonte de sedimentos. Outra possível explicação seria que o Th e o U provenientes dos fertilizantes pudessem marcar as partículas de sedimentos transportados. Em meio ácido, U pode se apresentar sob a forma de uranila (UO_2^{2+}), espécie bastante móvel e tende a ser transportado mais facilmente que o Th. Mas o eU não marcou o sedimento transportado. As amostras do depósito apresentaram concentrações de eU próximas aos valores encontrados nas amostras de controle e não houve agrupamento entre as amostras de solo revolvido, conexão e depósito nas análises multivariadas em função das variáveis eTh e eU.

Na PCA da Figura 23 a conexão entre a vertente e o depósito se pronuncia mais que nas anteriores e é confirmada pela HCA. Entre as variáveis responsáveis por essa resposta de conectividade estão K e Sr. A contribuição desses elementos foram os menores na PCA com todas as variáveis (Figura 18). Assim, a resposta da discriminação entre a zona ripária e a vertente que se dá com eTh, eU, Fe e Ca, sobrepõem-se diante das respostas que K e Sr podem fornecer nas análises multivariadas. Na PCA em que se excluiu estas quatro variáveis (Figura 22), K e Sr contribuem com 48,0 %, 38,3 de variância na PCA.

K é considerado o elemento mais móvel entre todos os presentes em solo. Sua mobilidade se deve ao alto grau de dissociação na solução do solo, tanto em ambientes ácidos quanto em básicos. Esse elemento é nutriente importante para as plantas de tabaco e é aplicado no solo da vertente por fertilização.

Sr está presente principalmente nos silicatos do solo e é um elemento muito resistente aos processos de transporte, porém, tende a ser mais móvel em solos ácidos, como no ambiente estudado. Por esse motivo pode ter sido influenciado pelos processos de transporte de forma mais significativa. Ca possui um comportamento geoquímico



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



semelhante ao do Sr, mas não forneceu uma resposta boa em relação a conexão da vertente com a zona ripária. O cátion Ca^{2+} é mais móvel que Sr^{2+} por possuir uma densidade de carga maior que a do Sr^{2+} , então, sugere-se que Ca pode seguir uma tendência maior que Sr em se acumular na zona ripária. O que pode ter sido influenciado pelo uso gradativo de cálcario na correção de pH.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



8. CONCLUSÕES

Dentre os resultados da análise multivariada houve um agrupamento na PCA com todas as variáveis (também observado na segunda PCA obtida com as variáveis de espectrometria gama), do qual, fazem parte as amostras da superfície de vertente (V010, V1020, V2030), sendo que essas amostras pertencem a camada de solo atingida pelo revolvimento de terra realizado na fumicultura. Isto indica certa similaridade das assinaturas químicas elementares das amostras mais superficiais da vertente.

As amostras V3040 e V4050 que representam o solo que o revolvimento da fumicultura não atinge estão mais deslocadas das demais de vertente. A amostra D4050, que representa a camada de solo abaixo da camada de sedimentos depositados, encontra-se mais deslocada.

Foi selecionada uma quantidade menor de variáveis com a finalidade de obter uma PCA com resposta semelhante à primeira realizada com todas os elementos. Os elementos analisados por espectrometria gama (K, eTh e eU) fornecem uma resposta semelhante. A principal característica da PCA é a discriminação das amostras de vertente das demais. Porém, a HCA confirma que as amostras de conexão e de profundidade 10 a 20 cm do depósito não possuem boa correlação com as amostras D010 e D2030 como na análise em que se utilizou todas as variáveis.

Os resultados da identificação do ^{137}Cs contribuem muito para a interpretação das PCAs. A presença do radionuclídeo na amostra D3040 confirma que o solo abaixo dos sedimentos depositados se situa em uma profundidade maior que 30 cm, visto que esta amostra e a D4050 se deslocaram das demais na PCA. Foi detectado ^{137}Cs nos solos superficiais do controle, confirmando que esta zona não foi perturbada desde a última ocorrência de *Fallout*.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



Em busca de contribuir com o aprimoramento dos métodos indiretos de proveniência de sedimentos, foi levantada a hipótese de que o uso de fertilizantes e outros tratamentos químicos utilizados pela fumicultura poderiam ser fontes de radionuclídeos e alterar, principalmente, as atividades do Th e do U nos solos da plantação. Esses radionuclídeos talvez pudessem marcar os sedimentos provenientes da vertente, a partir de suas associações com minerais argilosos e compostos orgânicos, e contribuir com a observação da conectividade entre vertente e depósito nas PCA's. Mas a discriminação observada na PCA apresenta mais relação com a toposequência dos materiais amostrados, e portanto, a influência que predomina nesta discriminação é topográfica e não de processos antropogênicos. Sendo que o revolvimento de solos na camada de 0 a 30 cm da vertente é o único processo antropogênico possível de se identificar com clareza com as PCA's.

Foi verificado que as variáveis Fe, Ca, eTh e eU possuem considerável importância em separar a zona de vertente das demais. Então, foram realizadas análises multivariadas (PCA e HCA) sem incluir essas variáveis. A resposta obtida em relação a conexão é a proximidade da amostra Cx das amostras D1020, V010, V1020 e D010. Essa resposta foi obtida utilizando as variáveis K, Sr, Zr, Ti e Mn, que com exceção de Ti, possuem alta mobilidade em solo.

K é considerado o elemento mais móvel em solo e contribuiu de forma significativa nessas análises. Apesar de ser corrigido por meio da fertilização, não há evidência que essa correção tenha influenciado na marcação do sedimento transportado. Além disso, o caráter ácido do solo da vertente deve influenciar num aumento da mobilidade do Sr. Esse elemento também teve importância na contribuição da PCA que apresenta melhor relação entre o sedimento transportado (Conexão e Depósito) e a sua fonte (Vertente).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMPTEK. Products for your imagination. Disponível em: < <http://www.amptek.com/products.html>>.

ANDRELLO, A. C.; APPOLONI, C. R.; FILHO, V. F. N. Assesment of Soil Erosion by ¹³⁷Cs Technique in Native Forests in Londrina City, Parana, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology – An Internation Journal*. v.50, n.6 : pp. 1051-1060. 2007.

ANTONELI, V. Influência do uso do solo na avaliação hidro-sedimentológica da Bacia do Arroio Boa Vista – Guamiranga (PR). *Dissertação*. Universidade Estadual de Maringá -UEM- PR, 2004.

ANTONELI, V. Dinâmica do uso da terra relacionadas a produção de sedimentos em diferentes áreas fontes na Bacia Hidrográfica do Arroio Boa Vista, Tese (Doutorado em Geografia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2011.

ANTONELI, V.; THOMAZ, E; L.; Caracterização do meio físico da Bacia Hidrográfica do Arroio Boa Vista - Guamiranga - PR. *Caminhos de Geografia (UFU)*, v. 8, p. 46-58, 2007.

BASTOS, 2008. Radioatividade de rochas provenientes da formação geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Tibagi. Tese. (Doutorado em Física). 2008. 196 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

BOLDO, E. M.; APPOLONI, C. R. Aplicações do espalhamento compton de raios gama. LFNATEC-Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física, v. 14, n. 1, 2010.

CASSETI, Valter. Geomorfologia. [S.l.]: [2005]. Disponível em: <<http://www.funape.org.br/geomorfologia/>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2017



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



CASTILHOS, N. B.; MELQUIADES, F. L. THOMAZ, E. L.; BASTOS, R. O. X-ray fluorescence and gamma-ray spectrometry combined with multivariate analysis for topographic studies in agricultural soil. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 95, p. 63-71, 2015.

CASTRO, P. L. Radionuclídeos naturais e ^{137}Cs em cogumelos comestíveis comercializados em São Paulo-Brasil. Dissertação de mestrado, Tecnologia Nuclear-Aplicações. 2008.

CHOJNICKI, J. Rare earth elements in the alluvial soils of central vistula valley and Żulawy. *Roczniki Gleboznawcza Tom li 3/4 WARSZAWA 2000:57-65*. 1996.

COLLINS, A.; WALLING, D.; LEEKS, G. Use of the geochemical record preserved in floodplain deposits to reconstruct recent changes in river basin sediment sources. *Geomorphology* 19:151–167. 1997.

CURRIE, L. A. Detectcion and quantification limits: origins and historical overview. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, USA. 1998.

EMSLEY, J. The elements. Oxford University Press Inc., New York. 292 pp. 1998.

ESTEVAN, M. LFNATEC. Utilização de softwares em análises espectrais de XRF, Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Universidade Estadual de Londrina, Volume 09, Número 02 Maio de 2005 - 1ª Ed – Londrina, Paraná.

GUERRA, A. J. T.; SILVA, A. S.; BOTELHO, R. G. M. Erosão e conservação de solos: conceitos, temas e aplicações. Rio de Janeiro, Bertrand Brasil, 340p., 1999.

GUERRA, A. J. T., Ravinas: processo de formação e desenvolvimento. *Anuário do Instituto de Geociências*, 20:9-26. 1997.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



GUERRA, A. J. T. Dicionário Geológico-Geomorfológico. Secretaria de Planejamento, Orçamento e Coordenação. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Ed. 8. Rio de Janeiro. 1993.

GUZMÁN, G.; QUINTON, J. N.; NEARING, M. A. Sediment tracers in water erosion studies: current approaches and challenges. *Journal Soils Sediments*. v.13. p.816–833. 2013.

GUZMÁN, E. T. R., RÍOS M. S., GARCÍA J. L. I., REGIL, E.O. Uranium in phosphate rock and derivatives. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 189(2): 301-306. 1995.

HADDADCHI, A.; RYDER, D.S.; EVRARD, O.; OLLEY, J. Sediment fingerprinting in fluvial systems: review of tracers, sediment sources and mixing models. *Int. J. Sediment Res.* 28, p. 560 e 578. 2013.

HOOKE, J. Coarse sediment connectivity in river channel systems: a conceptual framework and methodology. *Geomorphology* 56: 79–94, 2000.

IAEA, VIENNA. Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data. 2003.

IAEA. Radioisotope X-ray fluorescence Spectro-metry. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series no. 115, 102 pag. 1970.

IAEA, VIENNA. X-ray and gamma-ray standards for detector calibration. 1991.

KHAN K, KHAN HM, TUFAIL M, KHATIBEH AJAH & AHMAD N. Radiometric Analysis of Hazara Phosphate Rock and Fertilizers in Pakistan. *J. of Environ. Radioactivity*, 38(1): 77-84. 1998.

LIMA, W.P.. Função hidrológica da mata ciliar. Simpósio sobre Mata Ciliar. Fundação Cargill: 25-42, 1989.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



MAHER, B. A.; WATKINS, S. J.; BRUNSKILL, G., ALEXANDER, J., FIEALDING, C. R. Sediment provenance in a tropical fluvial and marine context by magnetic ‘fingerprinting’ of transportable sand fractions. *Sedimentology* 56:841–861. 2009.

MEGUMI, K. MAMURO, T. Concentration of uranium series nuclides in soil particles in relation to their size. *Journal of Geophysical Research*.

MEIJA, J. COPLEN, T. B.; BERGLUND, M., BRAND, W. A.; BIÈVRE, P. D., GRÖNING, M.; HOLDEN, N. E.; IRRGEHER, J.; LOSS R. D.; WALCZYK, T.; PROHASKA, T. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem*; 88(3): 265–291, 2016.

MELQUIADES, F. L.; ANDREONI, L. F. S.; THOMAZ, E. L. Discrimination of land-use types in a catchment by energy dispersive X-ray fluorescence and principal component analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 77, p. 27-31, 2013.

MICHAELIDES, K., CHAPPELL, A. Connectivity as a concept for characterising hydrological behaviour, *Hydrol. Process. Wiley InterScience*, 23, 517–522, 2009.

MICHAELIDES, K.; WAINWRIGHT, J., Modelling the effects of hillslopechannel coupling on catchment hydrological response. *Earth Surface Processes and Landforms* 27: 1441–1457. 2002.

MOMOLI, R. S. Caracterização e distribuição espacial dos sedimentos depositados numa zona ripária reflorestada. *Dissertação (Título de mestrado)*. Piracicaba – SP. Universidade de São Paulo. 2006.

MONTANHEIRO, M. N. S.; FILHO, V. F. N.; PINTO, F. A. Introdução à espectrometria gama. *Boletim didático*. Centro de Energia Nuclear na Agricultura USP-CNEN. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. São Paulo. Brasil. 1977.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



MUKUNDAN, R.; WALLING, D., GELLIS, A.; SLATTERY, M.; RADCLIFFE, D. Sediment source fingerprinting: transforming from a research tool to a management tool. *JAWRA* 48:1241–1257. 2012.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

OLIVEIRA, J. R. B.; ADDED, N.; MEDINA, N. H.; RIBAS, R. V.; SOUZA, A. F. Efeito Compton. Laboratório de Estrutura da Matéria e Física Moderna FNC313. Universidade de São Paulo Instituto de Física. 2000.

PARREIRA S. Paulo, Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil, Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Física, C.P. 2006.

PEART, M. R, Using sediment properties as natural tracers for sediment source: two case studies from Hong Kong. *Tracers in Hydrology. Proceedings of the Yokohama Symposium*, IAHS Publication. 215: 313-318. 1993.

POULENARD, J., PERRETTE, Y., FANGET, B., QUETIN, P., TREVISAN, D., DORIOZ, J. M., Infrared spectroscopy tracing of sediment sources in a small rural watershed (French Alps). *Science of The Total Environment*, Vol. 407, No. 8, pp. 2808–2819. 2009.

PYE, K. Forensic examination of rocks, sediments, soils, and dust using scanning electron microscopy and X-ray chemical microanalysis.

REIMANN, C. & CARITAT, P. *Chemical elements in the environment*. New York, Springer -Verlag Berlin Heidelberg, 398pp. 1998.

ROLLINSON, H. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman, Harlow. 1993.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



SAN MIGUEL, PÉREZ-MORENO JP, BOLÍVAR JP & GARCÍA-TENÓRIO R. 2003. Validation of isotope signatures in sediments affected by anthropogenic inputs from uranium series radionuclides. *Environmental Pollution*, 123: 125-130. 2003.

SHEPARD, B. B.; STEPHEN, A. L.; THOMAS, M. W.; M. D. Monitoring Levels of Fine Sediment Within Tributaries of Flathead Lake, and Impacts of Fine Sediment on Bull Trout Recruitment. In: *Wild Trout III Symposium*; Yellowstone National Park, WY. 1984.

TAKEDA, A.; TSUKADA, H.; TAKAKU, Y.; HISAMATSU, S.; NANZYO, M. Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol. *Science of the Total Environment* 367: 924–931; 2016.

THOMAZ, E. L.; MELQUIADES, F. L. Discriminação de marcadores de proveniência de sedimento em bacia rural por meio de EDXRF. *Revista Brasileira de Geomorfologia* - v. 10, nº 1. 2009.

TÔSTO, S. G., PEREIRA, L. C., ROMEIRO, A. R., SOBRINHO, RP., ANDRADE, D. C., VALLADARES, G. S. Valoração da erosão do solo e a sustentabilidade ambiental no espaço rural do município de Araras, SP. *Anais do 5º Seminário sobre Sustentabilidade: Artigos Seleccionados*. EMBRAPA.

WALLING, D. E., The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. *Watershed sediment source identification: tools, approaches, and case studies*. *J Soils Sediments, Journal of Soils and Sediments*. 13:1658–1675, 2013.

WALLING, D. E., AMOS, C. M. Source, storage and mobilisation of fine sediment in a chalk stream system. *Hydrological Processes*, Vol. 13, No. 3, pp. 323–340. 1999.

WALLING, D. E., COLLINS, A. L., STROUD, R. W. Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments. *J Hydrol* 350:274–289. 2008.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada



WANG, X.; LIU, Z.; MIAO, J.; ZUO, N. Relationship between nutrient pollutants and suspended sediments in upper reaches of Yangtze River. *Water Science and Engineering*. v.8. n.2., p. 121–126. 2015.

WILKINSON, S.; RUSTOMJI, P; READ, A. Modelling and testing spatially distributed sediment budgets to relate erosion processes to sediment yields. *Environ Model Softw* 24:489–501. 2009.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2, p. 37-52, 1987.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada





UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada





UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada





UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ/UNICENTRO
Mestrado em Química Aplicada

