

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA

LAURA AZEVEDO DUARTE

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO NA BACIA DO RIO PIABANHA, RJ**

**UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE**

NITERÓI

2017

LAURA AZEVEDO DUARTE

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO NA BACIA DO RIO PIABANHA, RJ**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientadora:

Prof^a Dr^a Carla Semiramis Silveira

NITERÓI

2017

UFF. SDC. Biblioteca de Pós-Graduação em Geoquímica

D812 Duarte, Laura Azevedo.

Mineralogia e geoquímica do material particulado em suspensão na bacia do Rio Piabanha, RJ / Laura Azevedo Duarte. – Niterói : [s.n.], 2017.

109 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2017.

Orientadora: Profª Drª Carla Semiramis Silveira.

1. Mineralogia. 2. Geoquímica. 3. Material particulado em suspensão. 4. Intemperismo. 5. Bacia do Rio Piabanha (RJ). 6. Produção intelectual. I. Título.

CDD 549.098153

LAURA AZEVEDO DUARTE

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DO MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BACIA DO RIO
PIABANHA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a obtenção do **Grau
de Mestre**. Área de Concentração: **Geoquímica
Ambiental**.

Aprovada em Setembro de 2017.

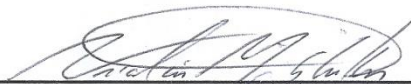
BANCA EXAMINADORA



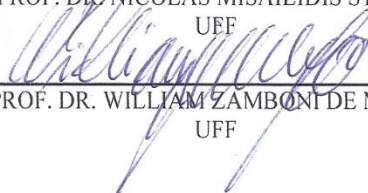
PROFA. DRA. CARLA SEMIRAMIS SILVEIRA
ORIENTADORA/UFF



PROF. DR. NELSON FERREIRA FERNANDES
UFRJ



PROF. DR. NICOLÁS MISAILIDIS STRÍKIS
UFF



PROF. DR. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO
UFF

NITERÓI
2017

AGRADECIMENTOS

À orientadora Carla Semiramis Silveira, por todo apoio, incentivo e disponibilidade. Obrigada pela paciência e por sempre acreditar que ia dar certo!

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Ao José Luiz Mantovano, pela realização das análises químicas, e ao Reiner Neumann, pela disponibilização de arquivos cristalográficos.

Ao professor William Zamboni, pelas considerações durante o percurso.

À Amanda Costa, pelo envio de diversos arquivos necessários para a realização do trabalho.

Aos amigos e colegas que a Geoquímica proporcionou, por tornarem essa caminhada mais leve e divertida.

A minha família e namorado, por todo apoio durante esse período.

RESUMO

O material particulado em suspensão (MPS) é formado principalmente por partículas originadas do intemperismo das rochas presentes na bacia, além de partículas orgânicas. O conhecimento acerca do MPS pode fornecer informações sobre proveniência, processos e influências antrópicas. Alterações na bacia de drenagem, como as relacionadas ao uso do solo e construções de barragens, influenciam principalmente na quantidade de material transportada, enquanto a urbanização sobretudo na qualidade. O presente trabalho buscou estabelecer a contribuição de MPS da bacia do rio Piabanha (RJ) para o rio Paraíba do Sul e caracterizá-la química e mineralogicamente, além de estabelecer diferenças temporais e espaciais na bacia, qualitativa e quantitativamente. Foram feitas sete coletas ao longo do ano de 2016, em três pontos da bacia, e as amostras tiveram seus valores de concentração, carga e fluxo de MPS calculados. Foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X e análises mineralógicas por difração de raios X, essas últimas acrescidas de quantificação pelo método de Rietveld. Os resultados encontrados indicaram variação sazonal na quantidade de sedimentos produzida (10–1600 ton dia⁻¹ na foz) e também variação espacial, fruto principalmente das diferenças da cobertura e uso do solo ao longo da bacia. As barragens também se mostraram importantes na retenção de sedimentos. Os minerais encontrados no MPS foram caulinita, gibbsita, goethita, illita, feldspatos, quartzo, muscovita, anatásio e weddelita, sendo esta última mais presente na região urbanizada, funcionando como um traçador de influência antrópica. A caulinita foi o mineral mais representativo do MPS em todas as amostras (28–55%), indicando um material significativamente intemperizado. As análises químicas mostraram predominância de SiO₂ (35–46%) e Al₂O₃ (25–41%). Houve maior participação de P₂O₅ e Fe₂O₃ no período seco, relacionados direta ou indiretamente à influência antrópica na bacia, como lançamento de efluentes, contudo essa diferença sazonal foi vista principalmente nas áreas urbanizadas.

Palavras-Chave: Material Particulado em Suspensão. Mineralogia. Intemperismo. Erosão.

ABSTRACT

The suspended particulate matter (SPM) is formed mainly by particles resulted from rock weathering, but also by organic ones. The knowledge of SPM is able to provide information about provenience, processes and anthropic influences. River basin alterations, like the ones related to land use and dam constructions, can change mainly the transported load's quantity, while urbanization is related mostly to quality. The present study aimed to determine the SPM contribution from Piabanha river basin (RJ) to Paraíba do Sul river and characterize its mineralogy and chemistry, as well as set temporal and spatial variation, qualitatively and quantitatively. Samples were collected in three points of Piabanha basin, in seven different days of 2016, and concentration, load and flow values of SPM were calculated. The samples analysis included its chemistry (X-ray fluorescence) and mineralogy (X-ray diffraction), the last one with addition of quantification by Rietveld method. The results showed seasonal (10–1600 ton day⁻¹ in the mouth) and spatial variation in sediments yield, due to differences in cover and land use along the basin. Dams also exposed their importance in sediments retention. Minerals found in SPM were kaolinite, gibbsite, goethite, illite, feldspars, quartz, muscovite, anatase and weddellite, with the last one more present in urban areas, working as a tracer of anthropic influence. Kaolinite was the most representative mineral of SPM in all samples (28–55%), denoting a material associated to significant weathering. The chemical analysis showed SiO₂ (35–46%) and Al₂O₃ (25–41%) predominance. P₂O₅ and Fe₂O₃ were higher in the dry period, related directly or indirectly to anthropic influence, like effluents release. However, this seasonal difference was observed mainly in urban areas.

Keywords: Suspended Particulate Matter. Mineralogy. Weathering. Erosion.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Detalhes de cada PCH presente na bacia.....	22
Tabela 2 - Composição mineralógica média (%) das litologias pertencentes ao Complexo Rio Negro.....	30
Tabela 3 - Concentração média (%) dos elementos maiores das rochas do Complexo Rio Negro (N=14).....	30
Tabela 4 - Concentração média dos elementos maiores das rochas da Suíte Serra dos Órgãos (N=14).....	31
Tabela 5 - Concentração média (%) dos elementos maiores das rochas do Corpo Frades (N=16).....	32
Tabela 6 - Data das coletas, e as siglas utilizadas para cada data, que ao decorrer do trabalho, serão acopladas às siglas referentes aos pontos.....	39
Tabela 7 - Detalhamento de cada ponto de coleta de MPS (Datum SIRGAS 2000).....	39
Tabela 8 - Sistemas cristalinos e parâmetros de rede.....	44
Tabela 9 - (A) = SOB160317, sem nenhum procedimento adicional; (B) = SOB160317, após a centrifugação.....	49
Tabela 10 - Concentração de MPS dos 3 pontos para cada dia de amostragem.....	56
Tabela 11 - Carga de MPS dos 3 pontos para cada dia de amostragem.....	59
Tabela 12 - Fluxo de MPS dos 3 pontos para cada dia de amostragem.....	60
Tabela 13 – Minerais e suas respectivas fórmulas químicas.....	62
Tabela 14 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS.....	65
Tabela 15 - Matriz de correlação mineralógica para todas as amostras da bacia	68
Tabela 16 - Razão molar Caulinita/Gibbsita média para os 3 pontos de MPS	70
Tabela 17 - Comparativo de trabalhos relativos à quantificação mineralógica do MPS.....	71
Tabela 18 - Percentual de weddellita nas amostras de MPS.....	72
Tabela 19 - Análise química (%) das amostras de MPS.....	73
Tabela 20 - Matriz de correlação referente química das amostras de MPS (N=18, $p < 0,05$).....	77
Tabela 21 - Exemplos de amostras de solos do estado do Rio de Janeiro.....	80
Tabela 22 - Comparação entre as médias das razões molares SiO_2/Al_2O_3 e Al_2O_3/Fe_2O_3 no MPS dos três pontos na bacia do Piabanha.....	81
Tabela 23 - Comparação da razão molar SiO_2/Al_2O_3 no MPS de rios de diversas regiões.....	82
Tabela 24 – Comparação da razão molar SiO_2/Al_2O_3 entre as análises química e mineralógica.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma bacia de drenagem.....	15
Figura 2 - Sequência de estabilidade dos minerais silicáticos.....	17
Figura 3 - Representação esquemática da hidrólise de silicatos.....	19
Figura 4 - Municípios e principais rios que compõe a bacia do Piabanha e sua localização no estado do Rio de Janeiro.....	21
Figura 5 - Vista aérea da área alagada referente à PCH Areal, também conhecida como represa Morro Grande, no trecho final do rio Preto.	23
Figura 6 - Localização das estações pluviométricas (P) e fluviométricas (Q) analisadas historicamente.	24
Figura 7 - Precipitação média mensal (mm) em estações pluviométricas na bacia do Piabanha.	25
Figura 8 - Mapa de isoietas anuais médias para a bacia do Piabanha.	25
Figura 9 - Vazão média mensal em estações fluviométricas na bacia do Piabanha	26
Figura 10 - Mapa geológico da bacia do Piabanha.	28
Figura 11 - Modelo Digital de Elevação gerado para a bacia do Piabanha.	33
Figura 12 - Mapa geomorfológico da bacia do Piabanha.	34
Figura 13 - Mapa de tipos de solos da bacia do Piabanha.....	36
Figura 14 - Mapa de cobertura e uso do solo para a bacia do Piabanha	37
Figura 15 - Mapa de localização dos pontos de amostragem de MPS.....	38
Figura 16 - Decantação do MPS.	40
Figura 17 - Etapas para determinação da concentração de MPS: frasco com a água coletada (a); aparelho para filtragem com bomba a vácuo (b) e exemplos de filtros de diferentes pontos após o procedimento	41
Figura 18 - Correlação entre as vazões da estação Moura Brasil e Fazenda Barreira.	42
Figura 19 - Difrátômetro utilizado (D8 Advance da Bruker).	43
Figura 20 - Ilustração das transições eletrônicas e radiações geradas na estrutura atômica.....	44
Figura 21 - Interferência entre raios a nível planar, com espaçamento “d” entre os planos.....	45
Figura 22 - Difrátograma de uma amostra composta por quartzo. Os picos estão assinalados com a nomeação <i>hkl</i> do plano cristalográfico em questão.	45
Figura 23 - Mapa com a delimitação das sub-bacias referentes à cada ponto de coleta de MPS.	50
Figura 24 - Distribuição das unidades geológicas por sub-bacia.....	51
Figura 25 - Distribuição dos tipos de solos por sub-bacia.	52
Figura 26 - Distribuição da cobertura e uso do solo por sub-bacia.....	52

Figura 27 - Comparação entre média histórica e valores de 2016 de precipitação na estação Pedro do Rio.....	53
Figura 28 - Precipitação acumulada mensal para os meses de 2016, em quatro estações na bacia, com exceção de fevereiro de Parnaso, por ausência de dados .	54
Figura 29 - Precipitação diária na estação pluviométrica Parnaso em 2016	54
Figura 30 - Vazão média diária para a estação fluviométrica Pedro do Rio (ponto PR) em 2016	55
Figura 31 - Vazão média diária para a estação fluviométrica Fazenda Sobradinho (ponto SOB) em 2016.	55
Figura 32 - Vazão média diária para a estação fluviométrica Fazenda Barreira (ponto PB), próximo à foz da bacia, em 2016	55
Figura 33 - Comportamento da vazão durante o dia 18/02/2016 no ponto PB. O ponto destacado representa o horário de coleta.	57
Figura 34 – Relação da vazão e concentração para os três pontos de coleta.	57
Figura 35 – Localização da sub-bacia do rio Fagundes.	59
Figura 36 - Exemplo de difratograma gerado (PR160128), com o pico de maior intensidade de cada mineral indicado.	62
Figura 37 - Média percentual dos minerais para cada ponto e seus respectivos desvios padrões.	67
Figura 38 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS do ponto PR.....	68
Figura 39 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS do ponto SOB.	68
Figura 40 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS do ponto PB.....	69
Figura 41 - Média (%) de weddellita para cada ponto e seus respectivos desvios padrões.	72
Figura 42 - Comportamento da weddellita e da vazão no ponto PR.	72
Figura 43 - Média das seis amostragens para cada ponto, de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e P ₂ O ₅ (%).	74
Figura 44 - Variação temporal da análise química do MPS do ponto PR	75
Figura 45 - Variação temporal da análise química do MPS do ponto SOB	75
Figura 46 - Média das seis amostragens para cada ponto, de K ₂ O, TiO ₂ , MgO, CaO e MnO (%).	76
Figura 47 - Média das seis amostragens para cada ponto, para os elementos Zn, Cu, Zr, Rb, Sr e Y (ppm).	78
Figura 48 - Estatística multivariada (PCA) da análise química de todas as amostras de MPS (casos).	79
Figura 49 - Estatística multivariada (PCA) da análise química de todas as amostras de MPS (variáveis).	79
Figura 50 - Correlação de weddellita(%) com CaO(%) das amostras de MPS.	80
Figura 51 - Variação temporal da análise química do MPS do ponto PB.	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
3 BACIAS DE DRENAGEM E A PRODUÇÃO DE MATERIAL EM SUSPENSÃO	14
4 ÁREA DE ESTUDO	21
4.1 ASPECTOS GERAIS	21
4.2 PLUVIOMETRIA E FLUVIOMETRIA	23
4.3 GEOLOGIA	26
4.3.1 Terreno Paraíba do Sul	28
4.3.1.1 Complexo Quirino	28
4.3.1.2 Complexo Paraíba do Sul	28
4.3.2 Terreno Ocidental	29
4.3.2.1 Complexo Juiz de Fora	29
4.3.2.2 Grupo Andrelândia	29
4.3.2.3 Suíte Graminha	29
4.3.3 Terreno Oriental	29
4.3.3.1 Complexo Rio Negro	29
4.3.3.2 Suíte Cordeiro	30
4.3.3.3 Suíte Serra dos Órgãos	31
4.3.3.4 Suíte Nova Friburgo	31
4.3.4 Enxame de Diques da Serra do Mar	32
4.4 RELEVO E GEOMORFOLOGIA	33
4.5 TIPOS DE SOLOS	34
4.6 COBERTURA E USO DO SOLO	36
5 METODOLOGIA	38
5.1 ANÁLISES ESPACIAIS	38
5.2 COLETA DE AMOSTRAS	38
5.3 ETAPAS LABORATORIAIS	39
5.3.1 Preparação de amostras	39
5.3.2 Determinação da concentração de MPS	40
5.4 DETERMINAÇÃO DAS CARGAS E FLUXOS DE MPS	41
5.5 ANÁLISE MINERALÓGICA	42
5.5.1 Identificação	46

5.5.2 Quantificação	46
5.6 ANÁLISE QUÍMICA.....	48
5.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS.....	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1 ANÁLISES ESPACIAIS DAS SUB-BACIAS.....	50
6.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROLÓGICA DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM.....	53
6.3 CONCENTRAÇÃO, CARGA E FLUXO DE MPS.....	56
6.4 MINERALOGIA.....	62
6.4.1 Identificação	62
6.4.2 Quantificação	64
6.5 QUÍMICA.....	73
6.6 COMPARAÇÃO ENTRE MINERALOGIA E QUÍMICA.....	83
7 CONCLUSÕES	84
8 REFERÊNCIAS	85
9 APÊNDICES	93
9.1 ANÁLISES ESPACIAIS DAS SUB-BACIAS.....	93
9.2 PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DOS MINERAIS.....	94
9.3 REFINAMENTOS.....	99

1 INTRODUÇÃO

O entendimento acerca do material particulado em suspensão (MPS), qualitativa e quantitativamente, constitui respeitável ferramenta para compreensão dos processos intempéricos e erosivos em uma bacia hidrográfica. Ambos processos são importantes no ciclo das rochas e segundo Walling e Fang (2003), a transferência de sedimentos do continente para o oceano pelos rios pode ser vista como um caminho notável dentro do ciclo geoquímico global.

As características qualitativas e quantitativas do material em suspensão dependem do arcabouço geológico, relevo, regime de precipitação e uso do solo na bacia. Este último é de extrema relevância, pois estima-se que áreas de pastagem contribuam com três vezes mais material para os rios, quando comparado a florestas, e áreas de agricultura com dez vezes (Berner e Berner, 1987). A urbanização também pode afetar a qualidade das águas e sedimentos, devido ao crescimento desordenado nas margens dos rios e a coleta e tratamento precário de esgoto. Assim, deve-se ter em mente que bacias influenciadas por alterações antrópicas tem alguns processos naturais do meio modificados, devendo ser estudadas com atenção.

Existem diversos trabalhos envolvendo a temática de MPS ao redor do mundo. Em uma visão mais abrangente, Milliman e Syvitski (1992) estimaram a carga de sedimentos exportada dos continentes para oceanos (20×10^9 ton ano⁻¹), e Walling (2006) analisou o impacto humano nesta transferência. Há muitos estudos sobre a carga e/ou fluxo de MPS, como Walling e Fang (2003), que mostraram os valores de carga de MPS em grandes rios ao redor do mundo, e Latrubesse, Stevaux e Sinha (2005), que fizeram uma compilação de valores de carga e fluxo de grandes sistemas fluviais exclusivamente tropicais. Já alguns trabalhos aplicaram essas estimativas a características do solo, fornecendo assim taxas de erosão, como Fernandes et al. (2012).

Em relação à geoquímica do MPS, há trabalhos envolvendo estudos de proveniência, como Depetris et al. (2003) e Campodonico, Garcia e Pasquini (2016) na bacia do Paraná. Outra aplicação é o cálculo de índices químicos (como CIA) para serem utilizados como proxies para indicativo da diferença do grau de intemperismo químico em áreas extensas, como Shao, Yang e Li (2012) empregaram em grande parte da China.

Já no campo da contaminação, Whithers e Jarvie (2008) fizeram uma revisão sobre a dinâmica do fósforo em rios, em suas formas particulada e dissolvida; Carvalho et al. (1999) analisaram a variação dos metais pesados no baixo curso do rio Paraíba do Sul; e Fernandes et al. (2016) estudaram a parte orgânica do MPS no rio Sorocaba, por meio de elementos traços e composição isotópica, para traçar sua origem.

Quanto à mineralogia, muitos trabalhos se limitam somente à parte qualitativa. Entretanto, quando a mesma é quantificada, é possível estabelecer relações, compreender mecanismos do meio e processos intempéricos, sendo ainda viável aplicar os conhecimentos adquiridos no presente para entendimento do passado. Dentre os que se aventuraram no âmbito quantitativo, pode-se citar Manickam, Barbaroux e Ottman (1985), que estudaram a mineralogia e composição do MPS no sistema fluvio-estuarino do rio Loire, França; Mao et al. (2010), que avaliaram a variação mineralógica sazonal em uma das maiores bacias hidrográficas do mundo, na China; e Garzanti et al. (2011), que analisaram a variação mineralógica e química do MPS em rios de Bangladesh, a fim de compreender sua proveniência. Já no Brasil, Gibbs (1967) foi o pioneiro nessa temática, ao estudar o MPS da bacia amazônica, mas desde então poucos trabalhos foram desenvolvidos.

A área de estudo do presente trabalho é a bacia do rio Piabanha, que abrange importantes cidades da região serrana do Rio de Janeiro, como Petrópolis e Teresópolis. Sua área é parcialmente florestada, mas também sofre efeitos de alterações antrópicas, como centros urbanos, campos agrícolas e de pastagem. Esta bacia reflete bem as condições de geologia e uso do solo do sudeste brasileiro e além disso, é uma das formadoras da bacia do rio Paraíba do Sul, rio de destaque no sudeste brasileiro e com desague no oceano Atlântico.

2 OBJETIVOS

- Determinar o aporte mineralógico e químico de material particulado em suspensão da bacia de drenagem do Piabanha para o rio Paraíba do Sul, em termos quantitativos e qualitativos.
- Estabelecer diferenças espaciais e temporais mineralógicas e químicas do MPS, em termos quantitativos e qualitativos.
- Avaliar a influência antrópica sobre os sedimentos em suspensão.

3 BACIAS DE DRENAGEM E A PRODUÇÃO DE MATERIAL EM SUSPENSÃO

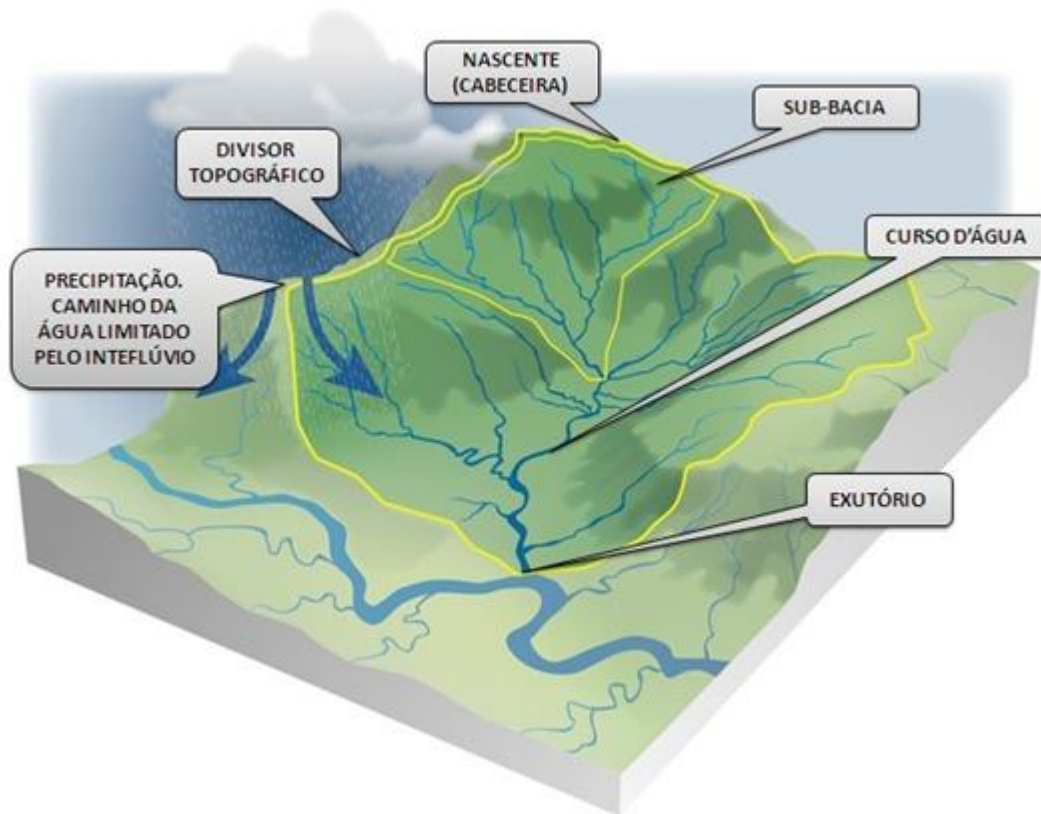
Os rios desempenharam um importante papel no desenvolvimento da humanidade, em que comunidades se estabeleciam próximo às margens, visando o abastecimento de água e o transporte pelo mesmo. Também podem ser vistos como rotas por onde os produtos do intemperismo continental atingem os oceanos, assim, tem importância não só no transporte de água, mas de material em suspensão e dissolvido (BERNER; BERNER, 1987).

As bacias hidrográficas compreendem áreas drenadas por um rio principal e seus afluentes (Figura 1) e representam a unidade mais adequada para o estudo qualitativo e quantitativo da água e dos fluxos de nutrientes e sedimentos e também de gerenciamento ambiental (PIRES; SANTOS; DEL PRETTE, 2002).

A precipitação é a principal entrada de água no sistema. De acordo com Coelho Neto (1998), parte das chuvas pode ser interceptada pela vegetação e voltar para a atmosfera por evaporação ou então atingir o solo por meios das copas ou pelos troncos, quando esta exceder a demanda da vegetação. A chuva que atinge diretamente o solo, seja através da vegetação ou pela precipitação direta tende a ser infiltrada em um primeiro momento. A capacidade de infiltração depende de vários fatores, como intensidade da chuva, condições de cobertura do solo, textura, profundidade, etc. Esta água infiltrada pode ser absorvida pelas plantas, voltar para a atmosfera por evapotranspiração ou recarregar o reservatório de água subterrânea. Quando a saturação do solo é atingida, a água excedente então começa a ser escoada pela superfície em direção aos rios.

De maneira simplificada, a vazão dos rios é formada pela água vinda diretamente dos eventos de precipitação, denominado de fluxo direto ou rápido e pelo fluxo de base, normalmente constituído pela água subterrânea em circulação na bacia (CALASANS; LEVY; MOREAU, 2002).

Figura 1 - Esquema de uma bacia de drenagem.



Fonte: COSTA, 2017.

No escoamento superficial, ocorre também o transporte de material para o rio. Esse processo erosivo é controlado pela erosividade, erodibilidade e características das encostas e da cobertura vegetal. Este último fator é muito importante na quantidade de sedimentos removida, uma vez que a diminuição da cobertura vegetal diminui a interceptação, aumentando o escoamento superficial, além de ser atuante na produção de matéria orgânica, que influencia na agregação das partículas do solo. Segundo Berner e Berner (1987), estima-se que áreas agrícolas ao redor do mundo tenham sido responsáveis por dobrar a carga de MPS global exportada para oceanos, desde o começo das civilizações. Por outro lado, intervenções antrópicas também podem diminuir a carga sedimentar atual, como a construção de barragens. A carga de sedimentos transportada para os oceanos pelos rios Nilo e Colorado reduziram quase totalmente após as barragens, assim como a do rio Mississippi em um terço (MILLIMAN; MEADE, 1983).

Os rios transportam cargas próximas ao seu leito, em suspensão e dissolvida, em sua maioria originada pelo intemperismo das rochas, que será abordado posteriormente. A carga de fundo se transporta por rolamento ou saltação e é

composta por areia, grânulos e cascalho e estima-se que ela representa apenas 10% da carga sólida total. A carga em suspensão é composta principalmente pelas frações argila e silte e se mantém em suspensão por meio da turbulência e da velocidade de transporte. A erosão, transporte e deposição no canal fluvial são processos interdependentes, se alternando à medida que a velocidade do fluxo se altera. Assim, a velocidade rege a deposição e ressuspensão de partículas, e depende da declividade, do volume das águas, da forma da seção, rugosidade do fundo, etc. Outro conceito importante é o de competência, que diz respeito ao tamanho máximo do material que pode ser movido, relacionado com a seção do canal e a velocidade do fluxo (SUGUIO; BIGARELLA, 1979).

Mais especificamente em relação ao MPS transportado pelos rios, seu estudo qualitativo e quantitativo pode fornecer informações acerca da influência antrópica, taxas de denudação e de proveniência, por exemplo. Geralmente ele representa uma mistura de sedimentos de diversas partes da bacia e fontes, como de diferentes usos do solo. A técnica de “fingerprinting” é muito utilizada para diferenciação das fontes, assim como para quantificar a contribuição de cada uma para o MPS. Primeiramente utilizava-se propriedades geoquímicas, mineralógicas e magnéticas dos solos e sedimentos, entretanto a técnica avançou e passou-se a empregar pólen, assinatura isotópica e decaimento de radionuclídeos, por exemplo, aliados a análises estatísticas (WALLING, 2005).

Um exemplo de aplicação desta técnica é o trabalho de Walling (2005), no qual foi realizado uma compilação de estudos em mais de trinta rios do Reino Unido. Foram analisadas quatro fontes potenciais, sendo elas áreas de cultivo, de pastagem e florestada, além de margens de canais. Concluiu-se que a contribuição da erosão superficial (três primeiras fontes citadas) para o MPS se mostrou maior do que a erosão dos próprios canais. Cerca de 60% dos rios apresentaram contribuição de mais de 85% de erosão superficial.

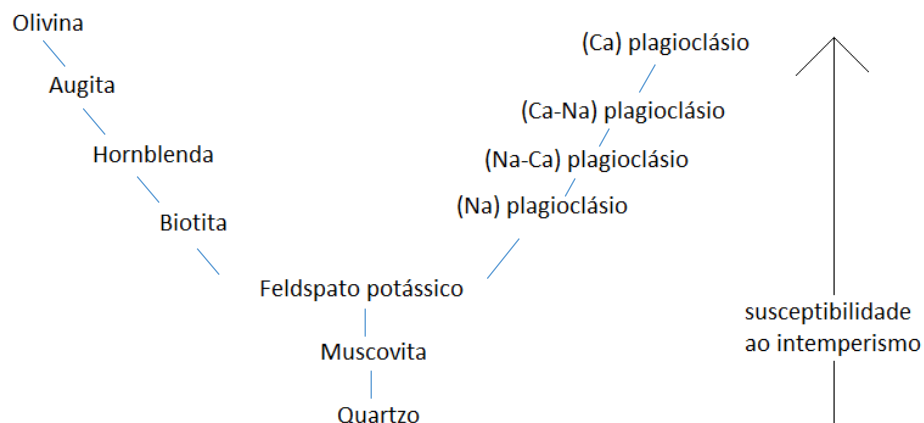
No que diz respeito à concentração de MPS, Meybeck et al. (2003) estudaram dados de 60 estações ao redor do mundo, em bacias de diferentes tamanhos, relevos e climas, por uma média de três anos. Classificou-as em seis categorias, de muito baixa a extremamente alta (5 a 10.000 mg L^{-1}), porém a maior parte dos rios ao redor do mundo apresentam concentrações de até 150 mg L^{-1} , devido à dominância de terrenos mais aplainados em uma escala global. Com relação ao fluxo de sedimentos

em suspensão, variam de 1 até mais de 5000 kg km⁻² dia⁻¹ e também foram classificados nas mesmas seis categorias. A variação temporal geralmente diminui com o aumento do tamanho da bacia, assim, os regimes de fluxos são mais variados para bacias de tamanho pequeno a médio (até 10.000 km²).

Em relação à composição do MPS, é constituído por minerais primários e principalmente minerais secundários formados a partir do intemperismo. Há algumas exceções em que a partícula se forma dentro do canal fluvial, a partir de precipitação ou agregação de colóides (VIERS; DUPRÉ; GAILLARDET, 2009). Além da parte mineral, pode também haver material orgânico remanescente de vegetação e/ou oriundo de despejo de esgoto doméstico e industrial. Assim, áreas urbanas podem afetar diretamente a qualidade das águas.

Segundo Porto (2012), o intemperismo é controlado por fatores exógenos e endógenos. Os exógenos dependem das condições climáticas e geomorfológicas, envolvendo precipitação, vegetação, topografia, etc. Já os endógenos relacionam-se com o material parental, no que diz respeito à granulometria e principalmente, à composição mineralógica. Os minerais apresentam susceptibilidade à alteração diferentes, como proposto por Goldich (1938) e ilustrado na Figura 2. Minerais formados a mais altas temperaturas e pressões são menos estáveis na superfície e, portanto, intemperizam mais facilmente, como é o caso da olivina. Já o quartzo enquadra-se no extremo oposto e é um exemplo de mineral primário que pode ser encontrado no MPS.

Figura 2 - Sequência de estabilidade dos minerais silicáticos.

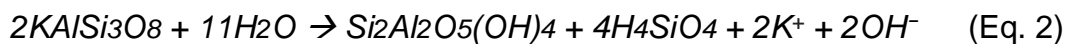


Fonte: Adaptado de GOLDICH, 1938.

O intemperismo químico de minerais silicáticos se dá por diversas reações, nas quais elementos mais móveis (como sódio e cálcio) tendem a ir para a forma dissolvida, enquanto elementos menos solúveis (como alumínio e ferro) são incorporados a novos minerais, como por exemplo argilominerais ou oxi-hidróxidos metálicos (VIERS; DUPRÉ; GAILLARDET, 2009). De maneira generalizada, as reações podem ser representadas pela equação genérica:



De acordo com Toledo, Oliveira e Melfi (2009), a hidrólise é a principal reação de intemperismo na maior parte dos ambientes. Íons H^+ , provenientes da ionização da água, entram nas estruturas minerais e deslocam cátions como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , que são liberados para solução. A hidrólise pode ser parcial ou total, dependendo do grau de eliminação de elementos. Na hidrólise parcial, parte da sílica é removida do perfil, além da eliminação total ou parcial de outro cátion, como o potássio por exemplo. Se essa eliminação for parcial, pode-se originar esmectita ou illita, argilominerais com relação Si:Al de 2:1, no processo denominado bissialitização. Se a remoção ocorrer totalmente, indicando um estágio mais avançado de lixiviação, pode-se originar caulinita, argilomineral com relação de átomos Si:Al de 1:1, no processo chamado de monossialitização (Equação 2).



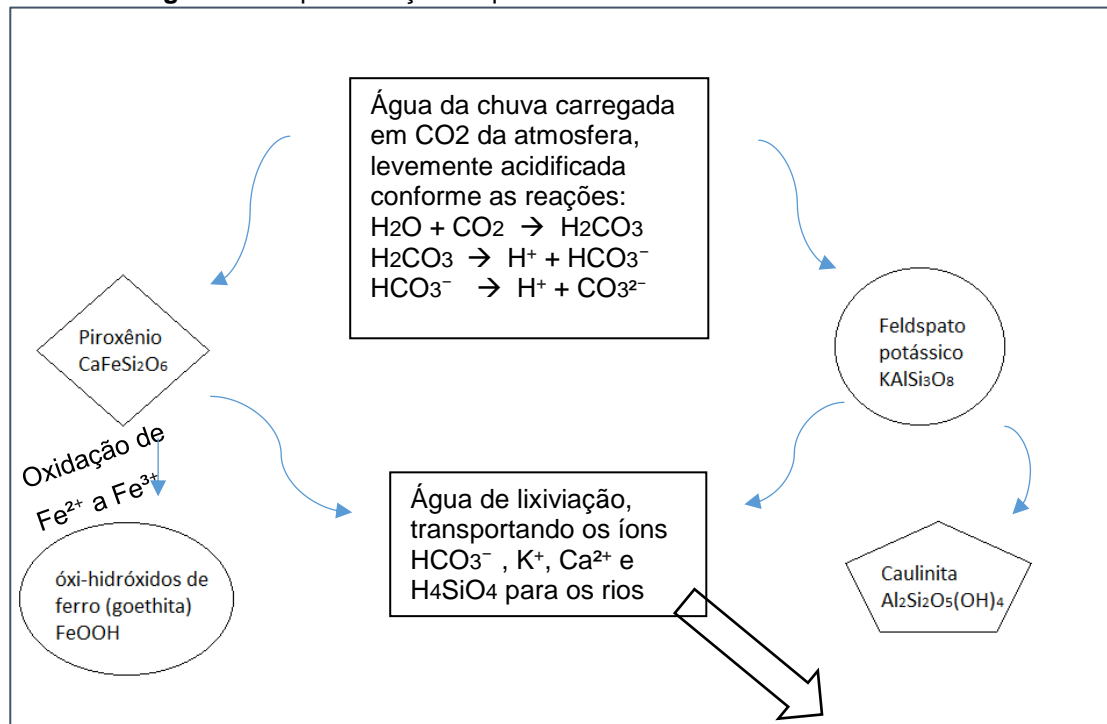
Feldspato potássico	água	caulinita	sílica dissolvida	íons de potássio dissolvidos
------------------------	------	-----------	----------------------	------------------------------------

Se toda a sílica também for eliminada, tem-se a hidrólise total ou alitização, no qual o feldspato potássico, por exemplo, pode dar origem a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Outro exemplo de reação de intemperismo é a oxidação, na qual minerais ferromagnesianos primários ao sofrerem hidrólise, têm o Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} , formando óxi-hidróxidos de ferro, normalmente goethita (FeOOH).

Vale ressaltar que o dióxido de carbono (CO_2) contido na atmosfera dissolve-se na água da chuva e dá origem ao ácido carbônico. Assim, a solução de alteração é acidificada e as reações de intemperismo são intensificadas. Desse modo, as reações também liberam íons de bicarbonato dissolvido (HCO_3^-) (PRESS et al., 2006).

Figura 3 - Representação esquemática da hidrólise de silicatos.



Fonte: Adaptado de TOLEDO; OLIVEIRA; MELFI, 2009.

Após a remoção dos argilominerais do seu local de origem para os rios, o intervalo de tempo do transporte fluvial é muito curto para ter efeitos de transformação mineral, como aponta Velde (1992).

Estudos envolvendo argilominerais também são úteis para interpretações paleoclimáticas. Um exemplo é o trabalho de Kemp et al. (2016), no qual foram utilizados testemunhos do Mar do Norte para melhor compreensão do início do Máximo Termal do Paleoceno-Eoceno, a partir de análises de alta resolução das assembleias de argilominerais. Já Mendes (2016) fez uso da mineralogia como um dos métodos para avaliar as mudanças climáticas ocorridas no Quaternário tardio no semiárido brasileiro, bem como suas influências na evolução da paisagem.

Gibbs (1967) foi um dos primeiros a estudar a relação da mineralogia com o intemperismo no Brasil, através de seu trabalho na bacia do rio Amazonas, que mostrou a variação da mineralogia do MPS em função da litologia. A coleta se deu em estações secas e úmidas ao longo do rio Amazonas e dezesseis tributários, e as análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios X. A influência do relevo se mostrou determinante, tanto no tamanho das partículas quanto na concentração dos minerais presentes em suspensão. Apesar da grande área de ambiente tropical,

representada por relevos suaves e significativa presença de argilominerais, concluiu-se que o ambiente montanhoso andino, dominado pelo intemperismo físico, controla a geoquímica da área, ditando a maior parte da composição do MPS e da sua concentração na bacia amazônica. Na estação seca, a concentração de MPS foi de 22 mg L^{-1} e na estação chuvosa, de 123 mg L^{-1} , enquanto a taxa de erosão média de MPS foi de $4,98 \times 10^8 \text{ ton ano}^{-1}$ para a bacia como um todo.

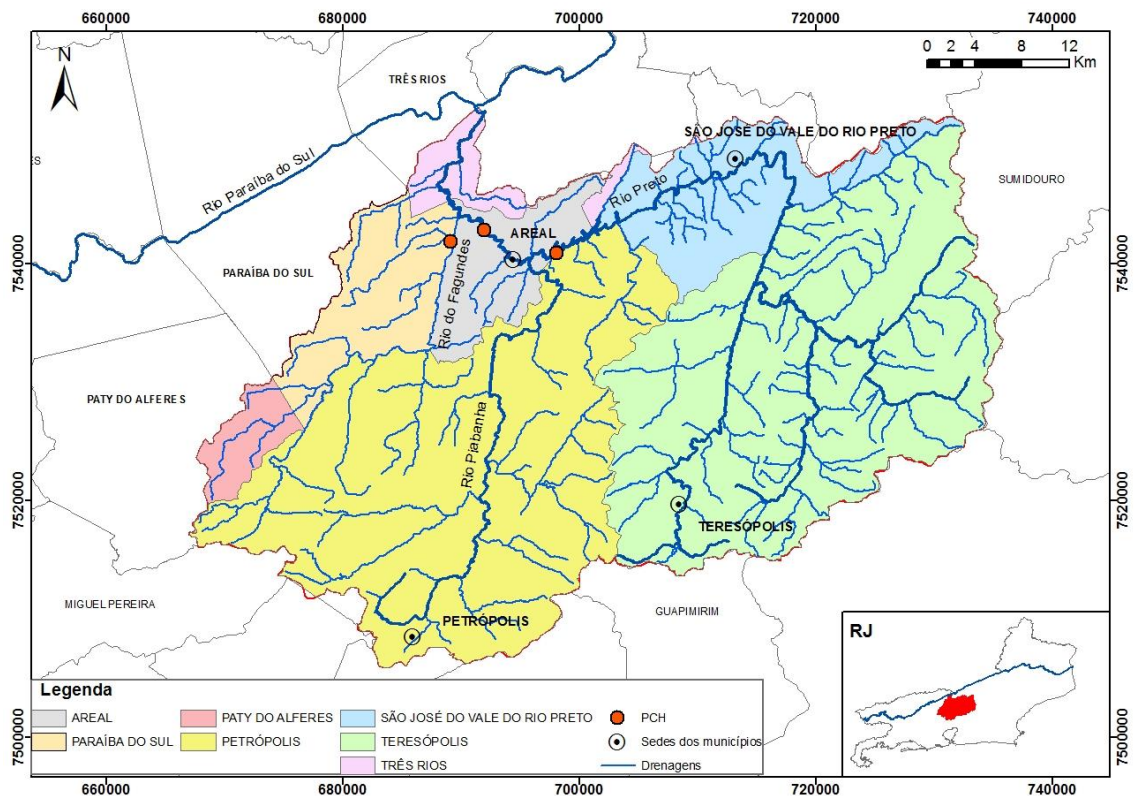
A bacia do rio Piabanha, área do presente estudo, teve seu MPS caracterizado preliminarmente por Brandão (2015). Foram analisados vários pontos da bacia em duas campanhas, e como resultado encontrou-se que os óxidos mais representativos são SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , em ordem decrescente. Em relação à mineralogia, todas as amostras apresentaram caulinita, gibbsita e quartzo em sua composição, além de plagioclásio, k-feldspato e micas em grande parte. Contudo, a análise mineralógica foi somente de caráter qualitativo e o trabalho como um todo não se relacionou com a parte de vazão e suas implicações.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 ASPECTOS GERAIS

A bacia hidrográfica do Piabanha possui uma área de drenagem de 2065 km² e é umas das sub-bacias formadoras do rio Paraíba do Sul. Mais precisamente, localiza-se na região serrana do estado do Rio de Janeiro e abrange os municípios de Petrópolis, Teresópolis, São José do Vale do Rio Preto, Areal, Paraíba do Sul, Paty dos Alferes e Três Rios, com maior representatividade dos 4 primeiros (Figura 4). De acordo com o censo de 2010 do IBGE, vivem cerca de 500 mil pessoas nessa região.

Figura 4 - Municípios e principais rios que compõe a bacia do Piabanha e sua localização no estado do Rio de Janeiro.



O principal rio da bacia, o Piabanha, tem aproximadamente 80 km de extensão e percorre Petrópolis, a cidade mais populosa da bacia, além de Areal e parte do município de Três Rios, até desaguar no rio Paraíba do Sul. Seu maior afluente é o rio Preto, que tem como principal formador o rio Paquequer, que nasce na Serra dos Órgãos, e juntos drenam a porção leste da bacia, incluindo a cidade de Teresópolis e São José do Vale do Rio Preto. Outra sub-bacia de menor relevância, é a do rio

Fagundes, que desemboca no rio Piabanha mais próximo à foz, já no município de Três Rios.

Há 3 pequenas centrais hidrelétricas (PCH) na bacia, como pode ser visto na Figura 4. São elas: PCH Areal, no rio Preto, próximo à confluência com o rio Piabanha (também conhecida como Morro Grande); PCH Piabanha, no próprio rio Piabanha, à jusante da anterior, também no município de Areal; e PCH Fagundes, no rio Fagundes, afluente do rio Piabanha, no município de Paraíba do Sul. A Tabela 1 mostra o ano de entrada em operação de cada uma, a potência instalada (com a distribuição por turbinas) e a queda líquida (queda bruta subtraída da perda de carga pelos órgãos adutores). A Figura 5 ilustra a área represada no rio Preto, relacionada à PCH Areal, e que já foi alvo de alguns estudos, principalmente devido ao desastre ocorrido na região serrana em janeiro de 2011. De acordo com Muniz (2013), essa barragem vem laminando a magnitude das cheias na cidade de Areal desde a sua construção, em 1949, sendo uma ferramenta importante de controle das vazões do rio Preto e de normalização dos níveis d'água. Entretanto, segundo o autor, barragens de uma maneira geral merecem significativo monitoramento e estratégias de ação perante condições meteorológicas e fluviais excepcionais, já que também regulam as vidas que habitam seu entorno.

Tabela 1 - Detalhes de cada PCH presente na bacia.

PCH	Início de operação	Potência instalada (MW)	Queda líquida (metros)
Areal	1953	18 (2x9)	60,8
Piabanha	1908	9 (3x3)	49,7
Fagundes	1923	4,8 (2x2,4)	125

Fonte: www.quantageracao.com.br

Figura 5 - Vista aérea da área alagada referente à PCH Areal, também conhecida como represa Morro Grande, no trecho final do rio Preto.

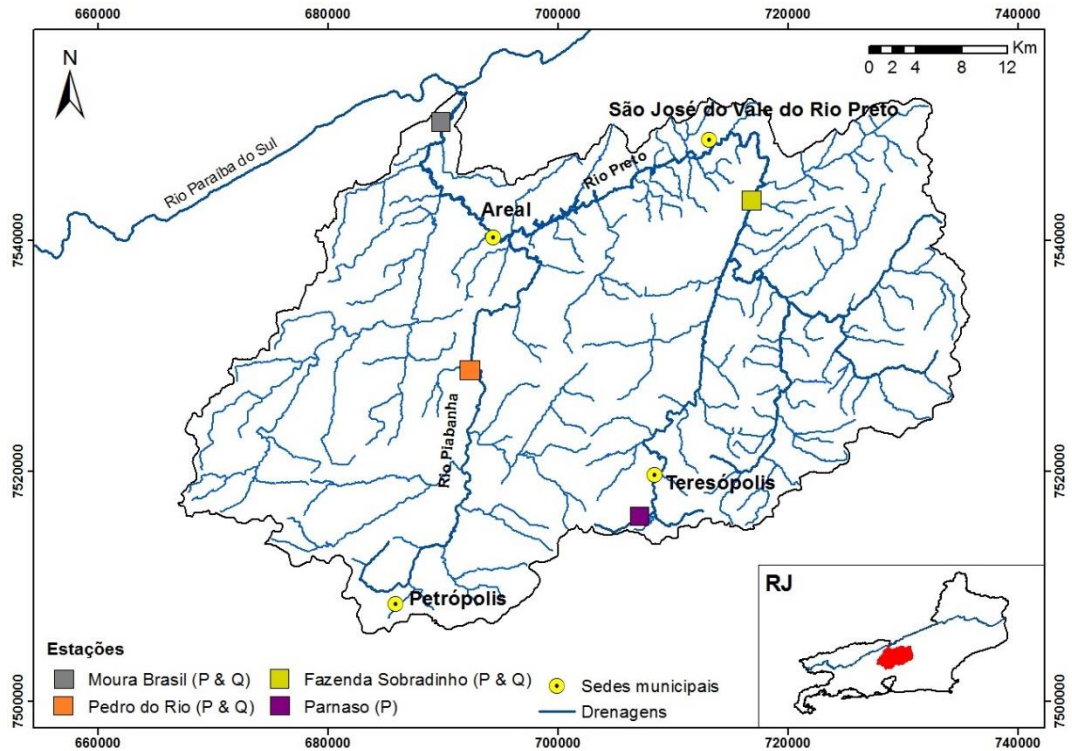


Fonte: Google Maps, acessado em 18/04/2017.

4.2 PLUVIOMETRIA E FLUVIOMETRIA

As estações de monitoramento utilizadas para compreensão dos regimes de chuva e vazão na bacia, foram: Moura Brasil, Pedro do Rio e Fazenda Sobradinho (dados oriundos do portal HidroWeb, da Agência Nacional de Águas) e Parnaso, estação localizada no Parque Nacional da Serra dos Órgãos – Sede Teresópolis (dados somente de precipitação, disponibilizados pelo INMET) (Figura 6). As três primeiras estações citadas foram escolhidas para análise hidrológica devido à extensa série de dados disponíveis e porque são pontos de amostragem do trabalho, como será abordado posteriormente.

Figura 6 - Localização das estações pluviométricas (P) e fluviométricas (Q) analisadas historicamente.



A Figura 7 ilustra os dados de precipitação média mensal referentes às quatro estações citadas: Moura Brasil, Pedro do Rio, Fazenda Sobradinho e Parnaso. É possível observar que de modo geral todas as estações apresentam o mesmo comportamento sazonal, com as menores médias ocorrendo nos meses de inverno e as maiores no verão, podendo distinguir um período úmido entre novembro e março. A estação Parnaso, localizada em altitude elevada, na Serra dos Órgãos, apresenta maiores valores de precipitação em todos os meses. Já as outras estações exibem valores similares, com sutil declínio da estação SOB em direção à foz da bacia, como sugerido pelo mapa de isietas anuais médias, retiradas do Atlas pluviométrico do Brasil, da CPRM (Figura 8).

Figura 7 - Precipitação média mensal (mm) em estações pluviométricas na bacia do Piabanha. (Parnaso: 2007 a 2015; Faz. Sobradinho: 1936 a 2015; Pedro do Rio: 1938 a 2015; Moura Brasil: 1936 a 2015).

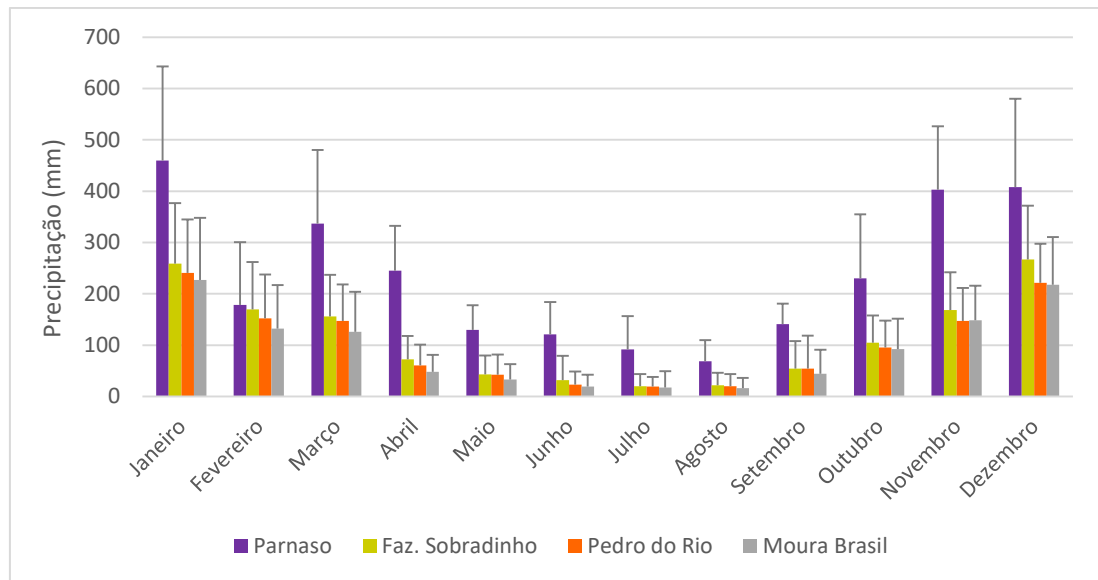
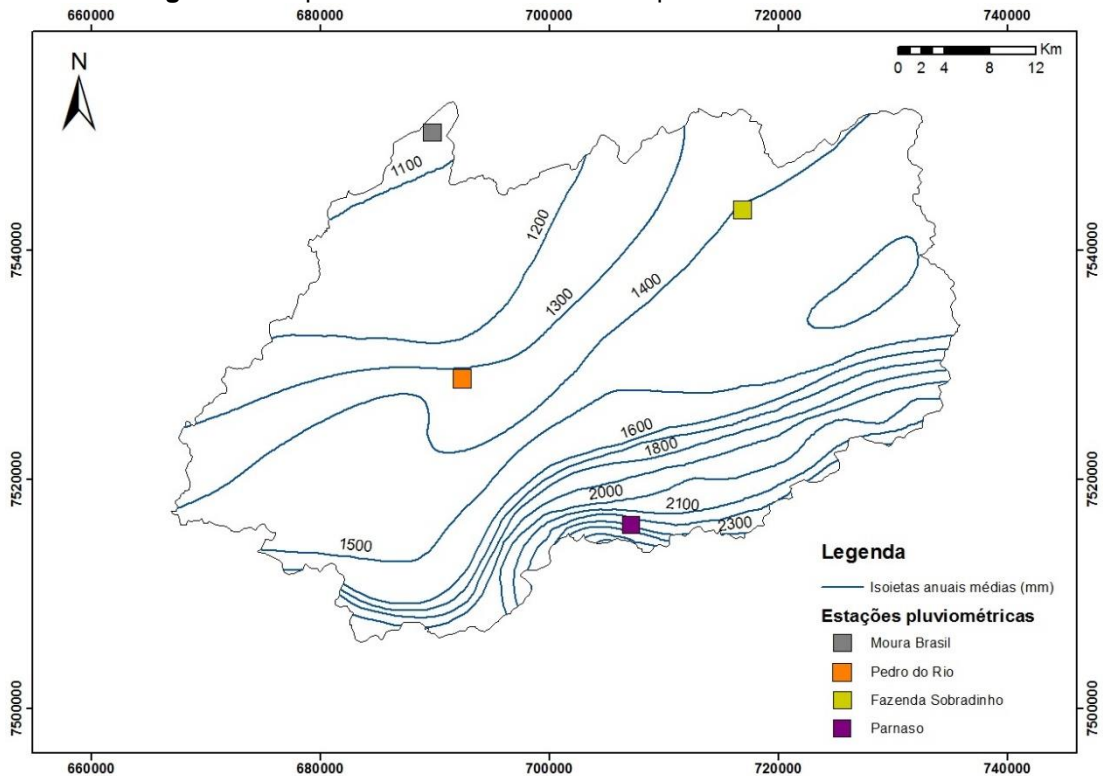


Figura 8 - Mapa de isoietas anuais médias para a bacia do Piabanha.

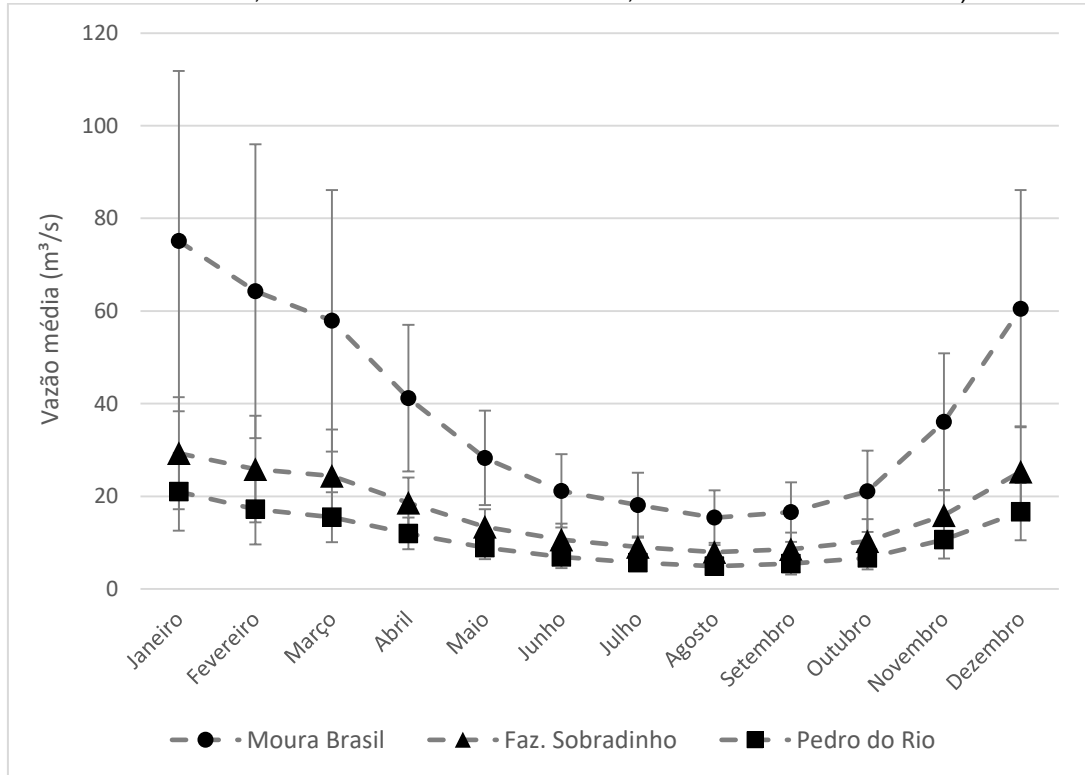


Fonte: Adaptado de CPRM, 2011.

Em relação à vazão, as médias mensais mostradas na Figura 9 são referentes a estação Moura Brasil, estação Pedro do Rio e estação Fazenda Sobradinho. Nota-se que as três estações apresentam maiores valores de vazão nos meses de verão,

acompanhando a sazonalidade vista na precipitação. Como esperado, a estação Moura Brasil apresenta maior vazão média em todos os meses, já que está mais próximo do exutório da bacia.

Figura 9 - Vazão média mensal em estações fluviométricas na bacia do Piabanha (Moura Brasil: 1933 a 2015; Faz. Sobradinho: 1936 a 2015; Pedro do Rio: 1932 a 2015).



Fonte: Adaptado de MARQUES; MATTOS; SILVEIRA, 2017.

4.3 GEOLOGIA

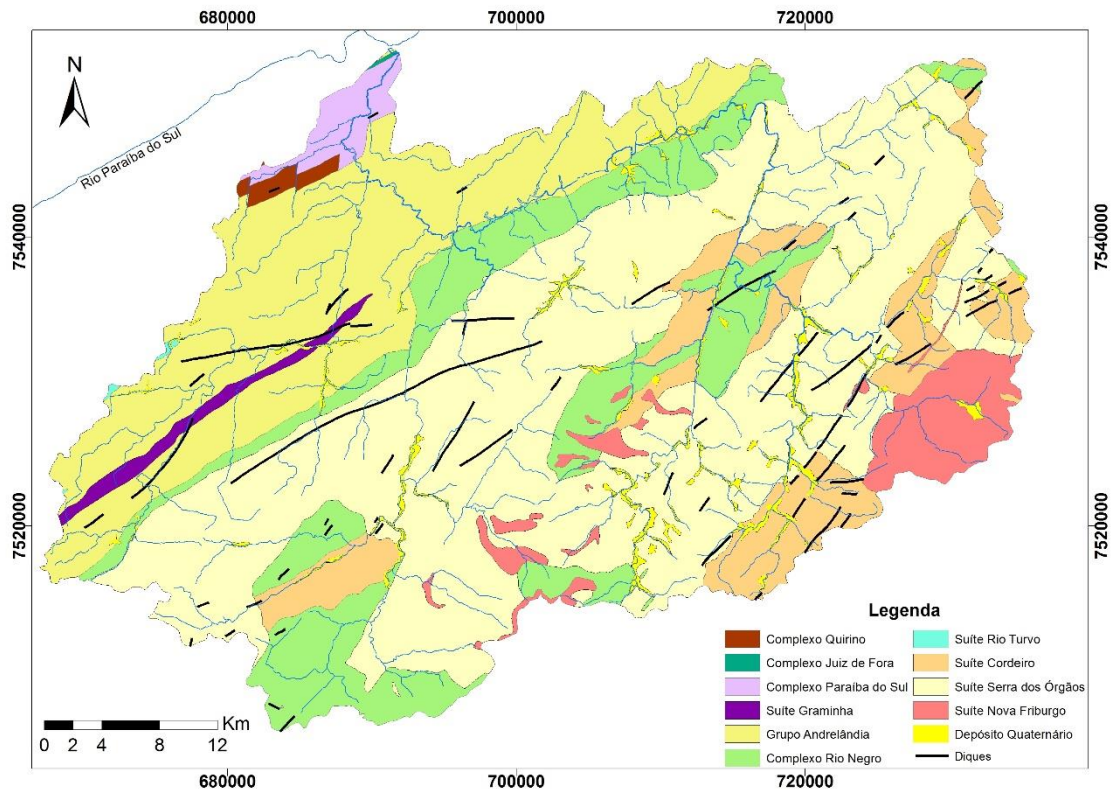
A área de estudo está inserida no contexto geológico do Orógeno Ribeira, que por sua vez, faz parte da Província Mantiqueira. A Província Mantiqueira engloba os orógenos Araçuaí, Ribeira, Brasília Meridional, Dom Feliciano e São Gabriel. Desenvolveu-se durante a Orogenia Neoproterozóica Brasileiro-Pan Africana a qual resultou na amalgamação do Paleocontinente Gondwana Ocidental (HEILBRON et al., 2004).

Em relação ao Orógeno Ribeira mais precisamente, se estende por cerca de 1400 km pela região sul-sudeste brasileira e apresenta direção NE-SW. Faz limite ao norte com o Orógeno Araçuaí, a oeste e noroeste com o Cráton do São Francisco, a

sudoeste pelo Orógeno Brasília e a sul pelo Cráton Luiz Alves. É produto da interação entre o Cráton do São Francisco e/ou microplacas e/ou arcos de ilhas, bem como com a porção sudoeste do Cráton do Congo. Sua subdivisão ocorre em cinco terrenos tectono-estratigráficos separados por falhas de empurrão ou zonas de cisalhamento, sendo estes: Ocidental, Paraíba do Sul, Embu, Oriental e Cabo Frio. A acreção destes terrenos é caracterizada pelo imbricamento de escamas crustais com vergência para oeste, em direção à margem do Cráton do São Francisco. Os quatro primeiros foram amalgamados há cerca de 580 Ma, enquanto que o Terreno Cabo Frio só foi colado aos demais em cerca de 520 Ma (HEILBRON et al., 2004).

A bacia do Piabonha está inserida majoritariamente no Terreno Oriental, mas também com participação do Terreno Ocidental e Terreno Paraíba do Sul, e o arcabouço geológico é constituído, de uma maneira geral, por ortognaisses, paragnaisses e granitos. Para Trow et al. (2000), o Terreno Ocidental corresponde à margem passiva retrabalhada do paleocontinente São Francisco, sendo composto por unidades do embasamento paleoproterozóico/arqueno retrabalhado e sucessões sedimentares da margem passiva neoproterozóica. O Terreno ou Klippe Paraíba do Sul encontra-se, de maneira geral, cavalgado sobre o Terreno Ocidental e é representado por ortognaisses e sequências metassedimentares. Já o Terreno Oriental representa ambientes de arco magmático, evidenciando o processo de subducção ocorrido (HEILBRON et al., 2004).

As unidades litoestratigráficas descritas em cada terreno estão detalhadas a seguir e mostradas na Figura 10, fruto de mapeamento realizado na escala 1:100.000.

Figura 10 - Mapa geológico da bacia do Piabanha.

Fonte: Adaptado de VALLADARES et al., 2012; VALERIANO et al., 2012; TUPINAMBÁ et al., 2012.

4.3.1 Terreno Paraíba do Sul

4.3.1.1 Complexo Quirino

É considerado o embasamento do Terreno Paraíba do Sul. Sua litologia é dada por ortognaisses, com variação de tonalítica a granítica. Os dois tipos identificados foram Hornblenda-biotita-gnaiss e biotita-gnaiss, ambos com enclaves de rochas básicas (VALLADARES et al., 2012).

É bem restrito na bacia (0,4%), ocorrendo somente na porção noroeste.

4.3.1.2 Complexo Paraíba do Sul

A sucessão sedimentar deste terreno é constituída de paragnaisses (biotita-gnaiss e sillimanita-biotita-gnaiss), intercalados a mármores calcíticos e dolomíticos. Também são frequentes ocorrências de bandas, lentes e/ou boudins de rochas calcissilicáticas (VALLADARES et al., 2012).

Ocorre somente na região próximo à foz da bacia, correspondendo a 1,4% da área.

4.3.2 Terreno Ocidental

4.3.2.1 Complexo Juiz de Fora

Assim como o Complexo Quirino, este também faz parte do embasamento pré-1,7 Ga. É caracterizado por rochas metamórficas ortoderivadas, cujas paragêneses são diagnósticas para a fácies granulito (VALLADARES et al., 2012).

Sua ocorrência é muito limitada, somente no extremo norte da bacia (0,02%).

4.3.2.2 Grupo Andrelândia

Esta unidade caracteriza-se por uma associação de gnaisses de origem sedimentar com idade entre 1,0 e 0,79 Ga, com composição pelítica a semi-pelítica. Granada, biotita e sillimanita, além de quartzo, plagioclásio e K-feldspato constituem sua mineralogia principal. Dentre os minerais acessórios, destaca-se zircão, turmalina, rutilo e apatita. Bancos métricos de quartzitos e gonditos, e lentes menores de rochas calcissilicáticas de cor verde também são comuns (VALLADARES et al., 2012).

Tem representação significativa na bacia (19,9%), na região de baixo curso da mesma, e direção NE-SW.

4.3.2.3 Suíte Graminha

Esta Suíte é composta por hornblenda-biotita-gnaisse bandados, frequentemente migmatíticos e apresenta posicionamento estratigráfico indefinido. Na área da bacia, representa somente 0,95% e ocorre como um corpo alongado de 1 km de largura, com contato brusco com o grupo Andrelândia. (VALLADARES et al., 2012)

4.3.3 Terreno Oriental

4.3.3.1 Complexo Rio Negro

O Complexo Rio Negro representa o magmatismo calcoalcalino deste segmento do orógeno. Compreende ortognaisses bandados de composição variando entre tonalítica a granítica. Texturas porfiróides, contendo plagioclásio e/ou microclina são comuns e nas variedades tonalíticas, há enclaves dioríticos e hornblenda (VALLADARES et al., 2012). A composição mineralógica das litologias e a composição química média da unidade encontram-se na Tabela 2 e 3, respectivamente.

Ocorrem sob a forma de diversos corpos na bacia e representa 14,4% da mesma.

Tabela 2 - Composição mineralógica média (%) das litologias pertencentes ao Complexo Rio Negro.

(%)	Tonalito gnaiss (N=12)	Granodiorito Gnaiss (N=14)	Plagioclásio Gnaiss (N=16)	Quartzo Diorito Gnaiss (N=15)	Anfibolito (N=9)
Plagioclásio	41,3	37,7	30,2	42,0	62,1
Quartzo	25,4	29,0	30,7	7,0	12,5
K-feldspato	9,9	12,8	16,6	4,1	2,4
Biotita	7,2	10,5	16,4	16,2	6,6
Hornblenda	12,2	3,6	3,8	23,2	13,4
Titanita	1,6	2,1	1,1	3,0	1,1
Granada	0,4	1,1	nd	0,9	0,7
Min. Opacos	0,9	2,0	0,6	2,0	2,2
Zircão	0,4	0,6	0,2	0,8	0,4
Apatita	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3

Fonte: Adaptado de VALERIANO et al., 2012.

Tabela 3 - Concentração média (%) dos elementos maiores das rochas do Complexo Rio Negro (N=14).

	Média (%)	Desvio Padrão
SiO ₂	60,5	7,3
Al ₂ O ₃	15,7	1,7
CaO	6,2	2,0
FeO	5,9	2,7
MgO	3,7	2,9
Na ₂ O	3,7	1,3
K ₂ O	1,6	0,5
TiO ₂	0,8	0,4
P ₂ O ₅	0,2	0,1
MnO	0,1	0,1

Fonte: Adaptado de TUPINAMBÁ, 1999.

4.3.3.2 Suíte Cordeiro

A rocha predominante na Suíte Cordeiro é um gnaiss leucocrático a hololeucocrático de cor esbranquiçada a cinza clara e granulação média a grossa. Em termos mineralógicos, há predominância de feldspato potássico e quartzo, com plagioclásio em menor proporção. Biotita ocorre em pequena proporção e muscovita e granada se evidenciam como minerais primários em algumas amostras. O gnaiss

apresenta alta susceptibilidade à erosão, portanto, poucos afloramentos rochosos são encontrados, observando-se mais frequentemente espessos mantos eluviais, quartzo-feldspáticos, que pouco preservam a estrutura original da rocha (TUPINAMBÁ et al., 2012).

Corresponde a 8,9% da bacia, e algumas vezes ocorre associada ao Complexo Rio Negro.

4.3.3.3 Suíte Serra dos Órgãos

Esta Suíte caracteriza-se por gnaisses de granulação grossa, índice de cor de meso a leucocrático e foliação descontínua, dada por aglomerados centimétricos de biotita e/ou hornblenda. A petrografia indica variações tonalíticas a graníticas, com predominância granodiorítica. A mineralogia principal é dada por biotita, hornblenda, granada, quartzo, plagioclásio (variação composicional de oligoclásio a labradorita, com predominância de andesina) e feldspato potássico. Como acessórios, tem-se a titanita, apatita e zircão (TUPINAMBÁ et al., 2012). Sua composição química média encontra-se na Tabela 4.

É a unidade com a maior representatividade na bacia (47,4%).

Tabela 4 - Concentração média dos elementos maiores das rochas da Suíte Serra dos Órgãos (N=14).

	Média (%)	Desvio Padrão
SiO ₂	69,3	3,1
Al ₂ O ₃	15,4	1,0
FeO	3,8	1,2
Na ₂ O	3,8	0,2
CaO	3,2	1,0
K ₂ O	3,2	1,0
MgO	0,6	0,3
TiO ₂	0,4	0,2
P ₂ O ₅	0,1	0,05
MnO	0,1	0,02

Fonte: Adaptado de TUPINAMBÁ, 1999.

4.3.3.4 Suíte Nova Friburgo

O magmatismo Cambro-Ordoviciano deu origem a quatro corpos graníticos encontrados na área de estudo, sendo eles: Corpo Teresópolis, Corpo Andorinha,

Corpo Frades e Corpo Conselheiro Paulino (TUPINAMBÁ et al., 2012). Comumente referenciados como granitos pós-tectônicos, esses corpos apresentam muitas vezes xenólitos de suas rochas encaixantes, como ortognaisses da Suíte Serra dos Órgãos e Complexo Rio Negro.

Esta Suíte ocupa 4,5% da bacia e o corpo de maior abrangência é o Frades, na porção sudeste da mesma. Segundo Ferrassoli (2006), o Corpo Frades apresenta 4 tipos plutônicos, sendo eles: diorito e quartzo diorito em enclaves; quartzo diorito mesocrático; granito porfirítico e granito equigranular. A mineralogia caracteriza-se por plagioclásio, feldspato alcalino, quartzo, biotita, titanita, zircão, dependendo do tipo do corpo. Sua composição química média encontra-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração média (%) dos elementos maiores das rochas do Corpo Frades (N=16).

	Média (%)	Desvio padrão
SiO ₂	66,40	5,48
Al ₂ O ₃	14,64	0,86
K ₂ O	5,39	1,34
Fe ₂ O ₃	4,88	2,21
CaO	3,49	1,54
Na ₂ O	2,08	0,87
MgO	1,53	1,45
TiO ₂	0,96	0,55
P ₂ O ₅	0,39	0,30
MnO	0,11	0,06

Fonte: JUNHO, 1990.

4.3.4 Enxame de Diques da Serra do Mar

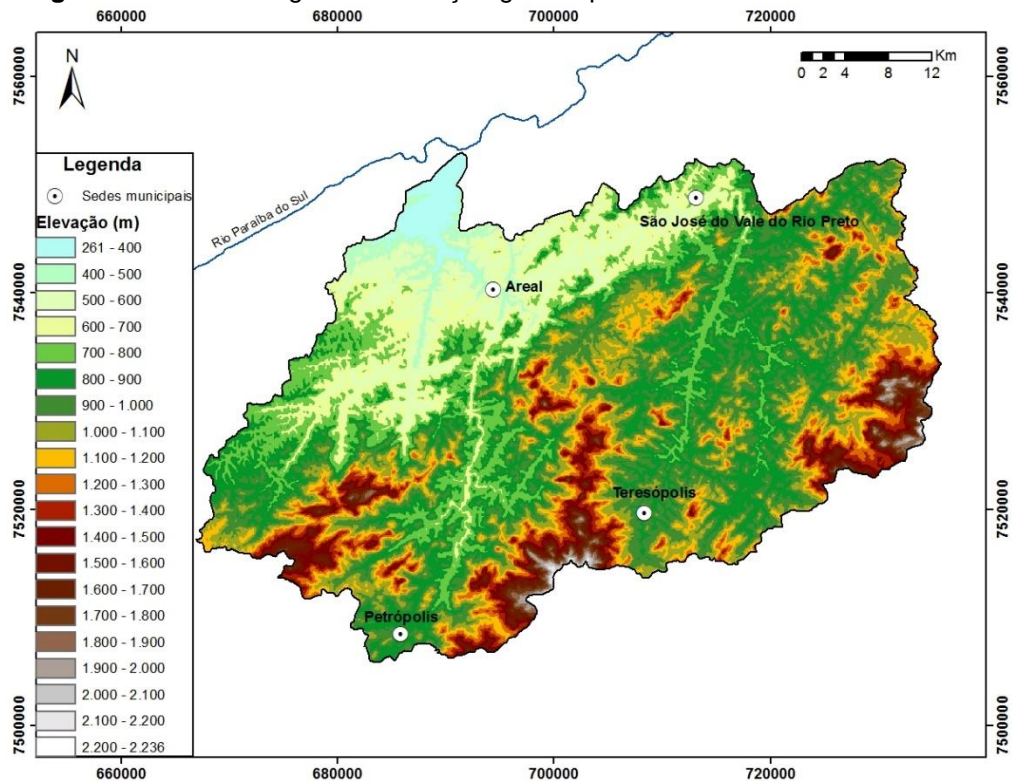
Inúmeros diques são encontrados na área, relativos ao magmatismo cretácico, ocorrido no processo de quebra do Supercontinente Gondwana e abertura do Oceano Atlântico Sul. São rochas ígneas básicas, de direção N45E e sua espessura é de difícil estimativa, devido ao grau de intemperismo que os afeta (TUPINAMBÁ, 2012).

4.4 RELEVO E GEOMORFOLOGIA

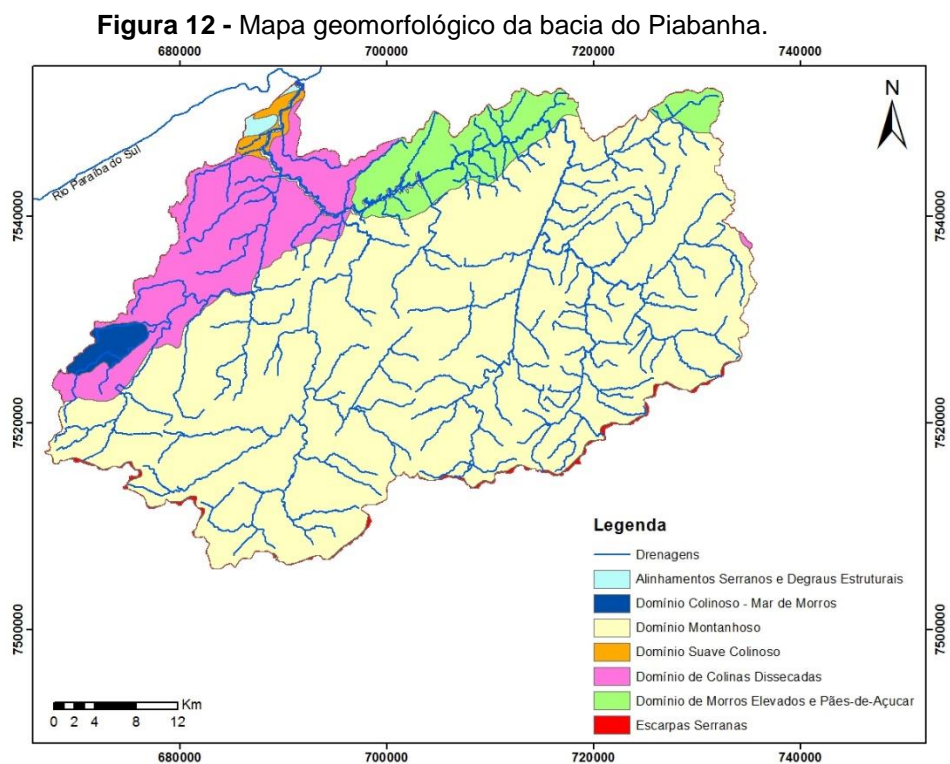
A compartimentação do relevo do estado do Rio de Janeiro reflete uma forte influência da tectônica, através de escarpas com significativos desnivelamentos, alternados com depressões e bacias sedimentares (DANTAS, 2000). A Serra do Mar, escarpa serrana que se estende do Rio de Janeiro ao norte de Santa Catarina tem sua origem relacionada a processos tectônicos ocorridos no Cenozóico. Na região fluminense, apresenta-se como uma montanha constituída por bloco de falhas inclinado para NNW em direção ao rio Paraíba do Sul, com vertentes abruptas voltadas para a Baixada Fluminense, a sul (ALMEIDA; CARNEIRO, 1998). Feições também importantes são os planaltos residuais. Segundo estudo realizado por Dantas (2000) no projeto Rio de Janeiro, da CPRM, grande parte da bacia de Piabanha estaria inserida no Planalto do Reverso da Serra dos Órgãos, que faz parte da unidade morfoestrutural Cinturão Orogênico do Atlântico.

Em relação à área de estudo do presente trabalho, a bacia do Piabanha possui grande amplitude topográfica, com elevação variando de 2200 metros, nas regiões mais próximas à escarpa, até aproximadamente 300 metros na foz, como pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11 - Modelo Digital de Elevação gerado para a bacia do Piabanha.



Baseado na classificação de Dantas (2000) para os sistemas de relevo do estado do Rio de Janeiro, grande parte da área da bacia é representada pelo Domínio Montanhoso, principalmente no que diz respeito aos altos e médios cursos. Já a parte mais baixa da bacia, com altitudes até 700 metros, é representada pelo Domínio de Morros Elevados e Pães-de-Açúcar na região do rio Preto e pelo Domínio de Colinas Dissecadas na região do próprio rio Piabanha e rio Fagundes. Bem próximo à foz, o relevo pertence ao Domínio Suave Colinoso, como indica a Figura 12, elaborada em escala 1:500.000.



. Fonte: Adaptado de DANTAS, 2000.

4.5 TIPOS DE SOLOS

Na bacia do Piabanha ocorrem 5 tipos de solos (Figura 13): latossolos, cambissolos, argissolos, luvisolos e neossolos. Além disso, também são identificados afloramentos rochosos e áreas urbanas. Os dados mencionados nesse item foram retirados do levantamento pedológico realizado pela Embrapa Solos em nível de reconhecimento de baixa intensidade, por Carvalho Filho et al. (2000), ilustrados em escala 1:500.000.

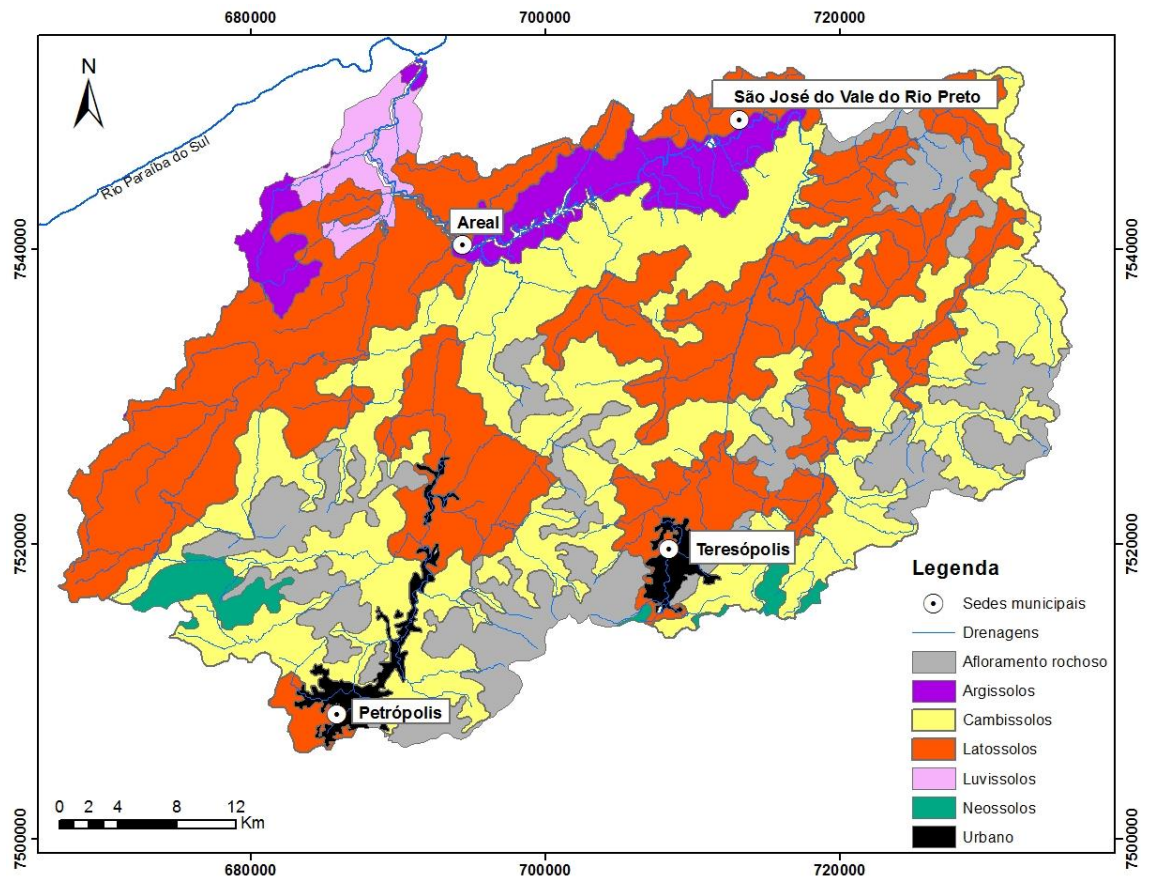
Os latossolos são solos em avançado estágio de intemperismo, muito evoluídos, resultados de ativas transformações no material de origem. Sua gênese é marcada por intensa lixiviação de bases, resultando em concentração de argilominerais do tipo 1:1 e também em óxidos e hidróxidos. São geralmente muito profundos, com elevada permeabilidade e bem drenados. Na bacia, são do tipo vermelho-amarelo álico e correspondem a cerca de 40% da área.

Os cambissolos correspondem a 34% da área da bacia. Estes são solos pouco evoluídos, normalmente pouco profundos e costumam ocorrer em relevos montanhosos. Em geral, ocorrem associados aos latossolos vermelho-amarelo no estado do Rio de Janeiro, e na bacia, são cambissolos álicos, ou seja, com saturação por alumínio igual ou superior a 50%.

Já os argissolos, luvisolos e neossolos são pouco frequentes na bacia. Os argissolos (5,4%) apresentam horizonte B com expressivo incremento de argila e são distróficos, expressando uma saturação por bases inferior a 50% e ocorrem em uma região englobada pelo rio Preto. Já mais próximo à foz, há presença de luvisolos (2,1%), marcando um caráter eutrófico, com alta saturação por bases. Os neossolos (1,7%) são do tipo litólico e são solos pouco desenvolvidos, constituídos por horizonte A que assente diretamente sobre a rocha ou sobre um horizonte B ou C pouco espesso, e ocorrem próximos a escarpas e maciços rochosos, associados aos cambissolos.

Entretanto, as unidades representadas no mapa (Figura 13) são em sua maioria associações compostas usualmente por duas ou três classes de solos. A predominância é da classe que dá origem ao nome final, porém, deve-se ter cautela ao observar este mapa.

Figura 13 - Mapa de tipos de solos da bacia do Piabanha.



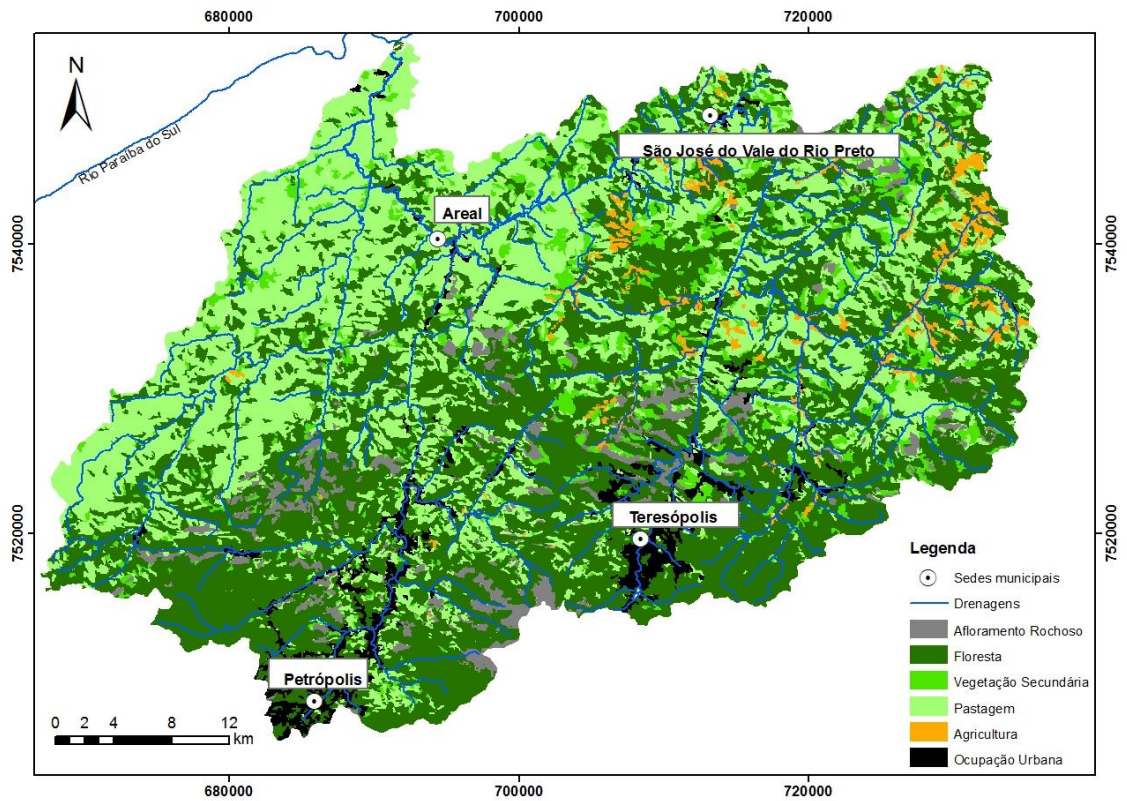
Fonte: Adaptado de CARVALHO FILHO et al., 2000.

4.6 COBERTURA E USO DO SOLO

A bacia do Piabanha contém áreas tanto de vegetação florestal primária e secundária, quanto de pastagens e agricultura (Figura 14). Apesar da interferência humana no uso do solo, as florestas ainda exibem certa representatividade, principalmente na porção sul, de relevo mais acidentado e onde localiza-se o Parque Nacional da Serra dos Órgãos. Na porção nordeste da bacia, referente à sub-bacia do rio Preto, observa-se campos de agricultura, equivalente a 3% da área total, segundo levantamento do INEA da cobertura e uso do solo para o estado do Rio de Janeiro. Porém, esse valor pode estar subestimado, já que muitos desses cultivos são familiares. Já a pastagem é bastante expressiva em grande parte da bacia, representando 35% da mesma, e é o uso dominante nos latossolos. Em relação às ocupações urbanas, que respondem por 4% da área, Petrópolis e Teresópolis são as mais significativas, no sul da bacia. Vale ressaltar que em muitos locais, como a jusante destas cidades, o sistema de coleta e tratamento de esgoto é precário ou

inexistente, contribuindo para uma precarização da qualidade das águas desses rios com concentrações elevadas de compostos nitrogenados e fosfatados (ALVIM, 2016).

Figura 14 - Mapa de cobertura e uso do solo para a bacia do Piabanha.



Fonte: Adaptado de GEOPEA, 2014.

No que diz respeito aos afloramentos rochosos, nota-se que a área demarcada no mapa de tipos de solos é diferente do de cobertura e uso do mesmo (14% e 4%, respectivamente). Possivelmente houve superestimativa do primeiro valor, referente ao mapa mais antigo, que pode ter ocorrido devido à metodologia e escala de mapeamento utilizada.

5 METODOLOGIA

5.1 ANÁLISES ESPACIAIS

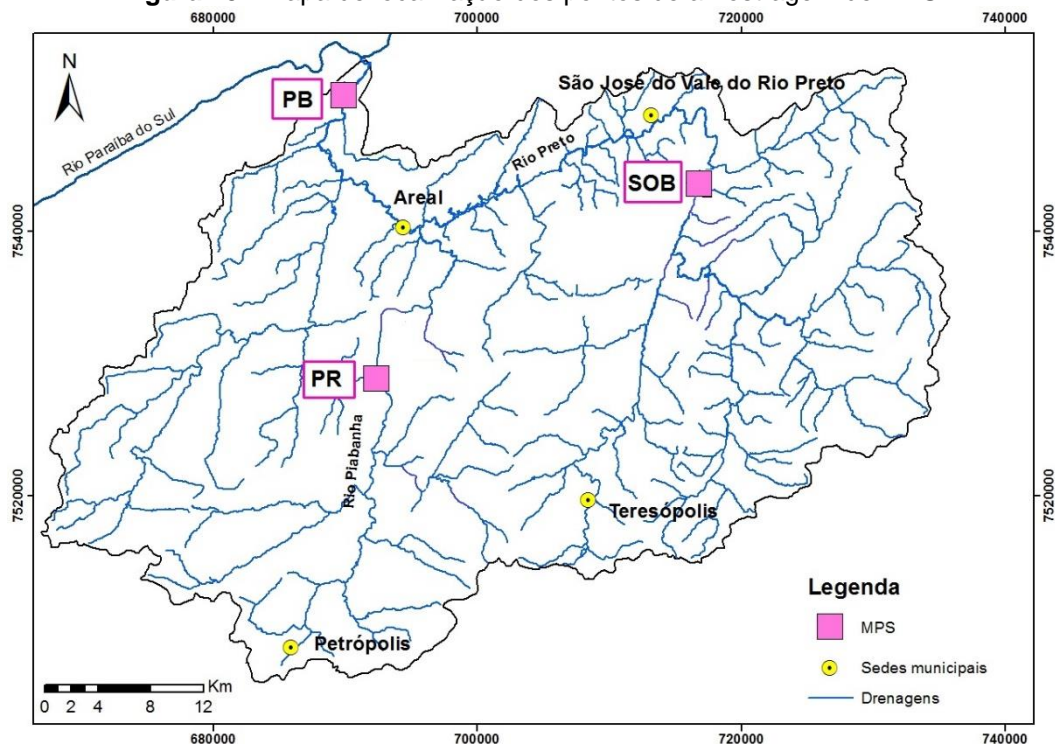
Foi utilizado o software ArcGis 10.3 para elaboração de mapas e também para análises espaciais das sub-bacias de drenagem de cada ponto, em relação à geologia, uso do solo, etc.

5.2 COLETA DE AMOSTRAS

Foram coletadas amostras de material particulado em suspensão (MPS) em três pontos da bacia, nomeados como PR (Pedro do Rio), SOB (Fazenda Sobradinho) e PB (foz do rio Piabanha), devido à localidade em que se encontram. Esses pontos foram escolhidos pois apresentam dados a intervalos de tempo regulares de medidas de vazão, que podem ser obtidos através do portal HidroWeb (Agência Nacional de Águas - ANA).

O ponto PR localiza-se no rio Piabanha, em Pedro do Rio, distrito de Petrópolis; o ponto SOB no rio Preto, próximo ao entroncamento da RJ-116 com a RJ-492; e o ponto PB encontra-se no rio Piabanha, próximo à sua foz, já no município de Três Rios. A localização dos pontos pode ser observada na Figura 15 e na Tabela 7.

Figura 15 - Mapa de localização dos pontos de amostragem de MPS.



Foram realizadas sete coletas de MPS para cada ponto, durante o ano de 2016, conforme pode ser visto na Tabela 6. O mesmo itinerário foi seguido em todos os dias de coleta, permitindo certa uniformidade das mesmas. As amostras foram coletadas na parte superior da lâmina d'água, com auxílio de corda e balde e armazenadas em dois tipos de recipientes, rinsados previamente três vezes: galões de 10 litros e frascos de 250 mL. Foram utilizados três frascos para cada ponto por dia de coleta e dois a seis galões, em função da quantidade de MPS.

Tabela 6 - Data das coletas, e as siglas utilizadas para cada data, que ao decorrer do trabalho, serão acopladas às siglas referentes aos pontos.

Data	Sigla utilizada no trabalho
28/01/2016	160128
18/02/2016	160218
17/03/2016	160317
14/04/2016	160414
30/06/2016	160630
07/07/2016	160707
28/09/2016	160928

Tabela 7 - Detalhamento de cada ponto de coleta de MPS (Datum SIRGAS 2000).

	PR	SOB	PB
Longitude (UTM)	692366	716823	689861
Latitude (UTM)	7528830	7543570	7550334
Altitude (m)	654	662	272
Estação fluviométrica (ANA)	Pedro do Rio	Fazenda Sobradinho	Fazenda Barreira
Horário aproximado de coleta	14h	10h	13h

5.3 ETAPAS LABORATORIAIS

5.3.1 Preparação de amostras

A água coletada em galões permaneceu em repouso no laboratório para que o MPS decantasse, e então a água da parte superior foi retirada com auxílio de mangueira (Figura 16). O remanescente foi levado à estufa em 60°C, a fim de evaporar a água e restar somente as partículas.

Todas as amostras de MPS foram tratadas com peróxido de hidrogênio, para que o excesso de matéria orgânica fosse eliminado, já que ela influencia na qualidade da leitura das análises mineralógicas e químicas.

Figura 16 - Decantação do MPS.



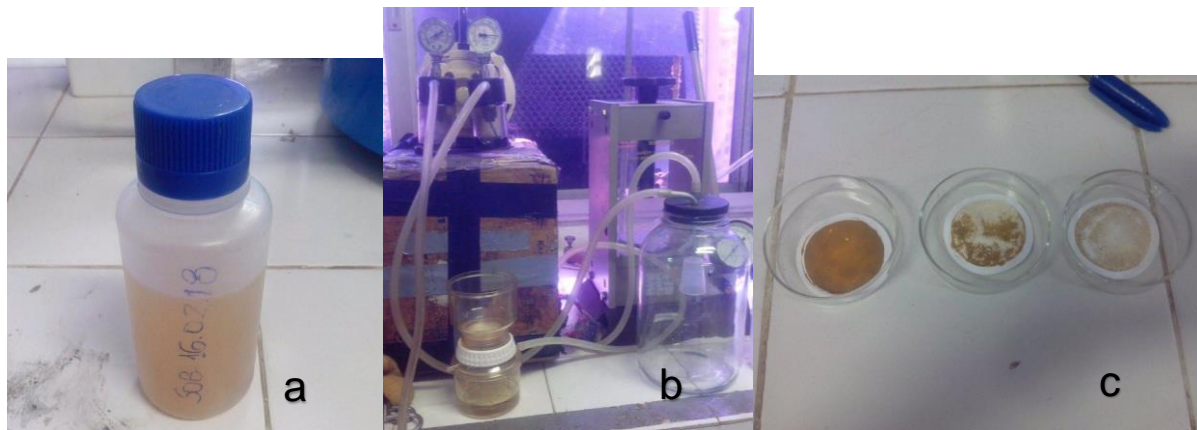
5.3.2 Determinação da concentração de MPS

A água coletada nos frascos de 250 mL foi utilizada para o cálculo da concentração de MPS. Este foi realizado através de filtração com bomba a vácuo, com filtros de 0,45 µm (Figura 17). Com o material que ficou retido no filtro, foi possível determinar a concentração, como mostra a equação 3:

$$C_s = \frac{(mf - mi)}{V} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde C_s = concentração do material em suspensão (mg L^{-1}), mf = massa final do filtro (mg), mi = massa inicial do filtro (mg) e V = volume filtrado (L). Todos os filtros utilizados tiveram sua umidade retirada em estufa e aclimatação em dessecador, antes de qualquer pesagem. O procedimento de determinação da concentração de MPS foi realizado em triplicatas e a partir dos valores encontrados, foi calculada uma média para cada amostra.

Figura 17 - Etapas para determinação da concentração de MPS: frasco com a água coletada (a); aparelho para filtragem com bomba a vácuo (b) e exemplos de filtros de diferentes pontos após o procedimento.



5.4 DETERMINAÇÃO DAS CARGAS E FLUXOS DE MPS

Foram utilizados os dados de vazão dos três pontos de coleta disponibilizados pelo portal Hidroweb, da ANA. As medidas dos pontos PR e SOB são oriundas de leituras de régua feitas por um observador, às 7 h e 17 h, e então a ANA calcula a vazão média diária a partir de uma curva chave. Já no ponto PB a leitura é telemétrica, no qual dados horários são disponibilizados no portal em tempo real, sendo possível utilizar o dado do horário mais próximo ao de coleta, o qual foi feito.

Com a média da concentração de MPS de cada amostra e a vazão obtida pelo Hidroweb, posteriormente foi possível determinar a carga e fluxo dos pontos e dias correspondentes, conforme equações 4 e 5 a seguir:

$$T = C_s \times Q \times f \quad (\text{Eq. 4})$$

onde T = carga transportada (ton dia^{-1}), C_s = concentração do material em suspensão (mg L^{-1}), Q = vazão média do dia de coleta ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) e f = fator de conversão de massa e tempo, que corresponde a 0,0864, e

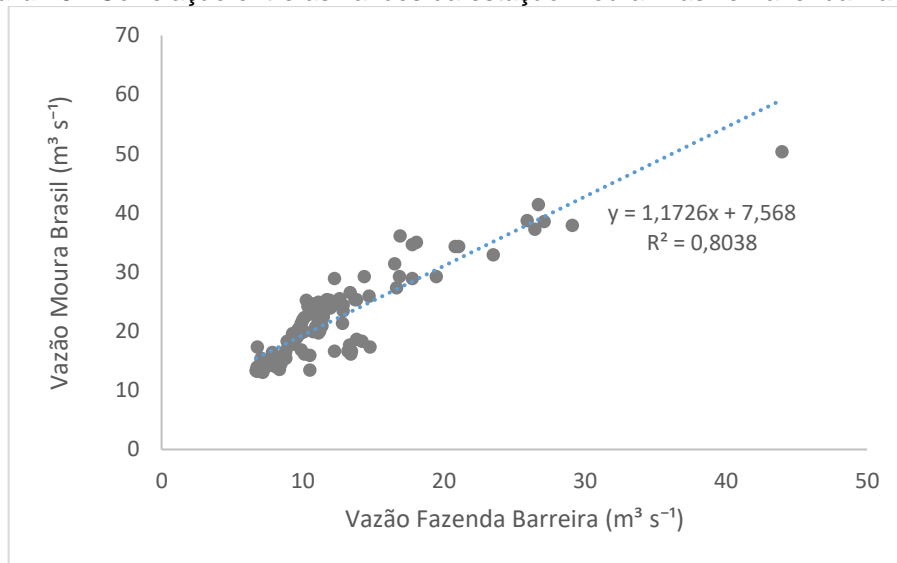
$$F = \frac{T}{A} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde F = fluxo ($\text{ton km}^{-2} \text{dia}^{-1}$), T = carga transportada (ton dia^{-1}) e A = área de drenagem a montante do ponto (km^2).

Vale ressaltar que para o ponto PB foi utilizado dados de vazão da estação fluviométrica Fazenda Barreira, e não de Moura Brasil, que foi mostrada na série histórica no capítulo anterior. A estação Moura Brasil está sem atualização de dados

desde 2015, enquanto que a estação Fazenda Barreira neste mesmo ano começou suas medições de forma telemétrica. Elas apresentaram um período comum de atividade, durante aproximadamente 6 meses em 2015, no qual foi feita uma correlação entre as duas vazões (Figura 18). Nota-se que os valores de Moura Brasil se apresentaram maiores do que os de Fazenda Barreira, o que pode gerar incertezas quanto à vazão exata na foz da bacia. Entretanto, as duas estações mostraram o mesmo comportamento.

Figura 18 - Correlação entre as vazões da estação Moura Brasil e Fazenda Barreira.



5.5 ANÁLISE MINERALÓGICA

As amostras de MPS foram caracterizadas mineralogicamente pela técnica de difração de raios X (DRX). Este método é o mais adequado para análise mineralógica de partículas de pequena granulometria.

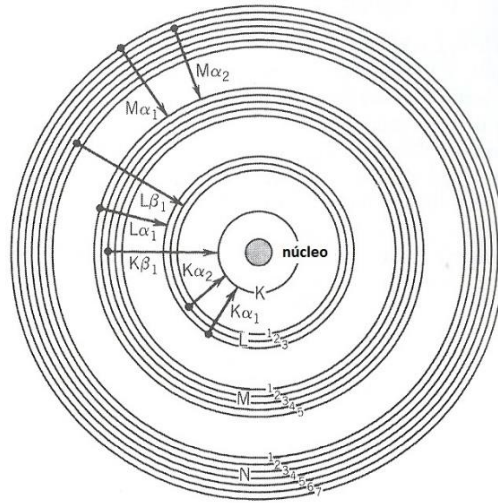
As análises foram realizadas no difratômetro D8 Advance da Bruker, localizado no Laboratório de Difração de Raios X, no Instituto de Física da UFF (Figura 19). As amostras foram maceradas e dispostas em porta amostra de vidro. As leituras foram feitas com tubo de cobre, varredura de 3-100°, passo de 0,02° e tempo de 0,3 segundos.

Figura 19 - Difratorômetro utilizado (D8 Advance da Bruker).



Os raios X compreendem as radiações do espectro eletromagnético com comprimento de onda aproximadamente entre 0,02 e 100 Å. Na investigação de cristais, são utilizados raios X da ordem de 1 Å, magnitude similar ao tamanho de uma célula unitária. Normalmente, são gerados quando elétrons de alta energia colidem com um alvo metálico. Se esses elétrons têm energia suficiente para expulsar elétrons de camadas internas em átomos do alvo, espaços livres são criados e preenchidos por elétrons de camadas mais externas. Essas transições são acompanhadas de emissão de raios X com comprimentos de onda específicos. A transição entre a camada L para K produz radiação $K\alpha$, enquanto da M para K produz $K\beta$ (Figura 20). O pico $K\beta$ pode ser eliminado por filtros apropriados para assim, produzir um único comprimento de onda (KLEIN; DUTROW, 2008).

Figura 20 - Ilustração das transições eletrônicas e radiações geradas na estrutura atômica.



Fonte: Adaptado de KLEIN; DUTROW, 2008.

A difração de raios X é uma técnica baseada fundamentalmente nas estruturas cristalinas do mineral ou composto. São conhecidos sete sistemas cristalinos (Tabela 8), diferenciados pelas relações entre seus parâmetros de rede, que são constituídos pelos comprimentos dos três eixos (a, b e c) e pelos ângulos existentes em um vértice da célula unitária (α , β e γ).

Tabela 8 - Sistemas cristalinos e parâmetros de rede.

Sistema	Eixos	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Adaptado de BLEICHER; SASAKI, 2000.

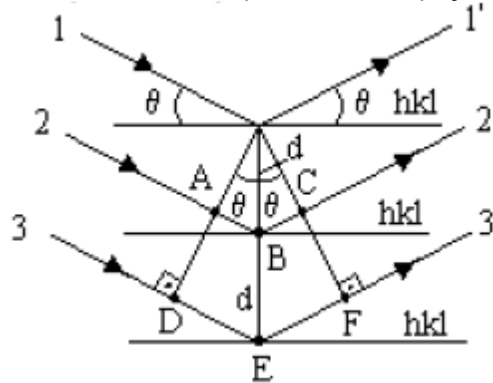
De acordo com Bleicher e Sasaki (2000), a incidência de raios X sobre um elétron provoca o espalhamento dessa radiação. Uma interferência construtiva das ondas espalhadas acontece quando a condição abaixo é obedecida:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 6})$$

onde n = número inteiro, λ = comprimento de onda da radiação incidente, d = distância interplanar e θ = ângulo de incidência. Essa equação é chamada de Lei de Bragg e

deve ser aplicada somente a níveis atômicos, para assim ser utilizada a nível de planos cristalográficos (Figura 21). A representação mais utilizada de planos é sob a forma de índices de Miller (hkl), que correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais.

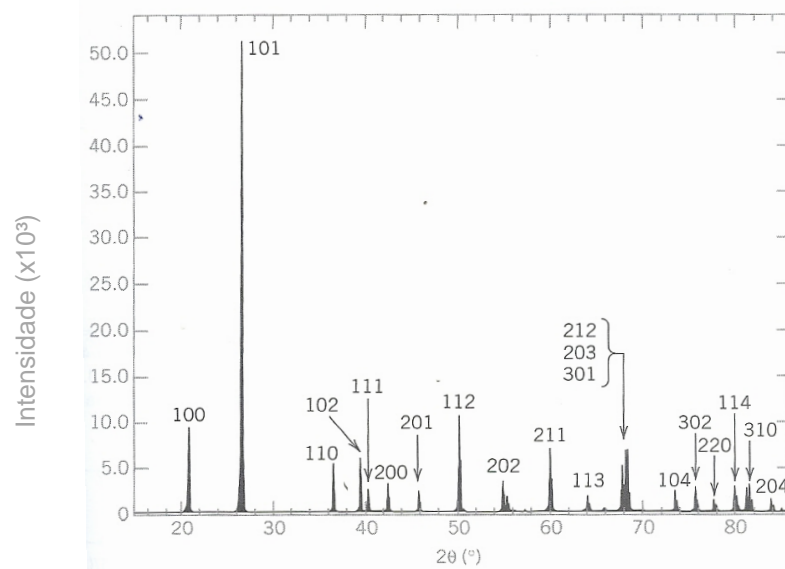
Figura 21 - Interferência entre raios a nível planar, com espaçamento “d” entre os planos.



Fonte: BLEICHER; SASAKI, 2000.

O resultado da difração de raios X é um difratograma, que consiste em um gráfico cujo eixo x é dado por 2θ e o eixo y pela intensidade dos picos difratados, como ilustra a Figura 22. O pico é gerado quando a Lei de Bragg é satisfeita.

Figura 22 - Difratograma de uma amostra composta por quartzo. Os picos estão assinalados com a nomeação hkl do plano cristalográfico em questão.



5.5.1 Identificação

Para a identificação dos minerais presentes, compara-se os picos obtidos e seus valores de distância interplanares (Å) com padrões já estudados. Para isso, foi utilizado alguns bancos de dados mineralógicos, como Brown e Brindley (1980), sites Webmineral e Mindat, software Eva (Bruker) e visualização dos difratogramas também nos softwares PowderCell for Windows (PCW®) e Origin 2015.

Para o reconhecimento específico do pico ocorrido em algumas amostras a 14 Å, foi feito tratamento com etilenoglicol e tratamento térmico em duas amostras, ambos conforme procedimento proposto por Poppe et al. (2001). Segundo Scapin (2003), o primeiro baseia-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em suas estruturas ligações com álcoois, e estes, com água. Assim, a distância interplanar do plano {001} é aumentada. Já o segundo tratamento fundamenta-se na eliminação de moléculas de água, reduzindo a distância interplanar ou no desaparecimento do pico. Após cada teste, a amostra foi repassada no DRX para interpretação da fase mineral.

5.5.2 Quantificação

Com o conhecimento da mineralogia da amostra, parte-se para a etapa quantitativa, ou seja, a determinação da porcentagem em massa de cada mineral presente.

Essa análise foi feita com o software DIFFRAC.SUITE TOPAS®, da Bruker, através do método de Rietveld. Este método foi criado na década de 60 por Hugo M. Rietveld e é baseado no refinamento de estruturas cristalinas, a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. Este refinamento é realizado, de forma com que haja o melhor ajuste entre o difratograma gerado pelo equipamento e um difratograma calculado teoricamente. Para o calculado, são utilizadas informações das estruturas cristalinas dos minerais presentes e suas proporções relativas. O ajuste citado é feito através de mínimos quadrados, ou seja, variando os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo para cada ponto do difratograma (PAIVA-SANTOS, 2009).

Segundo Bish e Post (1993), o método de Rietveld fornece muitas vantagens em relação aos métodos quantitativos convencionais. Todos os picos de cada fase

são considerados e a superposição de picos geralmente não é um problema, não sendo necessário decompor padrões em picos de Bragg separados. Além do fato que o uso de todas as reflexões, ao invés de somente da mais forte, minimiza as incertezas. Vale ressaltar que a intensidade relativa entre os picos é o mais importante na análise quantitativa de fases, já que se as diferentes fases estão na mesma amostra, as condições experimentais são as mesmas para todas.

De acordo com Bruker (2014), o difratograma é calculado a partir da equação de intensidade para cada ponto, levando em consideração parâmetros como:

- Fator de escala, constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos;
- Fator de estrutura, parâmetro relacionado com a radiação espalhada pelos átomos;
- Orientação preferencial, já que a maioria dos cristais não são esféricos e tendem a se orientar, favorecendo a expressão de um determinado plano;
- Funções do perfil, que ajustam a forma do pico, como pseudo-Voigt;
- Fator de polarização e de Lorentz, utilizado para corrigir efeitos do raio X incidente, como sua polarização e divergência;
- Radiação de fundo, ajuste necessário devido a fatores como ruído do detector, espalhamento incoerente, etc.

Quando os parâmetros não variam mais e a minimização atingiu o menor valor possível, o refinamento chegou ao seu final e a convergência foi atingida, indicando a melhor solução para o refinamento. Isso pode ser acompanhado por indicadores estatísticos numéricos, como Rwp e GOF. O Rwp é o principal indicador que o refinamento está convergindo, com sua diminuição e estabilização ao final. Já o GOF (Goodness of fit) diz respeito ao Rwp dividido pelo valor estatisticamente esperado para ele, ou seja, o melhor valor para GOF é estar próximo de 1.

Para quantificação mineralógica das amostras do presente estudo, as principais etapas realizadas no TOPAS estão mencionadas a seguir:

- Entrada do difratograma original gerado pelo equipamento (arquivo .raw);
- Carregamento do perfil de emissão. Nesse caso, a fonte utilizada foi de cobre, na qual $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$;

- Background: Ordem 5, ou seja, 5 variáveis (mesmo número de linhas do perfil de emissão). Além disso, foi utilizada a função 1/X para retirada do efeito direto da fonte no detector, no início do difratograma (ângulos baixos);
- Carregamento dos dados do equipamento, para definir as condições instrumentais;
- Correções: “LP factor” = 0 (fator de polarização de Lorentz) e marcação do item “sample displacement”, para ajuste de eventuais deslocamentos de picos.
- Carregamento das estruturas identificadas previamente. Foram utilizados arquivos .str do banco de dados da Bruker, contendo dados sobre o mineral, como grupo espacial, parâmetros da rede, posições atômicas. Foram marcados os campos de refinamento dos eixos, ângulos e tamanho de célula de cada estrutura;
- Orientação preferencial do plano principal {00n}, principalmente dos argilominerais e micas identificados, decorrentes da preparação das amostras.

5.6 ANÁLISE QUÍMICA

A caracterização química das amostras de MPS foram realizadas pelo método de Fluorescência de Raios X (FRX) por energia dispersiva, no Instituto de Engenharia Nuclear. Foi utilizado o equipamento Shimadzu EDX-800HS, com tubo de raio X Rh com 50 KV e 1000 μ A, colimador 10 mm e detector Si(Li), e as análises foram feitas a partir de pastilhas contendo ácido bórico.

É uma técnica que vem sendo muito utilizada em avaliações quali-quantitativas de diversos tipos de amostras e dentre suas vantagens estão a falta de necessidade de se fazer pré-tratamento químico e sua rapidez.

Uma fonte de radiação excita os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a sua concentração na amostra. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos átomos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Com o objetivo de retirar possíveis minerais que tenham sido precipitados posteriormente à coleta, entre o período de decantação e retirada da matéria orgânica, foi feito um procedimento experimental de solubilização. Este procedimento foi realizado anteriormente à análise química, através de centrifugação a 1100 rpm por

30 minutos, precedido de agitação a 180 rpm pelo mesmo tempo. Algumas amostras tinham quantidade considerável de material para ser analisado pelas duas formas (centrifugado ou não) e assim, foi possível verificar a diferença entre os dois resultados. A Tabela 9 mostra um exemplo comparativo, no qual é possível observar que não houve diferença significativa entre os métodos.

Tabela 9 - (A) = SOB160317, sem nenhum procedimento adicional; (B) = SOB160317, após a centrifugação.

%	(A)	(B)
SiO ₂	41,93	41,71
Al ₂ O ₃	41,88	41,27
Fe ₂ O ₃	11,61	12,34
TiO ₂	1,71	1,71
K ₂ O	0,92	0,94
MgO	0,78	0,79
P ₂ O ₅	0,47	0,52
CaO	0,44	0,49
MnO	0,12	0,12

O procedimento de centrifugação se mostrou então desnecessário, mas, para efeito de uniformização dos resultados, serão utilizados esses dados nas futuras interpretações.

Não foi possível realizar a análise de fluorescência de raios X para as amostras referentes a setembro de 2016, por motivos logísticos.

5.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS

De um modo geral, o termo análise multivariada refere-se a todos os métodos estatísticos que simultaneamente analisam múltiplas medidas sobre cada indivíduo ou objeto sob investigação, sendo possível prever e explicar o grau de relacionamento entre as variáveis estatísticas (HAIR et al., 2005).

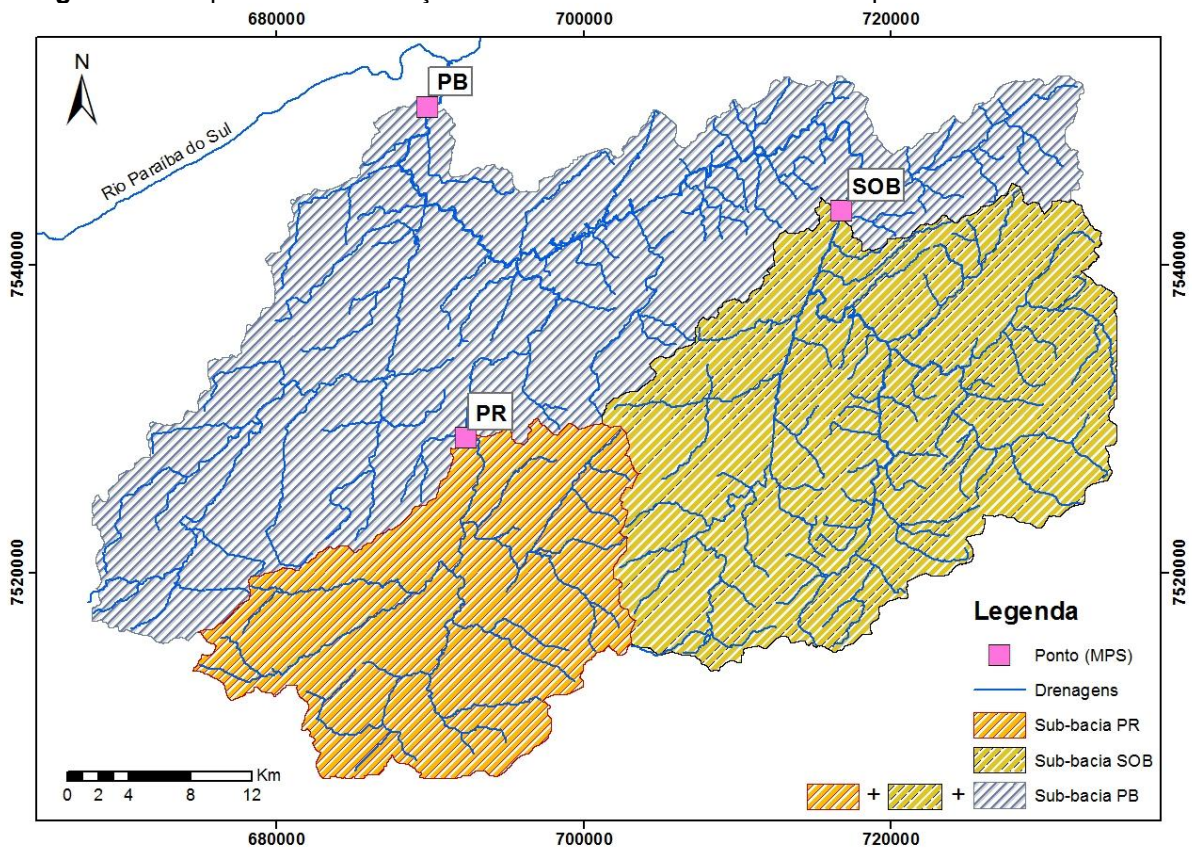
Foi utilizado o software Statistica 8, técnica de análise de componentes principais (PCA), no qual se analisa as inter-relações entre as variáveis, que são explicadas em termos de fatores (HAIR et al., 2005). Foram feitas interpretações em relações aos dados químicos e mineralógicos de MPS.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISES ESPACIAIS DAS SUB-BACIAS

Cada ponto de coleta de MPS está associado a uma sub-bacia a montante do mesmo, como pode ser visualizado na Figura 23. A sub-bacia referente ao ponto PR é a menor das três estudadas, com 406 km², enquanto que a do ponto SOB é bem mais extensa, com 705 km². Ambas possuem elevação máxima, mínima e média semelhantes, na faixa de 2215-2236 m, 650-695 m e 1052-1082 m, respectivamente. Já a sub-bacia referente ao ponto PB engloba as duas citadas mais uma grande porção a jusante dos pontos PR e SOB, com elevação mínima de 270 m e área total de 2030 km², representando a bacia do Piabanha (2065 km²) como um todo.

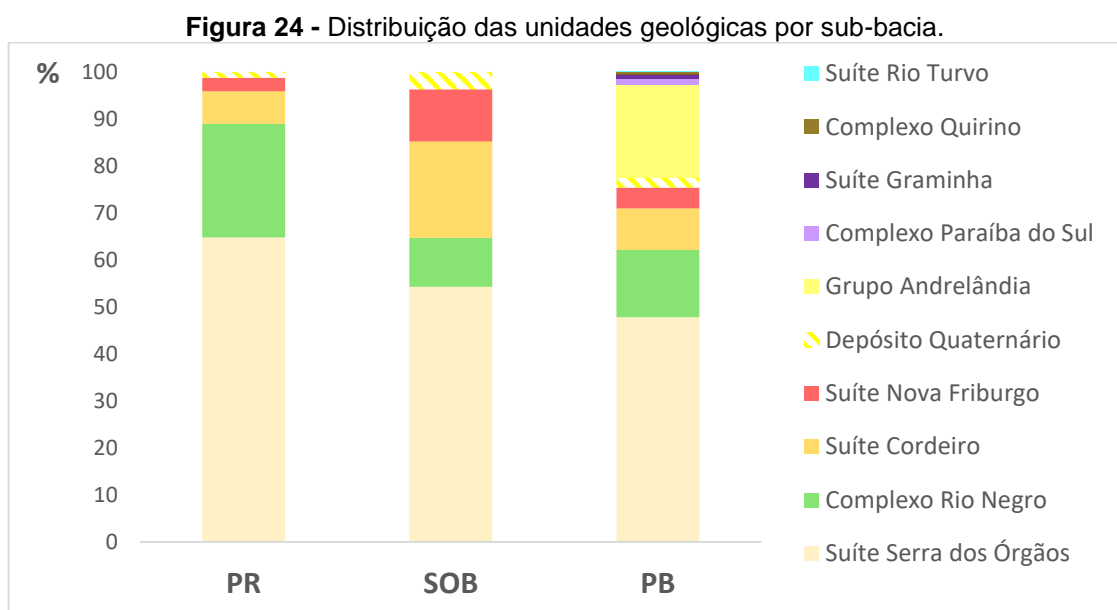
Figura 23 - Mapa com a delimitação das sub-bacias referentes à cada ponto de coleta de MPS.



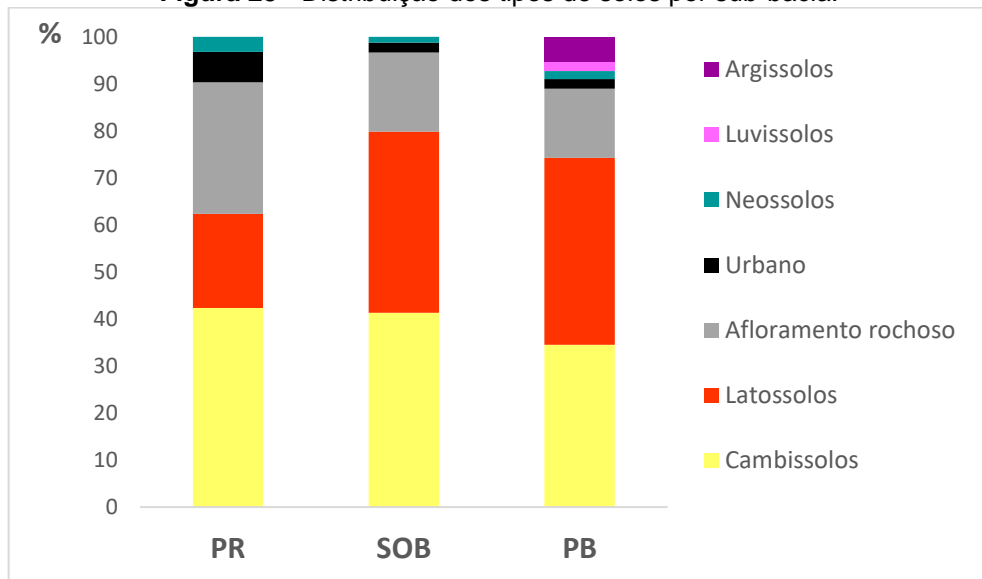
As proporções apresentadas nas Figuras 24 a 26, acerca da geologia, tipo de solo e cobertura e uso do mesmo foram geradas a partir dos dados de CARVALHO FILHO et al. (2000), GEOPEA (2014), VALERIANO et al. (2012), VALLADARES et al.

(2012) e TUPINAMBÁ (2012). As tabelas com os valores que deram origem aos gráficos encontram-se no Apêndice 1.

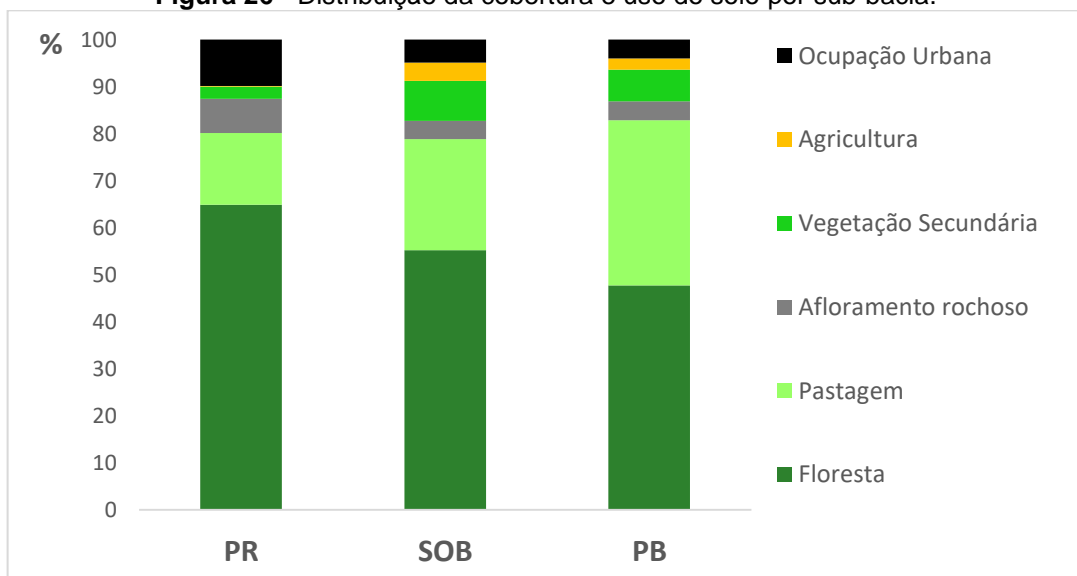
Em relação à distribuição das unidades geológicas, a Suíte Serra dos Órgãos é predominante em todas as sub-bacias. A do ponto PR apresenta maior contribuição do Complexo Rio Negro, enquanto que a sub-bacia do ponto SOB exibe maior porcentagem da Suíte Cordeiro e Nova Friburgo. Já a sub-bacia de PB, engloba novas unidades não presentes nas anteriores, principalmente o Grupo Andrelândia, unidade metassedimentar.



Quanto ao tipo de solo, a sub-bacia do ponto PR contém maior proporção de cambissolos em relação a latossolos, se comparado com as outras duas sub-bacias. Como já mencionado, as áreas de contribuição de afloramento rochoso provavelmente estão superestimadas, com uma parcela referente a solos pouco desenvolvidos. A sub-bacia do ponto PB apresenta ainda uma parcela de argissolos e luvisolos, que não estão presentes nas demais.

Figura 25 - Distribuição dos tipos de solos por sub-bacia.

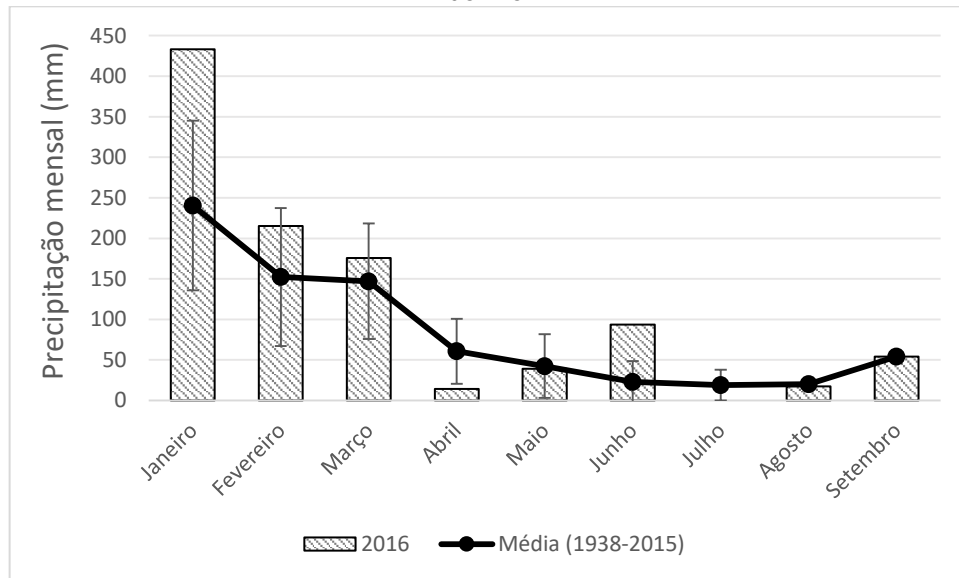
E em relação à cobertura e uso do solo, florestas são o tipo predominante de cobertura em todas as sub-bacias, que ocorre provavelmente sob diversos estágios de sucessão. Entretanto, a sub-bacia do ponto PR tem uma porcentagem maior de floresta, além da ocupação urbana e afloramento rochoso. Já a do ponto SOB e PB exibem uma maior proporção de agricultura e pastagem.

Figura 26 - Distribuição da cobertura e uso do solo por sub-bacia.

6.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROLÓGICA DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM

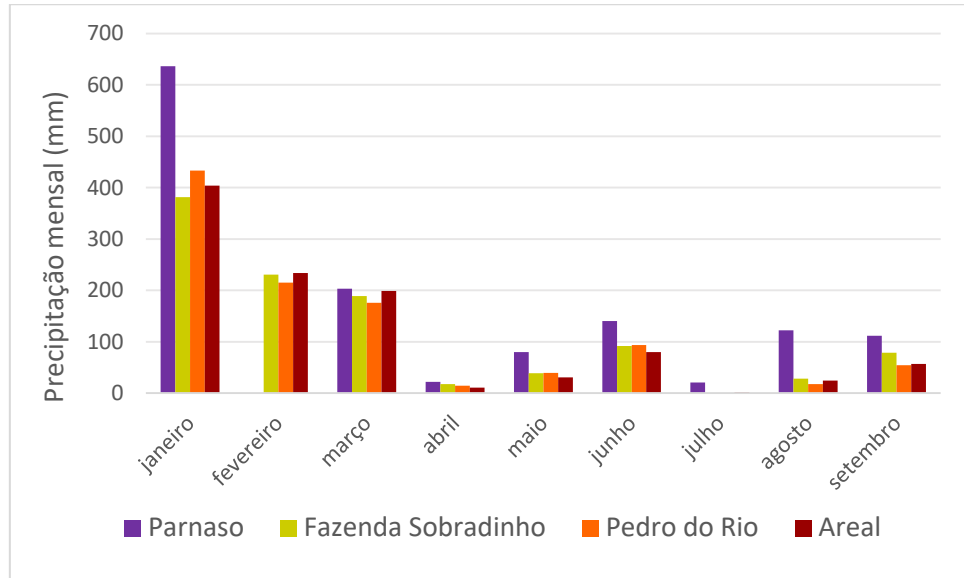
O ano de 2016 mostrou-se ligeiramente diferente em relação à média obtida para as estações de monitoramento (Figura 27). Janeiro foi bem mais chuvoso do que o esperado, assim como junho, enquanto em abril foi observado o inverso.

Figura 27 - Comparação entre média histórica e valores de 2016 de precipitação na estação Pedro do Rio.



A Figura 28 ilustra o total acumulado de precipitação para cada mês de 2016 para as estações pluviométricas Parnaso, Fazenda Sobradinho e Pedro do Rio, já mencionadas anteriormente, e Areal, localizada na cidade homônima e a jusante das anteriores. Estes dados indicam que a sazonalidade é a mesma especialmente na bacia, com variação somente do total pluviométrico para a estação PARNASO, localizada na cabeceira da bacia e mais chuvosa.

Figura 28 - Precipitação acumulada mensal para os meses de 2016, em quatro estações na bacia, com exceção de fevereiro de Parnaso, por ausência de dados.



Para melhor entendimento das condições hidrológicas anteriores aos momentos de coleta, deve-se analisar o comportamento da vazão durante o período. A Figura 29 ilustra a precipitação diária na estação Parnaso, localizada na cabeceira da bacia, e as Figuras 30, 31 e 32 mostram a variação da vazão durante o período estudado com os dias de coleta de MPS nos três pontos. Nota-se que mesmo no período úmido, há amostras sob diferentes condições, tanto de subida quanto de descida da hidrógrafa.

Figura 29 - Precipitação diária na estação pluviométrica Parnaso em 2016. O retângulo no mês de fevereiro representa ausência de dados.

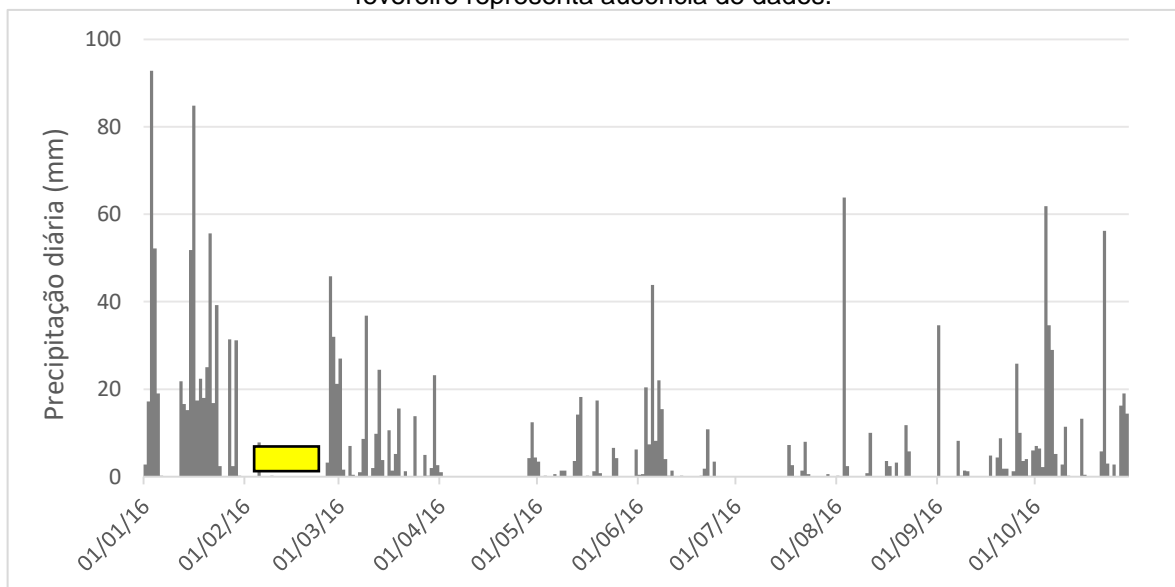


Figura 30 - Vazão média diária para a estação fluviométrica Pedro do Rio (ponto PR) em 2016. Os pontos destacados representam os dias de coleta.

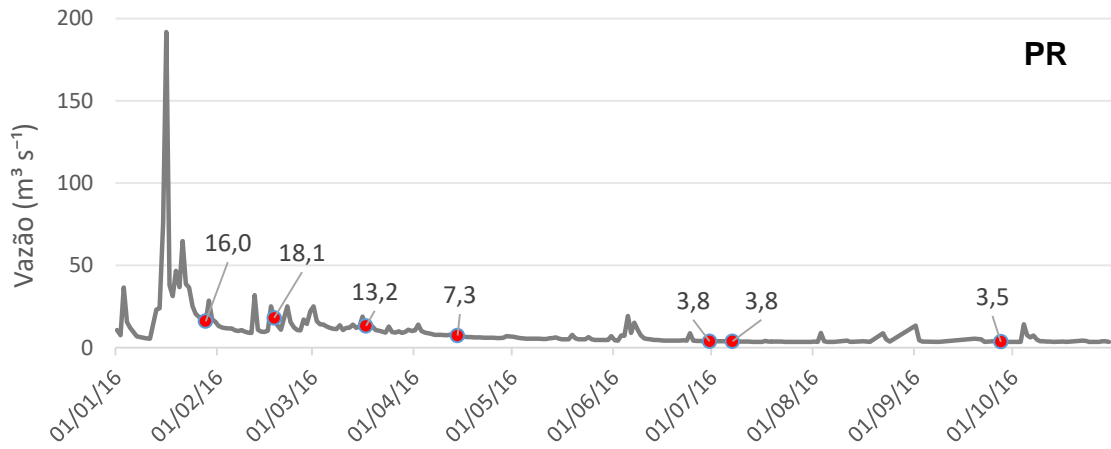


Figura 31 - Vazão média diária para a estação fluviométrica Fazenda Sobradinho (ponto SOB) em 2016.

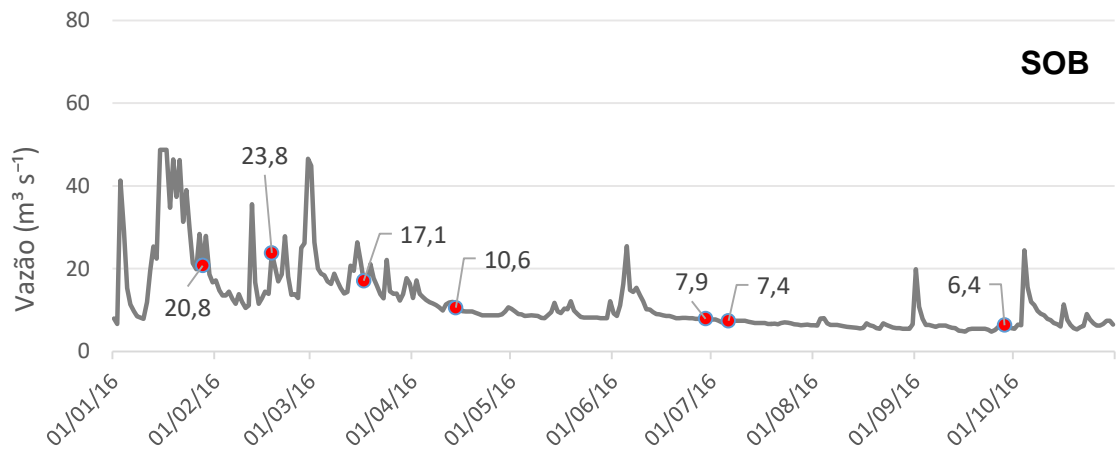
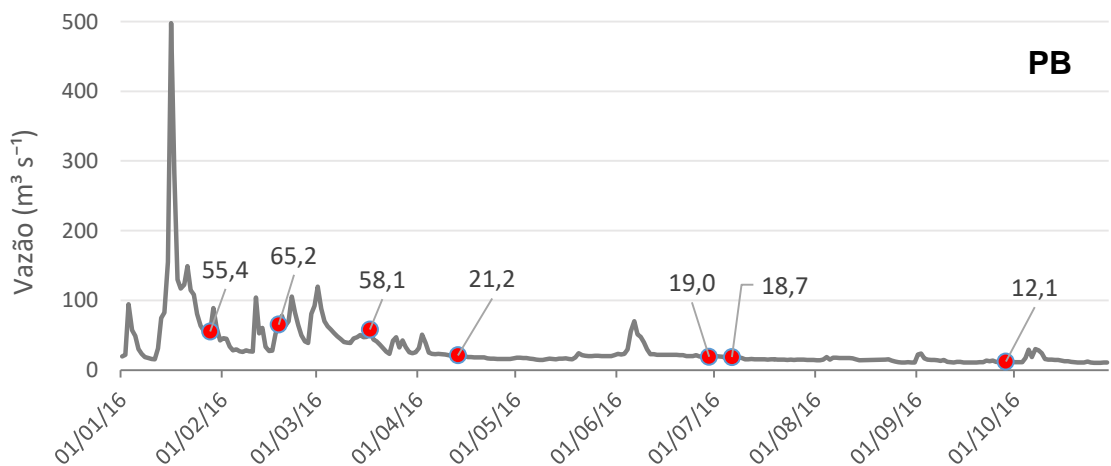


Figura 32 - Vazão média diária para a estação fluviométrica Fazenda Barreira (ponto PB), próximo à foz da bacia, em 2016.



Dentre os dias de coleta, destacados nas Figuras 30 a 32, é possível observar que o ponto PR apresenta os menores valores de vazão instantânea, de 3,5 a 18 m³ s⁻¹, seguido do ponto SOB, com variação de 6 a 24 m³ s⁻¹ aproximadamente. O ponto PB, próximo à foz, apresentou valores médios diários de 12 a 65 m³ s⁻¹, mais alto que os demais, já que simboliza o final da bacia. Contudo, ele está sujeito a implicações das PCH's a montante, que interferem nesse regime de vazão, além de reter sedimentos e influenciar a quantidade de material que chega à foz. É importante ressaltar que tudo que será abordado adiante diz respeito às sete amostras de cada ponto, que representam condições hidrológicas específicas e não necessariamente o período como um todo.

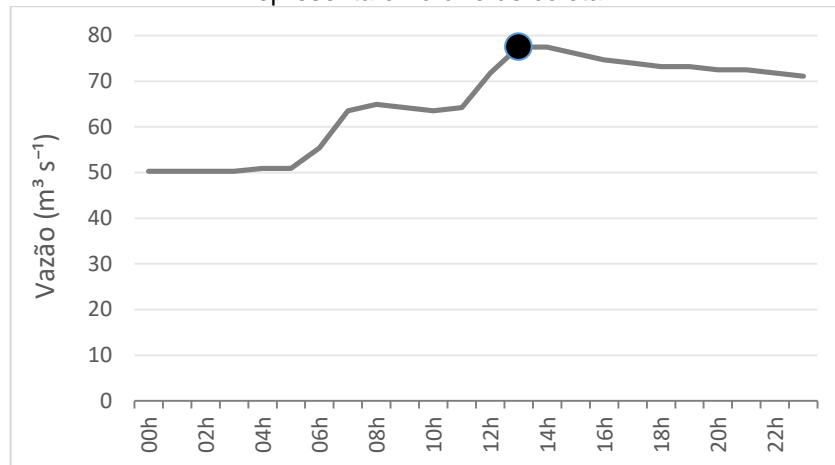
6.3 CONCENTRAÇÃO, CARGA E FLUXO DE MPS

O ponto PR apresentou as menores concentrações de MPS em todas as amostras, entre 8 e 24 mg L⁻¹ (Tabela 10). Já o ponto SOB exibiu dois grupos de valores, no qual as amostras dos meses de verão mostraram altas concentrações (em torno de 360 mg L⁻¹) e as de abril em diante mostraram baixas (em torno de 20 a 40 mg L⁻¹). Isso se deve ao fato de que este ponto é influenciado por diversas áreas agrícolas ao redor, com material exposto que é erodido para o rio quando ocorrem eventos de precipitação, que a partir de abril se tornaram mais escassos, como pode ser visto na Figura 31. O ponto PB também apresentou maiores concentrações no verão, mas não com a mesma disparidade de SOB. Nota-se que a amostra referente a fevereiro exibiu concentração de 233 mg L⁻¹, valor bem mais elevado que a anterior e posterior. Isso pode ser explicado pelo fato dessa coleta ter sido realizada na subida da hidrógrafa, tanto mensal quanto diária (Figuras 32 e 33).

Tabela 10 - Concentração de MPS dos 3 pontos para cada dia de amostragem.

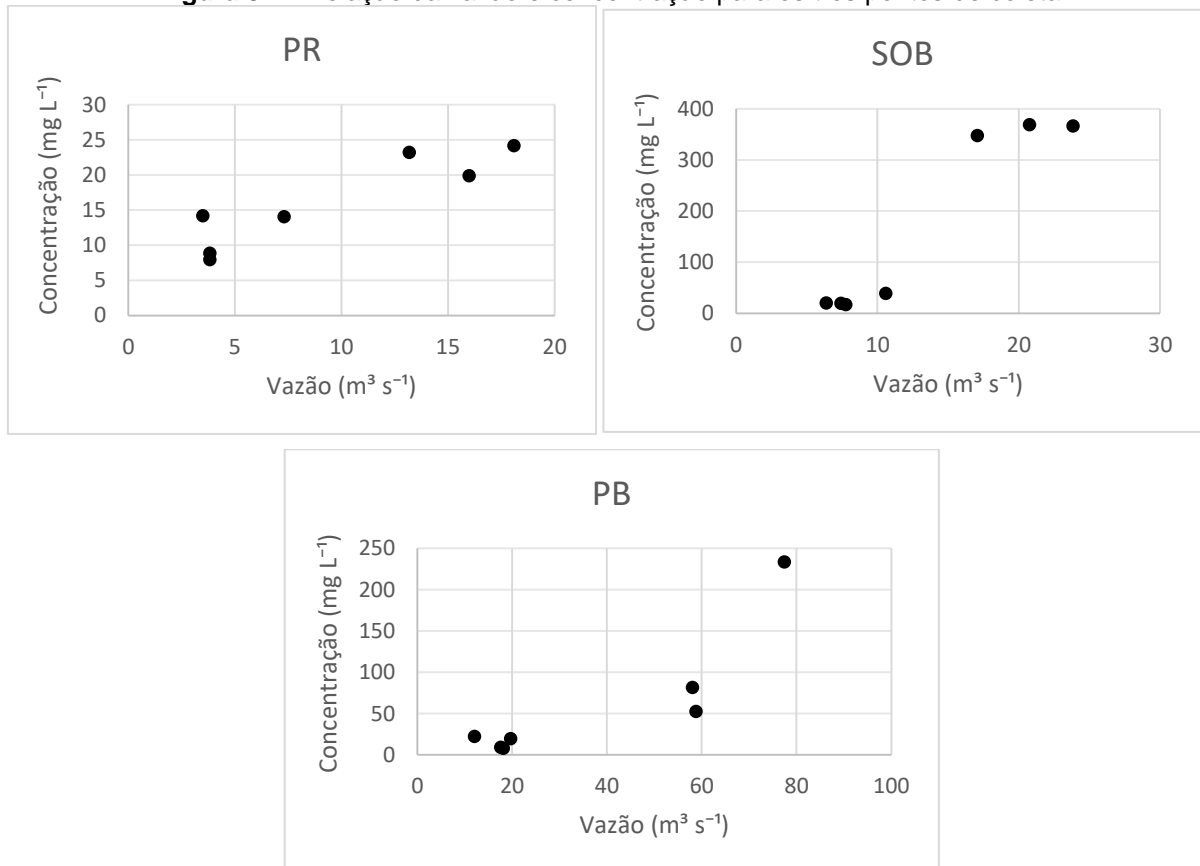
Data	Concentração (mg L ⁻¹)		
	PR	SOB	PB
28/01/16	19,9	368	52,7
18/02/16	24,2	366	234
17/03/16	23,2	347	81,9
14/04/16	14,1	38,9	19,9
30/06/16	8,87	16,8	8,40
07/07/16	7,94	19,7	9,63
28/09/16	14,2	20,3	22,8

Figura 33 - Comportamento da vazão durante o dia 18/02/2016 no ponto PB. O ponto destacado representa o horário de coleta.



A Figura 34 ilustra a relação da concentração e vazão, mostrando que em geral, maiores vazões associam-se a maiores concentrações. Dos três pontos de coleta, o PB é o único com barragens a montante, o que pode influenciar nos dois parâmetros. Os pontos não podem ser avaliados conjuntamente, já que cada sub-bacia sofre influências específicas, como por exemplo da cobertura e uso do solo.

Figura 34 – Relação da vazão e concentração para os três pontos de coleta.

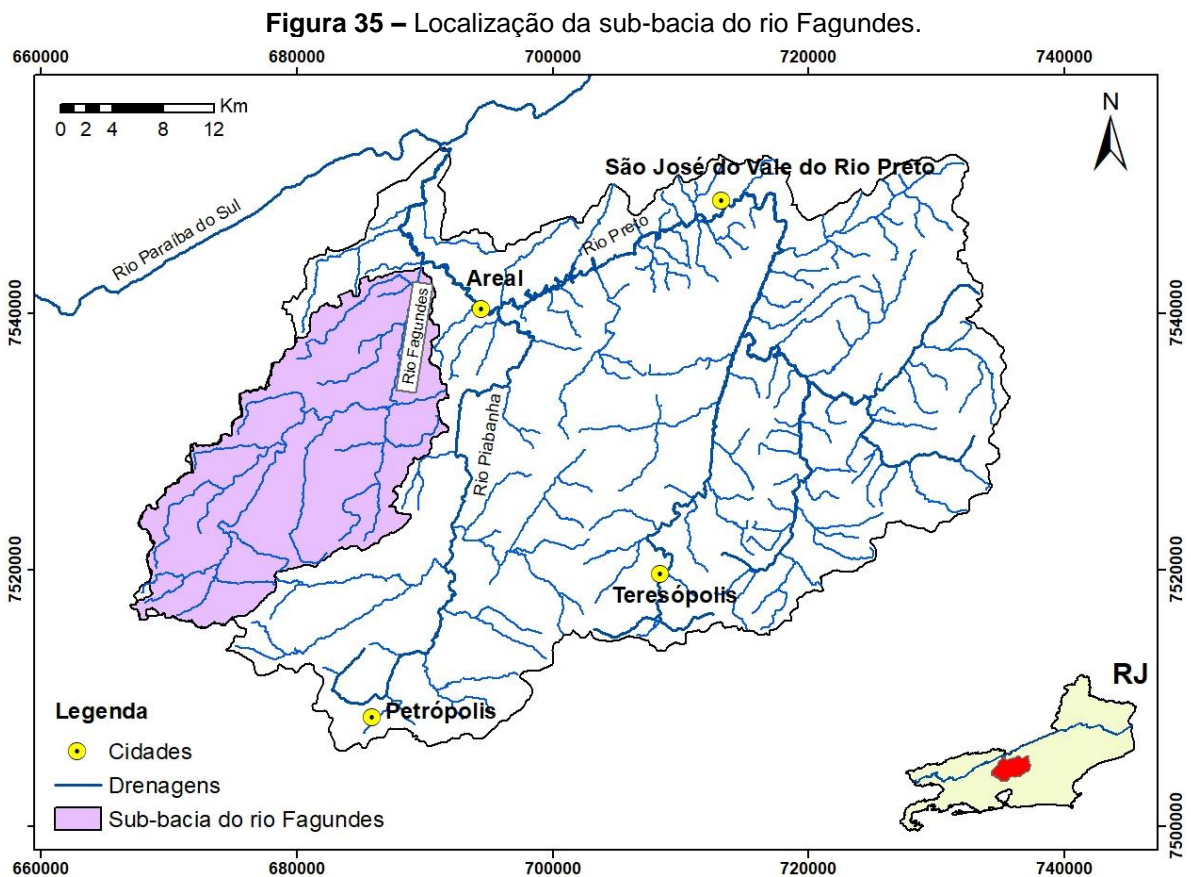


Em termos de comparação, a bacia do rio Jundiá (SP), com 63% de sua área equivalente a pastagens, apresentou valor máximo de concentração de MPS de 650 mg L⁻¹ e média de 184 mg L⁻¹. Já a bacia do rio Capivari (SP), com área de 31% de pastagens, 45% de plantio de cana-de-açúcar e 10% de outros cultivos, apresentou valores mais elevados devido à contribuição agrícola. O máximo de concentração foi de 935 mg L⁻¹ e o médio, 295 mg L⁻¹ (MORAES, 2015). Apesar da presença de áreas de pastagens e agricultura na bacia do Piabanha (35% e 2,5%, respectivamente), a bacia ainda possui um percentual expressivo de área florestada (47%), o que faz com que a erosão de sedimentos para o canal fluvial seja menor do que outras bacias, por exemplo.

Em relação à carga, o ponto PR apresentou valores de 2 a 40 ton dia⁻¹ aproximadamente. Já os pontos SOB e PB exibiram diferenças significativas entre os meses de verão e os demais, assim como visto na concentração. Ao observar o primeiro dia de coleta na Tabela 11, nota-se que SOB apresentou valor bem mais elevados que PB, 661 e 278 ton dia⁻¹, respectivamente. Isso indica que parte significativa do material oriundo de SOB foi depositado antes de chegar ao ponto PB, provavelmente na área alagada no final do rio Preto, referente à PCH Areal. Já na segunda coleta, em fevereiro, observa-se o inverso, com a carga de SOB sendo 753 ton dia⁻¹ e de PB de 1565 ton dia⁻¹. Apesar de acreditar que a retenção no reservatório aconteça sempre, neste caso o ponto PB recebeu importante contribuição da porção a jusante de Areal, o que possivelmente ocorreu devido a fortes chuvas localizadas nos dias antecedentes à coleta, aumentando processos erosivos. O ponto PB recebe material de áreas a jusante dos outros pontos, sendo uma delas a sub-bacia do rio Fagundes, com 364 km² e 58% do uso do solo correspondente a pastagem (Figura 35). Apesar da presença de uma PCH perto do exutório, a mesma é do tipo fio d'água, com menor retenção de sedimentos. Além disso, as águas procedentes dessa sub-bacia desaguam no rio Piabanha a jusante da PCH de mesmo nome, fazendo com que elas tenham associação direta com o material do ponto PB. Vale ressaltar que coletas no período chuvoso são muito suscetíveis a variações, dependendo das condições meteorológicas dos dias antecedentes.

Tabela 11 - Carga de MPS dos 3 pontos para cada dia de amostragem.

Data	Carga (ton dia ⁻¹)		
	PR	SOB	PB
28/01/16	27,5	661	268
18/02/16	37,8	753	1565
17/03/16	26,5	511	411
14/04/16	8,88	35,5	33,8
30/06/16	2,93	11,2	13,2
07/07/16	2,63	12,6	14,6
28/09/16	4,30	11,2	23,8



Nas três coletas do período chuvoso, a carga do ponto PR não se mostrou relevante em relação ao material que é exportado da bacia do Piabanha para o rio Paraíba do Sul (ponto PB), uma vez que mesmo se não houvesse nenhuma deposição ao longo do percurso, ele seria responsável por no máximo 10% do total. Nas coletas seguintes, esse valor chega a 26%, ou seja, a contribuição da sub-bacia PR é mais significativa no inverno. A sub-bacia do ponto PR é mais rochosa, mais florestada, e

assim contribui com menos sedimentos através de erosão superficial. Já a sub-bacia de SOB é mais agrícola e com solos mais desenvolvidos e expostos, mostrando resposta significativa aos períodos de alta pluviosidade. O próprio rio Piabanha, à medida que se afasta do ponto PR e perde elevação está mais suscetível a receber sedimentos finos. Sua área ao redor passa de um domínio montanhoso para mais colinoso, o que influencia também o uso do solo, com maior proporção de pastagens.

A questão da retenção de sedimentos em reservatórios de hidrelétricas é importante, visto que o processo de assoreamento está diretamente ligado à vida útil da barragem. Segundo Lou (2010), estudos realizados pelo DRM-RJ indicaram que o reservatório da PCH Areal já havia perdido mais de 50% da capacidade de armazenamento, o que por sua vez está ligado ao uso de solo na área a montante.

No que se refere ao fluxo de MPS em cada sub-bacia, relação da carga com a área da mesma, PR apresentou valores de 6 a 93 kg km⁻² dia⁻¹, sendo caracterizada como uma sub-bacia de baixa a média produção, segundo classificação de Meybeck et al. (2003). Já SOB exibiu valores de 15 a 1067 kg km⁻² dia⁻¹, enquadrada de baixa a alta, com elevada produção de sedimentos nos meses de verão, devido à grande erosão de solo já mencionada (Tabela 12).

Tabela 12 - Fluxo de MPS dos 3 pontos para cada dia de amostragem.

Data	Fluxo (kg km ⁻² dia ⁻¹)		
	PR	SOB	PB
28/01/16	67,6	937	132
18/02/16	93,2	1067	770
17/03/16	65,1	725	203
14/04/16	21,9	50,4	16,6
30/06/16	7,22	15,9	6,51
07/07/16	6,47	17,9	7,21
28/09/16	10,6	15,8	11,7

A influência humana pode promover tanto ganho de material para o rio, através de agricultura e pastagem, quanto retenção por meio de hidrelétricas e, portanto, a foz da bacia reflete o resultado desses processos de modificação. O ponto PB, representante da bacia como um todo, apresentou valores de 6 a 770 kg km⁻² dia⁻¹ e então, baseado nessas amostras, a bacia seria classificada de muito baixa a alta em

relação à produção de sedimentos. Esta grande variabilidade é reflexo da influência de eventos chuvosos aliado ao uso do solo.

Como o presente trabalho contou com somente sete coletas, não seria tão indicado calcular uma média geral de fluxo de MPS para a bacia. Entretanto, para se ter ideia da ordem de grandeza, pode-se citar alguns exemplos. No âmbito da Amazônia, o rio Madeira apresenta fluxo médio de $904 \text{ kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, enquanto que o rio Negro de apenas $30 \text{ kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (LATRUBESSE; STEVAUX; SINHA, 2005). Em uma abordagem mais similar à área de estudo, a bacia do rio Piracicaba (SP) exibe fluxo de $530 \text{ kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ no período chuvoso, $30 \text{ kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ na estiagem e média de $240 \text{ kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (VENDRAMINI, 2013). Patamar de certa maneira parecido com a bacia do Piabanha, assim como a grande bacia do Paraíba do Sul, com produção média de $189 \text{ kg km}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ de material em suspensão (SOUZA; KNOPPERS, 2003).

A diferença na produção de sedimentos proposta por Berner e Berner (1987), de acordo com a cobertura e uso do solo em uma área, foi testada na bacia do Piabanha. Segundo os autores, áreas florestadas apresentam produção de MPS equivalente a $1n$, áreas de pastagem a $3n$ e áreas de cultivo a $10n$. Esses pesos foram aplicados às proporções de uso do solo nas sub-bacias de PR e SOB (Apêndice 1), e tal procedimento indicou valores de $1,4n$ e $2,0n$, respectivamente. Assim, era de se esperar que a produção de sedimentos da sub-bacia de SOB fosse 1,43 vezes maior que de PR. Entretanto, ao analisar os valores de fluxo de MPS da Tabela 11, nota-se que essa produção de SOB em relação a PR variou de 1,5 até 13 vezes em diferença. Dentre as possibilidades para a significativa variação entre o valor teórico e o observado no período chuvoso estão a subestimativa das áreas agrícolas na bacia e a não consideração das áreas de afloramento rochoso para o cálculo, que são mais expressivas na sub-bacia de PR. Além disso, as áreas agrícolas e de pastagem da bacia podem ter comportamento mais erosivo do que as compiladas pelo estudo de Berner e Berner (1987), já que a erosão também tem relação com as técnicas de cultivo, espécies de plantas utilizadas para pastagem, manejo, assim como a erodibilidade dos solos, declividade do terreno e regime de chuvas na região.

6.4 MINERALOGIA

6.4.1 Identificação

Em todas as amostras de MPS foram identificados os minerais caulinita, gibbsita, illita, goethita, muscovita, microclina, plagioclásio, quartzo e anatásio (Figura 36 e Tabela 13). Assim, tem-se uma assembleia composta por minerais primários e secundários, na qual é provável que os primeiros ocorram nas frações mais grosseiras do MPS, enquanto os secundários nas mais finas.

Figura 36 - Exemplo de difratograma gerado (PR160128), com o pico de maior intensidade de cada mineral indicado.

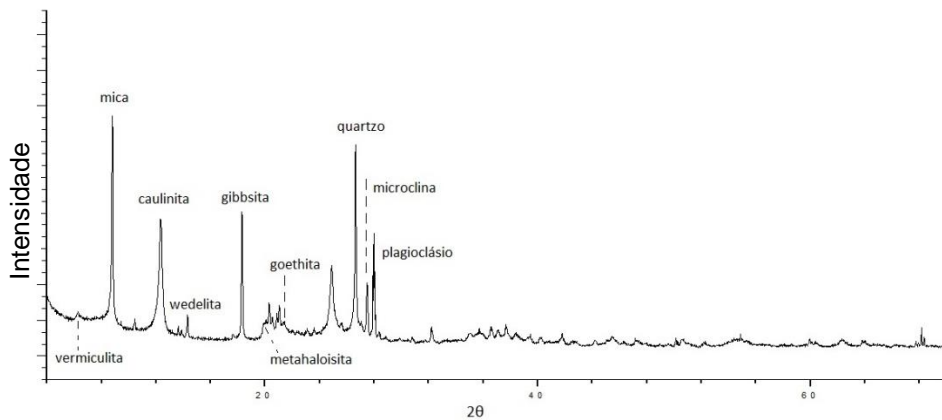


Tabela 13 – Minerais e suas respectivas fórmulas químicas.

Mineral	Fórmula Química
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Illita	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$
Biotita	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$
Microclina	KAlSi_3O_8
Plagioclásio	$(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$
Quartzo	SiO_2
Anatásio	TiO_2
Vermiculita	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Weddellita	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Fonte: www.webmineral.com

Essa coexistência pode ser explicada por diferentes fatores. No caso do quartzo, é um mineral muito resistente ao intemperismo, que não se altera quimicamente. Já os feldspatos são os principais minerais primários formadores de argilominerais na bacia, como a caulinita, e podem estar sob a forma de resquícios em um grão alterado, por exemplo. Assim, a mineralogia do MPS é representativa de diversos processos que ocorreram ao longo da evolução intempérica.

Em relação ao grupo das micas, segundo Valladares et al. (2012) a biotita predomina nas rochas da bacia. Entretanto, ela é mais suscetível ao intemperismo químico que a muscovita, o que faz com que a última seja mais presente no MPS. A biotita tende a ocorrer apenas nas frações grosseiras de solos pouco intemperizados ou em horizontes subsuperficiais em solos mais intemperizados, todavia sua presença em solos está mais associada à transformação para vermiculita e caulinita (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Tanto a muscovita quanto a biotita apresentam pico principal de difração em 10 Å, assim como a illita, que pode ser formada a partir da alteração de muscovita ou feldspatos.

A menção ao mineral caulinita no presente trabalho diz respeito ao grupo da caulinita, composto majoritariamente por caulinita e uma pequena porção de metahalloisita, mineral de mesma fórmula química da caulinita. A inclusão da metahalloisita deu-se por conta do melhoramento do refinamento e ajuste dos difratogramas, não influenciando o valor geral quantificado para o grupo.

Foi também identificado o mineral weddellita (oxalato de cálcio dihidratado), com algumas possibilidades em relação a sua procedência. Segundo McAlister, Smith e Baptista Neto (2000), os oxalatos de cálcio podem ser naturalmente encontrados em tecidos de plantas, em cálculos urinários e também se desenvolverem sobre líquens. Adicionalmente, podem ser utilizados em alvejantes, removedores de tinta e na indústria fotográfica, metalúrgica e farmacêutica. Segundo os autores, uma forte hipótese é sua presença no MPS estar relacionada diretamente a carga de esgotos, já que a weddellita também pode ser encontrada na urina de animais e seres humanos. Outra possibilidade, proposta por Martin (1954) e Jones e Beavers (1963), é que a weddellita tenha sido formada no processo de oxidação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio e, portanto, não seria original das amostras coletadas.

6.4.2 Quantificação

Os dados resultantes da quantificação encontram-se na Tabela 14. Os detalhes de cada estrutura mineral utilizada para tal fim, assim como cada refinamento estão no Apêndice 2. A weddellita foi analisada separadamente, já que ela é representativa de influência antrópica ou de posterior precipitação, assim, o restante foi redistribuído para 100%. A vermiculita está presente só em algumas amostras e com percentual menor que 0,5%, fato que a levou a não ser consideradas nas próximas interpretações. Seu pico ocorre bem no começo do difratograma ($d = 14 \text{ \AA}$), o que também dificultou o ajuste do perfil nessa região.

Apesar da matéria orgânica ter sido removida antes dos procedimentos, as amostras permanecem com um percentual de material amorfo. Para um resultado mais preciso, seria indicado a adição de um padrão, que ajustaria os resultados das fases cristalinas. Esse procedimento não pôde ser feito, porém, supõe-se que a relação da fase amorfa com as fases cristalinas ocorra de maneira proporcional, não influenciando significativamente o resultado final.

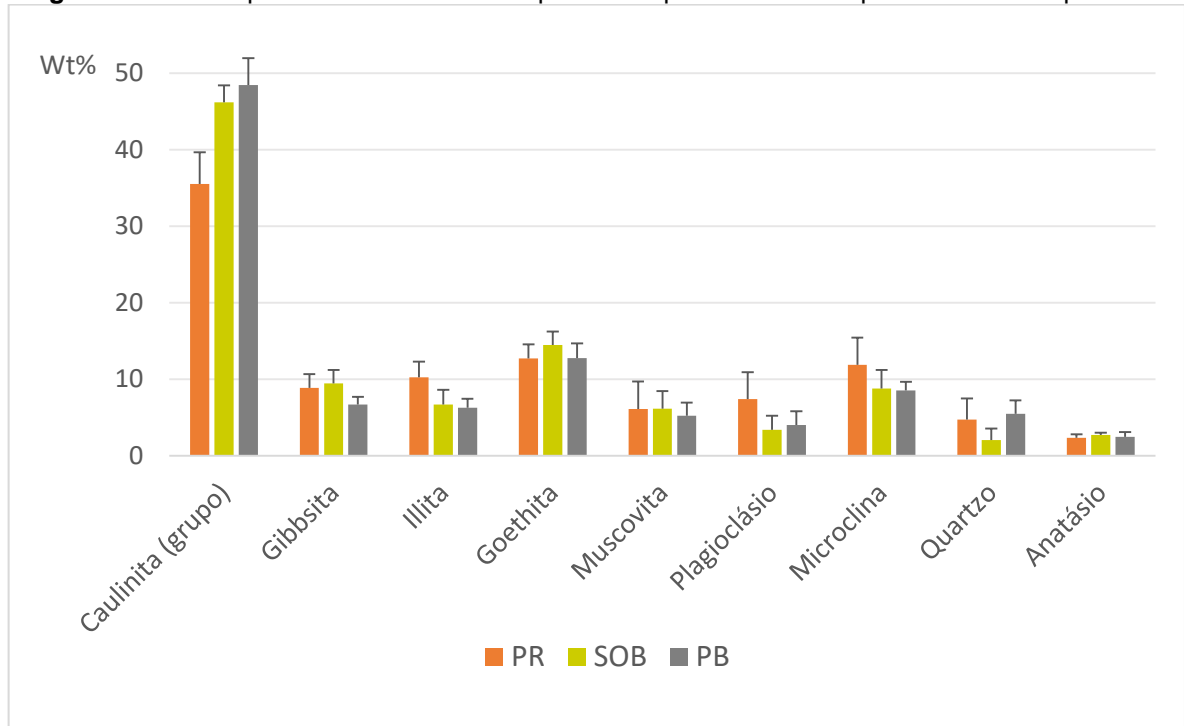
Tabela 14 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS.

Wt%	Caul	Gibb	Illi	Goet	Mus	Plg	Micr	Qtz	An	Ver	Rwp GOF
PR16 0128	38,4	8,7	10,1	11,2	3,9	5,4	14,8	4,8	2,6	0,16	11,0 2,4
PR16 0218	39,1	12,1	10,5	12,7	2,9	1,7	15,1	2,8	2,6	0,43	11,3 2,4
PR16 0317	40,7	10,3	6,0	10,2	1,9	7,5	10,3	10,8	2,4	—	5,4 2,0
PR16 0414	36,5	8,2	9,8	15,9	4,5	4,7	15,2	3,1	2,1	—	10,2 1,7
PR16 0630	33,6	7,5	10,4	13,8	12,8	10,6	7,0	2,5	1,9	—	3,8 1,7
PR16 0707	27,8	6,2	12,9	11,4	8,8	12,6	14,0	3,0	3,2	0,03	3,9 1,6
PR16 0928	32,4	9,1	12,1	14,0	8,0	9,7	6,6	6,3	1,7	—	3,4 1,4
SOB16 0128	49,6	13,1	7,0	12,8	2,7	5,5	5,9	1,1	2,3		5,2 1,6
SOB16 0218	43,9	10,1	7,5	13,1	4,2	2,5	13,5	2,0	3,0	0,12	9,4 2,0
SOB16 0317	48,4	7,3	6,7	17,0	7,9	3,9	5,6	0,4	2,7	0,02	5,1 1,8
SOB16 0414	44,3	7,7	9,4	11,9	8,7	4,9	8,6	1,2	3,3	—	5,1 1,8
SOB16 0630	45,2	9,0	8,4	15,6	3,8	5,2	9,1	1,2	2,5	0,09	3,7 1,5
SOB16 0707	44,0	9,9	3,6	15,4	8,6	1,5	8,9	5,3	2,7	0,14	5,9 2,7
SOB16 0928	48,0	9,2	4,3	15,5	7,2	0,4	9,8	3,0	2,6	—	4,4 1,6
PB16 0128	45,0	7,2	8,4	14,6	5,6	3,4	8,2	4,6	3,1	—	10,0 2,1
PB16 0218	51,0	4,9	5,8	12,5	4,7	3,4	9,5	5,5	2,7	—	5,4 1,9
PB16 0317	49,3	7,7	6,1	12,8	4,1	2,3	9,5	5,6	2,2	—	5,5 2,0
PB16 0414	54,7	6,5	4,2	15,4	2,5	5,6	6,7	2,0	2,3	—	4,7 1,8
PB16 0630	47,4	5,6	6,7	10,1	8,6	3,9	8,8	7,5	1,5	—	5,1 1,9
PB16 0707	48,3	6,9	6,7	10,3	4,8	1,9	9,9	7,7	3,5	—	4,6 1,6
PB16 0928	43,3	8,0	6,1	13,9	6,2	7,5	7,2	5,5	2,2	—	4,2 1,5

Caul = Caulinita (Grupo); Gibb = Gibbsita; Illi = Illita; Goet = Goethita; Mus = Muscovita; Plg = Plagioclásio; Micr = Microclina; Qtz = Quartzo; An = Anatásio; Ver = Vermiculita; Rwp e GOF = índices do refinamento.

Os índices que refletem a qualidade do refinamento, como explicado no item 5.5.2, podem ser visualizados também na Tabela 14. Em geral os valores de Rwp foram em torno ou menores que 5 e de GOF menor que 2, com exceção de algumas amostras. Estes valores aliados ao controle visual do ajuste, expressam um bom refinamento, sendo oportuno a utilização dos dados gerados.

Pela observação da média dos minerais para cada ponto, é possível fazer uma análise geral das características de cada um (Figura 37). Em relação aos pontos PR e SOB, as diferenças mais significativas foram de caulinita (PR=35,5%, SOB=46,2%), illita (PR=10,2%, SOB=6,7%), feldspatos (PR=19,3%, SOB=12,2%) e quartzo (PR=4,7%, SOB=2%). Observa-se que PR apresentou menor proporção de caulinita e maior de illita, feldspatos (microclina e plagioclásio) e quartzo, possivelmente devido à diferença dos solos nas duas sub-bacias. A razão (%cambissolo)/(%latossolo) na sub-bacia de PR é 2,1 e em SOB é 1,1. O ponto PR recebe a contribuição de uma área com maior proporção de cambissolos, solos menos profundos e desenvolvidos, devido também ao seu relevo próximo, com maior presença de afloramentos rochosos, vales estreitos e significativa declividade. Já o ponto SOB é influenciado mais por latossolos, solos em estágio de intemperismo de nível avançado. A goethita também apresentou proporção levemente maior em SOB, o que é coerente com a hipótese supramencionada. Porém, vale lembrar que a classificação de solos não é tão precisa, como explicado no item 4.5. As Figuras 38 e 39 ilustram a distribuição mineralógica por outra perspectiva, sendo possível observar a variação em cada ponto.

Figura 37 - Média percentual dos minerais para cada ponto e seus respectivos desvios padrões.

Em relação aos feldspatos, algumas unidades litológicas apresentam mais plagioclásio do que microclina, como é o caso do Complexo Rio Negro e de grande parte da Suíte Serra dos Órgãos (Tupinambá, 1999). Entretanto, a percentagem média de microclina (8 a 12%) foi maior que de plagioclásio (4 a 7,5%) em todas as amostras de MPS. Tal relação não é contraditória, já que a susceptibilidade ao intemperismo químico do plagioclásio é maior que da microclina, segundo Goldich (1938) e visto na Figura 2.

As relações acerca da mineralogia mencionadas anteriormente ficam claras ao se observar a matriz de correlação feita levando em consideração todas as amostras dos três pontos (Tabela 15). As correlações significativas envolvem caulinita e illita (negativa), caulinita e feldspatos (negativa), illita e feldspatos (positiva) e goethita e quartzo (negativa), esta última menos expressiva.

Tabela 15 - Matriz de correlação mineralógica para todas as amostras da bacia (N=21; p<0,05).

	Caul	Gibb	Illi	Goet	Musc	Feldsp	Qtz	An
Caul	1,00000							
Gibb	-0,10995	1,00000						
Illi	-0,82802	0,03146	1,00000					
Goet	0,14592	0,07301	-0,19568	1,00000				
Musc	-0,40020	-0,37584	0,25964	0,10842	1,00000			
Feldsp	-0,83583	-0,02016	0,74849	-0,33350	0,05561	1,00000		
Qtz	-0,06427	-0,15614	-0,18108	-0,57996	-0,12538	0,05291	1,00000	
An	0,09035	-0,03430	0,00499	-0,13126	-0,13169	-0,00441	-0,16388	1,00000

Caul=Caulinita (Grupo); Gibb=Gibbsita; Illi=Illita; Goet=Goethita; Mus=Muscovita; Feldsp=Feldspatos; Qtz=Quartzo; An=Anatásio.

Figura 38 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS do ponto PR.

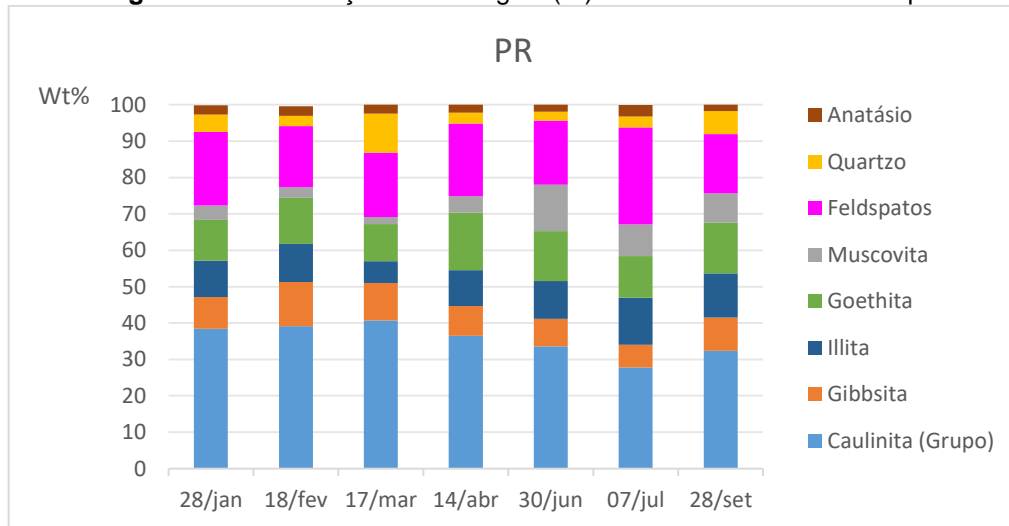
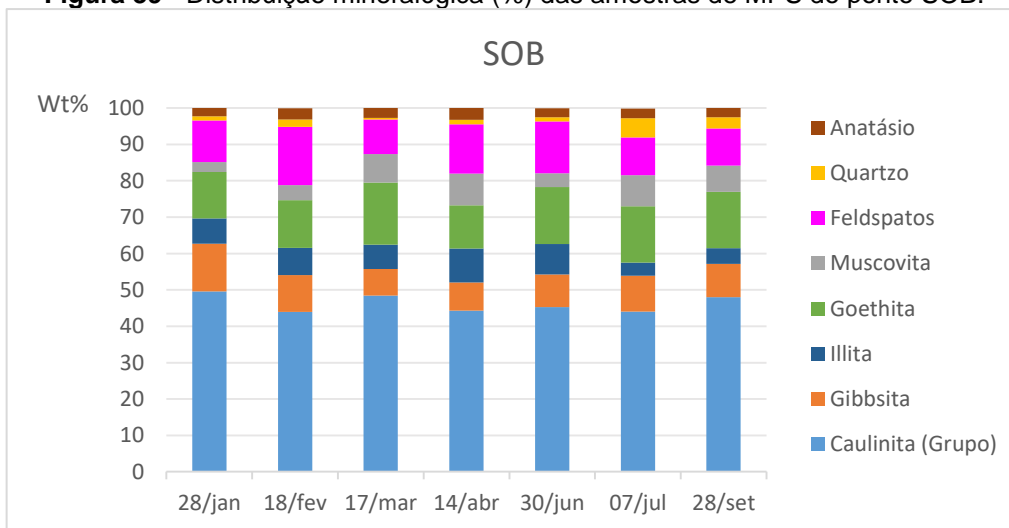
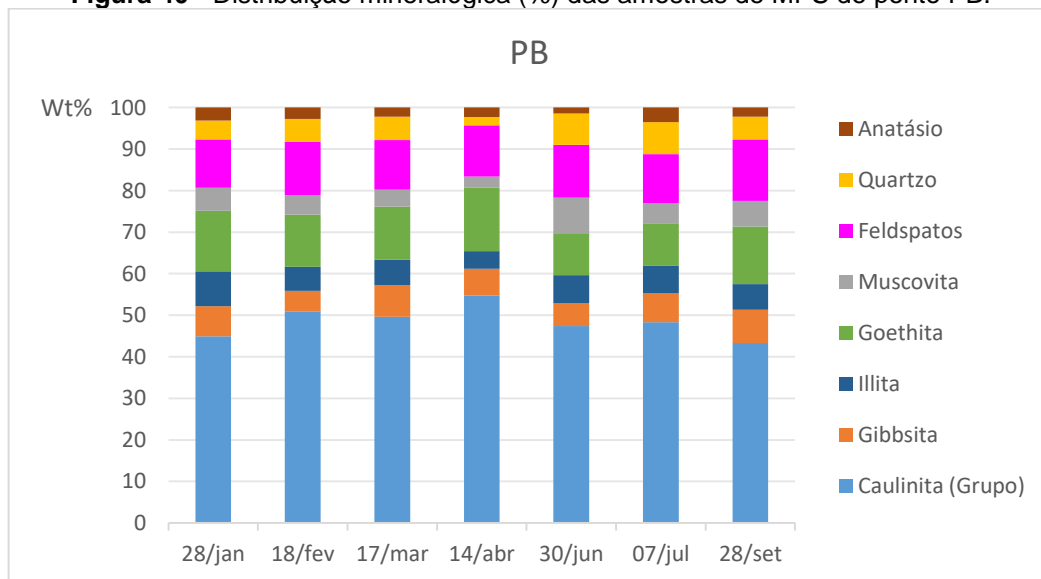


Figura 39 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS do ponto SOB.



O ponto PB, referente à foz da bacia, se assemelha mais com SOB. Isso pode ser visto através da análise por médias (Figura 37) e é coerente, já que PR tem pouca relevância na carga de sedimentos na foz. Em relação ao quartzo, PB apresentou média maior que SOB, indicando a provável existência de fontes mais quartzosas na porção baixa da bacia e sugerindo que o MPS produzido nesta área também tenha relevância na foz. Uma grande possibilidade é a sub-bacia do rio Fagundes, que tem 66% de sua área correspondente ao Grupo Andrelândia (sem presença nos pontos PR e SOB), que pode ser fonte desse material mais quartzoso. Apesar das variações observadas nos outros pontos, principalmente em PR, o ponto PB não apresenta significativas diferenças e tendências sazonais (Figura 40). De um modo geral, ao longo do ano, a carga de MPS exportada da bacia do Piabanha para o rio Paraíba do Sul apresenta expressivo domínio do grupo da caulinita, que corresponde à média de 48% (CV=7%) do total da porção mineralógica do MPS.

Figura 40 - Distribuição mineralógica (%) das amostras de MPS do ponto PB.



Calculando razões mineralógicas sob a forma molar, é possível obter dados como os da Tabela 16. O ponto PB apresentou razão superior que PR e SOB, mostrando uma proporção menor de gibbsita e maior de caulinita, comparado às sub-bacias a montante. O valor mais alto encontrado para PB foi de 3,1, referente a coleta de fevereiro, que foi a de maior concentração e carga na bacia.

Tabela 16 - Razão molar Caulinita/Gibbsita média para os 3 pontos de MPS. CV = coeficiente de variação (%).

	Caulinita/Gibbsita (CV)
PR	1,2 (11%)
SOB	1,5 (17%)
PB	2,3 (21%)

Caulinita = 258g; Gibbsita = 78g.

Os solos em geral podem variar mineralogicamente sua composição, principalmente em relação à quantidade de cada fase mineral. Ferreira, Fernandes e Curi (1999) estudaram latossolos do sudeste brasileiro e identificaram caulinita, gibbsita, goethita e hematita na fração argila. Mesmo em solos com origem geológica semelhante, os teores de caulinita (33-81%) e gibbsita (8-53%) variaram bastante. Já Mota (2008) analisou solo argiloso em Campos dos Goytacases (RJ) e para a fração argila foi encontrada caulinita (36,3%), gibbsita (17,7%), quartzo (1,6%), illita (43,4%) e goethita (1,4%). Em latossolos de Ponta Grossa (PR), as fases predominantes foram gibbsita, caulinita, haloisita, hematita e anatásio (GONÇALVES, 2008) e não foi verificada expressiva variação mineralógica entre os três diferentes manejos analisados no trabalho. Entretanto, as diversas técnicas de quantificação podem variar o resultado obtido, segundo Alves, Mascarenhas e Vaz (2008), que avaliaram os teores de caulinita e gibbsita em latossolos pelos métodos de DRX-Rietveld, calorimetria exploratória diferencial e alocação através dos resultados de FRX.

Em relação especificamente à mineralogia do MPS, a Tabela 17 mostra resultados da quantificação mineralógica de trabalhos existentes nessa temática. A bacia amazônica começou a ser estudada por Gibbs (1967), que fez a análise mineralógica separada por compartimentos, desde rios que nascem na porção montanhosa dos Andes a rios que drenam a porção tropical de planície. Observou-se maior contribuição de mica, quartzo e feldspatos para o primeiro grupo (montanhoso). Guyot (2007), 40 anos depois, também estudou a bacia amazônica como um todo, porém somente em relação à fração argila do MPS. Como resultado, mostrou que o MPS exportado para o Oceano Atlântico contém expressiva participação de esmectita (50%), que seria originária da margem dos canais. Outros rios compilados localizam-se em Bangladesh e na China e apresentaram em sua mineralogia tanto minerais primários como secundários. O MPS da bacia do Piabanha exibiu menor teor de quartzo e maior de caulinita e gibbsita, com este último mineral em quantidades traços

nos outros rios. A maioria dos trabalhos retiraram os óxidos de ferro, não sendo possível a comparação da goethita. Essa retirada pode ser adequada, já que a goethita geralmente apresenta cristalinidade variada, dificultando o refinamento e ajuste de seu pico. Todavia, apesar de algumas incertezas, o MPS da bacia do Piabanha mostrou ser representativo de material mais intemperizado que o restante dos rios da Tabela 17.

Tabela 17 - Comparativo de trabalhos relativos à quantificação mineralógica do MPS.

Rio/Bacia	Localização	Arcabouço geológico	Mineralogia MPS (%)
Piabanha (foz)^a	Brasil (Sudeste)	Gnaisses/granitos	Caulinita=48; Gibbssita=7; Illita=6; Mica=5; Quartzo=5; Feldspatos=12; Goethita=12; Anatásio=2.
Amazonas^b - M	Brasil (Norte)	Andes (bordas); Planície amazônica; Escudos do Pré-Cambriano.	Caulinita=6-24; Mica=23-31; Esmectita=7-17; Clorita=3-7; Quartzo=15-34; Feldspatos=11-17.
Amazonas^b - T			Caulinita=12-95; Mica=0-14; Esmectita=0-68; Quartzo=2-22; Feldspatos=0-3.
Amazonas^c (Santarém)			Caulinita=18; Illita=19; Esmectita=54; Clorita=7.
Ganga^d	Bangladesh	-	Caulinita=26; Mica=31; Quartzo=27; Feldspatos=8; Carbonatos=3; Clorita=2; Minerais pesados=3.
Changjiang^e	China	Rochas ígneas, metamórficas e sedimentares	Caulinita+Esmectita+Illita=58; Quartzo=22; Feldspatos=12; Carbonatos=8

a: este trabalho; b: Gibbs, 1967. M = Montanhoso; T = Tropical; c: Guyot et al. 2007, só a fração argila; d: Garzanti et al. 2011; e: Mao et al. 2010.

Em relação à weddellita, o ponto PR apresentou maior média percentual, aproximadamente quatro vezes maior que o ponto SOB (Figura 41). O desvio padrão de PR também foi mais significativo, com valores mais elevados no período seco (Tabela 18). Tais observações são coerentes com as hipóteses para origem da weddellita, já que PR tem maior influência de ocupação urbana, com despejo direto de efluentes, que por sua vez sofrem menos efeito de diluição no inverno (Figura 42).

Tabela 18 - Percentual de weddellita nas amostras de MPS.

Wt%	28/jan	18/fev	17/mar	14/abr	30/jun	07/jul	28/set
PR	2,2	1,0	1,5	3,2	4,9	4,2	7,6
SOB	0,5	0,3	0,6	1,1	1,4	1,0	1,0
PB	1,9	0,4	0,6	2,7	1,1	1,2	1,2

Figura 41 - Média (%) de weddellita para cada ponto e seus respectivos desvios padrões.

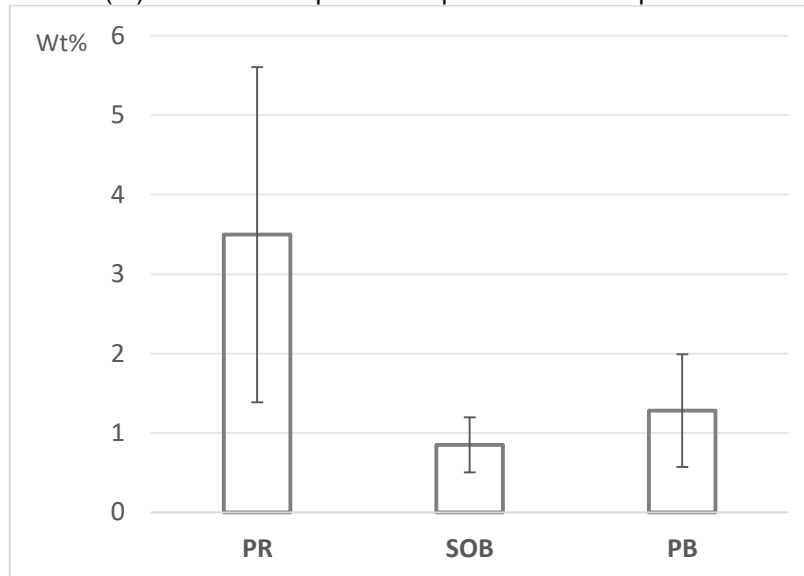
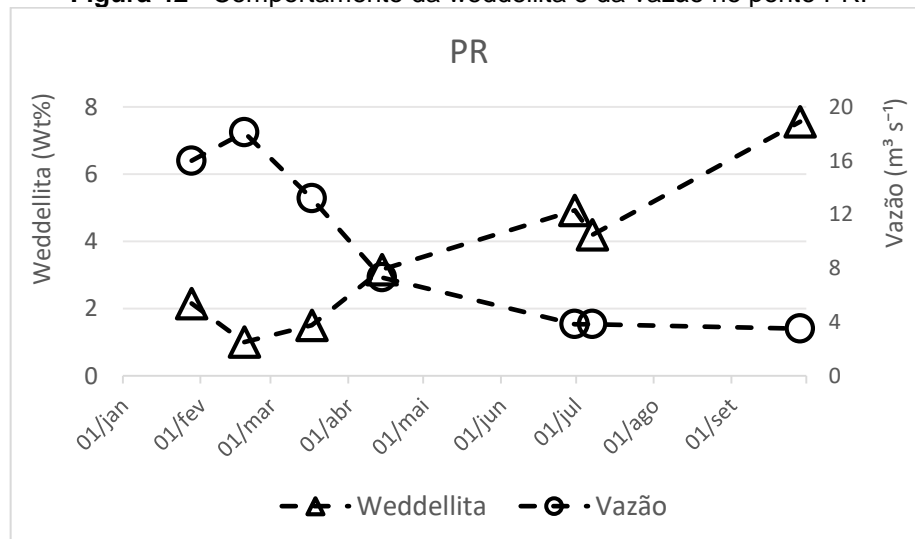


Figura 42 - Comportamento da weddellita e da vazão no ponto PR.



6.5 QUÍMICA

Os resultados de análise química estão demonstrados na Tabela 19, sob a forma de óxidos, formato mais encontrado nos trabalhos sobre MPS. O método de análise não incluiu a perda ao fogo, então pode-se dizer que os valores aqui mostrados possuem alguma superestimativa, porém, como todas as amostras estão submetidas à mesma metodologia, a relação entre elas permanece válida. E para comparação com outros trabalhos, a forma de razões molares entre óxidos se mostra apropriada, já que padroniza as possíveis diferenças.

Tabela 19 - Análise química (%) das amostras de MPS.

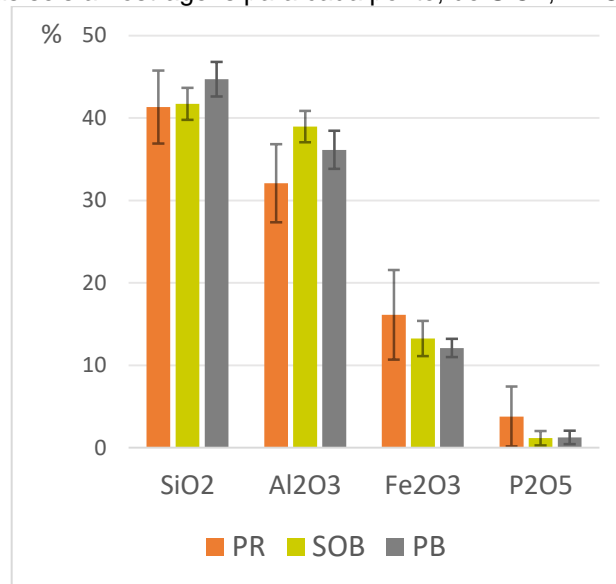
Wt%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	MnO
PR160128	44,11	35,38	11,87	2,57	1,41	1,16	1,62	1,37	0,27
PR160218	45,95	35,25	11,60	2,50	1,12	1,13	1,00	0,80	0,19
PR160317	44,01	36,32	12,14	2,23	1,40	1,11	1,21	1,21	0,27
PR160414	42,13	33,03	15,40	1,94	1,20	0,74	1,90	2,59	0,69
PR160630	35,16	27,74	22,59	1,44	1,22	0,60	1,88	8,02	1,21
PR160707	36,58	24,80	23,28	1,56	1,15	0,49	1,97	8,80	1,21
SOB160128	41,97	41,22	11,63	1,46	1,72	0,89	0,52	0,39	0,12
SOB160218	44,89	38,11	11,25	1,91	1,62	0,98	0,62	0,43	0,12
SOB160317	41,71	41,27	12,34	0,94	1,71	0,79	0,50	0,52	0,12
SOB160414	42,33	38,92	12,46	1,55	1,46	0,81	0,88	1,25	0,24
SOB160630	39,31	37,34	15,91	1,27	1,47	0,59	0,90	2,43	0,66
SOB160707	40,14	36,84	15,97	1,28	1,53	0,68	0,87	2,03	0,59
PB160128	44,34	37,62	11,48	1,97	1,39	1,15	0,99	0,77	0,20
PB160218	47,89	35,20	10,57	2,18	1,33	1,32	0,66	0,24	0,14
PB160317	44,16	38,57	11,05	1,85	1,52	1,11	1,00	0,53	0,14
PB160414	41,16	38,64	13,43	1,23	1,26	0,93	1,20	1,38	0,35
PB160630	44,26	34,27	13,19	1,79	1,10	0,94	1,15	2,43	0,43
PB160707	46,49	32,55	12,89	1,92	1,23	1,02	1,14	2,15	0,44

O MPS da bacia do Piabanha mostrou predominância de SiO₂ e Al₂O₃ de uma maneira geral, seguido pelo Fe₂O₃, e juntos foram responsáveis por uma média de 92% do conjunto.

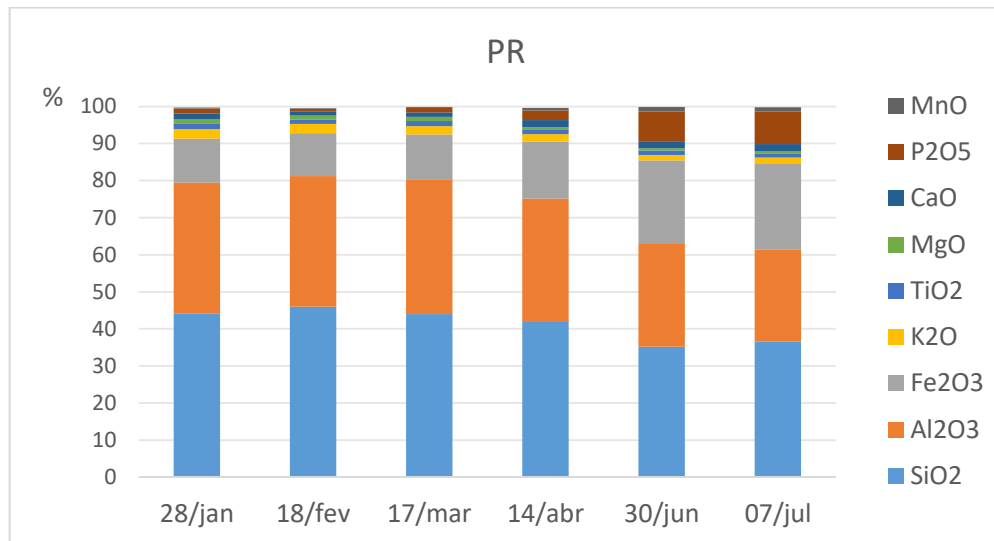
O ponto SOB apresentou valor médio de Al₂O₃ superior ao ponto PR, enquanto SiO₂ mostrou-se similar para os dois pontos (41%) (Figura 43). A diferença de Al₂O₃ pode ser atribuída ao maior teor de caulinita detectada em SOB. Apesar da caulinita

ser um mineral em que a participação de SiO₂ é tão expressiva quanto de Al₂O₃, o ponto PR foi responsável por uma média maior de feldspatos, que tem significativa contribuição de SiO₂.

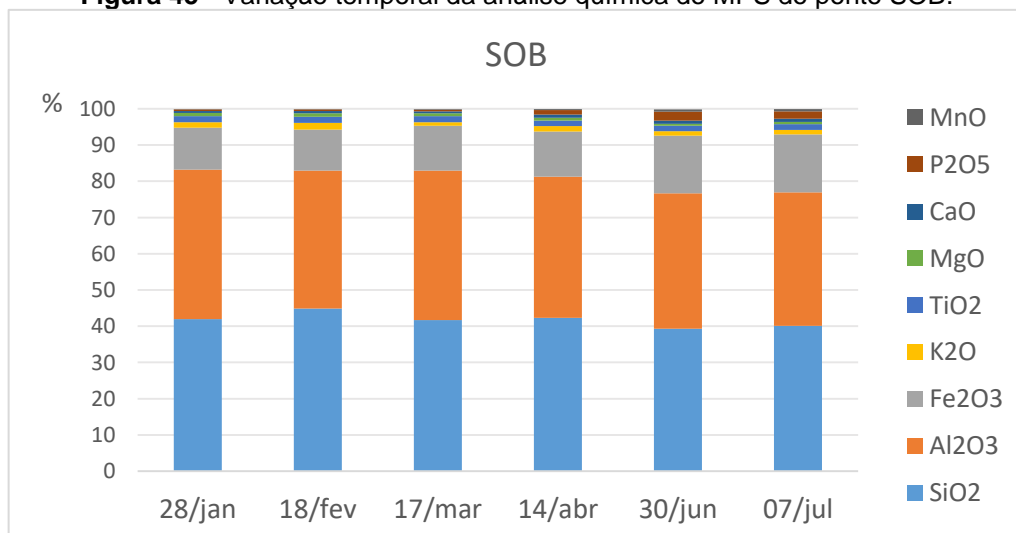
Figura 43 - Média das seis amostragens para cada ponto, de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e P₂O₅ (%).



O ponto PR apresentou maior porcentagem média de Fe₂O₃ e P₂O₅, que possivelmente tem relação com atividade antrópica, já que PR tem vínculo direto com despejos domésticos. Apesar de todos os pontos demonstrarem algum aumento em direção ao inverno, já que a diluição diminui bastante, foi PR que exibiu um significativo incremento nas amostras de junho e julho (Figura 44). Segundo Von Sperling (1995), o fósforo encontra-se sob a forma inorgânica (ortofosfatos e polifosfatos) e orgânica nos esgotos, oriundos de detergentes e atividades fisiológicas. É comum a interação com argilominerais e óxidos e hidróxidos, principalmente de ferro e alumínio, através dos processos de sorção (WHITERS; JARVIE, 2008), que também pode ocorrer com ferro amorfo (sem estrutura cristalina desenvolvida). No que diz respeito ao ferro, a goethita não apresentou variações significativas como visto no item 6.4.2, confirmando que o aumento desse elemento nas amostras de inverno tem relação com ferro amorfo ou ferro dissolvido que foi incorporado a outras partículas. Esta hipótese é baseada na forte interação entre ferro e matéria orgânica, como relatado por Viers et al. (1997) e Eyrolle et al. (1996), já que nessas amostras é esperado que a concentração de matéria orgânica seja alta e tenha aumentado durante esse período.

Figura 44 - Variação temporal da análise química do MPS do ponto PR.

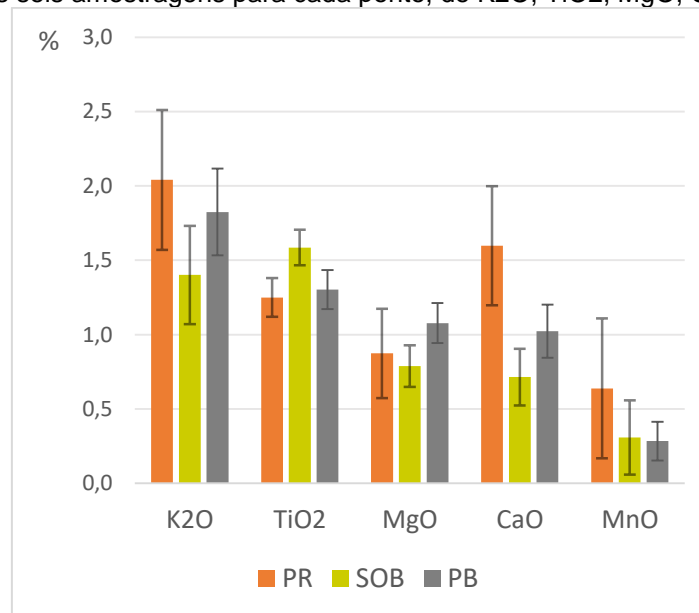
Já o ponto SOB não exibiu grandes variações composicionais entre suas amostras (Figura 45). Houve um leve aumento de P₂O₅ e Fe₂O₃ em direção ao inverno, mas não nas proporções vista em PR. A cidade de Teresópolis fica dentro da área de drenagem correspondente ao ponto SOB, mas com uma diferença muito grande de distância, diferentemente de PR, que localiza-se dentro de um distrito urbano (Pedro do Rio, em Petrópolis). O fósforo tende a ser adsorvido a partículas e se depositar, por isso, geralmente o balanço de massa de entrada e saída da bacia não se correspondem, principalmente durante baixas vazões (WHITERS; JARVIE, 2008), o que foi verificado na bacia do Piabanha por Alvim (2016). Outro fator contribuinte é a entrada do rio Paquequer no rio Preto, diluindo significativamente a carga vinda a montante.

Figura 45 - Variação temporal da análise química do MPS do ponto SOB.

Em relação aos óxidos com menor participação (Figura 46), de até 2%, o ponto PR mostrou ter maior porcentagem de K₂O e CaO, indicando uma menor lixiviação de bases e intemperismo menos intenso. O potássio está relacionado com a maior quantidade de feldspatos (microclina) e de illita observada em PR. Já o cálcio tem ligação com o plagioclásio, mas principalmente com a weddellita formada. O manganês também é mais representativo em PR e assim como o fósforo e o ferro, também tem um aumento em direção ao inverno. Isso é justificado pela sua afinidade com o ferro, além de poder substituí-lo (HEM, 1985) e pela possibilidade de ter origem não só litológica, mas também antropogênica, relacionada a despejos domésticos (NRIAGU; PACYNA, 1988).

Já em relação ao TiO₂, o ponto com maior porcentagem é SOB. O titânio costuma ocorrer nos solos sob a forma de óxidos, como o anatásio, que é muito resistente ao intemperismo e tende a persistir em sedimentos detríticos (HEM, 1985) ou até mesmo como substituição em outros minerais, como a caulinita (DOLCATER; SYERS; JACKSON, 1970).

Figura 46 - Média das seis amostragens para cada ponto, de K₂O, TiO₂, MgO, CaO e MnO (%).



A Tabela 20 mostra a matriz de correlação entre os óxidos, evidenciando a relação entre eles abordada anteriormente, como o caso do ferro e fósforo e do ferro e manganês.

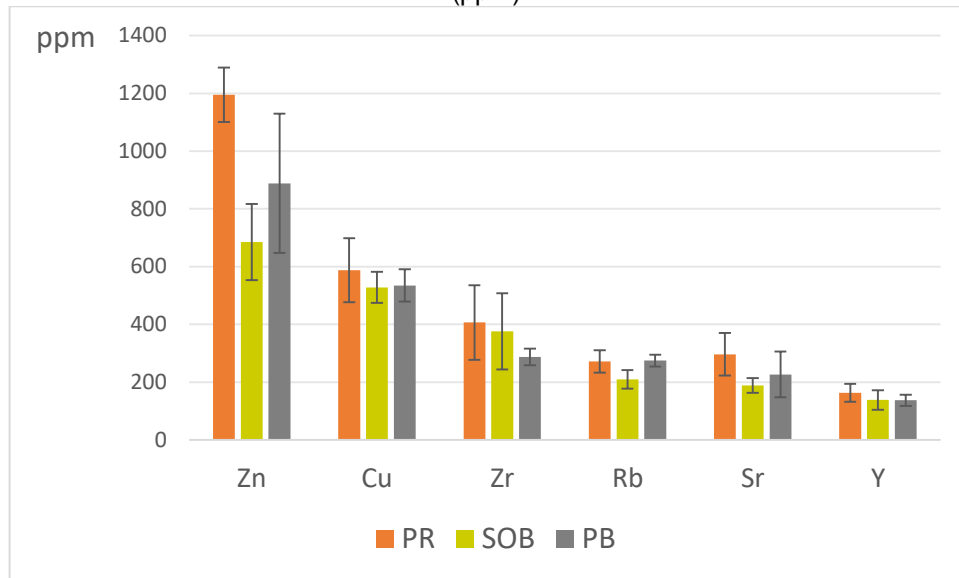
Tabela 20 - Matriz de correlação referente química das amostras de MPS (N=18, $p < 0,05$).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	MnO
SiO ₂	1,0000								
Al ₂ O ₃	0,4194	1,0000							
Fe ₂ O ₃	-0,8765	-0,7924	1,0000						
K ₂ O	0,6423	-0,1750	-0,3827	1,0000					
TiO ₂	0,0267	0,7367	-0,3899	-0,3694	1,0000				
MgO	0,8904	0,3669	-0,8115	0,7136	0,0108	1,0000			
CaO	-0,4790	-0,8196	0,6962	0,2018	-0,6817	-0,3501	1,0000		
P ₂ O ₅	-0,7804	-0,8835	0,9698	-0,2306	-0,4987	-0,6904	0,7613	1,0000	
MnO	-0,8008	-0,8465	0,9777	-0,2801	-0,5056	-0,7599	0,7685	0,9579	1,0000

Em relação aos elementos traços, foram interpretados os que se mostraram frequentes em quase todas as amostras. Os três pontos apresentaram média na seguinte ordem decrescente: zinco, cobre, zircônio, rubídio, estrôncio e ítrio (Figura 47). Os valores encontrados foram maiores do que a média global para MPS, o que pode ter relação com o arcabouço geológico da bacia em questão ou com atividades antropogênicas (VIERS; DUPRÉ; GAILLARDET, 2009). O zinco mostrou ser mais representativo em PR e segundo Nriagu e Pacyna (1988) uma de suas fontes pode ser esgoto doméstico, assim como o cobre. Já o rubídio tem origem natural e pode substituir o potássio na estrutura dos minerais, já que são similares ionicamente, e o estrôncio e cálcio também possuem interação entre si (GOLDSCHMIDT, 1958). O sódio, elemento presente no plagioclásio, era esperado mesmo que em pequenas concentrações. O limite de detecção deste elemento é de 20 a 30 ppm, entretanto, ele é muito leve, o que dificulta a sua detecção pela técnica de fluorescência de raios X.

Cesar et al. (2011) estudaram a contaminação por metais pesados na fração silto-argilosa de sedimentos de corrente da bacia do Piabanha. Em relação ao zinco e cobre, análises em diferentes pontos revelaram valores classificados como não poluído a moderadamente poluído, sendo a área influenciada pelo perímetro urbano de Petrópolis mais impactada. Além de despejos domésticos, os autores sugerem que despejos industriais também contribuam com o aporte desses elementos e que a matéria orgânica seja o principal retentor geoquímico dos metais.

Figura 47 - Média das seis amostragens para cada ponto, para os elementos Zn, Cu, Zr, Rb, Sr e Y (ppm).



As relações abordadas entre os óxidos/elementos traços e as amostras podem ser visualizadas nas Figuras 48 e 49, resultantes de estatística multivariada. As amostras referentes ao período seco estão representadas em sua maioria pelo fator 1 negativo, enquanto as do período chuvoso pelo fator 1 positivo. O negativo, relacionado principalmente a PR, é dado por óxidos e elementos traços atrelados direta ou indiretamente à atividade antrópica, como Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO e CaO . As amostras de SOB estão definidas pelo fator 2 positivo, influenciado por Al_2O_3 e TiO_2 , enquanto que K_2O , SiO_2 e MgO estão distinguindo o fator 2 negativo, ligado às amostras de PR do período chuvoso, e também a algumas de PB. Todos os pontos apresentaram efeitos da influência antrópica em direção ao período seco, no entanto, é no ponto PR que essa influência aparece de forma acentuada, como já discutido. Mas apesar da clara diferença entre as amostras de PR, ela não se estende para o ponto PB, como era de se esperar, já que a carga de MPS de PR é muito pouco significativa quando comparado ao que é exportado pela bacia para o rio Paraíba do Sul.

Figura 48 - Estatística multivariada (PCA) da análise química de todas as amostras de MPS (casos).

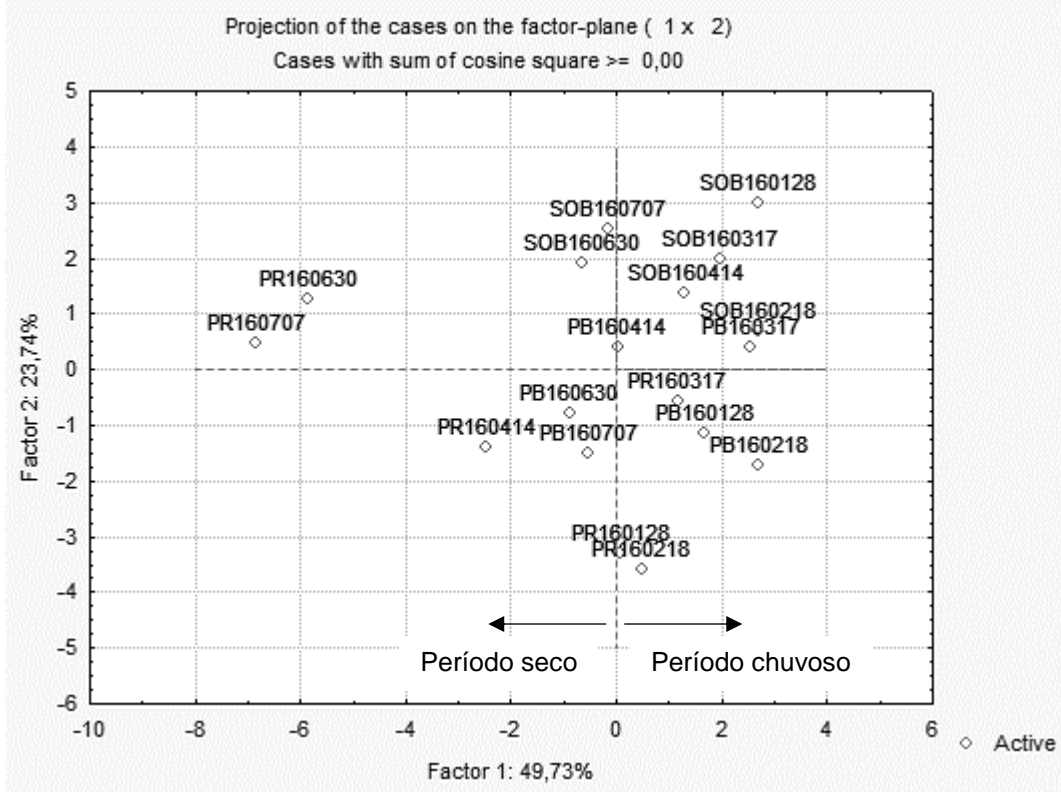
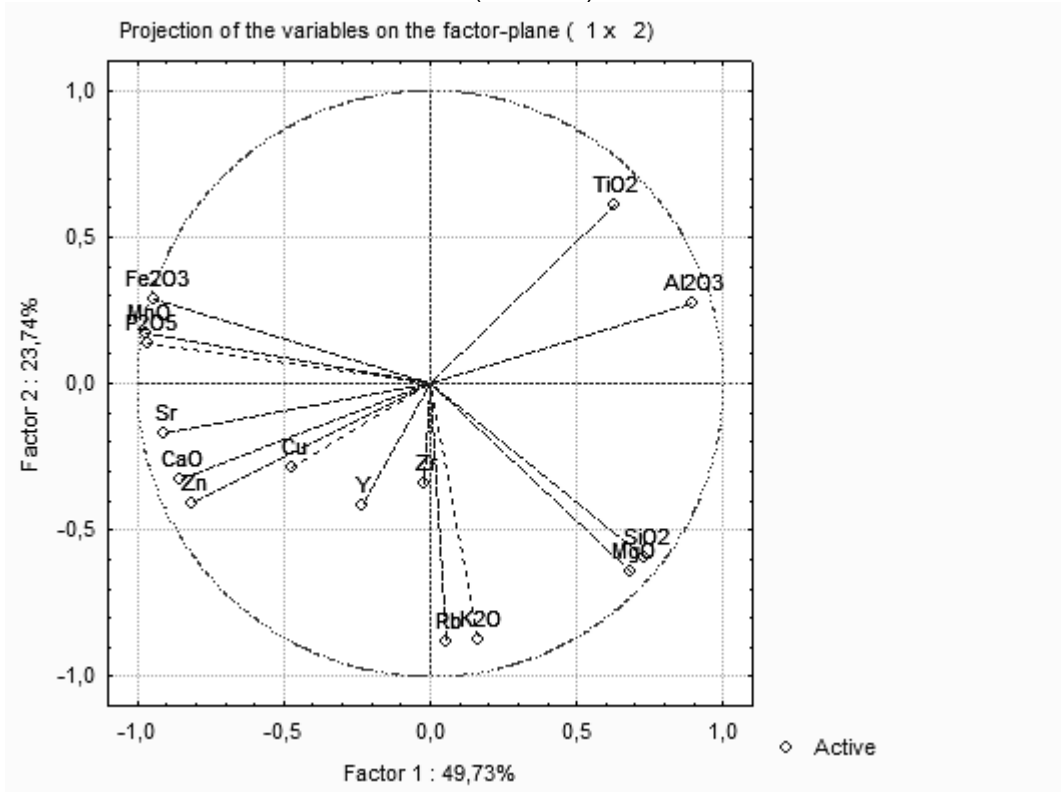
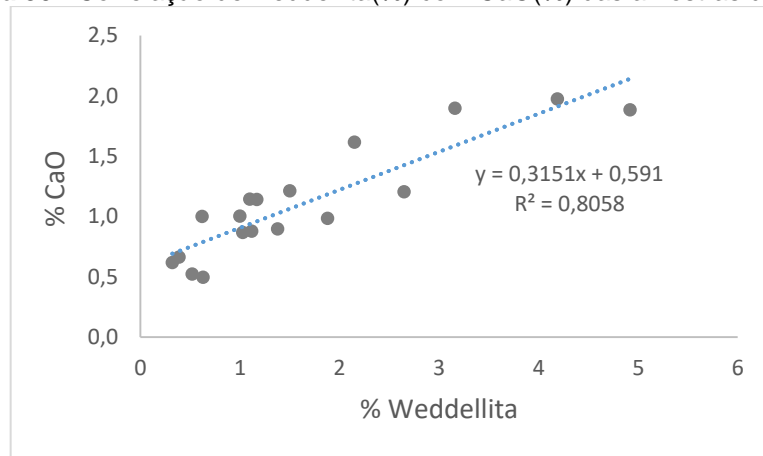


Figura 49 - Estatística multivariada (PCA) da análise química de todas as amostras de MPS (variáveis).



Embora algumas tendências relacionadas à análise química estejam bem claras, outras ocorrem devido a pequenas diferenças, muitas vezes da ordem decimal de porcentagem. Por isso, não é simples fazer associações entre todas as interpretações químicas e mineralógicas, uma vez que a quantificação mineralógica contém uma margem de erro associada mais alta, além do fato de alguns elementos estarem associados a material amorfo. Apesar disso, algumas correlações se mostram bem definidas, como é o caso do CaO com weddellita (Figura 50).

Figura 50 - Correlação de weddellita(%) com CaO(%) das amostras de MPS.



A Tabela 21 mostra dados de três solos analisados pela Embrapa dentro do estado do Rio de Janeiro, referentes ao horizonte superficial de solos utilizados para pastagem. Apesar de só um estar na bacia do Piabanha, todos localizam-se próximo e apresentam origem semelhante à da área. É possível comparar com os resultados dos três pontos estudados no presente trabalho, apresentado na Tabela 22. Nota-se que o ponto SOB apresenta menor razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ média, evidenciando seu caráter mais aluminoso já discutido. Seu valor é o mais próximo aos solos da região, confirmando a maior participação da erosão superficial nesta sub-bacia.

Tabela 21 - Exemplos de amostras de solos do estado do Rio de Janeiro.

Tipo de Solo	Localização	Origem	Razão molar
Latossolo	Paty dos Alferes	Complexo Rio Negro	1,56
Latossolo	Teresópolis	Suíte Serra dos Órgãos	1,02
Cambissolo	Bom Jardim	Complexo Rio Negro	1,66

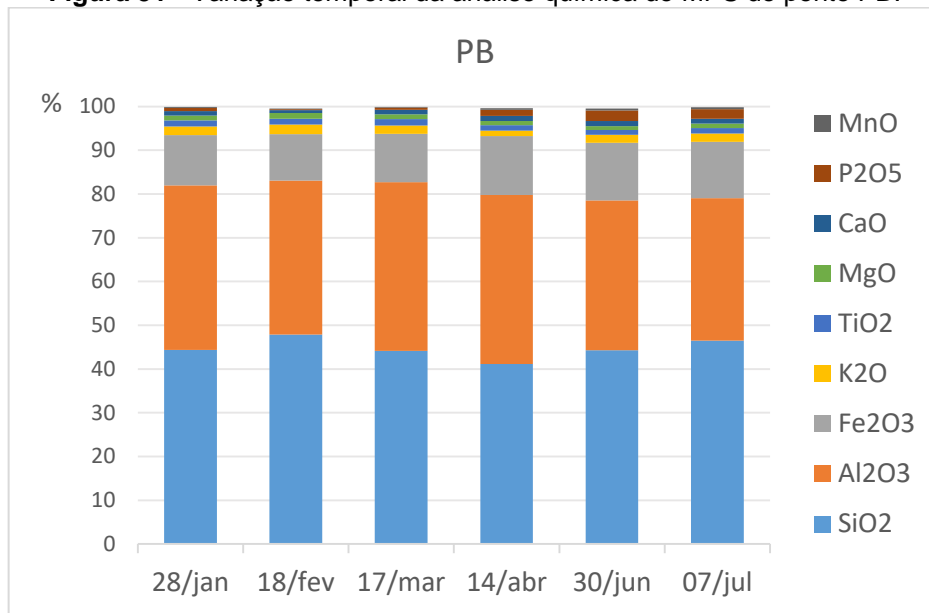
Fonte: CARVALHO FILHO et al., 2003.

Tabela 22 - Comparação entre as médias das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ no MPS dos três pontos na bacia do Piabanha. CV = coeficiente de variação (%).

Ponto/Sub-bacia	Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CV)
PR	2,2 (7%)
SOB	1,8 (5%)
PB	2,1 (10%)

A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é conhecida nas ciências do solo pelo índice “Ki”, a partir do qual é possível pressupor os argilominerais presentes. De acordo com Freire (2006), valores entre 0,8 e 3,0 indicam predominância de caulinita sobre gibbsita ou sobre argilominerais 2:1, o que condiz com a quantificação mineralógica do MPS. Porém, deve-se ter cuidado ao estabelecer essa relação, pois no MPS há presença também de minerais primários.

De uma maneira geral, o MPS exportado da bacia do Piabanha para o rio Paraíba do Sul é característico por conter uma média de 45% (C.V.=5%) de SiO_2 , 36% (C.V.=6%) de Al_2O_3 e 12% (C.V.=9%) de Fe_2O_3 , nas amostras analisadas (Figura 51). Assim, apesar das variações existentes na quantidade de carga transportada, não há uma clara tendência de variação da química do MPS. A tendência mais notável é o aumento de P_2O_5 em direção ao inverno, porém seu máximo de participação é de 2,5%. Em relação aos demais pontos, PB apresentou maior porcentagem média de SiO_2 e MgO que o restante, evidenciando a contribuição da área a jusante de PR e SOB no material da foz.

Figura 51 - Variação temporal da análise química do MPS do ponto PB.

A bacia como um todo (ponto PB) apresentou razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ média de 2,1, muito menor se comparado ao rio Paraná e Amazonas, por exemplo (Tabela 23). O rio Sorocaba também apresentou razão bem diferente, apesar de pertencer a uma bacia com regime de precipitação e uso do solo semelhantes a do Piabanha, além também da extensão (5300 km²). Entretanto, seu arcabouço geológico é distinto, com predominância de arenitos e diabásio e apenas uma pequena porção de granitos e migmatitos. O rio Niger, na África, foi o que mostrou razão mais próxima a do presente trabalho. Esta relação de razões entre os diversos rios foi dada pela maior proporção de Al_2O_3 e menor de SiO_2 na bacia de estudo, indicando que o MPS produzido na bacia do Piabanha é representativo de um alto grau de intemperismo.

Tabela 23 - Comparação da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no MPS de rios de diversas regiões.

	Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Rio Niger (África) ¹	2,9
Rio Paraná ²	6
Rio Amazonas ¹	4,6
Rio Sorocaba ³	3,9
Rio Piabanha ⁴	2,1

1: Mc Lennan, 1993. 2: Depetris et al., 2003. 3: Fernandes et al., 2012.

4: Presente trabalho

6.6 COMPARAÇÃO ENTRE MINERALOGIA E QUÍMICA

A fim de verificar se os resultados da quantificação mineralógica e da química estão bem correlacionados, foi feita uma comparação entre a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrada pelos resultados de química e a calculada por meio dos resultados mineralógicos. As diferenças observadas foram pequenas, e assim, a quantificação mineralógica mostrou-se válida.

Foi realizado o seguinte procedimento para o cálculo da razão originada da mineralogia:

- Consulta da percentagem de SiO_2 e Al_2O_3 em cada mineral identificado (www.webmineral.com);

- Para cada fase mineral quantificada em uma amostra, estimativa do percentual de SiO_2 e Al_2O_3 . Exemplo: se uma amostra tem 50% de caulinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, qual é o percentual de SiO_2 e Al_2O_3 que somente este mineral fornece para a amostra?

- Soma da contribuição de cada mineral, resultando no percentual de SiO_2 e Al_2O_3 para cada amostra (não se pode comparar esse valor encontrado com o da análise química, pois esse último não considera H_2O presente em muitos minerais. Por esse motivo a comparação é feita sob a forma de razão).

- Cálculo da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a partir do percentual de SiO_2 e Al_2O_3 encontrado anteriormente para cada amostra.

- Cálculo da média para cada ponto da bacia.

O resultado encontra-se na Tabela 24, e é possível notar que a razão encontrada pela mineralogia foi maior para os três pontos. Dentre as possibilidades para tal acontecimento estão a subestimativa de gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ na quantificação mineralógica, a superestimativa de minerais com maior teor de SiO_2 em comparação ao Al_2O_3 e a presença de alumínio em fase amorfa (que teria sido contabilizado na análise química, mas não na mineralógica), sendo esta última a mais provável.

Tabela 24 – Comparação da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre as análises química e mineralógica.

	Mineralogia	Química
PR	2,6	2,2
SOB	1,9	1,8
PB	2,5	2,1

7 CONCLUSÕES

Os dados de concentração, carga e fluxo de MPS mostraram variações tanto espaciais quanto temporais. Nos meses de verão a quantidade de MPS transportada foi maior e essa diferença sazonal observada principalmente para a área mais influenciada por agricultura. A variação espacial foi menor no período mais seco, já que a contribuição da erosão superficial diminuiu. Pela magnitude dos valores, foi possível concluir que existe parte da bacia em que a produção de MPS não é significativa para a foz. Já outra região é potencialmente importante, devido ao uso do solo para agricultura, contudo, a represa instalada no rio Preto retém parte da carga que chega a ela.

Quanto à mineralogia, todas as amostras apresentaram basicamente a mesma assembleia, com o grupo da caulinita sendo o mineral majoritário em todos os pontos analisados (28–55%). A área mais rochosa e florestada mostrou proporção ligeiramente maior de illita e feldspatos e menor de caulinita, comparado a outras regiões. Os resultados de análise química indicaram predominância de SiO₂ (35–46%) e Al₂O₃ (25–41%), seguido por Fe₂O₃ (11–23%) e a influência antrópica sobre o MPS pode ser vista em toda a bacia através do P₂O₅, Fe₂O₃ e MnO e do mineral weddellita (oxalato de cálcio dihidratado). Entretanto, é no ponto mais influenciado pela urbanização que ela fica bem evidente, com grande aumento desses óxidos e da weddellita nas amostras do período mais seco. Elementos traços como zinco e cobre também ressaltam esta influência antrópica local.

Embora as amostras reflitam momentos específicos de coleta, elas conseguem fornecer um panorama geral da bacia. A foz sintetiza os diversos processos que ocorrem no interior da mesma, e a bacia do Piabanha exibiu considerável sazonalidade na carga de MPS transportada, com valores da ordem de 10 a 1600 ton dia⁻¹. Apesar dessa diferença, as variações químicas e mineralógicas do material da foz não indicaram nenhuma forte tendência temporal. Além da região notadamente influenciada por agricultura, o material exportado da bacia do Piabanha para o rio Paraíba do Sul também recebe contribuição da área de baixo curso da bacia, provavelmente da sub-bacia do rio Fagundes. A carga de MPS relativa ao exutório da bacia é controlada de certa maneira pelas barragens presentes ao longo da mesma, e é representativa de expressivo processo intempérico.

8 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. F. M.; CARNEIRO, C. D. R. Origem e Evolução da Serra do Mar. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, n. 2, p. 135-150, 1998.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 569-577, 2008.
- ALVIM, R. B. **Dinâmica do nitrogênio e fósforo em águas fluviais de uma bacia hidrográfica com diferentes usos do solo no sudeste do Brasil**. Niterói, 2016. 143 f. Tese (Doutorado em Geociências-Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.
- BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment**. New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1987. 397 p.
- BISH, D. L.; POST, J. E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. **American Mineralogist**, v. 78, p. 932-940, 1993.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. [S.l.]: Universidade Federal do Ceará, 2000.
- BRANDÃO, V. S. **Geoquímica das áreas fontes e dos sedimentos em suspensão na Bacia do rio Piabanha-RJ**. Niterói, 2015. 115 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.
- BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In: BRINDLEY, G. W; BROWN, G. (Eds.). **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**. Londres: Mineralogical Society, 1980. p. 305-356.
- BRUKER. **Curso Teórico Prático Básico de Quantificação de Fases pelo Método de Rietveld usando TOPAS**, 2014.
- CALASANS, N. A. R.; LEVY, M. C. T.; MOREAU, M. Interrelações entre Clima e Vazão. In: SHIAVETTI, A.; CAMARGO, A. F. M. (Eds.). **Conceitos de Bacias Hidrográficas**. Ilhéus: Editus, 2002. p. 67-90.

CAMPODONICO, V. A.; GARCIA, M. G.; PASQUINI, A. I. The geochemical signature of suspended sediments in the Parana River basin: Implications for provenance, weathering and sedimentary recycling. **Catena**, v. 143, p. 201-214, 2016.

CARVALHO, C. E. V. et al. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraíba do Sul River, R.J., Brazil. **Environmental Geology**, v. 37, n. 4, p. 297-302, 1999.

CARVALHO FILHO, A. et al. **Os Solos do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília: CPRM, 2000.

CARVALHO FILHO, A. et al. **Levantamento de Reconhecimento de Baixa Intensidade dos Solos do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 221 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 32).

CESAR, R. et al. Distribuição de mercúrio, cobre, chumbo, zinco e níquel em sedimentos de corrente da bacia do rio Piabanha, Estado do Rio de Janeiro. **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, n. 1, p. 35-45, 2011.

COELHO NETO, A. L. Hidrologia de Encosta na Interface com a Geomorfologia. In: GUERRA, A. J. T.; CUNHA, S. B. (Orgs.). **Geomorfologia: Uma Atualização de Bases e Conceitos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. p. 93-148.

COSTA, A. C. S. **Intemperismo químico e influência antropogênica em uma bacia tropical granito-gnáissica situada na região serrana – RJ**. Niterói, 2017. 133 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Isoietas Anuais médias**. Projeto Atlas Pluviométrico do Brasil, 2011.

DANTAS, M. E. **Mapa Geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro**. [S.l.]: CPRM, 2000.

DEPETRIS, P. J. et al. The Geochemical Characteristics of the Parana River Suspended Sediment Load: an Initial Assessment. **Hydrological Processes**, v. 17, p. 1267-1277, 2003.

DOLCATER, D. L.; SYERS, J. K.; JACKSON, M. L. Titanium as free oxide and substituted forms in kaolinites and other soil minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 18, p. 71-79, 1970.

EYROLLE, F. et al. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major elements and trace elements in small tropical catchments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 3643–3656, 1996.

FERNANDES, A. M. et al. Mechanical Erosion in a Tropical River Basin in Southeastern Brazil: Chemical Characteristics and Annual Fluvial Transport Mechanisms. **Journal of Geological Research**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

FERNANDES, A. M. et al. Combined analysis of trace elements and isotopic composition of particulate organic matter in suspended sediment to assess their origin and flux in a tropical disturbed watershed. **Environmental Pollution**, v. 2016, p. 1-11, 2016.

FERRASSOLI, M. A. **Geologia do Maciço dos Frades**. Rio de Janeiro, 2006. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURTI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 515-524, 1999.

FREIRE, O. **Solos das Regiões Tropicais**. Botucatu: FEPAF, 2006. 271 p.

GARZANTI, E. et al. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh). **Earth and Planetary Science Letters**, v. 302, p. 107-120, 2011.

GEOPEA - GERÊNCIA DE GEOPROCESSAMENTO E ESTUDOS AMBIENTAIS. **Cobertura e uso**. Rio de Janeiro: INEA - Instituto Estadual do Ambiente, 2014. Disponível em: <<http://200.20.53.3:8081/Portal/MegaDropDown/EstudosePublicacoes/Publicacoes/index.htm&lang=>>. Acesso em: fev. 2017.

GIBBS, R. J. The Geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. **Geological Society of America Bulletin**, v. 78, n. 10, p. 1203-1232, 1967.

GOLDICH, S. S. A Study in Rock Weathering. **The Journal of Geology**, v. 46, p. 17–58, 1938.

GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemistry**. Oxford: Clarendon Press, 1958. 730 p.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e o método de Rietveld da fração argila de um latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes**. Ponta Grossa, 2008. 176 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

GUYOT, J. L. et al. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. **Catena**, v. 71, p. 340-356, 2007.

HAIR, J. F. et al. **Análise multivariada de dados**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005. 593p.

HEILBRON, M. et al. Província Mantiqueira. In: MANTESSO-NETO, V. et al. (Orgs.). **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, 2004. p. 203-234.

HEM, J. D. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water**. 3. ed. [S.I.]: U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 1985.

JONES, R. L.; BEAVERS, A. H. Silt-size whewellite and weddellite by soil peroxidation. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 27, n. 3, p. 356-357, 1963.

JUNHO, M. B. C. **Contribuição à Petrologia dos Maciços Graníticos de Pedra Branca, Nova Friburgo e Frades, RJ**. Rio de Janeiro, 1990. 172 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**, Parte I. Viçosa: SBCS, 2009. p. 334-379.

KEMP, S. J. et al. Palaeoclimatic implications of high-resolution clay mineral assemblages preceding and across the onset of the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum, North Sea Basin. **Clay Minerals**, v. 51, n. 5, p. 793-813, 2016.

KLEIN, C; DUTROW, B. **The 23rd Edition of the Manual of Mineral Science**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 675p.

LATRUBESSE, E. M.; STEVAUX, J. C.; SINHA, R. Tropical rivers. **Geomorphology**, v. 70, p. 187-206, 2005.

- LOU, R. F. **Modelagem hidrológica chuva-vazão e hidrodinâmica aplicada na bacia experimental do rio Piabanha/RJ**. Rio de Janeiro, 2010. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- MANICKAM, S.; BARBAROUX, L.; OTTMANN, F. Composition and mineralogy of suspended sediment in the fluvio-estuarine zone of the Loire River, France. **Sedimentology**, v. 32, p. 721-741, 1985.
- MAO, C. et al. Seasonal Variation in the Mineralogy of the Suspended Particulate Matter of the Lower Changjiang River at Nanjing, China. **Clays and Clays Minerals**, v. 58, n. 5, p. 691-706, 2010.
- MARQUES, A. C.; MATTOS, C. R. C.; SILVEIRA, C. S. Comportamento Hidrológico da Região Serrana do Rio de Janeiro: Bacia do Rio Piabanha. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 40, n. 2, p. 82-88, 2017.
- MARTIN, R. T. Calcium oxalate formation in soil from hydrogen peroxide treatment. **Soil Science**, v. 77, p. 143-145, 1954.
- MCALISTER, J. J.; SMITH, B. J.; BAPTISTA NETO, J. A. The presence of calcium oxalate dehydrate (weddellite) in street sediments from Niterói, Brazil and its health implications. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 22, p. 195-210, 2000.
- MC LENNAN, S. M. Weathering and global denudation. **Journal of Geology**, v. 101, p. 295-303, 1993.
- MENDES, V. R. **Registro sedimentar quaternário na Bacia do rio Parnaíba, Piauí: Um estudo multi-indicadores voltado à investigação de mudanças climáticas**. São Paulo, 2016. 100 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- MEYBECK et al. Global Variability of Daily Total Suspended Solids and their Fluxes in Rivers. **Global and Planetary Change**, v. 39, p. 65-93, 2003.
- MILLIMAN, J. D.; MEADE, R. H. World-wide delivery of river sediment to the oceans. **Journal of Geology**, v. 91, n. 1, p. 1-21, 1983.
- MILLIMAN, J. D; SYVITSKI, J. P. M. Geomorphic/Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean: The Importance of Small Mountainous Rivers¹. **The Journal of Geology**, v. 100, p. 525-544, 1992.

MORAES, G. M. **Características hidrogeoquímicas das bacias de drenagem dos rios Capivari e Jundiaí, SP:** aspectos das influências antrópicas. Piracicaba, 2015. 216 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química na Agricultura e no Meio Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

MOTA, E. V. **Análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld para minerais presentes em solo argiloso e suas frações.** Campos dos Goytacases, 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacases, 2008.

MUNIZ, E. O. **Comportas abertas para o risco:** Análise geográfica da inundação brusca ocorrida em Areal, RJ, em 12 de janeiro de 2011. Juiz de Fora, 2013. 148 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ed-xrf) e por reflexão total (txrf).** [S.l.]: Departamento de Ciências Exatas/ESALQ - Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, v. 333, p. 134-139, 1988.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen.** [S.l.]: Instituto de Química, UNESP, 2009.

PIRES, J. S. R.; SANTOS, J. E.; DEL PRETTE, M. E. A Utilização do Conceito de Bacia Hidrográfica para a Conservação dos Recursos Naturais. In: SHIAVETTI, A.; CAMARGO, A. F. M. (Eds.). **Conceitos de Bacias Hidrográficas.** Ilhéus: Editus, 2002. p. 17-35.

POPPE, L. J. et al. **A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction.** In: U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/>>. Acesso em: fev. 2017.

PORTO, C. G. Intemperismo em Regiões Tropicais. In: GUERRA, A. J. T; CUNHA, S. B. (Orgs.). **Geomorfologia e Meio Ambiente.** 11. ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2012. p. 25-57.

- PRESS et al. **Para Entender a Terra**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 656 p.
- SCAPIN, M. A. **Aplicação da Difração e Fluorescência de Raios X (WDXRF): Ensaio em Argilominerais**. São Paulo, 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.
- SHAO, J.; YANG, S.; LI, C. Chemical indices (CIA and WIP) as proxies for integrated chemical weathering in China: Inferences from analysis of fluvial sediments. **Sedimentary Geology**, v. 265-266, p. 110-120, 2012.
- SOUZA, W. F. L.; KNOPPERS, B. Fluxos de Água e Sedimentos a Costa Leste do Brasil: Relações entre a Tipologia e as Pressões Antrópicas. **Geochimica Brasiliensis**, v. 17, n. 1, p. 57-74, 2003.
- SUGUIO, K.; BIGARELLA, J. J. **Ambiente Fluvial**. Curitiba: Editora da Universidade Federal do Paraná, 1979. 183 p.
- TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. Da rocha ao solo: intemperismo e pedogênese. In: TEIXEIRA, W. et al. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. p. 210-239.
- TROUW, R. A. J. et al. The central segment of the Ribeira Belt. In: CORDANI, U. G. et al. (Eds.). **Tectonic Evolution of South America**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2000. p. 287-310.
- TUPINAMBÁ, M. et al. **Geologia e recursos minerais da folha Nova Friburgo, SF.23-Z-B-II, Estado do Rio De Janeiro, escala 1:100.000**. Programa Geologia do Brasil. Belo Horizonte: CPRM, 2012. 136 p.
- TUPINAMBÁ, M. **Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro**. São Paulo, 1999. 221 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- VALERIANO, C. M. et al. **Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara, SF-23-Z-B-IV, Estado do Rio de Janeiro, escala 1:100.000**. Programa Geologia do Brasil. Belo Horizonte: CPRM, 2012. 156 p.
- VALLADARES, C. S. et al. **Geologia e recursos minerais da folha Três Rios, SF.23-Z-B-I, Estado do Rio De Janeiro, escala 1:100.000**. Programa Geologia do Brasil. Belo Horizonte: CPRM, 2012. 136 p.

VELDE, B. **Introduction to Clay Minerals**: Chemistry, origins, uses and environmental significance. Londres: Chapman and Hall, 1992. 198 p.

VENDRAMINI, D. **Monitoramento hidrogeoquímico do rio Piracicaba**: aspectos dinâmicos do transporte de material dissolvido e particulado. Piracicaba, 2013. 202 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

VIERS J. et al. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. **Chemical Geology**, v. 140, p. 181-206, 1997.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights of a new database. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 853-868, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1995. 243 p.

WALLING, D. E.; FANG, D. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. **Global and Planetary Change**, v. 39, p. 111-126, 2003.

WALLING, D. E. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. **Science of the Total Environment**, v. 344, p. 159-184, 2005.

WALLING, D. E. Human impact on land–ocean sediment transfer by the world's rivers. **Geomorphology**, v. 79, p. 192-216, 2006.

WHITERS, P. J. A.; JARVIE, H. P. Delivery and cycling of phosphorous in rivers: A review. **Science of the Total Environment**, v. 400, p. 379-395, 2008.

9 APÊNDICES

9.1 ANÁLISES ESPACIAIS DAS SUB-BACIAS

GEOLOGIA (%)	PR	SOB	PB
Suíte Serra dos Órgãos	64,75	54,27	47,81
Complexo Rio Negro	24,16	10,45	14,31
Suíte Cordeiro	6,98	20,48	8,82
Suíte Nova Friburgo	2,83	11,09	4,42
Depósito Quaternário	1,27	3,71	2,13
Grupo Andrelândia			19,86
Complexo Paraíba do Sul			1,21
Suíte Graminha			0,96
Complexo Quirino			0,43
Suíte Rio Turvo			0,05
TIPO DE SOLO (%)	PR	SOB	PB
Latosolos	20,02	38,53	39,76
Cambissolos	42,32	41,31	34,54
Afloramento rochoso	27,99	16,85	14,70
Urbano	6,47	2,11	2,03
Neossolos	3,20	1,20	1,68
Luvissolos			2,02
Argissolos			5,28
USO DO SOLO (%)	PR	SOB	PB
Floresta	64,92	55,23	47,71
Pastagem	15,20	23,64	35,14
Afloramento rochoso	7,30	3,88	4,03
Vegetação Secundária	2,57	8,47	6,77
Agricultura	0,14	3,91	2,38
Ocupação Urbana	9,88	4,87	3,98

9.2 PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DOS MINERAIS

QUARTZO

Fórmula	Sistema cristalino	Parâmetros de rede (Å)			Volume (Å³)
SiO ₂	Trigonal	a=4,91 c=5,40			113
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Si+4	0,47000	0,00000	0,66667	1	0,56
O-2	0,41500	0,26800	0,78600	1	0,96

CAULINITA

Fórmula	Sistema cristalino	Parâmetros de rede (Å; °)			Volume (Å³)
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	Triclínico	a=5,14; b=8,93; c=7,37 α=91,18; β=104,5; γ=90,01			327,35
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Si+4	0,99420	0,33930	0,09090	1	0,44
Si+4	0,50640	0,16650	0,09130	1	0,44
Al+3	0,29710	0,49570	0,47210	1	0,83
Al+3	0,79260	0,33000	0,46990	1	0,83
O-2	0,05010	0,35390	0,31700	1	0,71
O-2	0,12140	0,66040	0,31750	1	0,71
O-2	0,00000	0,50000	0,00000	1	0,71
O-2	0,20850	0,23050	0,02470	1	0,71
O-2	0,20120	0,76570	0,00320	1	0,71
O-2	0,05100	0,96980	0,32200	1	0,9
O-2	0,96490	0,16650	0,60510	1	0,9
O-2	0,03480	0,47690	0,60800	1	0,9
O-2	0,03340	0,85700	0,60940	1	0,9

GIBBSITA

Fórmula	Sistema cristalino	Parámetros de rede (Å; °)			Volume (Å ³)
Al(OH) ₃	Monoclínico	a=8,64; b=5,07; c=9,72 β=94,56			424,44
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Al+3	0,16790	0,52950	-0,00230	1	0,56
Al+3	0,33440	0,02360	-0,00240	1	0,57
O-2	0,17790	0,21830	-0,11150	1	0,78
O-2	0,66920	0,65580	-0,10230	1	0,79
O-2	0,49840	0,13150	-0,10440	1	0,78
O-2	-0,02050	0,62930	-0,10680	1	0,8
O-2	0,29710	0,71780	-0,10520	1	0,81
O-2	0,81940	0,14910	-0,10150	1	0,76
H	0,10100	0,15200	-0,12400	1	1
H	0,59500	0,57300	-0,09800	1	1
H	0,50300	0,13700	-0,19000	1	1
H	-0,02900	0,80100	-0,10700	1	1
H	0,29300	0,72400	-0,19600	1	1
H	0,81500	0,16000	-0,19000	1	1

MICROCLINA

Fórmula	Sistema cristalino	Parámetros de rede (Å; °)			Volume (Å ³)
KAISi ₃ O ₈	Triclínico	a=8,57; b=12,97; c=7,22 α=90,65; β=115,93; γ=87,78			721,85
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
K+1	0,28420	0,00330	0,13860	1	2,33
Si+4	0,00920	0,18360	0,22790	0,75	0,92
Al+3				0,25	0,92
Si+4	0,00950	0,81360	0,22210	0,75	0,9
Al+3				0,25	0,9
Si+4	0,70680	0,11590	0,34610	0,75	0,97
Al+3				0,25	0,97
Si+4	0,70890	0,88200	0,34270	0,75	1,09
Al+3				0,25	1,09
O-2	0,00030	0,14520	0,00660	1	2,12
O-2	0,63890	0,99860	0,28610	1	2,01
O-2	0,82850	0,14460	0,23520	1	2,4
O-2	0,82280	0,85520	0,22260	1	2,5
O-2	0,03740	0,30900	0,26300	1	1,96
O-2	0,03390	0,68390	0,25480	1	1,78
O-2	0,17670	0,12640	0,41060	1	1,93
O-2	0,18390	0,87710	0,40630	1	1,97

WEDDELLITA

Fórmula	Sistema cristalino			Parâmetros de rede (Å)	Volume (Å³)
Ca(C ₂ O ₄).2H ₂ O	Tetragonal			a=12,33; c=7,35	1117,87
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
C	0,44640	0,24150	0,10530	1	1,23
O-2	0,35640	0,24580	0,18290	1	1,46
O-2	0,23550	0,46340	0,17990	1	2,79
CA+2	0,30110	0,80070	0,00000	1	0,97
O-2	0,11450	0,85100	0,00000	1	2,75
O-2	0,38410	0,98080	0,00000	1	2,97
O-2	0,00000	0,00000	0,31700	0,58	7,2
O-2	0,00000	0,00000	0,76000	0,17	7
H	0,16600	0,07100	0,10500	1	5
H	0,35000	0,01800	0,11500	1	5

METAHALOISITA

Fórmula	Sistema cristalino			Parâmetros de rede (Å; °)	Volume (Å³)
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Monoclínico			a=5,14; b=8,9; c=14,9 β=101,9	666,97
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Al+3	0,25000	0,16700	0,00000	1	1
Si+4	0,00800	0,16700	0,43300	1	1
O-2	-0,04600	0,00000	0,15900	1	1
O-2	-0,04600	-0,16700	-0,15900	1	1
O-2	-0,04600	0,00000	-0,15900	1	1
O-2	0,28300	0,00000	-0,45800	1	1
O-2	0,03300	0,25000	-0,45800	1	1
O-2	-0,04600	-0,16700	0,15900	1	1

GOETHITA

Fórmula	Sistema cristalino			Parâmetros de rede (Å)	Volume (Å³)
FeO(OH)	Ortorrômbico			a=4,59; b=9,96; c=3,02	138,25
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Fe	0,04893	0,85366	0,25000	1	0,4643
O	0,70570	0,19914	0,25000	1	0,5661
O	0,19870	0,05298	0,25000	1	0,5843
H	0,37900	0,08200	0,25000	1	1,342

PLAGIOCLÁSIO (ANDESINA)

Fórmula	Sistema cristalino		Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å³)
(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈	Triclínico		a=8,15; b=12,9; c=9,16 α=93,92; β=116,33; γ=89,16		861,52
Atom	x	y	z	Occ	Beq
NA+1	0,26890	-0,02330	0,16630	0,5	2,9
CA+2				0,5	2,9
NA+1	-0,26950	-0,02710	-0,10750	0,5	3,4
CA+2				0,5	3,4
AL+3	0,00510	0,16680	0,21020	0,38	1,54
SI+4				0,63	1,54
AL+3	-0,00750	-0,16390	-0,21680	0,38	0,87
SI+4				0,63	0,87
AL+3	0,00330	0,81800	0,23420	0,38	0,58
SI+4				0,63	0,58
AL+3	-0,00260	-0,81860	-0,23070	0,38	1,52
SI+4				0,63	1,52
AL+3	0,68610	0,10970	0,31610	0,38	0,87
SI+4				0,63	0,87
AL+3	-0,68520	-0,10970	-0,31740	0,38	0,91
SI+4				0,63	0,91
AL+3	0,68060	0,88090	0,35570	0,38	0,92
SI+4				0,63	0,92
AL+3	-0,68300	-0,87930	-0,35900	0,38	0,92
SI+4				0,63	0,92
O-2	-0,00240	0,13020	0,97700	1	1,86
O-2	-0,00830	-0,12610	-0,97750	1	1,83
O-2	0,57470	0,99430	0,27810	1	0,5
O-2	-0,58940	-0,99190	-0,27600	1	1,58
O-2	0,80990	0,10220	0,18970	1	2,46
O-2	-0,81210	-0,10790	-0,18950	1	1,1
O-2	0,81380	0,85340	0,23860	1	2,83
O-2	-0,81930	-0,85180	-0,25120	1	1,82
O-2	0,01450	0,29100	0,28430	1	2,32
O-2	-0,01550	-0,29640	-0,27530	1	1,65
O-2	0,01770	0,68630	0,21860	1	2,29
O-2	-0,01310	-0,69170	-0,21410	1	1,87
O-2	0,20650	0,10750	0,38120	1	1,71
O-2	-0,19100	-0,10680	-0,38860	1	1,64
O-2	0,18940	0,86720	0,43360	1	2,04
O-2	-0,18890	-0,87000	-0,42390	1	1,36

ANATÁSIO

Fórmula	Sistema cristalino	Parâmetros de rede (Å)	Volume (Å ³)		
TiO ₂	Tetragonal	a=3,79; c=9,51	136,82		
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Ti+4	0,00000	0,00000	0,00000	1	0,39
O-2	0,00000	0,00000	0,79190	1	0,61

ILLITA

Fórmula	Sistema cristalino	Parâmetros de rede (Å)	Volume (Å ³)		
(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	Monoclínico	a=5,18; b=8,98; c=10,32 β=101,83	469,85		
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
K	0,00000	0,50000	0,50000	1	1
Al	0,00000	0,66670	0,00000	1	1
Si	0,41890	0,32790	0,26900	1	1
O	0,34740	0,30860	0,10600	1	1
O	0,00130	0,00000	0,31230	1	1
O	0,66970	0,22290	0,33500	1	1
O	0,41880	0,00000	0,09980	1	1

MUSCOVITA

Fórmula	Sistema cristalino	Parâmetros de rede (Å)	Volume (Å ³)		
KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	Monoclínico	a=5,19; b=9,03; c=20,05 β=95,5	935,33		
Átomo	x	y	z	Occ	Beq
Al+3	0,25100	0,08380	0,00040	1,407e	-012 0,74
FE+3				1	0,74
K+1	0,00000	0,09860	0,25000	0,9	1
SI+4	0,03450	0,42950	0,36460	0,75	0,71
AL+3	0,03450	0,42950	0,36460	0,25	0,71
SI+4	0,45140	0,25820	0,13550	0,75	0,49
AL+3	0,45140	0,25820	0,13550	0,25	0,49
O-2	0,04290	0,06170	0,45010	1	1
O-2	0,38360	0,25110	0,05360	1	1
O-2	0,03800	0,44470	0,44630	1	0,88
O-2	0,41280	0,09250	0,16820	1	0,8
O-2	0,25160	0,37260	0,16880	1	0,88
O-2	0,24690	0,30830	0,34260	1	0,4

9.3 REFINAMENTOS

