

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS RIOS CACARIA E DA ONÇA,
SITUADOS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES

**EDITAL AGEVAP Nº 02/2012
AUXÍLIO À PESQUISA PARA ELABORAÇÃO DE ESTUDOS**

ROZILENI PIONT KOVSKY CALETTI

Orientadora: Cristina Maria Barra

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES

EDITAL AGEVAP Nº 02/2012 AUXÍLIO À PESQUISA PARA ELABORAÇÃO DE ESTUDOS

IDENTIFICAÇÃO

Título do projeto: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DOS RIOS CACARIA E DA ONÇA, SITUADOS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

Vigência do projeto: 27 de maio/2013 – 27 de maio/2014.

Orientadora: Profa. Dra. Cristina Maria Barra / ICE / UFRRJ.

Orientada: Rozileni Piont Kovsky Caletti / ICE / UFRRJ.

INSTITUIÇÕES PARTICIPANTES



Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Laboratório Analítico de Alimentos e Bebidas (LAAB)

Laboratório de Monitoramento Ambiental I (Água e efluentes)



Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Laboratório de Caracterização de Águas (LABAGUAS)



FINANCIADO COM RECURSOS DA COBRANÇA PELO USO DA ÁGUA

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	1
2.1 Parâmetros Físicos, Químicos e Microbiológicos de qualidade da água	2
2.1.1 Temperatura	2
2.1.2 pH	2
2.1.3 Turbidez	3
2.1.4 Oxigênio Dissolvido (OD)	3
2.1.5 Condutividade	3
2.1.6 Alcalinidade	4
2.1.7 Dureza	4
2.1.8 Sólidos totais	4
2.1.9 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	4
2.1.10 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5
2.1.11 Fósforo	5
2.1.12 Série Nitrogenada	5
2.1.13 Coliformes totais e termotolerantes	6
2.2 Cátions	6
2.2.1 Sódio (Na^+)	6
2.2.2 Potássio (K^+)	6
2.2.3 Cálcio (Ca^{+2})	7
2.2.4 Magnésio (Mg^{+2})	7
2.3 Ânions	7
2.3.1 Fluoreto (F^-)	7
2.3.2 Cloreto (Cl^-)	7
2.3.3 Brometo (Br^-)	8
2.3.4 Nitrato (NO_3^-)	8
2.3.5 Fosfato (PO_4^{-3})	8
2.3.6 Sulfato (SO_4^{-2})	8
2.4 Metais	9
2.4.1 Alumínio (Al)	9
2.4.2 Arsênio (As)	9
2.4.3 Cádmio (Cd)	9
2.4.4 Chumbo (Pb)	9
2.4.5 Cobre (Cu)	10
2.4.6 Cromo (Cr)	10
2.4.7 Ferro (Fe)	10
2.4.8 Lítio (Li)	10
2.4.9 Manganês (Mn)	11
2.4.10 Mercúrio (Hg)	11
2.4.11 Molibdênio (Mo)	11
2.4.12 Níquel (Ni)	11
2.4.13 Selênio (Se)	12
2.4.14 Silício (Si)	12
2.4.15 Vanádio (V)	12
2.4.16 Zinco (Zn)	12
2.5 Vazão	12
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	13
3.1 Caracterização dos Pontos de Amostragem	16
3.1.1 Ponto 1 (P1) no Rio Cacaria	17
3.1.2 Ponto 2 (P2) no Rio Cacaria	17
3.1.3 Ponto 3 (P3) no Rio da Onça	17
3.1.4 Ponto 4 (P4) no Rio da Onça	18
3.1.5 Ponto 5 (P5) no Rio da Onça	18
3.1.6 Ponto 6 (P6) no Rio da Onça	19
4. METODOLOGIA	19
4.1 Programa de Amostragem	20
4.2 Metodologia Analítica	22

4.2.1	Temperatura, pH e Condutividade	22
4.2.2	Turbidez	22
4.2.3	Oxigênio Dissolvido (OD)	23
4.2.4	Alcalinidade	23
4.2.5	Dureza	23
4.2.6	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	24
4.2.7	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	25
4.2.8	Sólidos totais	25
4.2.9	E. Coli, coliformes totais	25
4.2.10	Série Nitrogenada e fósforo	25
4.2.11	Cátions e ânions	26
4.2.12	Metais	26
4.2.13	Vazão	26
4.2.13.1	Cálculo da vazão	27
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	pH, condutividade, temperatura e turbidez.	27
5.2	Alcalinidade Total e Dureza Total	29
5.3	Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO)	30
5.4	Sólidos totais	31
5.5	Coliformes totais e termotolerantes	31
5.6	Série Nitrogenada e fósforo	31
5.7	Metais	32
5.8	Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio, Brometo e Molibdênio	33
5.9	Vazão	33
6.	CONCLUSÃO	34
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Remanescentes florestais da área em estudo. Cacaria, Pirai/RJ, 2011.	14
Figura 2: Mapa de localização e distribuição dos pontos amostrais do Projeto avaliação da qualidade da água dos rios cacaria e da onça, situados no estado do Rio de Janeiro.	16
Figura 3: Ponto 1 de amostragem (P1).	17
Figura 4: Ponto 2 de amostragem (P2).	17
Figura 5: Ponto 3 de amostragem (P3).	18
Figura 6: Ponto 4 de amostragem (P4).	18
Figura 7: Ponto 5 de amostragem (P5).	19
Figura 8: Ponto 6 de amostragem (P6).	19
Figura 9: Médias pluviométricas de 01/12/2013 a 31/12/2013 na região de Pirai.	20
Figura 10: Médias pluviométricas de 01/01/2014 a 31/01/2014 na região de Pirai.	21
Figura 11: Médias pluviométricas de 01/02/2014 a 28/02/2014 na região de Pirai.	21
Figura 12: Médias pluviométricas de 01/03/2014 a 20/03/2014 na região de Pirai.	21
Figura 13: Equipamento utilizado nas medidas de temperatura, pH e condutividade no local de coleta.	22
Figura 14: Equipamento utilizado nas medidas de turbidez no local de coleta.	23
Figura 15: Incubadora de DBO e processo de incubação das amostras.	24
Figura 16: a) Bloco reator digital DRB 200 (Hach) e b) Espectrofotômetro DR 3900 (Hach).	25
Figura 17: Gráfico de correlação entre pH, condutividade, temperatura e turbidez (primeira fase).	28
Figura 18: Gráfico de correlação entre pH, condutividade, temperatura e turbidez (segunda fase).	28
Figura 19: Gráfico de correlação entre alcalinidade total e dureza total.	30
Figura 20: Gráfico de correlação entre o sódio, potássio, cálcio, magnésio, brometo e molibdênio.	33

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Unidades e áreas com atividades agropecuárias no ano de 2006.	15
Tabela 2: Espécie de efetivo no ano de 2006.	15
Tabela 3: Abastecimento de água na região de Pirai.	16
Tabela 4: Coordenadas geográficas dos pontos monitorados.	16
Tabela 5: Resultados das análises de pH, condutividade, temperatura e turbidez (primeira fase).	27
Tabela 6: Resultados das análises de pH, condutividade, temperatura e turbidez (segunda fase).	28
Tabela 7: Resultados das análises de alcalinidade total e dureza total.	29
Tabela 8: Resultados das análises de oxigênio dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).	30
Tabela 9: Resultados das análises da série nitrogenada e fósforo.	31
Tabela 10: Resultados das análises da metais.	32
Tabela 11: Resultados das análises de sódio, potássio, cálcio, magnésio, brometo e molibdênio.	33

1 INTRODUÇÃO

O principal formador do Rio Guandu, o Ribeirão das Lajes, tem como afluentes a jusante da UHE Pereira Passos, pela margem direita, os rios Cacaria e da Onça, ao sul dos municípios de Piraí e Paracambi, no estado do Rio de Janeiro (SEMADS, 2001). Ambos são de abrangência da Região Hidrográfica II (RH II)

As respectivas vazões médias de 0,95 (m³/s) e 0,87 (m³/s), embora sejam baixas, são relevantes pelo fato desses rios contribuírem com o aporte de água do rio Guandu, que é o responsável pelo sistema de abastecimento de água para cerca de 8 milhões de habitantes da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (ANA, 2007) e por estarem pouco sujeitas à poluição devido a baixa ocupação urbana situada às margens.

Após uma avaliação preliminar da qualidade dessas águas, realizada em setembro de 2011, constatou-se que danos ambientais poderiam estar afetando o equilíbrio aquático. Daí a necessidade de monitoramento de parâmetros de qualidade da água.

Poluentes difusos são lançados de forma distribuída e não é fácil identificar como são produzidos, como no caso das substâncias provenientes de áreas agrícolas, ou dos poluentes associados à drenagem pluvial urbana (COLLISHONN, 2010). Nesse sentido, foram realizadas análises físico-químicas a fim de verificar possíveis contaminantes nos corpos d'água. Considerando que há ocupação humana irregular na região e o esgoto doméstico não recebe tratamento antes de ser lançado nos rios houve o interesse de se investigar aspectos microbiológicos das águas dos rios Cacaria e da Onça. O lançamento pontual de esgotos em cursos de água afeta a qualidade dos mesmos, daí ser necessário prever o que vai acontecer e as medidas que devem ser tomadas (TOMAZ, 2008).

Através dos séculos, a complexidade dos usos múltiplos da água pelo homem aumentou e produziu enorme conjunto de degradação e poluição. Por outro lado, os usos múltiplos excessivos e as retiradas permanentes para diversas finalidades têm diminuído consideravelmente a disponibilidade de água e produzido inúmeros problemas de escassez em muitas regiões e países (TUNDISI, 2003).

Devido à ausência de estações de amostragem e monitoramento nesses rios fez-se necessária esse estudo que forneceu um diagnóstico da qualidade dessas águas, além da verificação do potencial hídrico desses rios, pelo cálculo de suas vazões.

Nesse estudo os dados obtidos foram comparados a com a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA e quando isso não foi possível, buscou-se amparo em outros materiais de referência.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os recursos renováveis são aqueles que, depois de serem utilizados, ficam disponíveis novamente graças aos ciclos naturais. A água, em seu ciclo hidrológico, é um exemplo de recurso renovável (BRAGA, 2002). Entretanto, amplia-se a percepção de que a água é um recurso finito, de

que há limites em seu uso e os custos do tratamento estão cada vez mais elevados, além disso, os custos da recuperação de lagos, rios e represas são também muito altos (TUNDISI, 2003).

2.1 PARÂMETROS FÍSICOS, QUÍMICOS E MICROBIOLÓGICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA

O meio líquido apresenta duas características marcantes, que condicionam de maneira absoluta a conformação da qualidade da água: capacidade de dissolução e capacidade de transporte. Os rios são sistemas de transporte de matéria orgânica e inorgânica e seus padrões de descarga determinam as propriedades do sistema. (TUNDISI & MUTSUMURA TUNDISI, 2008).

De acordo com o Ministério da Saúde (2006), para fins de vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano deve-se levar em consideração que, além de gases, a água tem a capacidade de dissolver outras substâncias químicas, as quais apresentam relevância na determinação de sua qualidade. A solubilidade dessas substâncias está vinculada ao pH do meio, havendo geralmente um acréscimo da solubilidade com a redução do pH. O aumento da temperatura também favorece a solubilidade das diversas substâncias químicas.

2.1.1 Temperatura

A temperatura expressa a energia cinética das moléculas de um corpo, sendo seu gradiente o fenômeno responsável pela transferência de calor em um meio. A alteração da temperatura da água pode ser causada por fontes naturais (principalmente energia solar) ou antropogênicas (despejos industriais e águas de resfriamento de máquinas). A temperatura exerce influência marcante na velocidade das reações químicas, nas atividades metabólicas dos organismos e na solubilidade de substâncias (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

A temperatura da água é o reflexo de fatores como clima, altitude, tipo e extensão de mata ciliar e contribuição de águas subterrâneas e efluentes (TUNDISI & MUTSUMURA TUNDISI, 2008).

Nas águas para consumo humano, temperaturas elevadas aumentam a rejeição ao uso.

2.1.2 pH

O termo pH (potencial hidrogeniônico) é uma grandeza que varia de 0 a 14 e indica a intensidade da acidez ($\text{pH} < 7,0$), neutralidade ($\text{pH} = 7,0$) ou alcalinidade ($\text{pH} > 7,0$) de uma solução aquosa (PARRON *et al.*, 2011). Valores diferentes podem ser atribuídos a ações antrópicas próximas ao corpo hídrico.

A influência direta do pH nos ecossistemas aquáticos é exercida por seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. O efeito indireto também ocorre, pois determinadas condições de pH podem contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados (PIVELI; KATO, 2005).

Segundo Clesceri *et al* (1999), as águas naturais frequentemente possuem pH na faixa de 4 a 9 e a maioria é ligeiramente básica, devido a presença de bicarbonatos e carbonatos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Valores mais baixos de pH podem ser encontrados em águas com elevada concentração de matéria orgânica porém, segundo Esteves (1998), a faixa ideal de pH para vida e crescimento dos organismos seria entre 6,0 e 9,0.

2.1.3 Turbidez

A turbidez é uma expressão da propriedade óptica que faz com que a luz seja espalhada e absorvida e não transmitida em linha reta através da amostra. A turbidez na água é causada por materiais em suspensão, tais como: argila, silte, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, compostos orgânicos solúveis coloridos, plâncton e outros organismos microscópicos (PARRON *et al.*, 2011).

Segundo Clesceri *et al* (1999) a turbidez também é um parâmetro que indica a qualidade estética das águas para abastecimento público.

O método utilizado para leitura da turbidez é o nefelométrico que é um método secundário, indireto e a medida é dada em UNT (Unidade Nefelométrica de turbidez). Os valores de turbidez que constam na legislação são de até 40 UNT para águas doces de classe I e de até 100 UNT para as águas de classe II.

2.1.4 Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio proveniente da atmosfera se dissolve nas águas naturais. Outra fonte importante de oxigênio nas águas é a fotossíntese das plantas aquáticas inclusive dos fitoplânctons. Este fenômeno ocorre em maior extensão em águas poluídas.

As perdas são relacionadas ao consumo pela decomposição de matéria orgânica (oxidação), oxidação de íons metálicos, as perdas para a atmosfera e respiração de organismos (ESTEVES, 1998).

A análise do OD é o teste-chave para indicar poluição de águas. Geralmente a concentração de OD na superfície de águas naturais é menor do que 10 mg/L.

2.1.5 Condutividade

A condutividade elétrica refere-se à capacidade de uma solução aquosa possui em conduzir corrente elétrica (PARRON *et al.*, 2011).

Refere-se especialmente à presença de íons dissolvidos na água, podendo indicar indiretamente a concentração de poluentes no meio. Brigante *et al.* (2003) mencionaram valores entre 10 e 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para condutividade de águas naturais e até 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para ambientes poluídos.

2.1.6 Alcalinidade

A Alcalinidade é a medida total das substâncias presentes na água capazes de neutralizarem ácidos, ou seja, é a quantidade de substâncias presentes na água e que atuam como tampão.

Os compostos responsáveis pela alcalinidade total são sais que contém carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), hidróxidos (OH^-) e, secundariamente, os íons hidróxidos, como cálcio e magnésio, silicatos, boratos, fosfatos e amônia (PARRON *et al.*, 2011).

Uma água que possui alta alcalinidade apresenta valores acima de 2000 mg/L de CaCO_3 enquanto águas com baixa alcalinidade apresentam valores abaixo de 20 mg/L.

Dependendo do pH da água, podem ser encontrados os seguintes compostos: pH acima de 9,4: hidróxidos e carbonatos; pH entre 8,3 e 9,4: carbonatos e bicarbonatos; pH entre 4,4 e 8,3: apenas bicarbonatos.

2.1.7 Dureza

Os bicarbonatos de cálcio e de magnésio são alguns dos sais responsáveis pela alcalinidade da água e causam a dureza temporária, que pela ação de calor ou de substâncias alcalinas, geram a precipitação dos carbonatos destes íons. Enquanto os sulfatos e outros compostos como os cloretos, por exemplo, dão à água a dureza permanente.

A dureza apresentada pelas águas pode ser expressa em termos de íons metálicos (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) ou pelo carbonato de cálcio (VAITSMAN, 2005).

2.1.8 Sólidos totais

Nas águas naturais, os sólidos estão constituídos principalmente de carbonos, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos e possivelmente nitratos de cálcio, magnésio e outras substâncias (CETESB, 2011).

Sólidos totais dissolvidos (STD) representa a soma de todos os constituintes químicos dissolvidos na água. Mede a concentração de substâncias iônicas e é expressa em mg L^{-1} (PARRON *et al.*, 2011).

De acordo com a legislação vigente os sólidos totais dissolvidos não devem exceder 500 mg/L.

2.1.9 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável sob condições aeróbicas, ou seja, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) em mg/L^{-1} de O_2 , que será consumido por microrganismos ao degradarem a matéria orgânica (LIMA *et al.*, 2006), após um período de incubação geralmente de 5 dias a 20°C.

Quanto maior for a quantidade de matéria orgânica biodegradável nas amostras, maior será o consumo de oxigênio durante os dias de incubação e, portanto, maior será o valor da DBO.

2.1.10 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO), por sua vez, corresponde à capacidade de consumir o oxigênio não só pela degradação da matéria orgânica, mas também através de reações químicas, em processos mais lentos no meio natural. Logo, os valores de DQO são naturalmente mais altos que os de DBO (BAIRD, 2002).

Quanto mais o valor da DBO se aproxima do valor da DQO maior é a biodegradabilidade da matéria orgânica presente na água.

2.1.11 Fósforo

O fósforo é essencial para o crescimento dos organismos, podendo ser o nutriente que limita a produtividade de um corpo d'água (PIVELI; KATO, 2005).

Na água, apresenta-se principalmente na forma de ortofosfatos que é biodisponível para o metabolismo biológico e pode ser encontrado nas formas orgânica ou inorgânica.

Processos naturais como dissolução de rochas e carreamento de solo podem justificar a presença de fósforo em corpos de água bem como fatores antropogênicos, lançamento de esgotos, fertilizantes, detergentes e pesticidas.

A Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA estabelece que o limite para fósforo total em ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários é de 0,1 mg/L de P para águas doces de classes I e II e de 0,15 mg/L de P para as de classe 3.

2.1.12 Série Nitrogenada

O acompanhamento sistemático das variações nas concentrações de nitrogênio e um corpo d'água indica, principalmente, a entrada de matéria orgânica resultando muitas vezes em condições de eutrofização dos corpos hídricos.

O nitrogênio orgânico e a ureia são as principais formas de nitrogênio que chegam ao meio através de descargas de esgoto. Ao atingirem o corpo d'água são degradados passando por um processo de oxi-redução aumentando os níveis de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal na coluna d'água.

A contaminação ambiental pelo nitrato é resultado da sua lixiviação em solos, causada pelo uso de fertilizantes. Além disso, efluentes urbanos podem contribuir com até 40% dos nitratos presentes em águas superficiais e solos (CETESB, 2011). Na água potável não deve exceder o valor de 10 mg L⁻¹ de NO³⁻ (BRASIL, 2005). O nitrito é um produto intermediário entre nitrogênio amoniacal e nitrato, sendo uma forma instável e encontrada em baixas concentrações no ambiente (ESTEVES, 1998). O valor máximo permitido de nitrito em água potável é de 1 mg L⁻¹ de NO₂ (BRASIL, 2004).

Altas concentrações de amônio em águas superficiais podem indicar contaminação por esgoto bruto, efluentes industriais ou afluxo de fertilizantes.

2.1.13 Coliformes totais e termotolerantes

Os coliformes totais são um grupo de bactérias gram-negativas que podem ser aeróbicas ou anaeróbicas, que fermentam lactose produzindo ácido e gás a 35/37°C. Enquanto os coliformes fecais (ou termotolerantes) são um subgrupo de coliformes que suportam temperaturas superiores à 40°C e são excretados nas fezes de animais de sangue quente, indicando indiretamente poluição recente por fezes de humanos, mamíferos em geral e pássaros (SOUZA *et al.*, 1983; VARNAM & SUTHERLAND, 1994 *apud* SANT'ANA *et al.*, 2003).

No entanto, somente a *Escherichia coli*, bactéria pertencente a este grupo, tem origem exclusivamente fecal, sendo raramente encontrada na água ou solo que não tenha recebido contaminação fecal. Os demais termotolerantes podem ocorrer em águas com altos teores de matéria orgânica, como por exemplo, efluentes industriais, ou em material vegetal e solo em processo de decomposição, podendo ser encontrados igualmente em águas de regiões tropicais ou sub-tropicais, sem qualquer poluição evidente por material de origem fecal.

2.2 Cátions

2.2.1 Sódio (Na⁺)

O sódio é um elemento naturalmente abundante e seus sais são altamente solúveis em água. Taxas elevadas de concentrações de sódio nos corpos hídricos podem ser associadas a lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais (CETESB, 2011). O valor limite da concentração de sódio em água doces varia de 1 a 150 mg L⁻¹.

2.2.2 Potássio (K⁺)

Este elemento é geralmente encontrado na forma iônica e seus sais bastante solúveis são rapidamente incorporados nas estruturas minerais e acumulados pela biota aquática.

No meio aquático, este íon dificilmente atua como fator limitante (ESTEVES, 2008). Nas águas naturais o potássio é encontrado em baixas concentrações, visto que, as rochas que contém este elemento são resistentes ao intemperismo. No entanto, os sais de potássio são amplamente usados na indústria e em fertilizantes, assim, importantes fontes são provenientes do escoamento superficial de solos cultivados na agricultura e descargas de efluentes industriais (CHAPMAN, 1992).

2.2.3 Cálcio (Ca²⁺)

O cálcio é um elemento essencial à vida. Ele contribui no potencial elétrico de membranas celulares e participa em vários processos fundamentais, incluindo síntese de DNA, atividade enzimática, permeabilidade na membrana e comunicação celular. Em vertebrados o cálcio é o maior componente dos ossos.

A água que contém sais solúveis de cálcio e outros elementos com capacidade de interferir na ação de limpeza de sabões e detergentes é chamada de água dura (TORDOFF, 2001).

2.2.4 Magnésio (Mg²⁺)

É o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre. A alta solubilidade dos íons de magnésio na água assegura-lhe a posição como terceiro elemento mais abundante na água do mar.

O magnésio é extremamente inflamável, especialmente quando está pulverizado. Reage rapidamente, com liberação de calor, em contato com o ar, motivo pelo qual deve ser manipulado com precaução. Na indústria química, o magnésio também é utilizado em diversos processos participando diretamente na composição dos produtos elaborados bem como no auxílio do tratamento de efluentes gerados por essas mesmas atividades industriais.

2.3 Ânions

2.3.1 Fluoreto (F⁻)

O flúor não é encontrado na forma elementar no meio ambiente por ser um elemento muito reativo. É originado do intemperismo de rochas, e tem como principal fonte antrópica as fábricas de fertilizantes (NANNI, 2008).

As concentrações mais elevadas de fluoreto são reportadas para águas subterrâneas e área com indústrias de fertilizantes. Ainda é utilizado em produtos de higiene bucal e nas águas de abastecimento público.

2.3.2 Cloreto (Cl⁻)

Nas águas superficiais, são fontes importantes de cloreto as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca 4 g de cloreto por dia. O restante é expelido pelas fezes e pelo suor (WHO, 2009). Tais quantias fazem com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam 15 mg/L. Concentrações acima de 250 mg/L causam sabor "salgado" detectável na água, mas o limite depende dos cátions associados.

Vários efluentes industriais apresentam altas concentrações de cloreto como os da indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes etc.

O cloreto provoca corrosão em estruturas hidráulicas e interfere na determinação da DQO.

2.3.3 Brometo (Br⁻)

Por ser muito reativo o bromo não ocorre na sua forma elementar na natureza, mas pode ocorrer na forma de pequenas quantidades combinadas à minérios de prata ou em bancos de bromo em água do mar. Ele é utilizado para a fabricação de corante, desinfetantes e drogas. Além de poder ser utilizado no processo de extração do ouro (CORK, 2014).

2.3.4 Nitrato (NO³⁻)

Os nitratos constituem sais formados pelo ácido nítrico HNO₃, são facilmente solúveis em água e estão confinados quase que exclusivamente em formações geológicas relativamente recentes, geradas em desertos continentais quentes. Eles são formados por reações de oxidação normalmente associada à ação de nitrobactérias em solos, podendo-se formar ainda pela ação de descargas elétricas, especialmente em platôs elevados.

Os nitratos mais importantes são de Na e K, sendo de menor importância os nitratos dos alcalinos terrosos Ca, Mg e Ba. Em ambientes desérticos, sobre depósitos de cobre, às vezes, ocorrem complexos nitratos de cobre.

2.3.5 Fosfato (PO₄⁻³)

A demanda mundial por fosfato (medida em P₂O₅) foi de aproximadamente 37 milhões de toneladas em 2009, das quais 80% foram usadas como fertilizante, e o restante para alimentação animal e para fins industriais.

O fosfato também pode ser utilizado como agente de redução de dureza da água em detergentes. Esse uso é restrito devido à possibilidade de poluição de rios e mananciais.

Em termos ecológicos, o fosfato é muitas vezes o reagente limitante de muitos ambientes: a disponibilidade de fosfato governa a taxa de crescimento de muitos organismos. A introdução artificial de fosfato nestes ambientes pode causar um desequilíbrio ecológico, resultando na superpopulação de alguns organismos, os quais consomem também outros nutrientes e elementos essenciais. Desta forma organismos que não são diretamente favorecidos pela maior disponibilidade de fosfato sofrerão uma drástica redução em sua população, devido à falta de nutrientes e elementos essenciais.

2.3.6 Sulfato (SO₄⁻²)

O sulfato (SO₄⁻²) é um dos mais abundantes íons na natureza. Nas águas superficiais, ocorre através das descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais, da dissolução de solos e rochas e pela oxidação de sulfeto.

Em águas tratadas o sulfato é proveniente do emprego de coagulantes como o sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico e caparrosa clorada.

É importante o controle do sulfato na água tratada, pois a sua ingestão provoca efeito laxativo.

2.4 Metais

2.4.1 Alumínio (Al)

O alumínio é altamente utilizado na produção de bens de consumo, como utensílios domésticos, fiações, além de seu uso na indústria de transportes, construção civil e no tratamento de água (sulfato de alumínio).

Esse metal pode chegar as águas dos rios através de águas subterrâneas ou por lançamentos de efluente não tratados, doméstico ou industrial.

Este elemento ocorre em diferentes formas na água, de acordo com alterações de pH, temperatura e presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes.

2.4.2 Arsênio (As)

Possui uma presença marcante no meio ambiente, podendo provir de fontes naturais ou antrópicas. Ele é amplamente utilizado na agricultura tanto como pesticida quanto como conservante de madeira. O arsênio pode causar diversos efeitos nocivos à saúde, dentre eles o câncer e o envenenamento crônico por arsênio devido ao consumo de água e alimentos contaminados com o metal (SUN, 2014).

2.4.3 Cádmio (Cd)

O cádmio é um metal pesado, relativamente raro, encontrado, em geral, associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo.

Dentre suas fontes antrópicas podemos citar produtos de origem industrial que contem cádmio, queima de carvão e lixo e uso na agricultura de fertilizantes de fosfato com Cd iônico. As suas concentrações em águas naturais são usualmente abaixo de 0,001 mg.L⁻¹ Cd (CETESB, *op. cit* 2010).

2.4.4 Chumbo (Pb)

Devido à intensificação das atividades industriais, as concentrações do chumbo no meio ambiente vêm crescendo. Atualmente este metal é utilizado na fabricação de canos, revestimentos, cabos elétricos, chapas para pias, cisternas e telhados, baterias, entre outros, em detrimento, da diminuição de seu uso na gasolina e em tintas (LARINI, 1993).

O chumbo é um metal pesado e que possui efeito tóxico a biota. A captação deste metal pelos organismos é influenciada pelas características da água, como pH, temperatura, salinidade e presença de ácidos húmicos (WHO, 1989).

2.4.5 Cobre (Cu)

Devido a sua presença na crosta terrestre este elemento é liberado em processos de erosão e lixiviação para o ar, solo e águas superficiais (PEDROZO & LIMA, 2001).

É utilizado por diversos ramos da indústria, como elétrica e eletrônica, itens de construção civil, em equipamentos de transporte, ar condicionado e refrigeração, equipamentos de engenharia, utensílios domésticos, entre outros, o que contribui para fontes antrópicas do metal para o meio ambiente, além das atividades de mineração e fundição, da queima do carvão, incineradores municipais, agricultura e esgoto doméstico (WHO, 1998 *apud* PEDROZO & LIMA, 2001).

2.4.6 Cromo (Cr)

As fontes naturais deste metal são incêndios florestais e erupções vulcânicas e antropogênicas as emissões associadas à fabricação ou uso de cimento, soldagens, manufaturas de aços, lâmpadas, lixo urbano e industrial, dentre outras.

O cromo tem utilidades diversas, como em fundição e siderurgia, fábrica de eletrodos, indústria química, fabricação de pigmentos, cerâmica, borrachas, entre outras (SILVA & PEDROZO, 2001).

2.4.7 Ferro (Fe)

O ferro está geralmente associado ao oxigênio, enxofre ou silício, no ambiente. Esse metal é um elemento essencial e está presente na crosta terrestre em altas concentrações e chega ao meio ambiente por processos de intemperismo de rochas e solos que contenham minérios de ferro e de forma antrópica por atividades de mineração, fundição, soldagem, polimentos de metais, pelo uso como antidetonante na gasolina e na composição de fertilizantes (LIMA & PEDROZO, *op. cit.* 2011).

As concentrações de ferro solúveis contidas em águas naturais são freqüentemente controladas pela solubilidade de seus carbonatos. Como a alcalinidade da maioria das águas naturais é devida, principalmente, ao sistema ácido carbônico existe uma relação inversamente proporcional entre a alcalinidade e a concentração de ferro solúvel na água.

Quando expostos ao ar, a forma reduzida e solúvel de ferro (Fe^{2+}) lentamente se oxida a forma insolúvel e estável (Fe^{3+}).

2.4.8 Lítio (Li)

É extraído em várias regiões do mundo para se obter diferentes produtos minerais. O minério mais comum em que ele ocorre é a spodumena considerada insolúvel em água e solúvel em ácidos, no entanto uma pequena porção pode ser dissolvida durante o processo de moagem do minério. Uma vez que o lítio é um elemento que possui uma boa mobilidade ele pode ser encontrado em salmouras

e lagos. O lítio também pode provir de fontes antrópicas, principalmente provindo de baterias descartadas (ARAL, 2008).

2.4.9 Manganês (Mn)

Este elemento é altamente abundante, e está presente em todos os corpos d'água, mesmo que em concentrações muito reduzidas. Nos organismos vivos participa de alguns processos vitais, e exerce grande influência na ciclagem dos nutrientes importantes, como o fosfato.

Além de ter grande relevância no metabolismo de certas bactérias (ESTEVES, 2011). Nos ambientes aquáticos o manganês pode se comportar como um elemento traço, ser adsorvido e transportado, principalmente através de partículas suspensas (WHO, 1999 , *apud* MARTINS & LIMA, 2001).

2.4.10 Mercúrio (Hg)

O mercúrio é um metal de elevada toxicidade e persistência, com potencial de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica (UNEP, 2002 *apud* LACERDA & MALM, 2008).

A principal fonte antropogênica deste metal é o garimpo. Entretanto, o mesmo já foi bastante utilizado na fabricação de cloro e soda cáustica e em compostos fungicidas e herbicidas, todos proibidos atualmente.

A concentração deste metal em águas não poluídas é baixa, entre 10 e 100 ng.L⁻¹ Hg, enquanto que, para rios brasileiros de áreas de garimpo já foram reportadas concentrações de 100 a 8600 ng.L⁻¹.

A elevada toxicidade deste metal, seu efeito cumulativo irreversível, seu baixo poder de excreção, a insusceptibilidade à biodegradação e extensa disseminação, podem ocasionar vários danos ao organismo humano.

2.4.11 Molibdênio (Mo)

É um elemento necessário para o crescimento da maioria dos organismos e utilizado principalmente para a produção de aço inoxidável, ferro fundido, superligas e fertilizantes. Além disso, ele pode ser disperso durante a queima de carvão e petróleo, descarte de detergentes fosfatados e fertilizantes. A disponibilidade e a toxicidade do molibdênio para plantas dependem das características do solo (MCGRATH, 2010).

2.4.12 Níquel (Ni)

Este metal é originado da erosão dos solos e rochas, escoamento de solos com resíduos sólidos e efluentes industriais, transportado por meio de partículas precipitadas com material orgânico (CETESB, 2011c).

As concentrações naturais na água doce variam de 0,002 a 0,010 mg.L⁻¹Ni (CETESB, 2011).

2.4.13 Selênio (Se)

É um metalóide do grupo VIA análogo ao enxofre. O selênio é um nutriente vital para humanos, animais e bactérias, uma vez que ele faz parte da estrutura de várias proteínas ele exerce um papel fundamental em vários processos celulares, no entanto é tóxico a níveis levemente superiores ao homeostático (SUN, 2014).

2.4.14 Silício (Si)

É um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, ocorre no mineral inerte das areias e de argilas. É difícil definir até que ponto o silício é necessário para os processos na crosta terrestre devido a sua alta concentração na mesma. No entanto constata-se que o silício é benéfico para a maioria das plantas superiores podendo estimular o crescimento e a produção vegetal através de influências indiretas.

2.4.15 Vanádio (V)

A maior parte do vanádio na superfície terrestre provém da queima de combustíveis fósseis e lixo industrial e, além disso, há um aumento na demanda de vanádio em operações industriais que envolvem altas temperaturas. Ainda que a poluição por vanádio não cause um impacto a nível global, altas concentrações de vanádio pode causar danos ao ambiente local (YANG, 2014).

2.4.16 Zinco (Zn)

O zinco é um metal essencial ao organismo, mas em concentrações elevadas pode ser prejudicial a saúde (IZA, 1997). Esse metal pode chegar ao meio ambiente de forma natural, através da erosão das rochas ou através de fontes antropogênicas, proveniente de resíduos da mineração, da produção de zinco, corrosão de estruturas galvanizadas, remoção e incineração de lixo e uso de fertilizantes e agroquímicos que contenham zinco.

2.5 Vazão

Vazão é o volume de água que passa entre dois pontos por um dado período de tempo e é normalmente expressa em metros cúbicos por segundo (m³/s). A vazão é influenciada pelo clima, aumentando durante os períodos chuvosos e diminuindo durante os períodos secos, mas também pode ser influenciada pelas estações do ano, sendo menor quando as taxas de evaporação são maiores.

A quantidade de sedimentos na coluna d'água também é influenciada pela vazão. Em rios de águas calmas, com baixa vazão, os sedimentos irão depositar-se rapidamente no fundo do rio. Em rios de águas turbulentas, com elevada vazão, os sedimentos permanecerão suspensos por mais tempo na coluna d'água.

Rios com elevada vazão apresentam maiores concentrações de oxigênio dissolvido que rios com baixa vazão devido a melhor aeração.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A avaliação da área de estudo foi feita através de mapas, imagem do Google Earth e visitas de campo.

A sede do município de Piraí encontra-se no vale do Paraíba, possui área de 505.375 km², população estimada em 2013 de 27.311 habitantes e densidade demográfica de 52.07 hab./km² (IBGE, 2013). Piraí é subdividida nos distritos de Piraí (sede), Vila Monumento (2º distrito), Arrozal (3º distrito) e Santanésia (4º distrito). O distrito Vila Monumento é formado pelos povoados de Cacaria e Serra do Matoso.

A bacia do Rio Cacaria Nasce na Serra do Matoso, entre altitudes de 500-600 m, tendo um curso de 20 km de extensão. Tem como tributários o Rio Santarém, que desce da Serra do Matoso e percorre 4 km, e os Córregos do Quintel e Caieira. No seu trajeto banha o povoado de Vila Monumento, onde existe uma barragem rompida, que foi implantada com a finalidade de lazer. À montante desta localidade há uma sucessão de poços bastante frequentados pela população local e por visitantes. As cachoeiras nas serras são acessíveis somente a pé ou de moto. Na Serra do Matoso, os moradores frequentam um poço do Rio Santarém. Esta serra vem sendo ocupada por sítios de lazer. (SEMADS, 2001).

Nessa bacia predomina a pecuária, seguida por bananais. Há reduzidas matas, isoladas nas serras que circundam a bacia. O Rio Cacaria também foi bastante atingido pelas chuvas catastróficas de janeiro de 1967. Antes deste evento, apresentava uma seção de 2 a 4 metros, cuja travessia era difícil. Depois da enchente sua calha ficou completamente assoreada. Isto foi favorecido por seu fraco declive e pelo represamento provocado pelo Ribeirão das Lajes. Atualmente, o rio é raso e contém grande quantidade de sedimentos em sua calha (SEMADS, 2001).

O Rio da Onça nasce em um ramo da Serra do Caçador, em cotas de 400 m e flui por 10 km até desaguar no Ribeirão das Lajes. Tem como principais afluentes o Rio Caranguejo ou Caçador, com 8 km, a Vala Seca, com 4 km, e o Valão Costaneira da Prata, com 7 km. Este último faz a divisa entre Piraí (Distrito Vila Monumento) e Itaguaí (Distrito Ibituporanga). É um rio mais estreito que o Cacaria. Tem as águas barrentas e as margens com vegetação rasteira. A bacia apresenta as mesmas características descritas para a bacia do Rio Cacaria (SEMADS 2001).

Esses dois rios ocupam uma área da bacia de 54,1 Km² e 74 Km², respectivamente, e os leitos apresentam embasamento rochoso predominantemente formado por rochas de origem ígnea e metamórfica, de composição granítica, cortadas frequentemente por diques de rochas básicas, sendo

comum também a ocorrência de rochas carbonáticas, mármore dolomíticos e rochas cálcio-silicatadas (TUBBS FILHO *et al*, 2012).

A vegetação às margens desses rios era originalmente ocupada por mata atlântica e vem sendo substituída por extensas áreas de pastagens, com evidentes processos erosivos.

A região de Cacaria apresenta pequeno grau de urbanização e Dantas *et al.* (2000) comentam que a região apresenta um alto potencial de vulnerabilidade à erosão e a movimentos de massa, tanto pelo relevo escarpado, quanto pelo desmatamento generalizado, facilitando a formação de áreas degradadas, o que pode ser visualizado na figura 1.



Figura 1. Remanescentes florestais da área em estudo. Cacaria, Pirai/RJ, 2011.

As áreas de remanescentes florestais primários e as áreas de mata secundária representam uma pequena parte da vegetação local, ocorrendo na forma de fragmentos, formando pequenas ilhas de vegetação ao longo da paisagem regional (BAYLAO JUNIOR, *et al.*, 2011).

Ao longo do curso d'água existem cachoeiras e poços bastante frequentados pela população local e por visitantes, implantados com fins recreativos. A água desses rios é utilizada para dessedentação de animais de pequeno e grande porte e irrigação de hortaliças. Algumas construções situadas às margens dos rios apresentam irregularidades quanto à estrutura de moradia, incluindo despejo de lixo e esgoto nos rios sem tratamento prévio ou acondicionamento em fossas de alvenaria.

O clima característico na região da bacia é tropical úmido com temperatura média anual entre 20°C e 27°C havendo variações locais, principalmente, pelas diferenças de altitude. No reverso do domínio serrano, que abrange a região do reservatório de Lajes, município de Rio Claro e Pirai, as temperaturas caem e o período de precipitação pluviométrica máxima ocorre normalmente de novembro a março. Já o de mínima, de junho a setembro (ANA, 2007). A pluviosidade média anual é de 1.100 a 1.400 mm, ocorrendo abundantes chuvas em fevereiro e escassas em julho (DANTAS *et al.*, 2001).

Na tabela 1 estão relacionados alguns dos sistemas adotados pela população local para o preparo do solo e utilização das terras com atividades agropecuárias.

Tabela 1: Unidades e áreas com atividades agropecuárias no ano de 2006.

Piraí/RJ		
Sistema de preparo do solo/ Utilização das terras	Unidades	Hectares
Cultivo convencional (aração mais gradagem) ou gradagem profunda	38	Não disponível
Cultivo mínimo (só gradagem)	9	Não disponível
Construções, benfeitorias ou caminhos	156	1087
Lavouras - área para cultivo de flores	1	Não disponível
Lavouras - área plantada com forrageiras para corte	46	661
Lavouras - permanentes	98	2502
Lavouras - temporárias	65	578
Matas e/ou florestas - florestas plantadas com essências florestais	3	277
Matas e/ou florestas - naturais	83	1604
Matas e/ou florestas - naturais destinadas à preservação permanente ou reserva legal	108	2376
Pastagens - naturais	291	10755
Pastagens - plantadas degradadas	30	2156
Pastagens - plantadas em boas condições	32	1212
Sistemas agroflorestais - área cultivada com espécies florestais também usada para lavouras e pastejo por animais	29	527
Tanques, lagos, açudes e/ou área de águas públicas para exploração da aquicultura	34	192
Terras degradadas	23	167
Terras inaproveitáveis para agricultura ou pecuária	26	151

Fonte: Censo Agropecuário 2006 (SIDRA/IBGE, 2011).

Na pecuária destacam-se as criações de gado bovino, gado suíno e aves, conforme apresenta a tabela 2.

Tabela 2: Espécie de efetivo no ano de 2006.

Piraí/RJ	
Espécie de efetivo	Número de cabeças
Asininos	3
Aves	6.000
Bovinos	14.088
Bubalinos	0
Caprinos	189
Equinos	942
Muare	82
Outras aves	839.000
Ovinos	183
Suínos	2.645

Fonte: Censo Agropecuário 2006 (SIDRA/IBGE, 2006).

A tabela 3 apresenta dados relativos ao abastecimento de água na região de Pirai.

Tabela 3: Abastecimento de água na região de Pirai.

Pirai	
Abastecimento de Água	Unidades/m³
Economias abastecidas	5938
Economias ativas abastecidas residenciais	5500
Volume de água tratada e distribuída/dia tratamento convencional	7972
Volume de água tratada e distribuída/dia tratamento total	7972
Volume total de água com tratamento	7972

Fonte: SIDRA/IBGE (2011).

3.1 Caracterização dos Pontos de Amostragem

A malha amostral do presente estudo compreendeu dois pontos distribuídos ao longo do rio Cacaria e quatro pontos ao longo do rio da Onça de coordenadas geográficas apresentadas na tabela 4.

Tabela 4: Coordenadas geográficas dos pontos monitorados

Pontos	Coordenadas Geográficas	Coordenadas Geográficas
P1 - rio Cacaria	22° 43' 59.28" S	43° 51' 07.47" O
P2 - rio Cacaria	22° 42' 41.37" S	43° 50' 40.06" O
P3 - rio da Onça	22° 42' 24.34" S	43° 46' 56.04" O
P4 - rio da Onça	22° 43' 19.07" S	43° 47' 31.91" O
P5 - rio da Onça	22° 44' 26.34" S	43° 47' 55.50" O
P6 - rio da Onça	22° 44' 51.17" S	43° 47' 01.79" O

O mapa a seguir mostra a localização e distribuição dos pontos amostrais (figura 2).

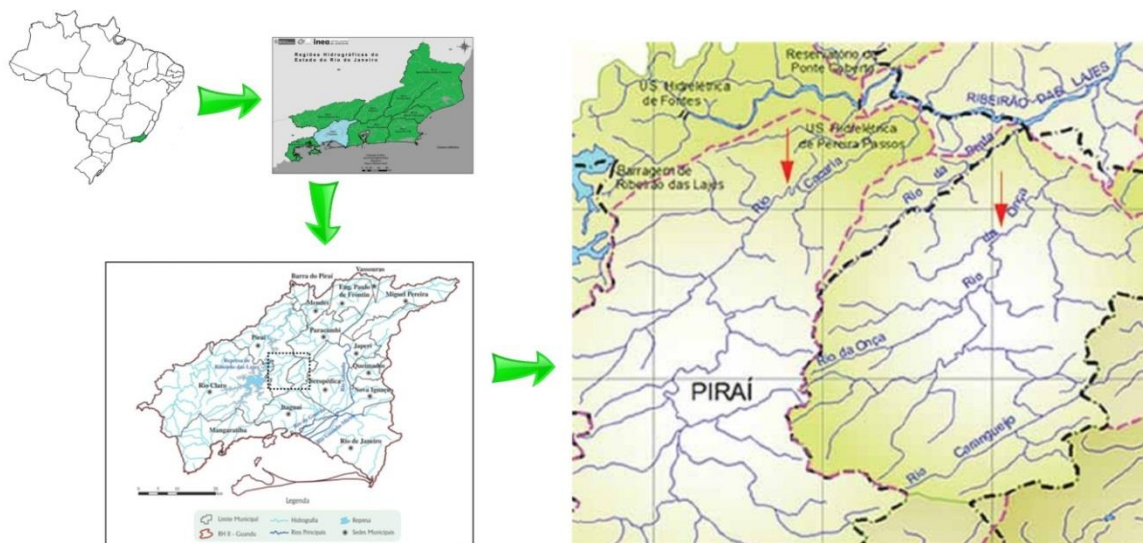


Figura 2: Mapa de localização e distribuição dos pontos amostrais do Projeto avaliação da qualidade da água dos rios cacaria e da onça, situados no estado do Rio de Janeiro.

3.1.1 Ponto 1 (P1) no Rio Cacaraia

Área rural pouco urbanizada com vegetação marginal composta predominantemente de pastagem com resíduos de mata ciliar. Criação irrelevante de gado bovino no entorno (Figura 3).



Figura 3: Ponto 1 de amostragem (P1).

3.1.2 Ponto 2 (P2) no Rio Cacaraia

Nesse ponto, as margens do rio estavam repletas de depósitos de lixo e dejetos de animais que utilizam a água para dessedentação (figura 4). Entre P1 e P2 estão localizadas residências, escola e posto de saúde e o curso do rio apresenta pontos de represamento.



Figura 4: Ponto 2 de amostragem (P2).

3.1.3 Ponto 3 (P3) no Rio da Onça

Nos arredores desse ponto de amostragem encontram-se uma escola municipal, um estabelecimento comercial e uma residência particular que despejam grande quantidade de carga orgânica no rio. O lixo produzido pelos moradores e frequentadores do local é lançado nessas águas e o esgoto é despejado sem tratamento prévio conforme pode ser observado na figura 5. A montante desse ponto há fazenda de criação de gado bovino e suíno.



Figura 5: Ponto 3 de amostragem (P3)

3.1.4 Ponto 4 (P4) no Rio da Onça

As margens do rio encontram-se pouco preservadas contendo fragmentos de mata ciliar, área de pastagens e residências no entorno (figura 6). A montante desse ponto o rio apresenta águas menos turbulentas e com vegetação marginal mais preservada.



Figura 6: Ponto 4 de amostragem (P4)

3.1.5 Ponto 5 (P5) no Rio da Onça

As amostras foram coletadas abaixo de uma área represada que tem a finalidade de lazer (figura 7). Próximo a esse ponto encontram-se residências, estabelecimento de comércio local e extensa área de terra arada. Acima desse ponto existem fragmentos de mata e o rio apresenta pequenas cachoeiras.



Figura 7: Ponto 5 de amostragem (P5)

3.1.6 Ponto 6 (P6) no Rio da Onça

Nesse ponto de amostragem encontram-se dois níveis de terraço com o rio depositando de um lado e erodindo de outro como mostra a figura 8. O local apresenta mata ciliar bem preservada.



Figura 8: Ponto 6 de amostragem (P6)

4. METODOLOGIA

A primeira fase desse estudo foi realizada em três etapas: reconhecimento da área de estudo e amostragem, identificação dos parâmetros básicos pH, temperatura e turbidez e medida da vazão.

Na segunda fase além dos parâmetros básicos, foram verificados oxigênio dissolvido,

condutividade, alcalinidade, dureza, sólidos totais dissolvidos, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), série nitrogenada e fosforada, os cátions sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}), os ânions fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{-3}) e sulfato (SO_4^{-2}), coliformes totais e termotolerantes, além dos metais alumínio (Al), cádmio (Cd), arsênio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se), silício (Si), vanádio (V), zinco (Zn).

4.1 Programa de Amostragem

Inicialmente seria realizada uma amostragem na estação da seca, entretanto, devido alguns imprevistos que ocorreram no decorrer do tempo destinado à realização das atividades, foram realizadas duas campanhas de amostragem: a primeira em 17 de fevereiro de 2014, seguida por uma campanha em 26 de maio de 2014. A proposta era de coletas amostras em 10 pontos, sendo 4 distribuídos ao longo do rio Cacaria e 6 ao longo do rio da Onça. Devido fatores limitantes, foram coletadas amostras em 2 pontos do rio Cacaria e em 4 pontos do rio da Onça, totalizando 6 pontos representativos. Devido a pouca profundidade desses pontos optou-se por fazer a amostragem na parte central do leito dos rios.

Cabe ressaltar que a situação climática que se configurou na época da amostragem favoreceu a obtenção de dados que atenderam ao que foi proposto no planejamento inicial. Houve período de anomalia climática e a precipitação pluviométrica foi abaixo do esperado para os meses iniciais desse ano, com ausência da estação chuvosa durante o tempo destinado ao cumprimento das atividades. As médias pluviométricas dos períodos compreendidos entre 01/12/2013 a 31/12/2013, 01/01/2014 a 31/01/2014, 01/02/2014 a 28/02/2014 e 01/03/2014 a 20/03/2014, da região de Pirai, são mostradas nas figuras 9, 10, 11 e 12 abaixo.

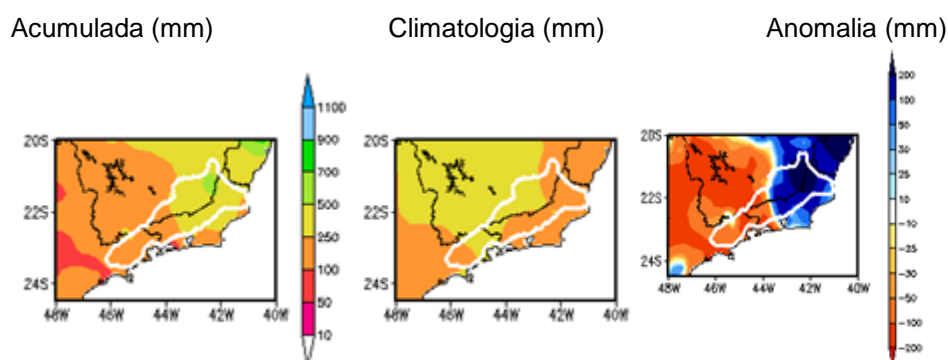


Figura 9: Médias pluviométricas de 01/12/2013 a 31/12/2013 na região de Pirai. Fonte:CMCD/INPE-INMET-FUNCEME-LMRS/PB-EMPARN/RN-DMRH/PE-SRHBA/BA-CEPES/SE-SEAG/ES-NMRH/AL,SNGE-CEMIG/MG-SIMEPAR/PR-CLIMERH/SC

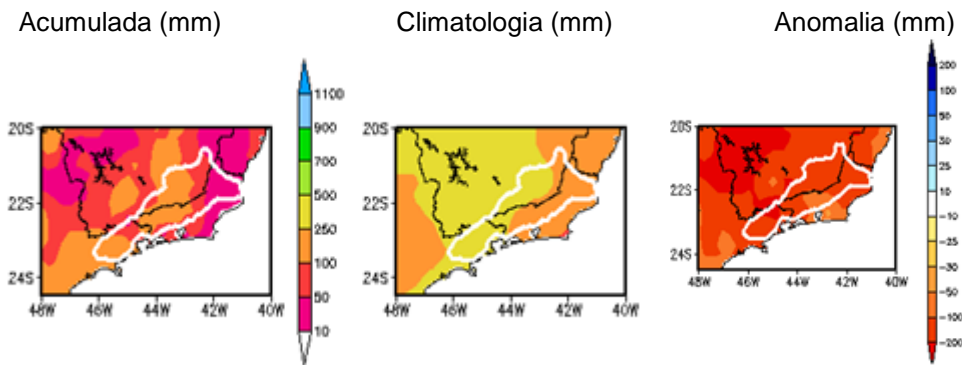


Figura 10: Médias pluviométricas de 01/01/2014 a 31/01/2014 na região de Pirai. Fonte:CMCD/INPE-INMET-FUNCEME-LMRS/PB-EMPARN/RN-DMRH/PE-SRHBA/BA-CEPES/SE-SEAG/ES-NMRH/AL,SNGE-CEMIG/MG-SIMEPAR/PR-CLIMERH/SC

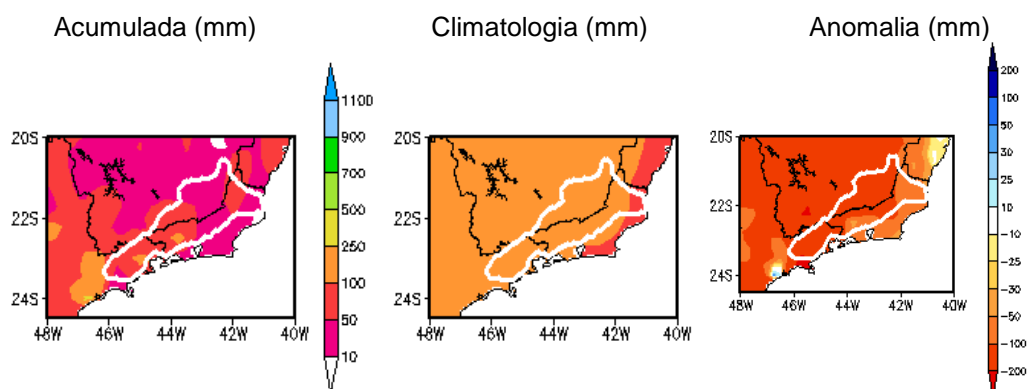


Figura 11: Médias pluviométricas de 01/02/2014 a 28/02/2014 na região de Pirai. Fonte:CMCD/INPE-INMET-FUNCEME-LMRS/PB-EMPARN/RN-DMRH/PE-SRHBA/BA-CEPES/SE-SEAG/ES-NMRH/AL,SNGE-CEMIG/MG-SIMEPAR/PR-CLIMERH/SC

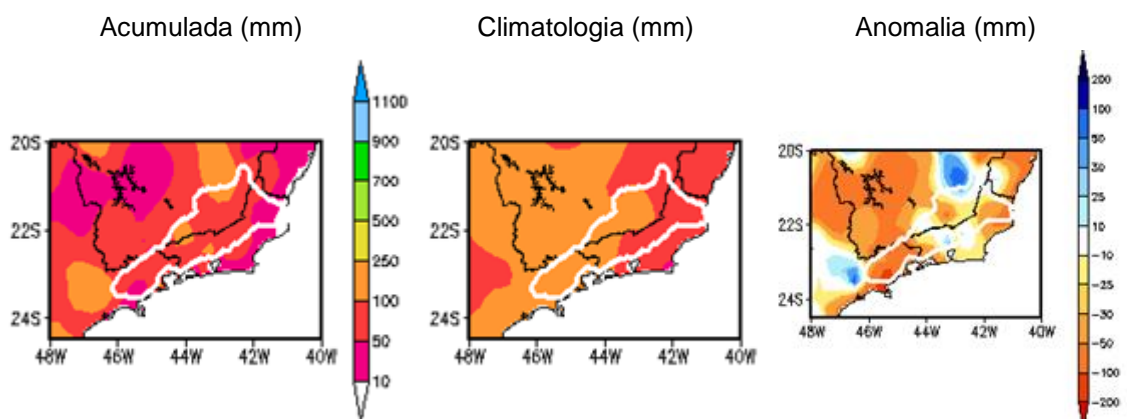


Figura 12: Médias pluviométricas de 01/03/2014 a 20/03/2014 na região de Pirai. Fonte:CMCD/INPE-INMET-FUNCEME-LMRS/PB-EMPARN/RN-DMRH/PE-SRHBA/BA-CEPES/SE-SEAG/ES-NMRH/AL,SNGE-CEMIG/MG-SIMEPAR/PR-CLIMERH/SC

A coleta, o acondicionamento e transporte das amostras foram feitos mediante recomendações descritas no guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (ANA, 2011). Na filtração realizada em campo foram usadas membranas filtrante de fibra de vidro de 47mm, 45 μ .

4.2 Metodologia Analítica

A maioria dos equipamentos empregados nas análises propostas foi cedida por diversos setores da UFRRJ e de outras, o que gerou dificuldade na sincronização das atividades nos laboratórios que deveriam estar disponíveis para a realização das análises no mesmo período. Alguns desses equipamentos apresentaram defeitos e a reposição ou conserto destes consumiu grande parte do tempo.

Houve atraso na entrega de material para análises e aqueles que estavam disponíveis, após testes da qualidade, apresentaram-se impróprios para o uso o que exigiu uma mudança em algumas das técnicas adotadas. Alternativamente, uma destas exige a utilização de kits para análises fornecidos por apenas um distribuidor no Brasil, sendo que este demanda longo tempo para envio do produto. Foi aceito o recebimento fracionado de alguns produtos a fim de otimizar o procedimento de entrega.

4.2.1 Temperatura, pH e Condutividade

Esses parâmetros foram analisados no local de amostragem a fim de obter maior precisão dos resultados.

Para a medida da temperatura e pH foi usado o medido profissional de pH/mV, mod. PH-1500 e a este foi conectada a sonda SC 300 para a medida de condutividade, conforme visto na figura 13.



Figura 13: Equipamento utilizado nas medidas de temperatura, pH e condutividade no local de coleta.

4.2.2 Turbidez

A verificação da turbidez foi feita no local de amostragem utilizando o turbidímetro portátil HI 93703, Hanna (figura 14).



Figura 14: Equipamento utilizado nas medidas de turbidez no local de coleta.

4.2.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

Para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido em águas foi usado o método químico conhecido método de Winkler modificado pela ázida de sódio.

Na primeira fase do teste houve a fixação do oxigênio dissolvido da amostra, imediatamente após a coleta com a adição de solução de sulfato manganoso e da solução álcali-iodeto-azida. Na segunda fase foram completadas as adições de reagentes a amostra e o teor de OD foi determinado e expresso em mg O₂/L de água conforme a seguinte fórmula:

$$\frac{\text{mg O}_2/\text{L} = V1 \times 0,025 \times fc \times 8000}{V2}$$

Onde:

V1= Volume (mL) de solução de Na₂S₂O₃ gasto na titulação da amostra.

V2= Volume (mL) da amostra.

fc= fator de correção volumétrica da solução do Na₂S₂O₃.

4.2.4 Alcalinidade

A alcalinidade total está expressa em mg L⁻¹ CaCO₃ e foi determinada de acordo com o método ASTM D1067-11 descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005.

4.2.5 Dureza

A dureza é calculada a partir das concentrações de cálcio e magnésio obtidas por Cromatografia de Íons de acordo com as relações abaixo:

Dureza Total em CaCO₃ (mg L⁻¹): calculado a partir das concentrações de Ca e Mg

$$\left(\frac{[Mg]}{24,3} + \frac{[Ca]}{40,08} \right) * 100$$

onde as concentrações de Mg e Ca são expressas em mg L⁻¹.

Dureza Permanente em CaCO₃ (mg L⁻¹): calculado

Se a Dureza Total for igual à Dureza Temporária, então não há Dureza permanente.

Se a Dureza Total for diferente da Dureza Temporária, então:

$$Dureza_{Permanente} = Dureza_{Total} - Dureza_{Temporária}$$

Dureza Temporária em CaCO₃ (mg L⁻¹)

Se a Alcalinidade Total for maior que a Dureza Total, então:

$$Dureza_{Temporária} = Dureza_{Total}$$

Se a Alcalinidade Total não for maior que a Dureza Total, então:

$$Dureza_{Temporária} = Alcalinidade_{Total}$$

4.2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

O teste da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) foi realizado de acordo com as orientações de uso do equipamento BODTrak™ II, feito a 20°C (68° F) em ambiente controlado, conforme visto na figura 15.



Figura 15: Incubadora de DBO e processo de incubação das amostras.

Em um recipiente de vidro âmbar foram adicionados 95 mL da amostra e a ela foi adicionado o nutriente tampão. No gargalo da tampa do frasco foram colocadas pastilhas de hidróxido de potássio.

Os recipientes foram numerados de 1 a 6 e colocados em suas posições no equipamento de modo a serem conectados a um canal correspondente a sua posição e as configurações foram ajustadas. A amostra foi agitada constantemente com o auxílio de uma barra magnética a fim de mover o oxigênio do ar para a amostra ajudando a simular condições naturais.

A DBO foi monitorada em vários momentos, porque o instrumento mostra o resultado de DBO continuamente, com as alterações de pressão no sistema mostradas graficamente em miligramas por

litro (mg/L) no LCD. O dióxido de carbono foi removido continuamente do sistema, de forma que a diferença de pressão monitorada era proporcional à quantidade de oxigênio utilizado. O período de teste foi de 5 dias.

4.2.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada de acordo com as orientações para utilização de kit de reagentes da marca Hach. Após o preparo, as amostras foram levadas ao reator digital DRB 200, Hach, onde permaneceram durante 2 horas. Em seguida ao resfriamento foi feita a leitura dos dados em um espectrofotômetro DR 3900, da Hach (figuras 16a e 16b).



Figura 16: a) Reator digital DRB 200 (Hach) e b) Espectrofotômetro DR 3900 (Hach).

Paralelamente à oxidação e titulação das diluições da amostra, realiza-se a prova em branco, executando-se o mesmo procedimento sobre água deionizada.

4.2.8 Sólidos totais

A análise de sólidos totais foi feita pelo método gravimétrico - Águas e Efluentes domésticos e industriais (10 a 2000 mg/L) (NBR 10664/Abr 1989).

4.2.9 E. Coli e coliformes totais

A análise de E. Coli ocorreu conforme descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater de 2005.

4.2.10 Série Nitrogenada e fosfarada

Assim como a DBO, foram determinadas de acordo com as orientações para utilização de kit de reagentes da marca Hach. Após o preparo, as amostras foram levadas ao reator digital DRB 200, Hach, onde permaneceram durante 2 horas. Em seguida ao resfriamento foi feita a leitura dos dados em um espectrofotômetro DR 3900, da Hach.

4.2.11 Cátions e ânions

A análise dos ânions fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}) e dos cátions sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}) foi feita através da técnica de cromatografia iônica.

A determinação de ânions e cátions foi feita por Cromatografia de Íons com detecção condutimétrica em equipamento Dionex, modelo ICS-5000.ÂNIONS: supressora eletrolítica AERS-500, coluna analítica IonPac AS19 e coluna de guarda IonPac AG19, todos de 2 mm. Eluente: gerador de eluente de KOH. CÁTIONS: supressora eletrolítica CSRS-300, coluna analítica IonPac CS12A e coluna de guarda IonPac CG12A, todos de 2 mm. Eluente: gerador de eluente de MSA.

- Preparo das amostras para análise por Cromatografia de Íons:

As amostras de água de rio foram filtradas em filtro com $0,45 \mu m$ de diâmetro de poro antes da injeção no Cromatógrafo de Íons.

Todas as soluções (cromatografia de íons) e diluições de amostras foram preparadas com água ultrapura tipo I (resistividade $< 18 M\Omega cm$);

4.2.12 Metais

A determinação dos metais alumínio (Al), cádmio (Cd), arsênio (As), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se), silício (Si), vanádio (V), zinco (Zn) nas amostras de água foi realizada através da técnica de Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Essa técnica analítica de identificação de elementos dissolvidos em água possibilita a análise multielementar (e isotópica) sequencial rápida, aliada à alta sensibilidade de leitura.

4.2.13 Vazão

Para a medição da vazão foi utilizado o método do flutuador que consiste nas seguintes etapas: seleção de um trecho do rio (L), cálculo da área média do trecho do rio (A), medida do tempo (t) e medida da vazão.

O trecho escolhido para medição da vazão próximo a foz é reto (sem curvas) e as águas encontravam-se com pouco movimento.

Na parte superior do trecho escolhido uma corda foi esticada através da seção dos rios, perpendicular às margens e presa a duas estacas fixadas uma em cada margem. O mesmo procedimento foi realizado na parte inferior dos rios com a corda posicionada próxima a superfície.

A extensão do rio que o flutuador deveria percorrer entre a parte superior e inferior do trecho escolhido equivaleu a cerca de duas vezes a largura do rio, naquele trecho.

Uma garrafa de vidro contendo um pouco de água e tampada (flutuador) foi posicionada na seção superior no centro da correnteza e solta. Nesse momento o cronômetro foi acionado. Quando a garrafa ultrapassou totalmente a corda na seção inferior o cronômetro foi parado. Esse procedimento foi realizado em triplicata. O tempo (t) que foi medido é o tempo de deslocamento da garrafa da seção

superior até a seção inferior. A velocidade (do flutuador ou "V") é o espaço por ele percorrido (distância entre piquetes ou "e"), dividido pelo tempo (t) cronometrado nesse trecho que é dada pela equação $V=e/t$. Admite-se que essa velocidade seja a mesma da correnteza à superfície do rio (COUTO, 2004).

4.2.13.1 Cálculo da vazão

Rios com elevada vazão apresentam maiores concentrações de oxigênio dissolvido que rios com baixa vazão devido a melhor aeração.

Equação para medição da vazão:

$$\text{Vazão} = (A \times L \times C)/T \text{ (m}^3/\text{s)}$$

Onde:

A= média da área do rio

L= comprimento da área de medição

C= coeficiente ou fator de correção

T= tempo

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse tópico são apresentados e discutidos os resultados encontrados no monitoramento ao longo ao longo dos rios Cacaria e da Onça.

Para efeito de comparação dos valores obtidos com um limite de referência, foram utilizados os limites estabelecidos na resolução CONAMA no 357/05 para água padrão classe II, conforme estabelecido no artigo 42, já que não há enquadramento legal dos corpos de água avaliados. Esta resolução foi publicada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), em 17 de março de 2005, e foi posteriormente complementada e alterada pela resolução CONAMA no 430, publicada pelo mesmo órgão em 13 de maio de 2011.

5.1 pH, condutividade, temperatura e turbidez.

Na primeira fase desse estudo foram obtidos os seguintes resultados de pH, condutividade, temperatura e turbidez (tabela 5):

Tabela 5: Resultados das análises de pH, condutividade, temperatura e turbidez (primeira fase).

Pontos	pH	Condutividade (S.m-1)	Temperatura (°C)	Turbidez (NTU)
P1	8,24	48,5	22,5	1,13
P2	8,00	70,7	26,5	2,06
P3	7,45	101,8	25,6	0,26
P4	8,37	86,7	26,2	1,50
P5	8,03	99,6	25,4	1,41
P6	7,98	68,8	22,8	6,17

O gráfico a seguir mostra uma correlação entre esses parâmetros (figura 17).

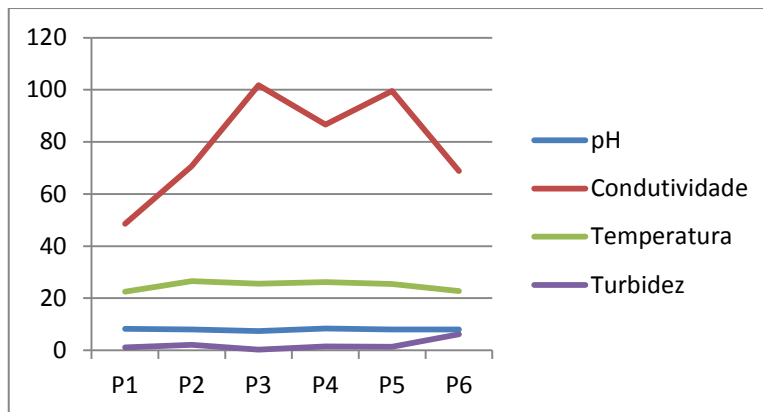


Figura 17: Gráfico de correlação entre pH, condutividade, temperatura e turbidez (primeira fase).

Na segunda fase desse estudo foram obtidos os seguintes resultados de pH, condutividade, temperatura e turbidez (tabela 6):

Tabela 6: Resultados das análises de pH, condutividade, temperatura e turbidez (segunda fase).

Pontos	pH	Condutividade (S.m-1)	Temperatura (°C)	Turbidez (NTU)
P1	8,03	60,31	20,01	12,79
P2	8,15	56,57	22,60	15,05
P3	7,99	77,88	24,20	29,91
P4	8,35	96,34	23,10	49,87
P5	7,94	95,00	21,06	55,00
P6	8,28	103,29	21,07	10,90

O gráfico a seguir mostra uma correlação entre esses parâmetros (figura 18).

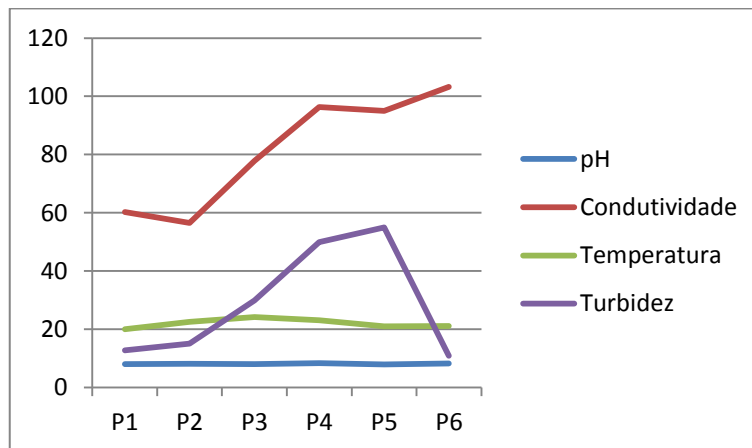


Figura 18: Gráfico de correlação entre pH, condutividade, temperatura e turbidez (segunda fase).

Houve variação insignificante nos valores obtidos nas análises de pH, condutividade e temperatura, em relação a primeira e segunda fases de amostragem.

Os valores de pH encontrados indicam que as águas dos rios Cacara e da Onça são levemente básicas e estão dentro do limite de 6,0 a 9,0 estabelecido para águas doces de classe I na Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

. A condutividade está de acordo com o esperado, considerando que Brigante *et al.* (2003) mencionaram valores entre 10 e 100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para condutividade de águas naturais. As variações de temperatura foram pouco significativas e acompanharam a tendência esperada devido à hora da coleta, com valores mais baixos no início da manhã aumentando no decorrer da tarde e decaindo no fim da tarde.

As diferenças encontradas nos resultados das análises de turbidez relativos às duas campanhas podem ser explicadas pelo fato de ter chovido na noite anterior a coleta na segunda fase de amostragem e ausência de chuva nos meses anteriores à amostragem da primeira fase. Nesta, constatou-se uma baixa na turbidez em todos os pontos de amostragem com uma pequena elevação no ponto 6, provavelmente em decorrência do arraste de lixo, dejetos de animais e de esgoto doméstico pelas águas do rio da Onça. Pelos valores de referências, na primeira fase todos os pontos analisados apresentaram valores de turbidez condizentes com aqueles indicados para águas doces de classe I. Na segunda fase, apenas os pontos 4 e 5 apresentam resultados que indicariam que as águas desses rios são de classe II.

5.2 Alcalinidade Total e Dureza Total

Os valores encontrados nas análises de alcalinidade total e dureza total estão na tabela 7.

Tabela 7: Resultados das análises de alcalinidade total e dureza total.

Pontos	Alcalinidade Total (mg/L de CaCO_3)	Dureza Total (mg/L de CaCO_3)
P1	17,8	11,8
P2	22,1	15,1
P3	29,4	19,0
P4	32,5	21,1
P5	34,1	20,7
P6	43,7	26,8

O gráfico a seguir mostra uma correlação entre esses parâmetros (figura 19).

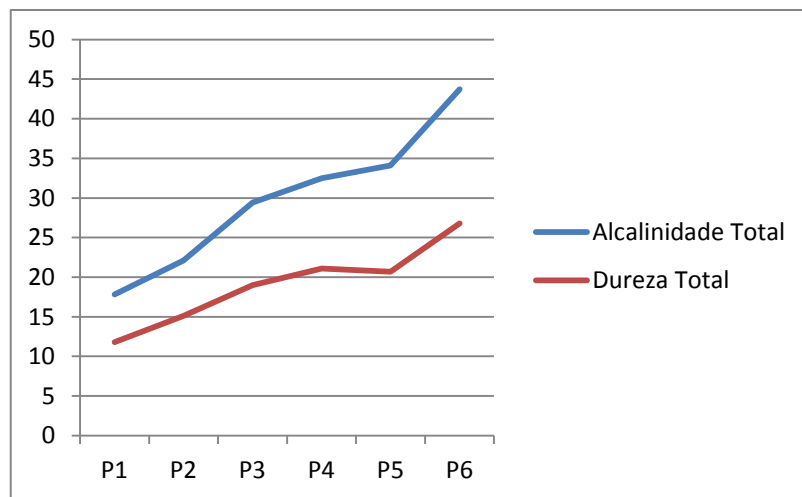


Figura 19: Gráfico de correlação entre alcalinidade total e dureza total.

Os valores encontrados indicam que a água apresenta baixa alcalinidade no ponto 1. Os resultados obtidos nos outros pontos de amostragem apesar de ultrapassarem 20 mg/L de CaCO_3 ainda podem ser considerados baixos.

Os valores de pH encontrados indicam fortemente que é preponderante nas águas dos rios Cacara e da Onça o ânion bicarbonato em detrimento do carbonatos e hidróxido.

5.3 Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Na tabela 8 estão listados os valores encontrados nesses parâmetros analisados.

Tabela 8: Resultados das análises de oxigênio dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

Pontos	Parâmetros		
	OD (mg L^{-1})	DBO (mg L^{-1})	DQO (mg L^{-1})
P1	6,52	24	33,00
P2	6,02	21	35,00
P3	5,65	18	24,00
P4	5,88	26	35,00
P5	6,21	29	36,00
P6	6,32	23	33,00

Todos os valores de OD obtidos ficaram abaixo do valor esperado e de DBO acima do valor esperado, mas recomenda-se que outras análises sejam feitas a fim de verificar esses resultados.

5.4 Sólidos totais

Em todas as amostras analisadas os valores de sólidos totais não excederam 5 mg/L. Na Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA diz que os valores de sólidos totais dissolvidos não devem exceder 500 mg/L.

5.5 Coliformes totais e termotolerantes

Com relação aos coliformes fecais, o artigo 15 da resolução CONAMA 357/05 estabelece que não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes termotolerantes por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 6 (seis) amostras coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral.

Em todas as amostras analisadas nesse estudo os valores de coliformes totais foram superiores a 1600 e de coliformes termotolerantes menores que 1600 nos pontos 1, 2, 3, 4. Nos pontos 5 e 6 os valores de coliformes termotolerantes foram de 17 e 33, respectivamente.

Os resultados obtidos indicam que as águas dos rios Cacara e da Onças apresentam concentrações elevadas de cargas biológicas.

5.6 Série Nitrogenada e fósforo

Os resultados obtidos (tabela 9) utilizando a técnica de espectrofotometria foram comparados com aqueles obtidos na técnica cromatográfica e em seguida com os limites estabelecidos para esses parâmetros constantes na Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

Tabela 9: Resultados das análises da série nitrogenada e fósforo.

Pontos	Espectrofotometria				Cromatografia			
	TOTAL N (mg L ⁻¹)	NO ³⁻ + NO ²⁻ (mg L ⁻¹)	TKN (mg L ⁻¹)	PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)	NO ³⁻ (mg L ⁻¹)	NO ²⁻ (mg L ⁻¹)	NH ⁴⁺ (mg L ⁻¹)	PO ₄ ⁻³ (mg L ⁻¹)
P1	1,100	0,574	0,530	0,207	0,79	< 0,01	< 0,01	0,020
P2	1,000	0,609	0,394	0,218	0,41	0,012	0,37	0,16
P3	0,776	0,393	0,383	0,525	0,26	< 0,01	0,019	0,087
P4	1,310	0,777	0,535	1,260	0,49	< 0,01	< 0,01	0,087
P5	1,310	0,657	0,656	0,479	0,26	< 0,01	< 0,01	0,077
P6	1,150	0,578	0,570	1,450	0,71	< 0,01	< 0,01	0,13

Para efeitos de comparação com a resolução os dados obtidos na cromatografia, por serem expressos separadamente, refletem de modo mais objetivo os parâmetros analisados. Entretanto, analisando em conjunto o nitrato e o nitrito, e espectrofotometria pode ser uma excelente aliada na obtenção de resultados para a série nitrogenada. Em todos os pontos analisados os valores obtidos para nitrato e nitrito não excedem o limite permitido pela legislação.

Os valores encontrados nas análises da série fosforada nas duas técnicas empregadas apresentaram diferenças significativas dificultando a interpretação dos dados.

Caso sejam levados em consideração os resultados das análises espectrofotométricas, todos os pontos apresentam valores superiores aos permitidos. Nos resultados cromatográficos isso ocorre apenas no ponto 2.

5.7 Metais

Na tabela 10 estão listados os valores encontrados nos parâmetros inorgânicos analisados e constantes na Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA par efeito de comparação.

Tabela 10: Resultados das análises da metais.

PARÂMETROS	P1	P2	P3	P4	P5	P6	(Classes I e II)	(Classe III e IV)
INORGÂNICOS	Valor (mg/L)	Valor (mg/L)	Valor (mg/L)	Valor (mg/L)	Valor (mg/L)	Valor (mg/L)	VMP	VMP
Aluminio dissolvido	0,071	0,049	0,11	0,12	0,080	0,031	0,1 mg/L Al	0,2 mg/L Al
Arsenio total	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01 mg/L As	0,033 mg/L As
Cadmio total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001 mg/L Cd	0,01 mg/L Cd
Chumbo total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01mg/L Pb	0,033 mg/L Pb
Cloreto total	6,34	6,55	7,51	10,4	9,64	10,6	250 mg/L Cl	250 mg/L Cl
Cobre dissolvido	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,009 mg/L Cu	0,013 mg/L Cu
Cromo total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,05 mg/L Cr	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,33	0,28	0,16	0,46	0,42	0,21	0,3 mg/L Fe	5 mg/L Fe
Fluoreto total	0,059	0,088	0,15	0,20	0,20	0,24	1,4 mg/L F	1,4 mg/L F
Lítio total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	2,5 mg/L Li	2,5 mg/L Li
Manganes total	0,004	0,020	0,016	0,008	0,015	0,014	0,1 mg/L Mn	0,5 mg/L Mn
Mercurio total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0002 mg/L Hg	0,002 mg/L Hg
Niquel total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,025 mg/L Ni	0,025 mg/L Ni
Nitrato	0,79	0,41	0,26	0,49	0,26	0,71	10,0 mg/L N	10,0 mg/L N
Selenio total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,01 mg/L Se	0,05 mg/L Se
Sulfato total	1,24	2,49	3,56	4,10	3,81	4,20	250 mg/L SO ₄	250 mg/L SO ₄
Vanadio total	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,1 mg/L V	0,1 mg/L V
Zinco total	0,012	0,021	0,026	0,014	0,014	0,012	0,18 mg/L Zn	5 mg/L Zn

Todos os metais analisados apresentaram resultados dentro do esperado. Recomenda-se que sejam monitoradas as concentrações de ferro e mercúrio.

5.8 Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio, Brometo e Molibdênio

Os resultados encontrados para os íons sódio, potássio, cálcio, magnésio e brometo e para o molibdênio encontram-se na tabela 11.

Tabela 11: Resultados das análises de sódio, potássio, cálcio, magnésio, brometo e molibdênio.

Pontos	Parâmetros					
	Sódio	potássio,	Cálcio	Magnésio,	Brometo	Molibdênio
P1	6,15	2,09	2,65	1,26	0,023	< 0,001
P2	7,52	2,25	3,34	1,64	0,024	< 0,001
P3	9,54	1,57	4,39	1,97	0,025	< 0,001
P4	12,3	2,45	4,84	2,19	0,034	< 0,001
P5	12,2	2,45	4,66	2,21	0,031	< 0,001
P6	14,1	3,02	5,73	3,03	5,52	< 0,001

O gráfico a seguir mostra uma correlação entre esses parâmetros (figura 20).

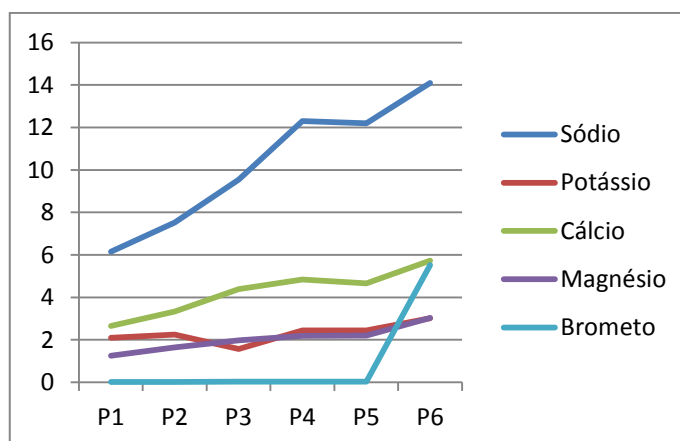


Figura 20: Gráfico de correlação entre o sódio, potássio, cálcio, magnésio, brometo e molibdênio.

Para o sódio, potássio, cálcio, magnésio, brometo e molibdênio não há referência na resolução CONAMA 357/05, mas pelos valores apresentados recomenda-se monitoramento do ânion brometo por ter apresentado no ponto 6 um valor discrepante em relação aos outros resultados.

5.9 Vazão

As vazões determinadas para os rios Cacaria e da Onça de $0,43 \text{ m}^3/\text{s}$ e $0,32 \text{ m}^3/\text{s}$, respectivamente, não correspondem aos valores esperados para a data da realização do experimento, onde a precipitação pluviométrica normalmente é máxima e a vazão dos rios aumenta.

No Plano Estratégico de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu Mirim (2006) consta que a vazão média do rio Cacaria é de $1,31 \text{ m}^3/\text{s}$ e do rio da Onça é de $0,95 \text{ m}^3/\text{s}$ para o mesmo período considerado. Assim, os valores determinados experimentalmente aproximam-se aos previstos para a época da seca.

O período compreendido entre dezembro de 2013 e fevereiro de 2014 pode ser considerado atípico, pois a pluviosidade média mensal na região foi abaixo do normal o que explicaria as baixas vazões encontradas.

6. CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados obtidos nas análises, comparados com a legislação em questão, é possível sugerir que as águas dos rios Cacaraia e da Onça sejam classificadas em águas doces de classe I. Entretanto, parâmetros inorgânicos, além dos analisados nesse estudo e parâmetros orgânicos precisam verificados naquelas águas a fim de obter uma visão mais ampla sobre a qualidade das águas e validar a classificação sugerida.

A expectativa de que esses rios fornecessem água de boa qualidade para a população local e àquela que a recebe indiretamente foi confirmada, embora tenham sido observados o uso irregular e situações às margens dos rios Cacaraia e da Onça como, por exemplo, o descarte de esgoto doméstico sem tratamento, presença intensa de gado e culturas adubadas sem controle na região que podem comprometer a qualidade e inviabilizar sua utilização para diversos fins.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2012. Ed. Especial. Brasília: ANA, 2012. 215 p.

APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association & WEF - Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Eaton, A. D.; L. S. Clesceri; A. E. Greenberg (Ed.), 20th ed. Washington, D.C.: [s.n.], 2005.

ARAL, S., SADUS, A., *et al*, *Toxicity of lithium to humans and the environment – A literature review*, *Ecotoxicology and Environmental Safety* v. 70, pp. 349-356, 2008.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAYLÃO JUNIOR, H.F. et al. Levantamento de espécies rústicas em área de pastagem e em remanescente florestal na Mata Atlântica, Pirai-RJ. *Floresta e Ambiente: Seropédica*. v.18, n.1., 2011.

BRAGA, Benedito et al. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BRASIL. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. *Manual prático de análise de água*. 1a. ed. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Oficial da União, 18 de março de 2005, p.58-63.

BRIGANTE, J.; ESPINDOLA, E.L.G. Limnologia fluvial – Um estudo no Rio Mogi-Guaçu. São Carlos: RiMa, 2003.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB); Brandão, Carlos Jesus et al. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

CHAVES, E.S. et al. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. J. Environ. Monit., n.10, p.1211-1216, 2008. Conferencia das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento; Agenda 21; cap. 18, 2002.

COLLISHONN, Walter; TASSI, Rutinéia. Introduzindo Hidrologia. Versão 6. Cap 19. IPH. UFRGS. 2010.

DANTAS, M.E. Mapa geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro. "In": Rio de Janeiro. Brasília: CPRM, 2001. 63p.

CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T. Degradação ambiental. In: GUERRA, A. J. T; CUNHA, S. B. (Org.). Geomorfologia e meio ambiente. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Bertrand Brasil, 2000. p.33-379.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de limnologia. Interciência, FINEP, p. 248, 1998.

FERREIRA, A; CUNHA, C. Sustentabilidade ambiental da água consumida no Município do Rio de Janeiro, Brasil. Rev Panam Salud Publica. 2005;18(1):93–99.

Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Cidades 2013. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330400&search=||infogr%E1ficos:-informa%E7%F5es-completas>>. Acessado em: 04. mar.2014.

Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Organizadores: Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

Instituto do Meio Ambiente (INEA). Disponível em:
<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwff/mdi3/~edisp/inea_027650.pdf>
Acessado em: 04 mar. 2014.

LAMEIRA, A. B. Diagnóstico e alternativas para a recuperação ambiental da bacia hidrográfica do rio Guandu (BHRG) - RJ/Ana Beatriz Lameira et al [...]. - Dados eletrônicos. - Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2010. 72 p.

LIMA, S. L.; IZARIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação de demanda bioquímica de oxigênio para teores \leq 5 MG. L-1O2. Revista Analytica, p.52-57, n.25, 2006.

MCGRATH, S., P., *et al*, *Predicting molybdenum toxicity to higher plants: Estimation of toxicity threshold values*, Environmental Pollution v. 158, pp. 3085-3094, 2010.

NANNI A.S. O flúor em Águas do Sistema Aquífero Serra Geral no Rio Grande do Sul: Origem e Condicionamento Geológico. 2008. 115p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Belo Horizonte, 2008.

PARRON, Lucilia Maria. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água [recurso eletrônico] / Lucilia Maria Parron; Daphne Heloisa de Freitas Muniz; Cláudia Mara Pereira. – Dados eletrônico. – Colombo: Embrapa Florestas, 2011.

OMS, Organização Mundial da Saúde (OMS), O Relatório mundial da Saúde, Fazendo a Diferença, 1999.

Plano estratégico de recursos hídricos das bacias hidrográficas dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu Mirim: Relatório gerencial. / Agência Nacional de Águas, Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos; elaboração, Sondotécnica Engenharia de Solos S.A. Brasil: ANA, SPR, 2007.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. Qualidade das água e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 285 p.

SANTOS, M. C., *Efeito de diferentes doses de silício, nitrogênio e potássio na incidência da traça-do-tomateiro, pinta-preta e produtividade do tomate industrial*, Universidade de Brasília, 2008.

SEMADS. Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião Ambiental 2 - Bacia da Baía de Sepetiba. Rio de Janeiro: SEMADS, 2001. 79 p.

SILVA, C.S. & PEDROZO, M.F. M. 2001. Ecotoxicologia do Cromo e seus Compostos. Salvador: CRA, 2001.

SUN, H. *et al*, *Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans*, Environment International v. 69, pp. 148-158, 2014.

TOMAZ, Plínio. Autodepuração dos cursos d'água. Método simplificado para determinação da qualidade da água em córregos e rios; cap. 01. São Paulo. 2008.

TORDOFF, M. G., Calcium: Taste, Intake, and Appetite, Monell Chemical Senses Center, Philadelphia, 2001.

Tubbs Filho, Décio et al. Comitê da Bacia Hidrográfica Guandu (RJ). Bacia Hidrográfica dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu-Mirim - Experiências para a gestão dos recursos hídricos. Rio de Janeiro: INEA, 2012.

TUNDISI, J. G. Água no século XXI: Enfrentando a Escassez. São Carlos: RiMa, IIE, 2003. 248 p.
TUNDISI, J.G. & MATSUMURA-TUNDISI, T. Limnologia. São Paulo: Oficina de textos, 2008.

University College Cork, Disponível em: <http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/elem035.html>
Acessado em: 20/072014

VAITSMAN, D. S., VAITSMAN, M., *Água mineral*. ISBN 85-7193-116X. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

YANG, J., *et al*, *Leaching characteristics of vanadium in mine tailings and soils near a vanadium titanomagnetite mining site*, Journal of Hazardous Materials v. 264, pp. 498-504, 2014.