

Avaliação do transporte específico de cátions e ânions na bacia do Ribeirão Preto (SP)

Fabiano Tomazini da Conceição¹
Carolina Mathias dos Santos¹
Antonio Donizetti Gonçalves de Souza²
Veronica Bocalon Lima¹
Diego de Souza Sardinha³
Guillermo Rafael Beltran Navarro¹

¹Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE)/UNESP/Rio Claro
Avenida 24-A, 1515, Bela Vista.
CEP: 13506-900, Rio Claro, São Paulo.
e-mail: ftomazini@rc.unesp.br

²Departamento de Engenharia Ambiental e Urbana/UNIFAL/Poços de Caldas
Rua Corumbá, 72, Jardim dos Estados.
CEP: 37701-100, Poços de Caldas, Minas Gerais.
e-mail: adonizetti@hotmail.com

³Departamento de Engenharia Ambiental /UFMT/Uberaba
Avenida Doutor Randolpho Borges Jr., 1250.
CEP: 38064-200, Uberaba, Minas Gerais.
e-mail: diegosardinha@icte.ufmt.edu.br

Resumo

Este trabalho utilizou o transporte específico de cátions e ânions na bacia hidrográfica do Ribeirão Preto, localizada em Ribeirão Preto (SP), para avaliar como entradas naturais e antropogênicas podem modificar a qualidade das águas superficiais nesta bacia. Sete pontos de amostragem foram escolhidos e as campanhas de campo realizadas em 18/02/2006, 19/04/2006 e 24/06/2006, período que compreende a variação sazonal mais extrema na vazão do Ribeirão Preto, sendo analisado: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, condutividade, Ca, Na, K, Mg, SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- e Cl⁻. A composição química das águas superficiais do Ribeirão Preto é dominada pela alteração das rochas da Formação Serra Geral, sendo que esse ribeirão, após sua passagem pela cidade de Ribeirão Preto, recebe diversos elementos/compostos devido aos efluentes domésticos, fato também observado para seus principais afluentes (córregos do Saudoso e Monte Alegre).

Palavras-chave: Geoquímica de águas superficiais, Transporte específico de cátions e ânions, Interação água-rocha/solo, Influências antropogênicas, Gerenciamento ambiental.

Abstract

This work utilized the annual flux of cations and anions at Ribeirão Preto watershed, located at Ribeirão Preto (SP), to evaluate how natural and anthropogenic inputs can modify the freshwater quality in this basin. Seven sampling points were chosen and the field campaigns realized in 02/18/2006, 04/19/2006 and 06/24/2006, period that comprises the more extreme seasonal variations in discharge from Ribeirão Preto, being analyzed: temperature, pH, dissolved oxygen, electrical conductivity, Ca, Na, K, Mg, SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- and Cl⁻. The chemical composition of freshwaters from Ribeirão Preto watershed is dominated by weathering of rocks derived from Serra Geral Formation, being that this stream, downstream from Ribeirão Preto city, receives several elements/compounds due to domestic effluents, fact also observed to their principals affluent (Saudoso e Monte Alegre creeks).

Keywords: Geochemistry of freshwaters, Annual flux of cations and anions; Water-rock interaction; Anthropogenic influences; Environmental management.

1. Introdução

Entre os recursos naturais que o homem dispõe, a água aparece como um dos mais importantes, sendo indispensável para a sua sobrevivência. Do volume total 1.386 milhões de km³ de água na Terra, 97,7% é de água salgada e os 2,3% restantes são de água doce Rebouças et al. (2002). Quanto à água doce, 68,9% estão congelados nas calotas polares do Ártico, Antártida e nas regiões montanhosas. A água subterrânea compreende 29,9% do volume total de água doce do planeta, sendo somente 0,3% encontrada nos lagos, rios e reservatórios, com o restante estando na biomassa e na atmosfera sob a forma de vapor. No Brasil, a Região Norte concentra 68,5% dos recursos hídricos, enquanto que o Nordeste tem 3,3%, Sudeste 6,0%, Sul 6,5% e Centro-Oeste 15,7% Rebouças et al. (2002). O interessante é que apesar de a região Norte possuir a maior concentração da nossa água doce, possui somente 6,8%.

A preocupação com a qualidade da água é relativamente recente. Os projetos mais antigos de aproveitamento de recursos hídricos abordavam com maior ênfase os aspectos quantitativos, procurando garantir as vazões necessárias aos diversos usos previstos para os mesmos. O desenvolvimento da sociedade urbana e industrial ocorreu de forma desordenada, sem planejamento, à custa de níveis crescentes de poluição e degradação ambiental. Esses níveis de degradação deram início a impactos negativos significantes, comprometendo a qualidade do ar, água e a saúde humana nas cidades, transformando rios em verdadeiros esgotos a céu aberto, reduzindo a fertilidade do solo e aumento as áreas desérticas Braga et al. (2002).

A bacia hidrográfica surge, então, como a unidade a ser considerada quando se deseja a preservação de recursos hídricos e corresponde a um sistema biofísico

2. Aspectos gerais da bacia do Ribeirão Preto

A bacia do Ribeirão Preto (Fig. 1) possui área de aproximadamente 346 Km², situando-se na região nordeste do Estado de São Paulo. De acordo com o Decreto Estadual N^o 10.755, de 22 de novembro de 1977, o Ribeirão Preto está enquadrado como Classe 4. A nascente do Ribeirão Preto localiza-se na cidade de Cravinhos, a uma altitude aproximada de 840 metros. Ao longo de seu curso principal, a bacia drena a área urbana do município de Ribeirão Preto, além do distrito de Bonfim Paulista, recebendo seus efluentes domésticos e industriais. O município de Ribeirão Preto é o que apresenta maior população (cerca de 600.000 pessoas), sendo sua taxa de urbanização superior a 99% IBGE (2003).

O clima do município de Ribeirão Preto é do tipo Cwa, ou seja, tropical úmido, caracterizado pelo verão chuvoso e pelo inverno seco, apresentando precipitação média anual de 1.476,6 mm e mensal de 114,9 mm DAEE (2006), sendo o mês de janeiro é o mais chuvoso (255,7 mm) e agosto o mais seco (20,1 mm) (Fig. 2). No verão, a temperatura média mensal máxima é de cerca de 30°C (média de 25°C) e umidade relativa do ar em torno de 80%. Já o inverno apresenta uma temperatura média mensal mínima em torno de 13°C (média de 19°C) e umidade relativa de 60%.

e sócio econômico integrado e interdependente, contemplando habitats naturais, diversas atividades humanas e unidades de paisagem. A complexidade dos processos relacionados ao ciclo hidrológico aliado às ações antrópicas interferentes, faz com que a bacia hidrográfica seja adotada como unidade de estudo, planejamento e gerenciamento integrado. Assim, tem-se procurado o manejo integrado de bacias hidrográficas com todos os fatores (biológicos, físicos, culturais e sócio-econômicos) envolvidos na complexa relação entre os componentes naturais e antrópicos Conceição & Bonotto (2002); Souza & Tundisi (2003).

O município de Ribeirão Preto (SP) apresenta densa e crescente urbanização e falta de planejamento, gerando impactos pontuais e difusos na bacia que drena esta região, no caso a bacia do Ribeirão Preto. A região de Ribeirão Preto é considerada como uma das mais desenvolvidas do estado, com economia predominante agro-industrial, onde a cana-de-açúcar e os citros são as principais culturas, além de ser um pólo de atração das atividades comerciais e de prestação de serviços, cuja área de influência extrapola os limites do próprio Estado de São Paulo. Assim, este trabalho tem como principal diretriz avaliar o transporte específico de cátions e ânions nesta importante bacia hidrográfica paulista, identificando a contribuição relativa do intemperismo das rochas da Formação Serra Geral para a qualidade das águas superficiais desta bacia. Além disso, a poluição ocasionada pelos municípios integrantes, que pode estar modificando as condições naturais da bacia do Ribeirão Preto, também será avaliada, auxiliando no conhecimento dos ecossistemas aquáticos, fornecendo importantes subsídios para um desenvolvimento sustentável nesta importante bacia hidrográfica.

A bacia do Ribeirão Preto encontra-se em uma região com rochas ígneas e sedimentares pertencentes ao Grupo São Bento (Fig. 1). A Formação Botucatu é composta por arenitos de granulação fina a média com porções argilosas de idade Jurássica. No início do Cretáceo, extensos processos tectônicos desencadearam o extravasamento de lavas basálticas da Formação Serra Geral IPT (1981). Em relação aos aspectos geomorfológicos, a região de Ribeirão Preto encontra-se em sua maior parte na província das Cuestas Basálticas, predominando os sistemas de “Colinas Amplas” e “Morros Arredondados”.

Os solos da bacia do Ribeirão Preto podem ser divididos em dois conjuntos. O primeiro é formado por Latossolos (roxo, vermelho-escuro e vermelho-amarelo) desenvolvidos, com alterações evidentes dos minerais originais devido a forte influência das condições climáticas locais. O segundo conjunto caracteriza-se por Neossolos Líticos e Quartzarênicos, Cambissolos e Gleissolos. No município de Ribeirão Preto, há uma forte presença do cultivo de cana-de-açúcar (cerca de 76% da área do município), compreendendo ainda pequenas áreas de pastagem e de vegetação natural.

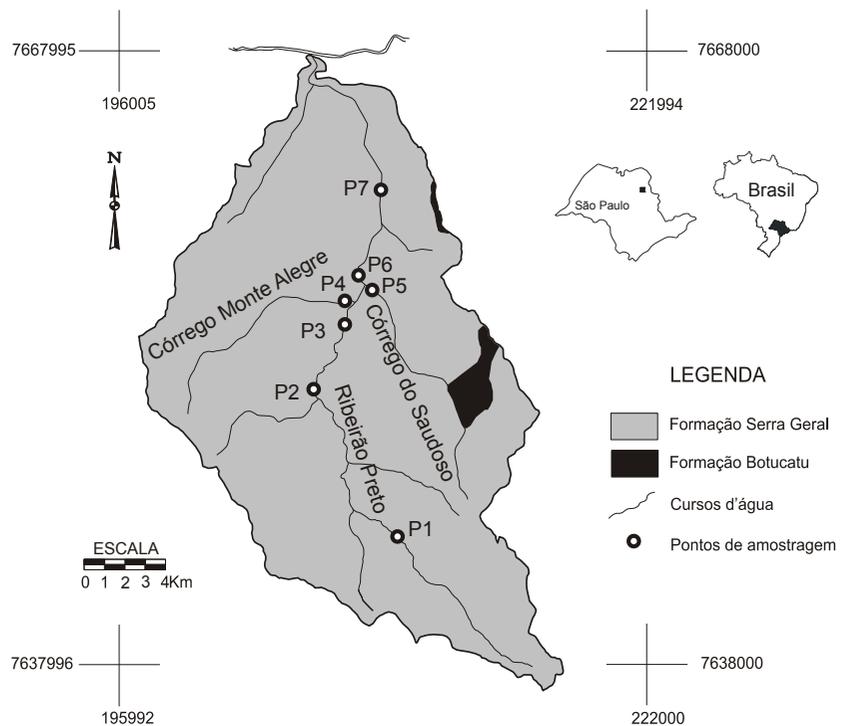


Figura 1
Mapa geológico com os pontos de amostragem de águas superficiais na bacia do Ribeirão Preto
P1, P2, P3, P6 e P7 - Ribeirão Preto
P4 - Córrego Monte Alegre
P5 - Córrego do Saudoso

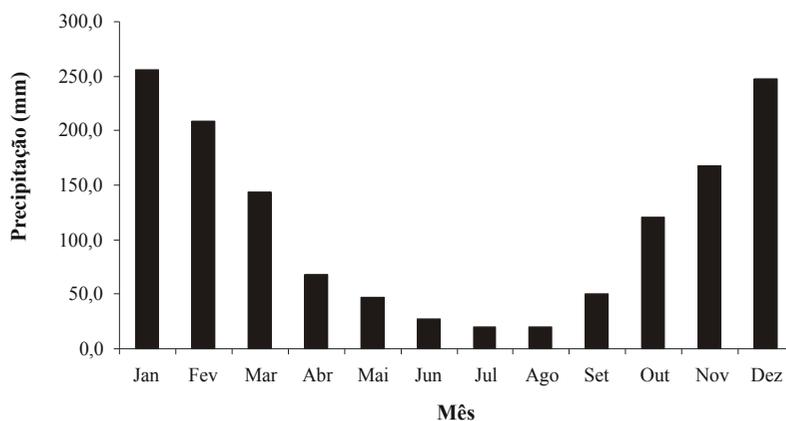


Figura 2
Média total mensal de chuva para o período de 1980 a 2005 na bacia do Ribeirão Preto (DAEE, 2006).

3. Metodologia

Primeiramente, realizou-se uma análise exploratória de reconhecimento da bacia do Ribeirão Preto com a finalidade de identificar os pontos de amostragem, assim como os principais impactos negativos nos cursos d'água que a formam. Após esta etapa, selecionaram-se sete pontos de amostragem (Fig. 1), sendo as campanhas de campo conduzidas em 18/02/2006, 19/04/2006 e 24/06/2006. Tal período foi escolhido porque envolve a mais extrema variação da precipitação (ver Fig. 2, mínimos valores em julho-agosto e máximos em dezembro-janeiro), e, conseqüentemente, na vazão do Ribeirão Preto.

As amostras de águas superficiais coletadas foram divididas em três alíquotas e armazenadas em vasilhames de polietileno com diferentes condições:

- Águas superficiais naturais foram caracterizadas em pH, temperatura (°C), oxigênio dissolvido (mg/L) e condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) através de equipamentos (YSI Model 85) de leitura direta no próprio campo.
- Águas superficiais filtradas (membrana Millipore 0,45

μm) foram usadas para a determinação de sulfato, nitrato, fosfato, alcalinidade e cloreto. Sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, 0 a $70 \pm 0,9$ mg/L), fosfato (método do ácido ascórbico, 0 a $3 \pm 0,01$ mg/L) e nitrato (redução de cádmio, 0 a $30 \pm 0,8$ mg/L) foram quantificados por espectrofotômetro HACH DR-2800 Hach (1992). Cloreto (0,01 a $100 \pm 0,02$ mg/L) foi quantificado pelo aparelho de sistema de aquisição de dados e análise da calculadora gráfica TI-89 (Texas Instruments) e a alcalinidade (1 e $500 \pm 0,2$ mg/L) quantificada por titulação com ácido sulfúrico 0,01N Hach (1992).

- Águas filtradas e acidificadas (HNO_3 , $\text{pH} < 2$) foram usadas para a quantificação dos teores de Na, K, Ca e Mg através de espectrometria de absorção atômica (AAS).

A vazão em todos os pontos de amostragem foi medida utilizando-se uma trena, um objeto flutuador e um cronômetro, sendo as variáveis colocadas posteriormente na seguinte equação:

$$Q = \frac{A \times D \times C}{T} \quad (1)$$

Onde:

Q = vazão (m^3/s); A = área da seção transversal do rio (m^2);

D = distância usada para medir a velocidade do rio (m);

C = coeficiente de correção (0,9 para rios com fundo lodoso);
 T = tempo (s) gasto pelo objeto flutuador para atravessar a distância D .

4. Resultados e discussões

Variáveis físico-químicas

Os resultados das análises físico-químicas durante o período de coleta são apresentados na Tabela 1 e confirmaram que as vazões medidas em todos os pontos da amostragem mostraram-se mais elevadas no verão chuvoso do que no inverno seco, conforme esperado.

Através da condutividade é possível: quantificar os macro-nutrientes, obter informações sobre a produção primária e a decomposição, além de identificar as fontes poluidoras e diferenças hidrogeoquímicas, dentre outras Esteves (1998). Os menores valores de condutividade elétrica foram obtidos para o Ribeirão Preto próximo à sua nascente (P1 e P2), sendo os maiores valores caracterizados sempre no Ribeirão Preto P6 e P7. Apesar do intemperismo das rochas poder elevar a condutividade, acredita-se que a elevação se deve principalmente à contribuição de efluentes domésticos provenientes da cidade de Ribeirão Preto. Os córregos do Monte Alegre e do Saudoso também possuem valores de condutividade maiores que os dos pontos P1 e P2, também devido à contribuição de efluentes domésticos.

A temperatura de água pode afetar a vida aquática, a concentração de oxigênio dissolvido e a demanda biológica de oxigênio Tundisi (1986). Dentre os pontos analisados, o valor máximo de temperatura foi registrado na primeira coleta no Córrego do Saudoso P5 (28,2°C), sendo o menor valor encontrado no ponto P2 (19,6°C) na última coleta,

podendo assim, observar uma variação de aproximadamente 8°C de temperatura da água entre o verão e o inverno. Outro fator a se destacar é o aumento da temperatura ao Ribeirão Preto, fato devido provavelmente ao despejo de esgotos sanitários.

Com relação ao pH, observa-se estreita interdependência entre as comunidades vegetais, animais e o meio aquático, atuando diretamente nos processos de permeabilidade da membrana celular, interferindo, portanto, no transporte iônico intra e extracelular Esteves (1998). O valor máximo foi registrado no Ribeirão Preto próximo à sua nascente P1 (7,3) no dia 24/06/2006 e o menor valor no ponto P4 (6,8) no dia 18/02/2006. Os valores obtidos em todos os pontos de amostragem indicam que as águas da Bacia do Ribeirão Preto se encontram próximo à neutralidade, obtendo-se sempre os maiores valores na época de seca, inversamente ao observado para a vazão.

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio é um dos mais importantes na dinâmica e caracterização de ecossistemas aquáticos. As principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese. Por outro lado, as perdas se devem ao consumo pela decomposição da matéria orgânica (oxidação), difusão para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos Tundisi (1986). Os maiores valores de oxigênio dissolvido sempre

Ponto de amostragem	Vazão (m^3/s)	Cond ($\mu S/cm$)	Temp ($^{\circ}C$)	pH	OD (mg/L)
Data de amostragem: 18/02/2006					
P1	1,4	90,0	26,8	7,1	6,8
P2	4,4	90,0	26,2	6,9	5,8
P3	4,9	130,0	27,0	6,9	6,2
P4	1,9	120,0	27,9	6,8	3,9
P5	1,7	140,0	28,2	6,9	3,5
P6	8,6	150,0	27,4	7,0	1,9
P7	10,0	170,0	28,1	6,9	1,6
Data de amostragem: 19/04/2006					
P1	1,0	90,0	25,4	7,2	7,1
P2	3,2	90,0	25,0	7,1	7,0
P3	3,6	120,0	26,5	7,1	6,9
P4	1,4	130,0	26,8	6,9	2,8
P5	1,2	150,0	26,4	6,9	1,8
P6	6,3	160,0	26,8	6,9	1,6
P7	7,3	180,0	26,9	7,0	0,9
Data de amostragem: 24/06/2006					
P1	0,2	100,0	19,7	7,3	5,8
P2	0,6	100,0	19,6	7,1	5,0
P3	0,7	152,0	19,7	7,1	5,0
P4	0,3	147,0	20,0	7,0	1,2
P5	0,3	166,0	21,0	7,1	1,1
P6	1,2	175,0	21,4	7,0	1,0
P7	1,4	191,0	21,7	7,0	0,6

Tabela 1

Resultados dos parâmetros físico-químicos nas águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto.

P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto;

P4 – Córrego do Monte Alegre;

P5 – Córrego do Saudoso.

foram obtidos no ponto P1 indicando a ocorrência de boa oxigenação na nascente do Ribeirão Preto. A menor concentração de oxigênio dissolvido também foi sempre encontrada no ponto P7, fato que pode ser atribuído à decomposição de matéria orgânica oriunda dos efluentes domésticos da cidade de Ribeirão Preto. Os valores de oxigênio dissolvido diminuem na época de seca, fato inverso à condutividade, pH e

vazão, indicando uma maior diluição na época de chuva dos efluentes lançados *in natura* na bacia do Ribeirão Preto. Os valores de oxigênio dissolvido do Ribeirão Preto nos pontos P6, P7 (todas as amostras), P5 (19/04/2006 e 24/06/2006) e P4 (24/06/2006) estiveram abaixo do limite exigido pela Resolução CONAMA 357/05 (CONAMA, 2005) para rios de Classe 4 (2 mg/L).

Composição iônica

Na Tabela 2 constam os resultados obtidos para os principais cátions e ânions dissolvidos nas águas fluviais da bacia

do Ribeirão Preto, estando as médias ponderadas ilustradas na Figura 3, sendo determinada a partir da seguinte equação:

$$C_E = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (1)$$

Onde: C_E = média ponderada do parâmetro (mg/L); C_i = concentração do parâmetro na i -ésima amostra (mg/L); V_i = vazão do rio durante a coleta da i -ésima amostra (m^3/s).

O elemento cálcio tem grande importância em ecossistemas aquáticos, pois sua dinâmica influencia a ciclagem de outros elementos importantes como o fósforo. Além disso, interfere em um dos fatores físico-químicos mais importantes do meio aquático que é o pH Wetzel (1983). O magnésio é um constituinte necessário da clorofila, sem a qual nenhum ecossistema poderia funcionar. Já o sódio possui as mesmas funções que o potássio, atuando na troca e transporte de outros íons para os meios intra e extracelulares Esteves (1998). A alcalinidade decorre da presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, quase sempre alcalinos ou alcalino-terrosos Wet-

zel (1983). Quanto ao cloreto, nas águas tratadas, a adição de cloro puro ou em solução leva a uma elevação do nível de cloreto, resultante das reações de dissociação do cloro na água CETESB (2005). Há um aumento de Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- e Cl^- ao longo do Ribeirão Preto em todas as épocas de estudo, devido à entrada de efluentes do município de Ribeirão Preto. Além disso, há o aumento desses elementos em todos os pontos de amostragem na época de seca devido a uma menor diluição dos efluentes pelas águas de chuva e maior tempo de atuação do intemperismo químico, aumentando, com isso, os valores obtidos de condutividade e pH.

Os resultados obtidos para os principais ânions dissolvidos sugerem que o Ribeirão Preto se enquadra na Classe 4 da Resolução CONAMA 357/05, porém, em termos de fósforo e

Ponto de amostragem	Ca	Mg	Na	K	HCO_3^-	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	NO_3^-
Data da amostragem: 18/02/2006									
P1	12,84	2,81	2,33	3,87	46,73	1,24	0,11	1,00	2,64
P2	16,39	3,08	2,33	3,81	48,19	2,02	0,14	1,00	3,84
P3	17,06	3,40	2,40	3,89	55,51	1,53	0,15	3,00	5,60
P4	15,59	2,96	2,31	3,33	50,63	2,27	0,12	2,00	7,04
P5	16,41	3,25	2,31	4,09	53,07	2,27	0,11	3,00	5,40
P6	14,43	3,10	2,33	4,36	52,46	1,66	0,12	3,00	5,96
P7	16,32	3,48	2,37	4,44	61,61	1,79	0,18	7,00	6,64
Data da amostragem: 19/04/2006									
P1	19,56	4,83	2,35	4,42	48,80	1,90	0,11	1,00	4,44
P2	20,81	5,00	2,22	4,32	49,50	2,16	0,15	1,00	4,84
P3	21,18	5,08	2,24	4,95	61,00	2,27	0,16	3,00	6,16
P4	17,97	5,52	2,34	4,19	53,70	3,46	0,20	2,00	11,00
P5	22,85	4,46	2,27	4,13	65,30	3,84	0,19	2,00	8,80
P6	21,47	4,76	2,35	4,57	66,70	3,30	0,18	3,00	7,92
P7	23,64	4,84	2,47	4,85	79,30	3,56	0,22	9,00	8,48
Data da amostragem: 26/06/2006									
P1	23,60	5,52	10,36	5,89	52,22	6,43	0,65	2,00	4,40
P2	23,95	6,16	11,34	6,19	55,51	7,13	0,65	3,00	4,64
P3	24,44	6,20	13,85	6,29	78,69	8,45	0,66	5,00	4,84
P4	26,77	4,86	7,94	5,40	66,12	6,48	0,62	4,00	19,80
P5	26,51	4,95	15,96	5,64	71,37	6,84	0,64	4,00	18,48
P6	25,48	5,34	10,07	5,24	73,44	6,78	0,63	5,00	16,16
P7	26,99	5,88	11,54	5,47	82,30	6,97	0,74	10,00	17,88

Tabela 2
Concentração de cátions e ânions (mg/L)
nas águas superficiais da bacia do
Ribeirão Preto.
P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto;
P4 – Córrego do Monte Alegre;
P5 – Córrego do Saudoso.

nitrito, algumas amostras apresentaram valores maiores que o permitido para a Classe 4 (máximo de 0,15 e 10 mg/L, respectivamente). O fósforo é um elemento fundamental para o metabolismo dos seres vivos, tais como o armazenamento de energia (ATP) e a estruturação da membrana plasmática (fosfolipídeos) Esteves (1998). O nitrato, íon altamente solúvel, é encontrado em águas como resultado da oxidação de compostos nitrogenados. O íon sulfato assume maior importância na produtividade do ecossistema, visto que constitui a principal fonte de enxofre para os produtores primários Tundisi (1986). Dos pontos P4 ao P7 foram encontrados os maiores valores de fosfato, nitrato e sulfato, podendo atribuir estas altas concentrações às descargas de efluentes da cidade de Ribeirão Preto. Esses elementos tiveram um comportamento semelhante aos cátions, condutividade e pH, confirmando que o aumento em suas concentrações na época de seca é devido principalmente ao menor efeito da diluição dos efluentes pelas águas de chuva. Para o Ribeirão Preto, após a cidade de Ribeirão Preto, e seus afluentes (córregos Monte Alegre e Saudoso), os altos valores destes ânions devem ser considerados como fatores desencadeadores do processo de eutrofização, provocando o crescimento exagerado dos organismos aquáticos autotróficos e consumo de grande quantidade de oxigênio, como indicado pelos baixos valores de oxigênio dissolvido nestes pontos.

A dureza da água é função da quantidade de sais de cálcio e magnésio dissolvidos nas águas Sawyer et al. (2000). Águas moles podem ser relatadas como águas com baixa concentração de cátions e vários estudos por todo o mundo (Estados Unidos, Escócia, Suécia e Japão) concluem que comunidades com águas relativamente mais duras têm menor taxa de doenças no coração que comunidades com águas moles Keller (2000). Todas as amostras de água da bacia do Ribeirão Preto são classificadas como dureza moderada, ou seja, com concentração de CaCO_3 variando entre 50 a 150 mg/L. Utilizando-se os principais cátions e ânions discutidos neste estudo ainda é possível classificar quimicamente as águas superficiais do Ribeirão Preto. Para isso, utilizou-se um método gráfico proposto por Piper (1944) e usado frequentemente na hidrogeologia Conceição & Bonotto (2002). Em relação aos cátions dissolvidos, os pontos analisados possuem suas águas classificadas como cálcicas, e em relação aos ânions dissolvidos, todas as águas foram classificadas como alcalinas bicarbonatadas (Fig. 4). Esse comportamento também pode ser observado para o Rio Jaboatão – Pernambuco Souza & Tundisi (2003), Rio Corumbataí e tributários – São Paulo Conceição & Bonotto (2004) e Ribeirão do Meio - São Paulo Conceição et al. (2007).

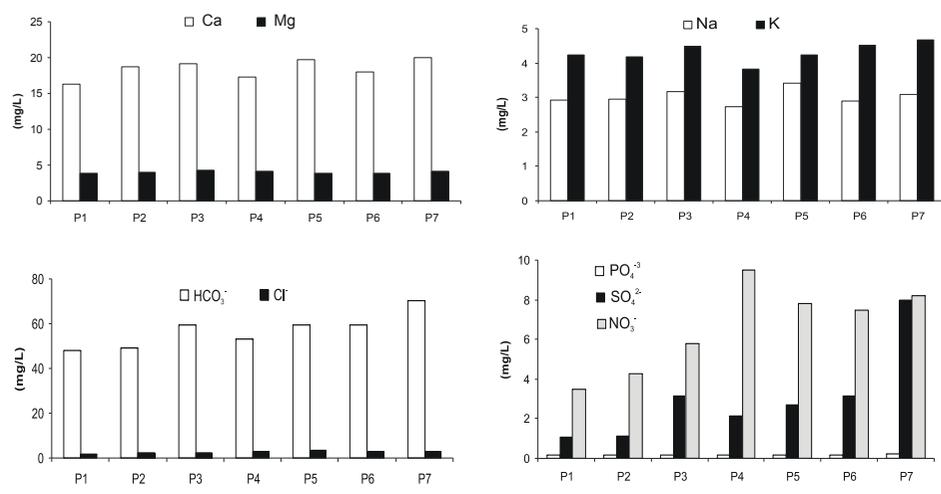


Figura 3 Média ponderada de cátions e ânions nas águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto. P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

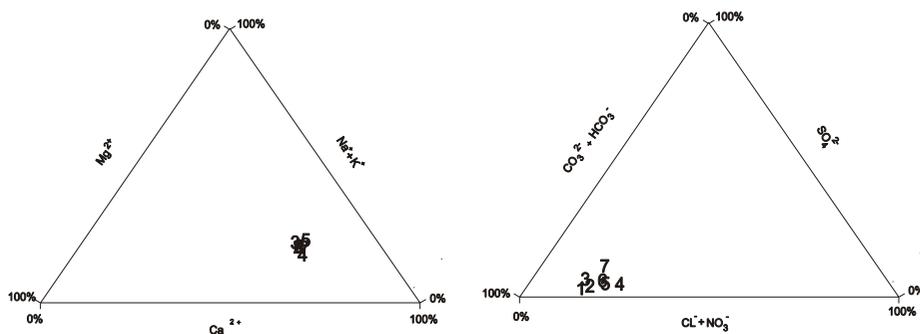


Figura 4 Classificação das águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto de acordo com o Diagrama de Piper (1944). P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

Transporte específico de cátions e ânions

Para estimar o transporte específico de elementos/compostos ($\text{t}/\text{km}^2/\text{ano}$) na bacia do Ribeirão Preto, é necessário conhecer a média ponderada de cátions e ânions, além da área e vazão média, durante o período de coleta, em cada ponto de amostragem (P1 = 40 km^2 e 0,9 m^3/s , P2 = 128 km^2 e 2,7 m^3/s , P3 = 143 km^2 e 3,1 m^3/s , P4 = 56 km^2 e 1,2 m^3/s , P5 = 49 km^2 e 1,6 m^3/s , P6 = 252 km^2 e 5,4 m^3/s e P7 = 292 km^2 e 6,2

m^3/s) Conceição & Bonotto (2002). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3 (Fig. 5). O fluxo diário instantâneo (Fig. 6) pode ser avaliado através da soma de todos os cátions e ânions no Ribeirão do Meio no ponto P7 e as vazões diárias (Tabela 1). Esse parâmetro está em função da vazão, em acordo com a maioria dos rios mundiais Berner & Berner (1996); Conceição & Bonotto (2004), sendo a maior parte do mate-

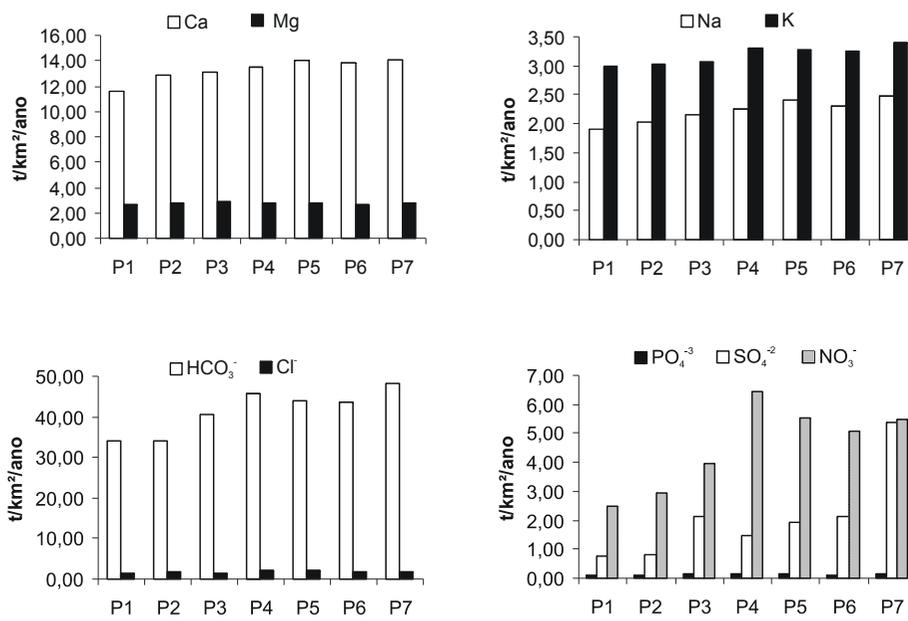


Figura 5
Transporte específico de cátions e ânions na bacia do Ribeirão Preto. P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

Ponto de amostragem	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
P1	11,54	2,70	1,84	3,00	34,02	1,33	0,11	0,76	2,46
P2	12,87	2,79	2,03	3,01	33,96	1,68	0,12	0,79	2,95
P3	13,13	2,91	2,17	3,06	40,57	1,69	0,13	2,15	3,94
P4	13,71	2,97	2,32	3,28	45,79	2,05	0,13	1,45	6,43
P5	13,97	2,93	2,41	3,19	42,00	2,28	0,13	1,90	5,51
P6	13,56	2,94	2,25	3,15	42,26	2,10	0,14	2,13	5,05
P7	13,87	3,01	2,56	3,33	46,91	2,20	0,16	5,36	5,48

Tabela 3
Transporte específico de cátions e ânions (t/km²/ano) na bacia do Ribeirão Preto. P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

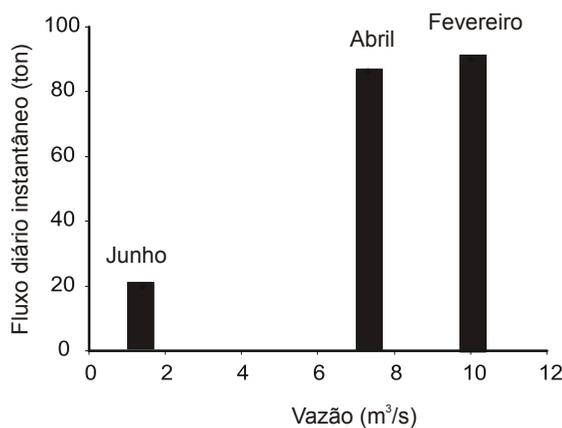


Figura 6
Fluxo instantâneo diário versus vazão de amostragem (P7) para a bacia do Ribeirão Preto.

rial dissolvido transportado durante a época de verão (Fig. 6). Usando a média ponderada da soma dos cátions e ânions, a média da vazão e área deste mesmo ponto, é possível calcular uma quantidade anual removida de material dissolvido de 73 ton/km²/ano.

Os pontos P1 e P2 estão situados antes da cidade de Ribeirão Preto, possuindo os menores valores de transporte específico de cátions e ânions. Quanto aos impactos na qualidade da água nestes pontos, observa-se baixa presença de poluição, como indicado pelos parâmetros físico-químicos e químicos (Tabelas 1 e 2). Assim, os pontos P1 e P2 ainda possuem uma característica mais próxima ao comportamento natural de cátions e ânions dissolvidos nas águas do Ribeirão Preto, permitindo discutir as suas origens. Pedro & Sieffermann (1979) consideraram que parte da origem de cátions e ânions nas águas superficiais é devido ao intemperismo das rochas, segundo a reação:

Minerais primários + H₂O + CO₂ = minerais secundários (argilas) + HCO₃⁻ + H₂SiO₄ + solução lixiviada.

A degradação primária ou total destruição das estruturas dos minerais primários pode produzir fases secundárias, onde o processo é fortemente influenciado pela natureza dos minerais primários, clima, biosfera e pelo tempo Martini & Chesworth (1992). Em relação aos processos intempéricos, a bacia do Ribeirão Preto está inserida em uma região onde o clima (pluviosidade de 1.476,6 mm/ano e temperatura de 22° C) causa uma alteração química moderada, com predomínio do processo de monossilicização (geração de argilo-minerais, tipo caolinita caracterizada pela relação 1:1 de Si:Al). Esse processo ocorre pela hidrólise parcial da rocha mãe, com parte do Si permanecendo no perfil de alteração e Na, Ca, K e Mg sendo eliminados Toledo et al. (2000). A bacia do Ribeirão Preto é composta quase que totalmente (98%) por rochas magmáticas da Formação Serra Geral. A mineralogia

dessas rochas é representada por quartzo - SiO_2 , labradorita - $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})\text{Si}_2\text{O}_8$, augita - $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ e magnetita - Fe_3O_4 , indicando que através da hidrólise parcial destes minerais é esperado a presença dos elementos mais solúveis nas águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto. Estes cátions ainda podem estar sendo introduzidos na bacia do Ribeirão Preto através da deposição atmosférica, como já demonstrado por Conceição & Bonotto (2004) para a bacia do Rio Corumbataí (SP). Assim, se faz necessário mais estudos que quantifiquem as deposições atmosféricas destes cátions, permitindo estimar o real valor de transporte específico destes elementos originados pelo intemperismo das rochas magmáticas da Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto.

Além disso, as rochas da bacia do Ribeirão Preto não possuem concentração significativa de Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} nos seus minerais e, conseqüentemente, pouca entrada natural desses elementos/compostos é esperada devido ao processo de interação água/rocha. Assim, os altos valores de transporte de Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} nos pontos P1 e P2 podem ser atribuídos às entradas atmosféricas na bacia do Ribeirão Preto. Tráfego de veículos e queima de combustíveis fósseis são importantes fontes de SO_x , NO_x e Cl^- para a atmosfera. Os compostos de SO_x e NO_x são oxidados para H_2SO_4 - HNO_3 e removidos pela precipitação. Outras fontes de nitratos e sulfatos são as atividades biológicas, especialmente em regiões tropicais, queimada nas plantações de cana-de-açúcar e volatilização de N derivados de fertilizantes fosfatados Lara et al. (2001); Conceição & Bonotto (2004). Em relação ao Cl^- , outras fontes poderiam ser descritas, tais como: influência marinha (natural), incineradores, fertilizantes, combustão ou decomposição de compostos organoclorados e indústrias de produção de papel Négrel &

Roy (1998); Sanusi et al. (1996). As entradas de fosfato para a atmosfera podem ser atribuídas a fontes antropogênicas, pois a bacia do Ribeirão Preto, no período de chuva, recebe alta quantidade de fosfato derivado de fertilizantes utilizados nas plantações de cana-de-açúcar.

Conforme esperado, os valores de transporte específico de cátions e ânions encontrados nos demais pontos (P3, P4, P5, P6 e P7), todos localizados dentro da área urbana do município de Ribeirão Preto, não podem ser explicados apenas pela atuação dos processos intempéricos na bacia, de maneira que entradas antrópicas devem estar contribuindo para a elevação dos valores. Atualmente, o Ribeirão Preto e seus afluentes (córregos Monte Alegre e do Saudoso), após passar pela cidade de Ribeirão Preto, sofrem graves impactos ambientais, sendo intensamente alterada sua qualidade de água (como já evidenciado pelos parâmetros físico-químicos e químicos discutidos neste trabalho), possuindo forte odor, presença de larvas, vermes vermelhos e óleos, além da ausência de vegetação e animais silvestres. A cidade de Ribeirão Preto, no período deste estudo, não possuía estação de tratamento de esgoto, por isso a principal fonte de poluição para o Ribeirão Preto era o esgoto doméstico, fazendo com que ele tenha características piores que a da Classe 4 CONAMA (2005), indicando um uso restrito deste recurso natural, ou seja, suas águas somente podem ser destinadas à navegação e à harmonia paisagística. Há também o problema das atividades de mineração (basalto) e agroindustriais que contribuem com entradas de alguns elementos/compostos. Tais mecanismos reforçam a proposição da ocorrência de eutrofização no Ribeirão Preto, gerada como conseqüência dessas entradas antropogênicas. Os valores de transporte específico expressos na Tabela 3 claramente evidenciam estes aspectos.

5. Considerações finais

Os resultados da presente investigação conduzida na bacia do Ribeirão Preto levaram em conta parâmetros que permitiriam avaliar alterações na qualidade das águas superficiais e identificar possíveis impactos ambientais que acontecem nessa bacia. O Ribeirão Preto e seus afluentes são enquadrados na Classe 4 e ao longo de seu curso as características deveriam ser compatíveis com a classe de seu enquadramento. Porém, os parâmetros físico-químicos e químicos analisados indicaram que isto não acontece. Os pontos P1 e P2 estão situados antes da cidade de Ribeirão Preto, possuindo os menores valores de transporte específico de cátions e ânions, fato que pode ser explicado pelo intemperismo das rochas magmáticas da formação Serra Geral e pela deposição atmosférica. Os altos valores de transporte encontrados nos demais pontos (P3, P4, P5, P6 e P7), todos localizados dentro da área urbana do município de Ribeirão Preto, são atribuídos às entradas

antropogênicas, ou seja, efluentes domésticos e atividades de mineração e agroindústria. Com isso, verifica-se que a maioria dos problemas ambientais na bacia do Ribeirão Preto tem como causas principais a sua má utilização e falta de planejamento. Uma política que engloba como principal prioridade o desenvolvimento sustentável (desenvolvimento sócio-econômico com justiça social e em harmonia com o meio ambiente) deve ser exercida nesta bacia, sendo recomendado algumas ações que deveriam ser implantados na bacia do Ribeirão Preto, tais como: planejamento ambiental e instalações de estações de tratamento de esgoto, implantação de programas de educação ambiental para minimizar os problemas com lixo e lançamentos de esgoto nos cursos d'água e monitoramento quantitativo e qualitativo em escala espacial e temporal das águas fluviais, subterrâneas e pluviais da bacia do Ribeirão Preto.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (Processo nº 2005/59203-1) pelo suporte financeiro deste trabalho.

Carolina Mathias dos Santos agradece a CAPES pela bolsa de Mestrado concedida.

7. Referências bibliográficas

Berner, E.K. & Berner, R.A. (1996) Global environment. Water, air and geochemical cycles. New Jersey/ Prentice Hall, 367p.

- Braga, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J.G.L.; Barros, M.T.L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S. (2002) *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo/Prentice Hall, 305p.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2005) *Variáveis de qualidade das águas*. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 19 jun. 2005.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005) *Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005*, IBAMA.
- Conceição, F.T. & Bonotto, D.M. (2002) *Relações hidroquímicas aplicadas a avaliação da qualidade de água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP)*. *Geochimica Brasiliensis*, 16(1):1-21.
- Conceição, F.T. & Bonotto, D.M. (2004) *Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil*. *Applied Geochemistry*, 19(4):575-591.
- Conceição, F. T.; Sardinha, D. S.; Souza, A. D. G.; Bonotto, D. M. (2007) *Hydrochemical relationships at Meio Stream Watershed, Leme, São Paulo State*. *Revista Brasileira de Geociências*, 37(2):390-401.
- DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica (2006). Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br>. Acesso em: 12 set. 2006.
- Esteves, F.A. (1988) *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro/ Interciência/ Finep, 602p.
- Hach (1992) *Water Analysis Handbook*. 2ed Edition/Loveland/Hach Company, 658p.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2003) *Censo 2003*. Disponível em: <http://www.ibge.br>. Acesso em: 03 mar. 2006.
- IPT - Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo (1981) *Mapa Geológico do Estado de São Paulo: Escala 1:500.000*. IPT, São Paulo.
- Keller, E.A. (2000) *Environmental Geology*. 8thed./New Jersey/Prentice-Hall, 564p.
- Lara, L.B.L.S.; Artaxo, P.; Martinelli, L.A.; Victoria, R.L.; Camargo, P.B.; Krusche, A.; Ayres, G.P.; Ferraz, E.S.B.; Ballester, M.V. (2001) *Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast Brazil*. *Atmospheric Environment*, 35: 4937-4945.
- Martini, I.P. & Chesworth, W. (1992) *Weathering, soils and paleosols*. Amsterdam/ Elsevier Science Publications, 618p.
- Négre, P. & Roy, S. (1998) *Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study*. *Applied Geochemistry*, 13: 941-952.
- Pedro, G. & Sieffermann G. (1979) *Weathering of rocks and formation of soils*. In: Pedro, G.; Sieffermann, G.; Siegel, F. R. *Review in Modern Problems of Geochemistry*. UNESCO, p:39-54 .
- Piper, A.M. (1944) *A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses*. *Trans. Amer./Geophysical Union*, 25:914-928.
- Rebouças, A. C.; Braga, B.; Tundisi, J. G. (2002) *Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação*. 2° ed/São Paulo/Escreituras Editora, 703p.
- Sanusi, A.; Wortham, H.; Millet, M.; Mirabel, P. (1996) *Chemical composition of rainwater in eastern France*. *Atmospheric Environment*, 30: 59-71.
- Sawyer, C.N.; McCarty, P.L.; Parkin, G. F. (2000) *Chemistry for sanitary engineers*. 4° ed/New York/ McGraw-Hill, 634p.
- Souza, A.D.G.; Tundisi, J.G. (2003) *Water quality in watershed of the Jaboaão River (Pernambuco, Brazil): a case study*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 4:711-721.
- Toledo, M.C.M.; Oliveira, S.M.B.; Melfi, A. (2000) *Intemperismo e formação do solo*. In: Teixeira, W.; Toledo, M.C.M.; Fairchild, T.R.; Taioli, F. (eds) *Decifrando a Terra*. São Paulo/Oficina de textos, p.139-157.
- Tundisi, J.G. (1986). *Environment and dams*. *Ciência Hoje*, 27:48-55.
- Wetzel, R. G. (1983) *Limnology: lake and rivers ecosystems*. 3° ed./ USA/Elsevier Academic Press, 1032p.