

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

CAROLINA MATHIAS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DE MATERIAL
DISSOLVIDO DEVIDO AO INTEMPERISMO QUÍMICO DA
FORMAÇÃO SERRA GERAL NA BACIA DO RIBEIRÃO
PRETO**

Rio Claro (SP)

2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**AVALIAÇÃO DA TAXA DE REMOÇÃO DE MATERIAL
DISSOLVIDO DEVIDO AO INTEMPERISMO QUÍMICO DA
FORMAÇÃO SERRA GERAL NA BACIA DO RIBEIRÃO
PRETO**

CAROLINA MATHIAS DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Aurélio F. Oliveira

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geologia Regional, para a obtenção do Título de Mestre em Geologia Regional.

Rio Claro (SP)
2009

551.9 Santos, Carolina Mathias dos
S237a Avaliação da taxa de remoção de material dissolvido
devido ao intemperismo químico da formação serra geral na
bacia do Ribeirão Preto / Carolina Mathias dos Santos. - Rio
Claro : [s.n.], 2009
64 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Fabiano Tomazini da Conceição
Co-Orientador: Marcos Aurélio F. Oliveira

1. Geoquímica. 2. Taxa de intemperismo. 3. Geoquímica
de superfície. 4. Influências antropogênicas. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Aos meus pais, pelo constante incentivo e apoio

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição, minha eterna gratidão, por ter sido orientador persistente e amigo, que, com diretrizes seguras, muita paciência, constante acompanhamento e incentivo, me fez concluir este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Aurélio F. Oliveira, pela dedicação e profissionalismo. Por sua disposição em atender-me sempre, apesar das suas atividades diárias.

A CAPES pelo apoio concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho visou avaliar a taxa de remoção de material dissolvido devido ao intemperismo químico das rochas da Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto (SP). A taxa de intemperismo em rochas é um parâmetro de extrema importância na caracterização geomorfológica dos continentes, de maneira que todas as ferramentas disponíveis devem ser empregadas na sua avaliação, inserindo-se nesse contexto o método utilizado neste trabalho. Para tanto, foi avaliada a concentração dos principais cátions e ânions nas águas pluviais e fluviais desta bacia. A bacia do Ribeirão Preto apresenta sérios problemas ambientais na qualidade das águas pluviais e fluviais, que provavelmente estão interferindo no estudo do intemperismo das rochas nesta bacia. A taxa de intemperismo utilizando o Ca como traçador natural indicou um valor de 24,48 ton/km²/ano para as rochas da Formação Serra Geral encontradas na bacia do Ribeirão Preto. Assim, com este resultado, é possível indicar a seguinte seqüência de intemperismo para as rochas da Bacia Sedimentar do Paraná: rochas ígneas básicas>arenitos>argilitos/siltitos.

Palavras-chave: Geoquímica de superfície, taxa de intemperismo, influências antropogênicas.

ABSTRACT

The purpose of this research was to evaluate the chemical weathering of the rocks from Serra Geral Formation at Ribeirão Preto basin (SP). The weathering rate in rocks is a parameter of extreme importance in the geomorphological characterization of the continents, and, therefore, all available tools must be used for its evaluation, including the method utilized in this work. In order to perform this, the major cations and anions concentrations were evaluated in rain and surface waters from this basin. The Ribeirão Preto basin has serious environmental problems in the quality of the rain and surface waters, which probably affect the study of the weathering of the rocks in this basin. The weathering rate utilizing the Ca as a natural tracer indicated a value of 24.48 ton/km²/year to rocks from Serra Geral Formation found at Ribeirão Preto basin. Thus, with this result, it is possible to indicate the following sequence of the weathering rates to rocks from Paraná Sedimentary basin: basic igneous rocks>sandstones>mudstones/siltstones.

Key-Words: Surface geochemistry, weathering rate, anthropogenic influences.

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Fig. 2.1 Mapa geológico da bacia do Rio Ribeirão Preto..... | 14 |
| Fig. 2.2 Mapa de solo da bacia do Ribeirão Preto..... | 17 |
| Fig. 2.3 Pluviograma da bacia do Ribeirão Preto entre os anos de 1960 a 2004..... | 19 |
| Fig. 2.4 Mapa da cobertura vegetal remanescente da bacia do Ribeirão Preto..... | 20 |
| Fig. 3.1 Pontos de amostragem de águas fluviais e pluviais na bacia do Ribeirão Preto..... | 23 |
| Fig. 3.2 P1(a), P2(b), P3(c), P6 (d) e P7(e), todos localizados no Ribeirão Preto, P4(f) Córrego Monte Alegre e P5(g) Córrego Retiro Saudoso..... | 24 |
| Fig. 3.3 Etapas do processo de planejamento de avaliação simplificada de impactos ambientais na bacia do Ribeirão Preto..... | 27 |
| Fig. 3.4 Localização dos pontos analisados através do questionário de campo..... | 29 |
| Fig. 4.1 Parâmetros físico-químicos para as águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto..... | 33 |
| Fig. 4.2 Média ponderada de cátions e ânions (mg/L) nas águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto..... | 36 |
| Fig. 4.3 Classificação das águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto de acordo com o Diagrama de Piper (1944)..... | 38 |
| Fig. 4.4 Ponto R4 (a), R6 (b), R15 (c) e P7 (d) na bacia do Ribeirão Preto..... | 40 |
| Fig. 4.5 Ponto S2 (a), S3 (b), ambos na sub-bacia do Córrego Retiro Saudoso..... | 40 |
| Fig. 4.6 Pontos A12 (a), P4 (b), Córrego Monte Alegre e Ribeirão Preto..... | 41 |
| Fig. 5.1 Possíveis reações envolvendo os minerais encontrados nas rochas da Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto..... | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|---|--------|
| Tabela 2.1 População dos municípios que integram a bacia..... | 13 |
| Tabela 2.2 Estabelecimentos industriais existentes nos municípios da bacia do Ribeirão Preto..... | 15 |
| Tabela 2.3 Coluna estratigráfica simplificada da bacia hidrográfica do Ribeirão Preto..... | 15 |
| Tabela 2.4 Pluviometria (em mm) na bacia do Ribeirão Preto entre os anos de 1960 a 2004 poço C4-034..... | 18 |
| Tabela 2.5 Uso e ocupação do solo no município de Ribeirão Preto..... | 21 |
| Tabela 3.1 Modelo do questionário aplicado em campo com possíveis indicadores de impactos e índice de análise ambiental simplificado..... | 28 |
| Tabela 4.1 Variáveis físico-químicas para as águas fluviais na bacia do Ribeirão Preto..... | 32 |
| Tabela 4.2 Concentração de cátions e ânions (mg/L) nas águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto..... | 35 |
| Tabela 4.3 Resultados do índice de análise ambiental simplificado..... | 39 |
| Tabela 5.1 Valores médios ponderados, máximo, mínimo e em período seco e chuvoso das variáveis físico-químicas e concentrações de cátions e ânions nas águas pluviais da bacia do Ribeirão Preto..... | 45 |
| Tabela 5.2 Correlação entre todos os parâmetros obtidos para as águas pluviais na bacia do Ribeirão Preto..... | 47 |
| Tabela 5.3 Concentrações médias ponderadas medidas (P7) e corrigidas (P1) (mg/L) no Ribeirão Preto para os principais cátions e ânions dissolvidos..... | 48 |
| Tabela 5.4 Fluxo anual de elementos (ton/ano) na bacia do Ribeirão Preto..... | 49 |
| Tabela 5.5 Deposição anual de cátions e ânions (ton/Km ² /ano) em algumas regiões brasileiras..... | 49 |

SUMÁRIO

| | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 1.1 Objetivo..... | 12 |
| 2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO..... | 13 |
| 2.1 Aspectos Geológicos, Geomorfológicos e Pedológicos..... | 14 |
| 2.2 Clima, Hidrografia, Uso da Terra..... | 17 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 22 |
| 3.1 Amostragem das águas fluviais e pluviais na bacia do Ribeirão Preto..... | 22 |
| 3.2 Caracterização físico-química, química das águas fluviais e pluviais na bacia do Ribeirão Preto..... | 22 |
| 3.3 Avaliação simplificada de impactos ambientais na bacia do Ribeirão Preto..... | 26 |
| 4. RESULTADOS..... | 30 |
| 4.1 Relações hidroquímicas aplicadas à avaliação da qualidade das águas fluviais na bacia do Ribeirão Preto..... | 30 |
| 4.1.1 Variáveis físico-químicas das águas fluviais..... | 31 |
| 4.1.2 Composição iônica das águas fluviais | 34 |
| 4.1.3 Avaliação simplificada dos impactos ambientais na bacia do Ribeirão Preto..... | 38 |
| 5. TAXA DE REMOÇÃO DE MATERIAL DISSOLVIDO DA FORMAÇÃO SERRA GERAL DEVIDO AO INTEMPERISMO QUÍMICO NA BACIA DO RIBEIRÃO PRETO..... | 42 |
| 5.1 Equações e Modelo..... | 43 |
| 5.2 Aporte atmosférico na bacia do Ribeirão Preto..... | 44 |
| 5.3 Dinâmica química na bacia do Ribeirão Preto..... | 47 |
| 5.4 Taxas de remoção de material dissolvido das rochas da Formação Serra Geral devido ao intemperismo na bacia do Ribeirão Preto..... | 51 |

| | |
|------------------------------|----|
| 6. CONSIDERAÇÕES GERAIS..... | 55 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 58 |

1 – INTRODUÇÃO

Entre os recursos naturais que o homem dispõe, a água aparece como um dos mais importantes, sendo indispensável para a sua sobrevivência. A água é um recurso finito e praticamente constante durante os últimos 500 milhões de anos (TOMAZ, 2001). Do volume total de 1.386 milhões de km³ de água na Terra (TOMAZ, 2001) as águas doces compreendem aproximadamente 3% do total de água na natureza, os outros 97% estão nos oceanos e mares salgados. Quase 2,3% das águas doces estão localizadas nas calotas polares ou em aquíferos profundos (PORTO, 1991). Por esse motivo, preocupações atuais existem quanto à preservação desse importante recurso, sobretudo neste início de século quando as atividades humanas têm contribuído significativamente para a degradação da sua qualidade, tornando impróprio seu uso para as mais diversas finalidades (DREW, 1986).

Quanto às águas pluviais, o oceano é a maior fonte de aerossóis e gases para a atmosfera, que posteriormente serão removidos através da deposição seca e úmida (KEENE et al., 1986). Os componentes dissolvidos nas águas de chuvas podem ser divididos em três grupos: (a) derivados de aerossóis marinhos; (b) derivados de aerossóis terrestres (poeira de solos e emissões biológicas); e (c) derivados de fontes antrópicas (indústria, agricultura, queimada de vegetação e combustíveis fósseis e fertilizantes) (BERNER & BERNER, 1996; NÉGREL & ROY, 1998). Entradas antrópicas ocasionadas pelas precipitações (seca e úmida) podem alterar as espécies dissolvidas nos rios, causando acidificação dos solos e/ou

alteração na qualidade das águas superficiais de uma bacia hidrográfica (VIEIRA et al., 1988; FORTI & MOREIRA-NORDEMANN, 1991; MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997; LARA et al., 2001). No Brasil, poucos estudos relacionam a variação química das águas superficiais em relação à deposição atmosférica (MOREIRA-NORDEMANN, 1984; ANDREAE et al., 1990; DANELON & MOREIRA-NORDEMANN, 1991; CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2004).

Utilizando-se a interação entre a qualidade das águas fluviais e pluviais com o meio físico existente em uma bacia hidrográfica, é possível determinar a taxa de alteração da rocha, sendo este parâmetro de grande interesse geoquímico, pois a alteração é um dos fenômenos fundamentais da geoquímica de superfície e de grande interesse na caracterização geomorfológica dos continentes. Esse fenômeno aplica-se diretamente a estudos relacionados a várias disciplinas, dentre elas, a Geologia, Ecologia, Economia, Pedologia, Agronomia e Ciências Ambientais, subsidiando parâmetros necessários a uma melhor orientação na distribuição das culturas e uma exploração melhor dirigida dos solos. Além disso, o estudo do manto superficial e sua alteração indicam a viabilidade da ocupação humana e suas atividades, podendo ainda, intervir diretamente em problemas relacionados com a construção de barragens, rodovias, fundações, etc.

O interesse na avaliação das taxas de intemperismo cresceu muito nos últimos anos, principalmente no hemisfério norte, através do uso do modelo PROFILE (SVERDRUP & WARFVINGE, 1993; LANGAN et al., 1996; HODSON et al., 1996; KOPTSIK et al., 1999) e modelos que utilizam a concentração de sódio, cálcio, potássio, magnésio e de sólidos totais dissolvidos, onde as entradas devido às águas pluviais requerem correções para se obter a fração dissolvida vinda das rochas (JOHNSON et al., 1968; GIBBS, 1967; CLOW & DREVER, 1996; BOEGLIN & PROBST, 1998; LAND et al., 1999; GRASBY & HUTCHEON, 2000; SEMHI et al., 2000; BAIN et al., 2001). Alguns estudos existem na América do Sul (MOREIRA-NORDEMANN, 1980 e 1984; CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2003 e 2004).

Assim, neste trabalho, o sódio, potássio, cálcio e magnésio foram utilizados como traçadores naturais para indicar a taxa de alteração das rochas ígneas da Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto, São Paulo. Esta região é considerada como uma das mais desenvolvidas do estado, com economia predominante agro-industrial, onde a cana e os citros são as principais culturas. A cidade de Ribeirão Preto se constitui num pólo de atração das atividades comerciais

e de prestação de serviços, cuja área de influência extrapola os limites da própria região de governo, estendendo-se para as regiões de Franca, Barretos, São Carlos, São João da Boa Vista e outras do próprio Estado de São Paulo e de outros estados.

1.1 – Objetivo

O objetivo deste estudo é avaliar a taxa de remoção de material dissolvido devido ao intemperismo químico na Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto (SP), local que apresenta facilidade em relação à coleta de dados pluviométricos e fluviométricos num grande intervalo de tempo, bem como à caracterização climática, geológica e pedológica.

2 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo refere-se à bacia hidrográfica do Ribeirão Preto (Figura 2.1) localizada na região nordeste do Estado de São Paulo, possuindo uma área de aproximadamente 346 km², sendo sua nascente situada na cidade de Cravinhos, a uma altitude de 840 metros. Ao longo de seu curso principal, a bacia drena as áreas de Cravinhos (8,97% do total) e Ribeirão Preto (91,03% do total), além do distrito de Bonfim Paulista, recebendo desta forma os despejos domésticos e industriais dessas áreas. Como pode ser observado na Tabela 2.1, ambos os municípios têm características urbanas, uma vez que a taxa de urbanização encontrada supera 95% para Cravinhos e 99% para Ribeirão Preto. O município de Ribeirão Preto é o que apresenta maior população e percentual de área na bacia.

Tabela 2.1 - População dos municípios que integram a bacia (IBGE, 2003).

| Municípios | Área (km ²) | População Total | População Urbana | População Rural | D. Demográfica (hab/km ²) | Taxa Urban. (%) |
|----------------|-------------------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|
| Ribeirão Preto | 650,38 | 504.923 | 502.760 | 2.163 | 786,62 | 99,57 |
| Cravinhos | 311,33 | 28.390 | 27.160 | 1.230 | 91,0 | 95,66 |

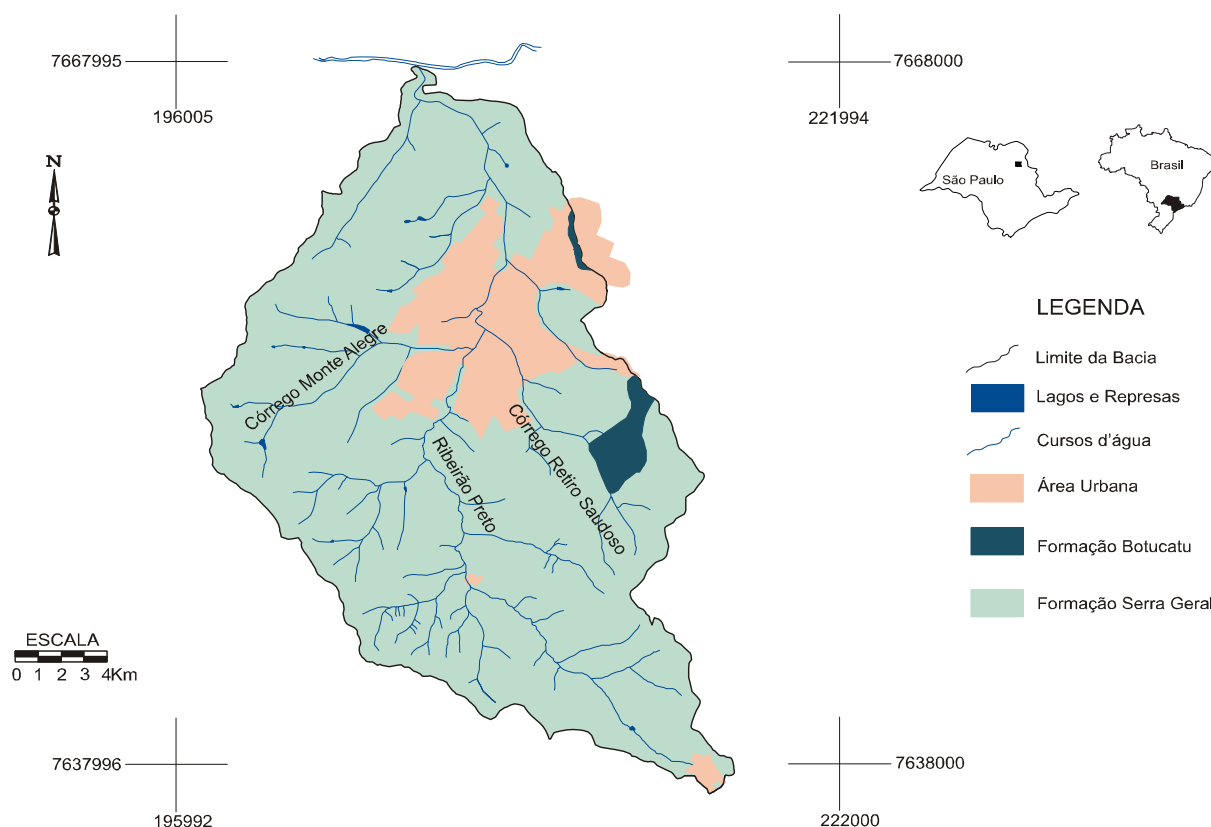


Figura 2.1 – Mapa geológico da bacia do Rio Ribeirão Preto (Modificado de FONTES, 1997).

A região de Ribeirão Preto se caracteriza como uma das mais desenvolvidas do estado. A economia, bastante consolidada, apresenta perfil predominante agro-industrial, onde a cana e os *citros* são as principais culturas. A Tabela 2.2 apresenta os tipos de estabelecimentos industriais cadastrados nos municípios.

2.1 – Aspectos Geológicos, Geomorfológicos e Pedológicos

A geologia da região (Figura 2.1) é exclusivamente formada por rochas sedimentares e ígneas da Bacia Sedimentar do Paraná que possui um formato alongado na direção NNE-SSW (1750 km de comprimento, com uma largura média de 900 km) e ocupa a parte meridional do Brasil, a metade oriental do Paraguai, a região mesopotâmica da Argentina e a metade ocidental do Uruguai, cobrindo cerca de 1.700.000 km² (FRANÇA & POTTER, 1988). Aproximadamente 1.000.000 km² localizam-se em território brasileiro.

Tabela 2.2 - Estabelecimentos industriais existentes nos municípios da bacia do Ribeirão Preto (IPT, 1999).

| Municípios | Ramo Industrial | Total de Indústrias |
|--|---------------------------------------|----------------------------|
| Ribeirão Preto | Minerais não-metálicos | 25 |
| | Metalúrgica | |
| | Mecânica | |
| | Material Elétrico e de Comunicações | |
| | Transporte | |
| | Madeira | |
| | Mobiliário | |
| | Papel e Papelão | |
| | Produtos Alimentares | |
| | Borracha | |
| | Química | |
| | Produtos Farmacêuticos e Veterinários | |
| | Bebidas | |
| | Editorial e Gráfica | |
| | Perfumaria, Sabões e Velas | |
| | Produtos de Matérias Plásticas | |
| | Têxtil | |
| Vestuário, Calçados e Tecidos | | |
| Diversos (brinquedos, musical, fotografia) | | |
| Cravinhos | Extração/Tratamento de Minerais | 1 |

Esta bacia desenvolveu-se, em sua totalidade, sobre crosta continental, compreendendo uma bacia intracratônica simétrica preenchida com quase 5.000.000 m³ de sedimentos basicamente siliciclásticos e rochas vulcânicas, que constituem o mais volumoso derrame de lavas sobre crosta continental da Terra, cujas idades variam desde o Ordoviciano até o Cretáceo. À Estratigrafia da área é composta pelas unidades apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Coluna estratigráfica simplificada da bacia hidrográfica do Ribeirão Preto (IPT, 1981).

| Era | Grupo São Bento |
|-----------------------------------|---|
| Mesozóica (225 – 65 Ma) | -- Formação Serra Geral e intrusivas básicas associadas (Jurássico – Cretáceo Inferior: ~ 160 – 100 Ma) |
| | -- Formação Botucatu: (Jurássico: ~ 190 – 160 Ma) |

O termo Grupo São Bento foi utilizado pela primeira vez em (White, 1908) para definir um conjunto de arenitos predominantemente vermelhos encimados

pelas "Eruptivas da Serra Geral", ao longo do rio homônimo no Estado de Santa Catarina. Este grupo é constituído atualmente pelas formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral, todas de idade Mesozóica (IPT, 1981). Estima-se que a espessura do Grupo São Bento tenha no mínimo 430 m em Ribeirão Preto, onde a formação Serra Geral possui 168 m de espessura média.

A Formação Botucatu registra uma seqüência de eventos de um ciclo desértico que ocorreu durante o Mesozóico. Dominou neste ciclo a sedimentação eólica de areias com granulação fina e muito fina, produzindo corpos de arenitos com boa seleção com estratificação cruzada planar tangencial. Localmente incluem-se lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, representando a fácies lacustre desta formação. São comuns em certas áreas clásticos grossos, constituindo depósitos de rios temporários de bordo de deserto (SCHNEIDER *et al.*, 1974). Segundo IPT (1981), a Formação Botucatu representa os diversos tipos de sub-ambientes de um grande deserto climático de aridez crescente.

O contato entre as formações Botucatu e a Serra Geral faz-se por interdigitação, recobrando-se os arenitos pelos derrames basálticos (IPT, 1981). Petrograficamente, a Formação Serra Geral apresenta toda uma completa suíte de tipos litológicos, desde basaltos até rochas ácidas do extremo riolítico. O vulcanismo basáltico é o mais extenso, localizando-se ao longo de toda a área da Bacia Sedimentar do Paraná. Apresenta uma associação de basaltos, vulcânicas intermediárias e vulcânicas ácidas. Tal associação corresponde a um vulcanismo Mesozóico de bacia intracratônica (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

Em relação à Geomorfologia, a região de Ribeirão Preto encontra-se em sua maior parte na província das Cuestas Basálticas, conforme definida por Almeida (1964; 1974), como sendo esta uma das mais marcantes feições da paisagem paulista com relevo de colinas e morros amplos ou arredondados. Encontrados predominantemente na Formação Serra Geral, o sistema de "Colinas Amplas" apresenta, respectivamente, interflúvios de topos extensos e aplainados com vertentes retilíneas ou convexas e vertentes de perfis retilíneos e convexas, vales abertos e planícies inferiores restritas. O sistema de "Morros Arredondados" associa-se as formações Serra Geral, Botucatu, Pirambóia e sedimentos correlatos, e é constituída por topos arredondados ou achatados com vertentes de perfil retilíneo ou convexo, localmente ravinados (SINELLI, 1992).

Os solos do município de Ribeirão Preto caracterizam-se por Latossolos (roxo, vermelho-escuro e vermelho-amarelo) desenvolvidos, com alterações evidentes dos minerais originais devido a forte influência das condições climáticas locais e por solos de alteração incompleta (Neossolos Lítólicos, Neossolos Quartzarênicos, Argissolos e Gleissolos) (Figura 2.2).

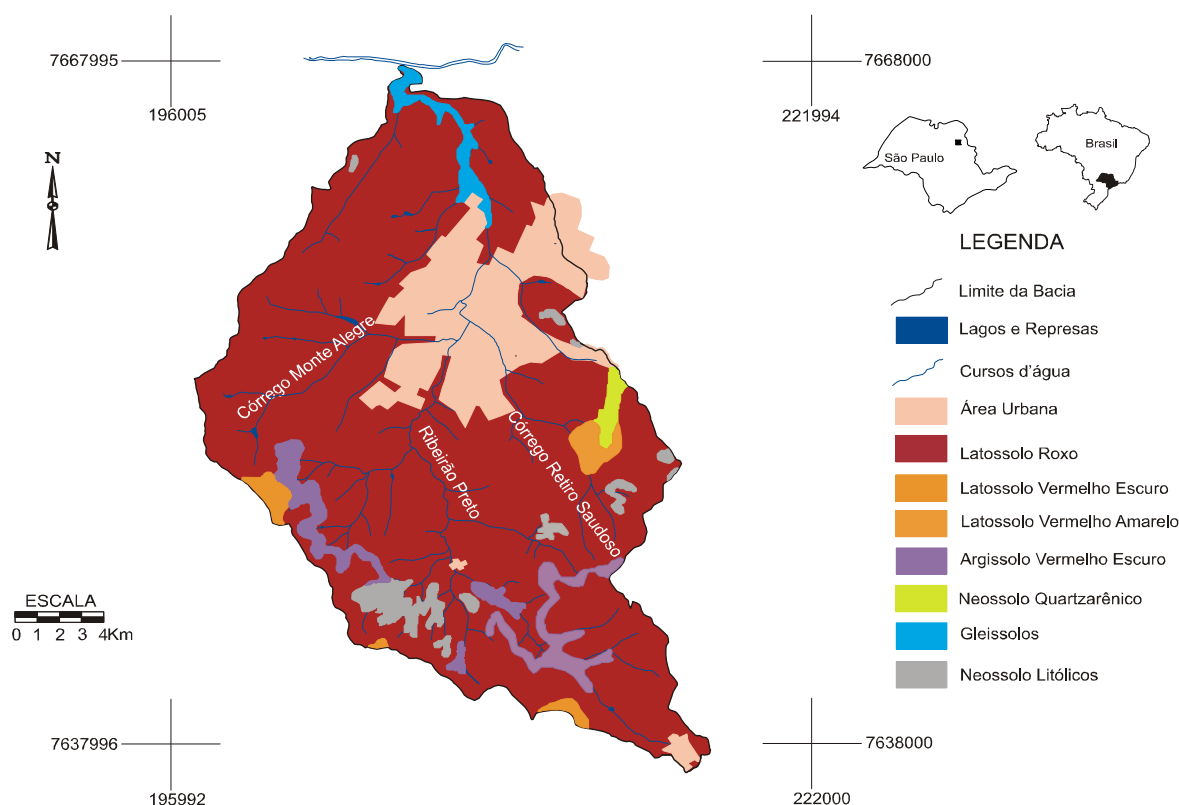


Figura 2.2 – Mapa de solo da bacia do Ribeirão Preto (Modificado de OLIVEIRA & PRADO, 1983)

2.2 – Clima, Hidrografia e Uso da Terra

Segundo Sinelli (1992), o clima do município de Ribeirão Preto pode ser classificado como do tipo Cwa na classificação de Köppen (1948), ou seja, tropical úmido, caracterizado pelo verão chuvoso e pelo inverno seco. Na Tabela 2.4 são apresentadas às precipitações mensais e anuais entre os anos de 1960 a 2004 (DAEE, 2008) cujos valores demonstram que 1983 foi o ano mais chuvoso com precipitação total de 2206,5mm e 1963 o ano mais seco com precipitação total de 922,8 mm, sendo a média de precipitação anual de 1405,4 mm.

Tabela 2.4 – Pluviometria (em mm) na bacia do Ribeirão Preto entre os anos de 1960 a 2004 poço C4-034 (DAEE, 2008).

| Ano | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez | Total |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 1960 | 357,8 | 283,0 | 93,0 | 42,7 | 51,8 | 28,4 | 0,0 | 15,3 | 2,4 | 83,8 | 249,3 | 394,1 | 1601,6 |
| 1961 | 315,2 | 257,5 | 129,6 | 58,9 | 48,6 | 2,4 | 0,0 | 3,4 | 2,4 | 100,8 | 131,0 | 163,0 | 1212,8 |
| 1962 | 275,3 | 143,5 | 193,1 | 13,0 | 23,7 | 58,0 | 5,4 | 21,8 | 74,8 | 206,5 | 65,7 | 374,1 | 1454,9 |
| 1963 | 348,0 | 155,5 | 48,9 | 6,2 | 21,3 | 0,0 | 0,0 | 4,8 | 1,3 | 70,9 | 128,3 | 137,6 | 922,8 |
| 1964 | 402,8 | 235,6 | 123,5 | 48,1 | 134,9 | 17,2 | 54,5 | 0,0 | 61,2 | 150,9 | 141,7 | 255,8 | 1626,2 |
| 1965 | 333,4 | 246,5 | 108,0 | 40,2 | 44,2 | 37,9 | 94,6 | 5,5 | 57,5 | 172,8 | 74,4 | 325,2 | 1540,2 |
| 1966 | 238,6 | 133,1 | 216,8 | 104,9 | 716,0 | 0,0 | 0,0 | 15,2 | 30,5 | 73,6 | 140,8 | 330,1 | 1999,6 |
| 1967 | 243,9 | 264,5 | 117,8 | 64,6 | 2,3 | 87,5 | 2,2 | 0,0 | 78,3 | 130,8 | 230,5 | 394,1 | 1616,5 |
| 1968 | 126,1 | 66,3 | 132,4 | 37,6 | 0,0 | 0,9 | 5,5 | 64,4 | 20,1 | 179,1 | 166,2 | 157,6 | 956,2 |
| 1969 | 148,0 | 242,7 | 124,5 | 24,6 | 0,0 | 32,5 | 0,0 | 3,7 | 33,0 | 171,7 | 239,0 | 171,4 | 1191,1 |
| 1970 | 316,6 | 345,6 | 67,3 | 15,7 | 28,2 | 50,8 | 14,3 | 51,3 | 74,1 | 278,4 | 133,8 | 135,2 | 1511,3 |
| 1971 | 127,9 | 93,5 | 225,3 | 29,5 | 92,8 | 105,1 | 31,4 | 0,0 | 53,0 | 149,3 | 139,2 | 277,7 | 1324,7 |
| 1972 | 212,2 | 500,9 | 132,4 | 62,7 | 77,2 | 0,0 | 121,0 | 88,7 | 57,8 | 197,5 | 190,1 | 212,4 | 1852,9 |
| 1973 | 204,5 | 217,9 | 158,1 | 180,0 | 27,0 | 24,2 | 17,6 | 4,8 | 38,1 | 188,3 | 194,4 | 413,1 | 1668,0 |
| 1974 | 452,7 | 105,9 | 359,6 | 72,6 | 3,4 | 74,8 | 0,0 | 1,1 | 8,7 | 92,6 | 146,6 | 393,1 | 1711,1 |
| 1975 | 219,0 | 243,1 | 32,4 | 138,7 | 0,6 | 3,1 | 25,1 | 0,0 | 77,1 | 96,8 | 382,8 | 235,8 | 1454,5 |
| 1976 | 136,0 | 382,0 | 205,8 | 149,6 | 94,3 | 22,5 | 91,8 | 79,6 | 169,3 | 135,4 | 110,9 | 262,2 | 1839,4 |
| 1977 | 266,7 | 107,2 | 123,3 | 171,4 | 10,0 | 25,1 | 3,9 | 26,1 | 54,7 | 114,1 | 164,2 | 244,2 | 1310,9 |
| 1978 | 256,3 | 85,5 | 98,2 | 23,9 | 133,4 | 28,7 | 55,7 | 0,0 | 36,9 | 150,7 | 258,6 | 257,1 | 1385,0 |
| 1979 | 349,4 | 260,6 | 50,9 | 83,2 | 41,9 | 0,0 | 32,4 | 44,3 | 45,1 | 101,8 | 125,6 | 316,0 | 1451,2 |
| 1980 | 156,0 | 409,8 | 98,8 | 129,3 | 20,3 | 81,4 | 0,0 | 4,9 | 106,3 | 67,1 | 371,5 | 354,6 | 1800,0 |
| 1981 | 356,5 | 43,7 | 215,4 | 23,3 | 13,3 | 48,3 | 0,0 | 0,0 | 45,0 | ---- | 105,3 | 350,6 | 1201,4 |
| 1982 | 455,7 | 169,9 | 260,4 | 71,2 | 37,7 | 68,3 | 31,3 | 40,5 | 26,5 | 207,8 | 64,4 | 396,8 | 1830,5 |
| 1983 | 249,0 | 310,5 | 177,1 | 205,1 | 166,5 | 54,7 | 64,6 | 0,0 | 247,4 | 230,7 | 141,1 | 359,8 | 2206,5 |
| 1984 | 115,3 | 41,0 | 80,7 | 158,8 | 40,6 | 0,0 | 2,1 | 71,8 | 103,2 | 47,5 | 223,6 | 308,9 | 1193,5 |
| 1985 | 405,7 | ---- | ---- | 43,2 | 7,6 | 0,2 | 0,9 | 0,0 | 12,7 | 77,4 | 166,3 | 139,1 | 853,1 |
| 1986 | 164,6 | 155,0 | 205,0 | 59,9 | 107,2 | 0,1 | 49,8 | 121,3 | 4,5 | 106,9 | 130,8 | 456,4 | 1561,5 |
| 1987 | 179,2 | 217,0 | 60,0 | 25,8 | 110,6 | 15,7 | 22,8 | 3,7 | 80,7 | 62,9 | 186,0 | 226,6 | 1191,0 |
| 1988 | 124,8 | 303,4 | 118,6 | 156,7 | 69,8 | 31,5 | 0,0 | 0,0 | 7,5 | 163,6 | 110,7 | 196,3 | 1282,9 |
| 1989 | 273,8 | 334,2 | 93,9 | 39,1 | 33,5 | 41,9 | 62,5 | 25,1 | 66,4 | 85,0 | 268,4 | 376,5 | 1700,3 |
| 1990 | 246,3 | 101,0 | 201,1 | 50,9 | 69,6 | 0,0 | 6,7 | 71,4 | 18,2 | 42,9 | 113,8 | 158,5 | 1080,4 |
| 1991 | 284,4 | 150,0 | 300,6 | 177,6 | 33,2 | 1,2 | 12,0 | 0,0 | 43,5 | 54,9 | 46,3 | 310,1 | 1413,8 |
| 1992 | 291,3 | 206,1 | 165,3 | 82,7 | 87,3 | 0,0 | 9,8 | 11,9 | 168,8 | 201,4 | 183,0 | 147,0 | 1554,6 |
| 1993 | 136,8 | 476,1 | 107,4 | 92,9 | 56,9 | 75,2 | 0,0 | 36,0 | 78,2 | 107,4 | 137,8 | 329,4 | 1634,1 |
| 1994 | 318,3 | 73,0 | 176,4 | 24,4 | 91,4 | 18,2 | 11,5 | 0,0 | 0,0 | 73,2 | 204,4 | 160,7 | 1151,5 |
| 1995 | 220,0 | 372,0 | 138,0 | 89,0 | 74,1 | 8,5 | 17,7 | 0,0 | 55,5 | 167,3 | 126,8 | 221,0 | 1489,9 |
| 1996 | 243,5 | 152,4 | 173,0 | 44,7 | 39,7 | 23,2 | 0,0 | 20,8 | 116,5 | 193,8 | 191,4 | 224,1 | 1423,1 |
| 1997 | 370,3 | 136,8 | 92,8 | 39,7 | 73,9 | 165,3 | 10,9 | 0,0 | 19,9 | 30,8 | 270,2 | 225,1 | 1435,7 |
| 1998 | 105,9 | 294,9 | 157,7 | 52,9 | 85,9 | 0,1 | 0,0 | 35,8 | 8,9 | 186,8 | 150,5 | 326,3 | 1405,7 |
| 1999 | 412,6 | 263,7 | 121,2 | 65,0 | 18,0 | 19,0 | 0,0 | 0,0 | 71,0 | 45,1 | 62,9 | ---- | 1078,5 |
| 2000 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 2001 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,0 | 7,5 | 34,2 | 50,5 | 111,3 | 212,1 | 225,3 | 640,9 |
| 2002 | 363,5 | 383,5 | 102,5 | 5,0 | 35,0 | 0,0 | 0,0 | 69,0 | 50,0 | 62,0 | 293,0 | 277,0 | 1640,5 |
| 2003 | 555,4 | 183,0 | 130,0 | 110,0 | 51,0 | 0,0 | 17,0 | 0,0 | 25,0 | 22,8 | 163,5 | 187,5 | 1445,2 |
| 2004 | 308,6 | 539,1 | 91,0 | 230,0 | 133,5 | 56,0 | 32,0 | 0,0 | 7,5 | ---- | ---- | ---- | 1397,7 |
| Média | 259,3 | 215,3 | 133,5 | 74,3 | 66,8 | 29,1 | 20,3 | 21,7 | 53,1 | 115,4 | 163,0 | 253,5 | 1405,4 |

A Figura 2.3 representa o pluviograma deste período, no qual se pode observar que o mês de Janeiro é o mais chuvoso (média de 269,3 mm) e o mês de Julho o mais seco (média de 20,3 mm). No verão, a temperatura média mensal máxima é aproximadamente 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 do ar em cerca de 60%.

Não há dados de vazão em nenhum dos corpos d'água da bacia do Ribeirão Preto.

O enquadramento dos corpos d'água receptores, no Estado de São Paulo, foi estabelecido pelo Decreto 10.755, de 22 de novembro de 1977, considerando a classificação prevista no Decreto 8.468, de 8 de setembro de 1976, que dividiu as águas interiores em quatro classes. Este normativo encontra-se defasado frente a alguns aspectos da Resolução CONAMA 357/05, tais como a ausência das classes especial, salobras e salinas e reduzido número de substâncias a serem respeitadas nas classes impostas. Na bacia do Ribeirão Preto, os cursos d'água estão enquadrados como Classe 4.

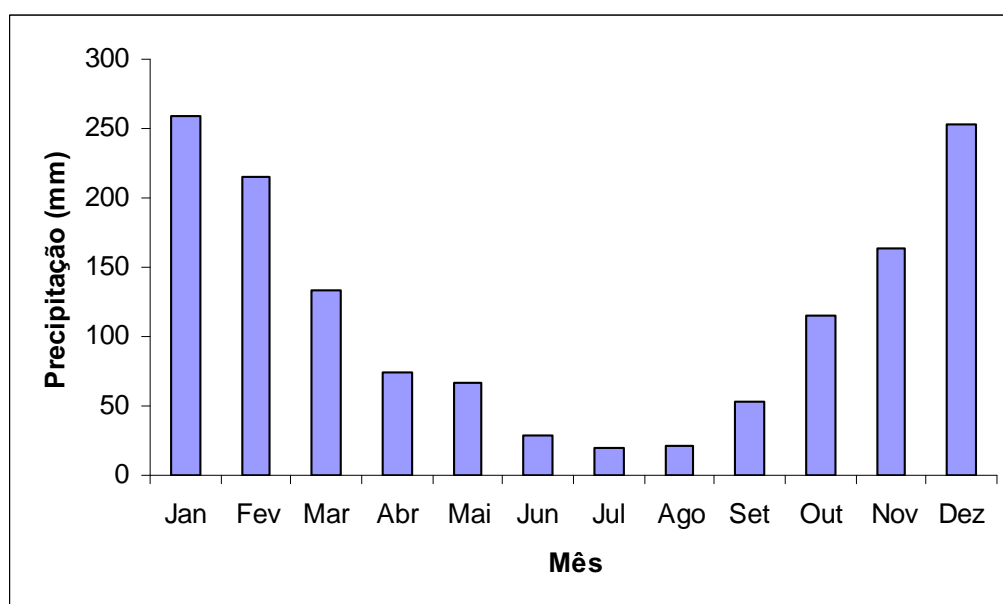


Figura 2.3 – Pluviograma da bacia do Ribeirão Preto entre os anos de 1960 a 2004 (DAEE, 2008).

A cobertura vegetal é considerada como um importante indicador das condições ambientais de uma região e propicia a proteção do solo, reduzindo o

transporte de sedimentos e assoreamento dos corpos d'água, além de servir de habitat para animais silvestres, contribuindo com a manutenção da biodiversidade (ESPINDOLA et al., 2000). A Figura 2.4 ilustra o remanescente de vegetação nativa ainda encontrada na bacia do Ribeirão Preto. Como se pode verificar na Tabela 2.5, no município de Ribeirão Preto há uma forte presença da área urbana e do cultivo de cana-de-açúcar, compreendendo ainda pequenas áreas de pastagem e de vegetação natural. Segundo Henriques (2003), no período de 1962 a 2000, houve uma redução de 70% da área de vegetação natural, transformada predominantemente em cultivo de cana-de-açúcar, principalmente na zona leste do município, onde se caracterizava a vegetação de cerrado, sendo que a área urbana quadruplicou neste mesmo período.

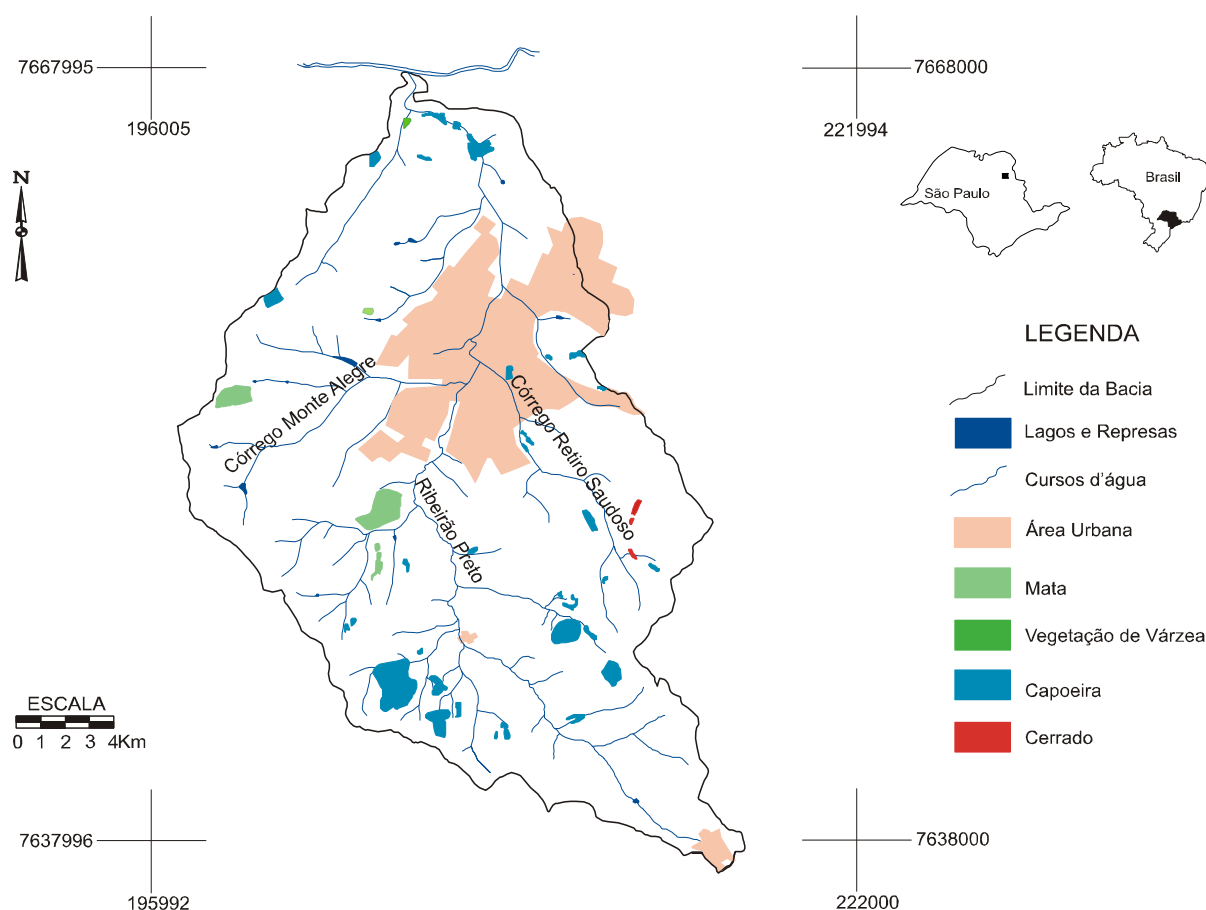


Figura 2.4 – Mapa da cobertura vegetal remanescente da bacia do Ribeirão Preto (Modificado de FONTES, 1997).

Tabela 2.5 – Uso e ocupação do solo no município de Ribeirão Preto (HENRIQUES, 2003).

| Classe de uso do solo | Área ocupada (Km²) | % |
|------------------------------|--------------------------------------|----------|
| Áreas urbanas | 99,97 | 15,36 |
| Chácaras urbanas | 7,95 | 1,22 |
| Pastagens | 71,06 | 10,91 |
| Várzea | 16,27 | 2,49 |
| Cultura anual | 24,03 | 3,69 |
| Vegetação natural | 28,6 | 4,39 |
| Cana-de-açúcar | 389,01 | 59,75 |
| Reflorestamento | 1,43 | 0,22 |
| Área urbana especial | 8,45 | 1,29 |

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Amostragem das águas fluviais e pluviais na bacia do Ribeirão Preto

Após uma análise exploratória da bacia do Ribeirão Preto, foram selecionados sete pontos de amostragem de águas fluviais (Figura 3.1), sendo as campanhas de campo conduzidas em 18/02/2006, 19/04/2006 e 26/06/2006. Tal período foi escolhido porque envolve a mais extrema variação da precipitação, e, conseqüentemente, na vazão do Ribeirão Preto.

As fotografias dos sete pontos amostrados podem ser visualizadas na Figura 3.2 e ilustram que ao longo do seu percurso foram visualizadas modificações na paisagem, sendo a supressão da vegetação e o despejo de resíduos os mais marcantes indícios de alterações na qualidade da água.

A coleta das amostras de águas pluviais foi realizada sempre no mesmo ponto (Figura 3.1). Ao todo, foram coletadas, logo após eventos de precipitação, 18 amostras de água pluviais durante o ano de 2006, sendo a primeira coleta em 17/02/2006 e a última 05/12/2006.

3.2 – Caracterização físico-química, química das águas fluviais e pluviais na bacia do Ribeirão Preto

As medidas de temperatura do ar e da água (°C), concentração do oxigênio dissolvido (mg/L), potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$),

das águas fluviais e potencial hidrogeniônico (pH) das águas pluviais foram realizadas “*in situ*”, através de equipamento (YSI Model 85) de leitura direta. Com o auxílio de frascos, as amostras fluviais e pluviais foram armazenadas e refrigeradas e, em seguida transportadas até o Laboratório de Geoquímica Ambiental (LABOGEA) da UNESP de Sorocaba, onde permaneceram expostas em bancada até atingirem a temperatura ambiente. Após atingirem a respectiva temperatura, as amostras foram filtradas (membrana Millipore 0,45 μm) e usadas para a determinação de sódio, potássio, cálcio, magnésio, sulfato, nitrato, fosfato, alcalinidade e cloreto.

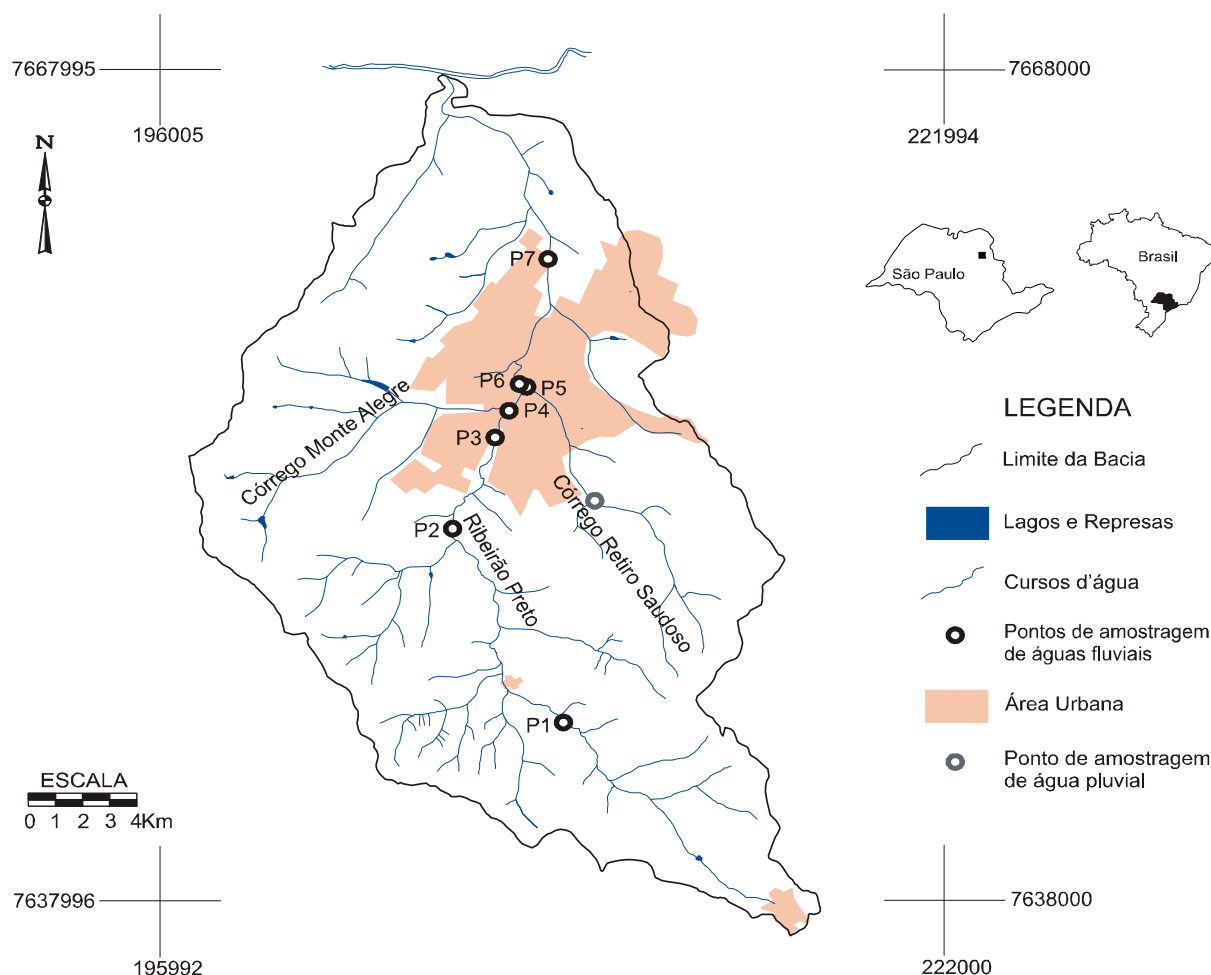


Figura 3.1 – Pontos de amostragem de águas fluviais e pluviais na bacia do Ribeirão Preto. P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto, P4 – Córrego Monte Alegre e P5 – Córrego Retiro Saudoso.



Figura 3.2 – P1 (a), P2 (b), P3 (c), P6 (d) e P7 (e), todos localizados no Ribeirão Preto, P4 (f) Córrego Monte Alegre e P5 (g) Córrego Retiro Saudoso.

Para as análises de Na, K, Ca e Mg houve a necessidade de pré-concentração desses elementos antes de serem quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) (POTTS, 1996) no Laboratório de Química Analítica da UNESP de Sorocaba. Esta concentração consistiu na evaporação (a 180 °C) de um volume de 300 mL até 50 mL adicionando-se 1 mL de HNO₃ concentrado. A concentração de sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, 0 a 70 ± 0,9 mg/L), fosfato (método do ácido ascórbico, 0 a 3 ± 0,01 mg/L) e nitrato (redução de cádmio, 0 a 30 ± 0,8 mg/L), foram quantificados por espectrofotômetro *HACH DR-2800* (HACH, 1992) no LABOGEA.

A concentração de cloreto (0,01 a 100 ± 0,02 mg/L) foi quantificada pelo aparelho de sistema de aquisição de dados e análise da calculadora gráfica TI-89 (*Texas Instruments*). A alcalinidade (1 e 500 ± 0,2 mg/L) foi determinada pela titulação com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,01N (STANDARD METHODS, 1998). Com o auxílio de um balão volumétrico, 100 mL da amostra de água fluvial coletada foram transferidos para um béquer. Introduzindo um eletrodo de pH na amostra, iniciou-se a titulação com o ácido sulfúrico, anotando-se o volume utilizado, até que o pH da amostra fosse igual a 4,35. Posteriormente, utilizou-se o cálculo abaixo:

$$\text{Alcalinidade (mEq/L)} = \frac{\text{Vol. gasto de ácido} \times N \text{ do ácido} \times 1000}{\text{Vol. da amostra utilizado}} \quad (\text{I})$$

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:

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

Onde:

Q = vazão (m³/s);

A = área da seção transversal do rio (m²);

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 .

3.3 – Avaliação simplificada de impactos ambientais na bacia do Ribeirão Preto

A avaliação simplificada de impacto ambiental foi desenvolvida em oito etapas (Figura 3.3), divididas em três áreas essenciais para o gerenciamento dos impactos ambientais: i) identificação do problema e sua condição (abrange as cinco primeiras etapas); ii) determinação da causa provável do problema; iii) seleção de possíveis estratégias para controle ou redução do problema (FREIXEIDAS-VIEIRA *et al.*, 2000). O método escolhido permite a fácil compreensão dos resultados, aborda fatores biofísicos, e indiretamente sociais, além de fornecer orientação para o prosseguimento dos estudos.

As duas primeiras etapas consistiram em levantar e revisar informações e objetivos do uso atual dos recursos ambientais da bacia do Ribeirão Preto. Tais etapas permitiram a elaboração da caracterização ambiental e utilização de uma base de dados georreferenciada, necessária à interpretação das condições ambientais da bacia.

Na terceira etapa procedeu-se à seleção de indicadores buscando a identificação dos problemas relevantes, assim como o levantamento de fatores que refletiam os impactos no ambiente analisado. Os indicadores aplicados se mostraram importantes para uma análise qualitativa e quantitativa, abordando os impactos do uso do solo e suas inter-relações. Após isso, foi elaborado um questionário de campo (Tabela 3.1), a fim de uniformizar os dados coletados. Considerando a subjetividade de alguns indicadores, houve uma aferição prévia dos mesmos antes de iniciar a sua aplicação em campo.

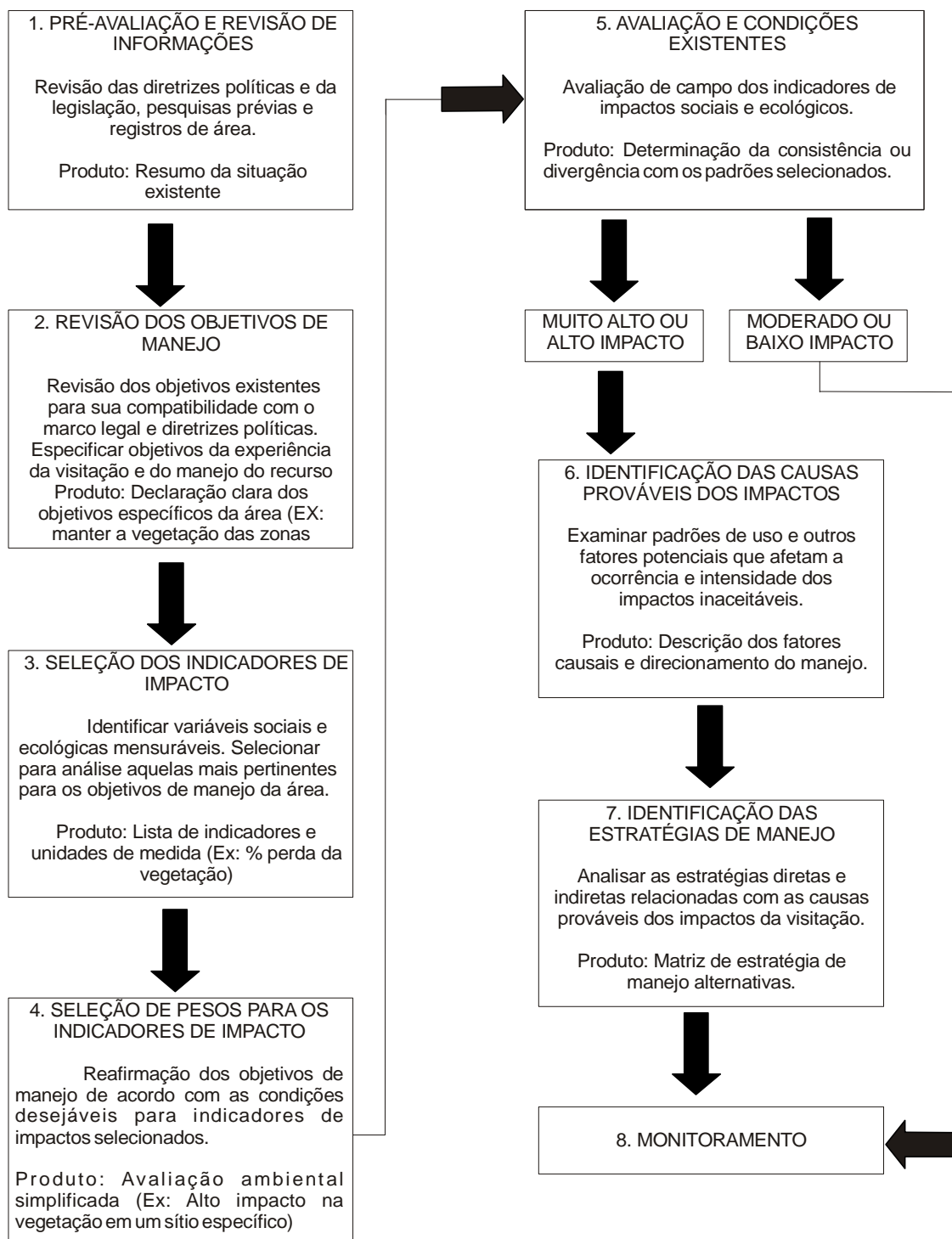


Figura 3.3 – Etapas do processo de planejamento de avaliação simplificada de impactos ambientais na bacia do Ribeirão Preto.

Tabela 3.1 - Modelo do questionário aplicado em campo com possíveis indicadores de impactos e índice de análise ambiental simplificado (modificado de SARDINHA et al., 2007).

| Indicadores biofísicos | Peso | Indicadores biofísicos | Peso |
|-------------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| Cobertura vegetal no entorno | | Erosão no entorno | |
| Sem vegetação | 0 | Voçoroca | 0 |
| Com vegetação rasteira | 1 | Ravina | 1 |
| Com vegetação arbustiva | 2 | Sulcos | 2 |
| Com vegetação arbórea | 3 | Sem erosão | 3 |
| Fauna no entorno | | Riscos associados à saúde | |
| Ausência de animais nativos | 0 | Escorregar/ferimento fatal | 0 |
| Pouca presença animais nativos | 1 | Escorregar/ferimento traumático | 1 |
| Moderada presença animais nativos | 2 | Escorregar/ferimento leve | 2 |
| Grande presença de animais nativos | 3 | Sem risco associado | 3 |
| Lixo no entorno | | Som | |
| Muito lixo | 0 | Grande quantidade de som | 0 |
| Pouco lixo | 1 | Média quantidade de som | 1 |
| Lixo em latões | 2 | Pequena quantidade de som | 2 |
| Sem lixo | 3 | Sem problemas com som | 3 |
| Saneamento | | Danos à paisagem | |
| Esgoto | 0 | Vandalismo | 0 |
| Fossa | 1 | Danos no entorno | 1 |
| Dejetos ou urina | 2 | Inscrições em rocha vegetação | 2 |
| Ausente | 3 | Sem danos | 3 |

Na quarta etapa, para facilitar a avaliação dos pontos, criou-se um índice de análise ambiental simplificado (Tabela 3.1) com pesos para cada impacto (modificado de SARDINHA et al., 2007).

A quinta etapa consistiu na avaliação de campo através do preenchimento do questionário (Tabela 3.1) em 22 pontos localizados por toda a bacia do Ribeirão Preto (Figura 3.4), ou seja, Ribeirão Preto (R-1 a R-16), Córrego Monte Alegre (A-1 a A-3) e Córrego Retiro Saudoso (S-1 a S-3). O preenchimento deste questionário auxiliou na identificação de impactos na cobertura vegetal, fauna e no entorno do recurso hídrico (danos ao corpo d'água, riscos à saúde, impactos sonoros, lixo, erosão e saneamento) que, de uma forma ou de outra, podem afetar o ambiente natural. Após o preenchimento, somaram-se os pontos de cada questão (mínimo zero e máximo vinte e quatro), sendo que quanto maior a pontuação menor o nível de impacto na região estudada. De 24 a 19 pontos há mínima ou pouca presença de impacto, de 18 a 13 moderada presença de impacto, de 12 a 7 pontos tem-se impacto alto ou preocupante e menor ou igual a 6 presença muito alta de impacto.

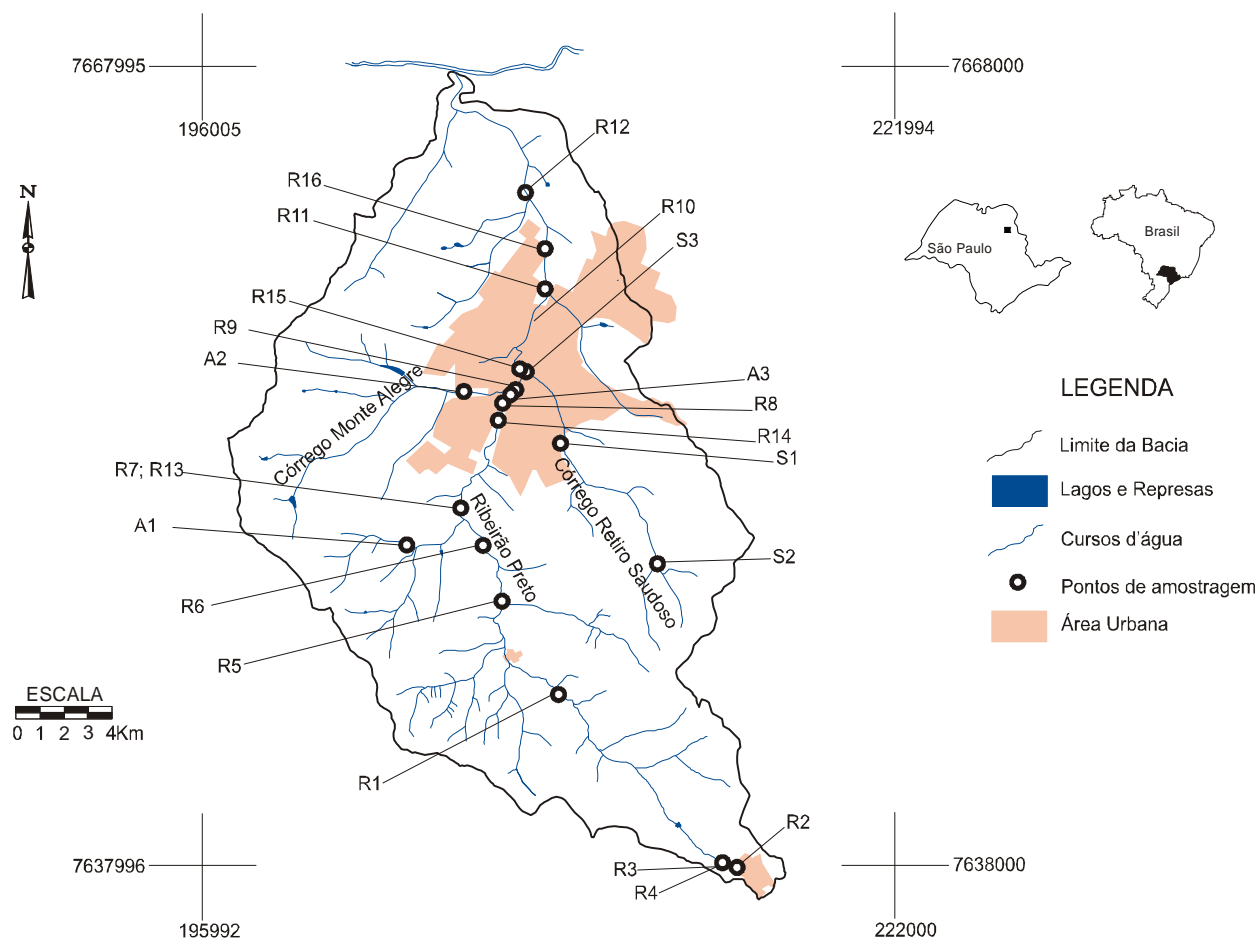


Figura 3.4 – Localização dos pontos analisados através do questionário de campo.

As etapas seis e sete permitiram avaliar as causas, estabelecendo estratégias de manejo para as áreas analisadas, sendo, para isso, adotado o modelo de Pressão-Estado-Resposta (OECD, 1994). Esse modelo baseia-se em três frentes, a pressão do homem, o estado do meio e a resposta da sociedade, servindo para identificar as prováveis causas dos impactos ambientais e definir as estratégias de manejo. Finalmente a etapa oito, tratou do monitoramento dos indicadores de impacto fornecendo os dados para uma avaliação contínua de ações de manejo a serem implantadas.

4 – RESULTADOS

4.1 – Relações hidroquímicas aplicadas à avaliação da qualidade das águas fluviais na bacia do Ribeirão Preto

Preocupações atuais existem quanto à proteção dos recursos hídricos, sobretudo neste início de século quando as atividades humanas têm contribuído significativamente para a degradação da sua qualidade, tornando impróprio seu uso para as mais diversas finalidades. Assim, este capítulo descreve os resultados de monitoramento conduzido para avaliar a qualidade das águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto, levando-se em conta as características físico-químicas e químicas destas águas, com o propósito de identificar possíveis impactos ambientais antropogênicos ocasionados pelas atividades desenvolvidas na bacia, o que pode afetar a estimativa da velocidade de formação do frente de alteração.

A alteração no sistema aquático provocada por ações antropogênicas, como a entrada de efluentes domésticos, industriais e hospitalares, interferem diretamente na trofia do sistema aquático, promovendo vários efeitos em níveis diferentes, ou seja, biológicos, econômicos, sociais e de saúde. A Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357 de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, sendo que para corpos de água doce (salinidade igual ou inferior a 0,5 %) ela define:

- Classe Especial: águas destinadas ao abastecimento doméstico com desinfecção e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas e ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

- Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam juntas ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
- Classe 2: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, à aqüicultura e à atividade de pesca.
- Classe 3: águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais.
- Classe 4: águas destinadas à navegação e à harmonia paisagística.

4.1.1 – Variáveis físico-químicas das águas fluviais

Os resultados das análises físico-químicas durante o período de coleta são apresentados na Tabela 4.1. e Figura 4.1 e confirmaram que as vazões medidas em todos os pontos da amostragem mostraram-se mais elevadas no verão do que no inverno, conforme esperado.

A condutividade elétrica de uma solução é a sua capacidade de transportar a corrente elétrica. Ácidos, bases e sais são bons condutores, enquanto as moléculas orgânicas não dissociadas conduzem pouco (GADOTTI, 1997). Por outro lado, o parâmetro condutividade elétrica não determina quais íons estão presentes em solução, podendo atribuir altos índices de condutividade a fontes não pontuais, como efluentes de áreas residuais/urbanas, águas de drenagem de sistema de irrigação e escoamento superficial de áreas agrícolas (HERMES & SILVA, 2004). 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 elétrica, 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 desempenha papel principal de controle no meio aquático, determinando no direcionamento das reações que afetam os processos químicos, físicos e biológicos, exercendo, assim, uma enorme influência na atividade biológica e no crescimento de organismos aquáticos (CETESB, 2006). 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 longo do Ribeirão Preto, fato devido provavelmente ao despejo de esgotos sanitários.

Tabela 4.1 – Variáveis físico-químicas para as águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto.

| Pontos amostrados | Vazão (m³/s) | Condutividade (µS/cm) | Temp (°C) | pH | OD (mg/L) |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------|-----------|------------------|
| Data da amostragem: 18/02/2006 | | | | | |
| P1¹ | 1,4 | 90,0 | 26,8 | 7,1 | 6,8 |
| P2¹ | 4,4 | 90,0 | 26,2 | 6,9 | 5,8 |
| P3¹ | 4,9 | 130,0 | 27,0 | 6,9 | 6,2 |
| P4² | 1,9 | 120,0 | 27,9 | 6,8 | 3,9 |
| P5³ | 1,7 | 140,0 | 28,2 | 6,9 | 3,5 |
| P6¹ | 8,6 | 150,0 | 27,4 | 7,0 | 1,9 |
| P7¹ | 10,0 | 170,0 | 28,1 | 6,9 | 1,6 |
| Data da amostragem: 19/04/2006 | | | | | |
| P1¹ | 1,0 | 90,0 | 25,4 | 7,2 | 7,1 |
| P2¹ | 3,2 | 90,0 | 25,0 | 7,1 | 7,0 |
| P3¹ | 3,6 | 120,0 | 26,5 | 7,1 | 6,9 |
| P4² | 1,4 | 130,0 | 26,8 | 6,9 | 2,8 |
| P5³ | 1,2 | 150,0 | 26,4 | 6,9 | 1,8 |
| P6¹ | 6,3 | 160,0 | 26,8 | 6,9 | 1,6 |
| P7¹ | 7,3 | 180,0 | 26,9 | 7,0 | 0,9 |
| Data da amostragem: 26/06/2006 | | | | | |
| P1¹ | 0,2 | 100,0 | 19,7 | 7,3 | 5,8 |
| P2¹ | 0,6 | 100,0 | 19,6 | 7,1 | 5,0 |
| P3¹ | 0,7 | 152,0 | 19,7 | 7,1 | 5,0 |
| P4² | 0,3 | 147,0 | 20,0 | 7,0 | 1,2 |
| P5³ | 0,3 | 166,0 | 21,0 | 7,1 | 1,1 |
| P6¹ | 1,2 | 175,0 | 21,4 | 7,0 | 1,0 |
| P7¹ | 1,4 | 191,0 | 21,7 | 7,0 | 0,6 |

¹P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; ²P4 – Córrego do Monte Alegre;

³P5 – Córrego do Saudoso.

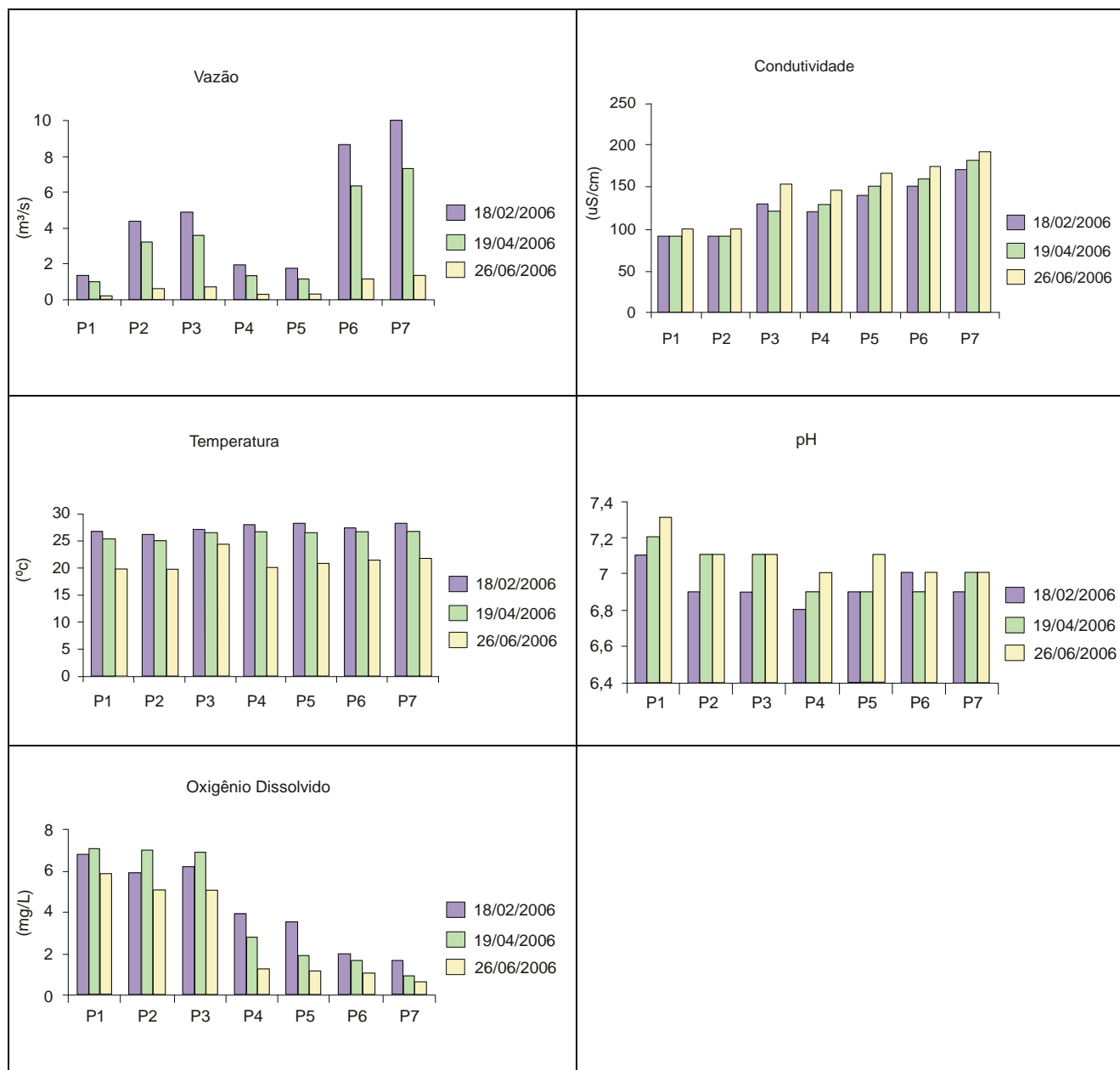


Figura 4.1 – Parâmetros físico-químicos para as águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto. P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

As águas naturais têm, em geral, pH entre 4,0 e 9,0. Na maioria das vezes são ligeiramente alcalinas devido à presença de carbono e bicarbonatos. O pH governa as propriedades solventes da água e pode determinar a extensão e tipo das reações físicas, biológicas e químicas possíveis de acontecer em um sistema aquático ou entre ele e as rochas e solos ao redor (GADOTII, 1997). Sobre as comunidades, o pH atua diretamente nos processos de permeabilidade da

membrana celular, interferindo, portanto, no transporte iônico intra e extra celular, e entre os organismos e o meio (ESTEVEZ, 1998). O pH também possui um efeito indireto, podendo, em determinadas condições contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados, e em outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes (ESTEVEZ, 1998). O valor máximo foi registrado no Ribeirão Preto próximo à sua nascente P1 (7,3) no dia 26/06/2006 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 (O_2) 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), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, o ferro e o manganês (ESTEVEZ, 1998). Os maiores valores de oxigênio dissolvido sempre 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 no Ribeirão Preto P6, P7 (todas as amostras), P5 (19/04/2006 e 26/06/2006) e P4 (26/06/2006) estiveram abaixo do limite exigido pela Resolução CONAMA 357/05 (CONAMA, 2005) para rios de Classe 4 (2 mg/L).

4.1.2 – Composição iônica das águas fluviais

Na Tabela 4.2 constam os resultados obtidos para os principais cátions e ânions dissolvidos nas águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto, estando às médias

ponderadas ilustradas na Figura 4.2, sendo determinada a partir da seguinte equação:

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

Onde:

C_E = média ponderada do parâmetro (mg/L);

C_i = concentração do parâmetro na i -ésima amostra (mg/L);

Q_i = vazão do rio durante a coleta da i -ésima amostra (m^3/s).

Tabela 4.2 – Concentração de cátions e ânions (mg/L) nas águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto.

| Pontos amostrados | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | PO ₄ ³⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ |
|---------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | (mg/L) | | | | | | | | |
| Data da amostragem: 18/02/2006 | | | | | | | | | |
| P1 ¹ | 12,84 | 2,81 | 2,33 | 3,87 | 46,73 | 1,24 | 0,11 | 1,00 | 2,64 |
| P2 ¹ | 16,39 | 3,08 | 2,33 | 3,81 | 48,19 | 2,02 | 0,14 | 1,00 | 3,84 |
| P3 ¹ | 17,06 | 3,40 | 2,40 | 3,89 | 55,51 | 1,53 | 0,15 | 3,00 | 5,60 |
| P4 ² | 15,59 | 2,96 | 2,31 | 3,33 | 50,63 | 2,27 | 0,12 | 2,00 | 7,04 |
| P5 ³ | 16,41 | 3,25 | 2,31 | 4,09 | 53,07 | 2,27 | 0,11 | 3,00 | 5,40 |
| P6 ¹ | 14,43 | 3,10 | 2,33 | 4,36 | 52,46 | 1,66 | 0,12 | 3,00 | 5,96 |
| P7 ¹ | 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 ¹ | 19,56 | 4,83 | 2,35 | 4,42 | 48,80 | 1,90 | 0,11 | 1,00 | 4,44 |
| P2 ¹ | 20,81 | 5,00 | 2,22 | 4,32 | 49,50 | 2,16 | 0,15 | 1,00 | 4,84 |
| P3 ¹ | 21,18 | 5,08 | 2,24 | 4,95 | 61,00 | 2,27 | 0,16 | 3,00 | 6,16 |
| P4 ² | 17,97 | 5,52 | 2,34 | 4,19 | 53,70 | 3,46 | 0,20 | 2,00 | 11,00 |
| P5 ³ | 22,85 | 4,46 | 2,27 | 4,13 | 65,30 | 3,84 | 0,19 | 2,00 | 8,80 |
| P6 ¹ | 21,47 | 4,76 | 2,35 | 4,57 | 66,70 | 3,30 | 0,18 | 3,00 | 7,92 |
| P7 ¹ | 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 ¹ | 23,60 | 5,52 | 10,36 | 5,89 | 52,22 | 6,43 | 0,65 | 2,00 | 4,40 |
| P2 ¹ | 23,95 | 6,16 | 11,34 | 6,19 | 55,51 | 7,13 | 0,65 | 3,00 | 4,64 |
| P3 ¹ | 24,44 | 6,20 | 13,85 | 6,29 | 78,69 | 8,45 | 0,66 | 5,00 | 4,84 |
| P4 ² | 26,77 | 4,86 | 7,94 | 5,40 | 66,12 | 6,48 | 0,62 | 4,00 | 19,80 |
| P5 ³ | 26,51 | 4,95 | 15,96 | 5,64 | 71,37 | 6,84 | 0,64 | 4,00 | 18,48 |
| P6 ¹ | 25,48 | 5,34 | 10,07 | 5,24 | 73,44 | 6,78 | 0,63 | 5,00 | 16,16 |
| P7 ¹ | 26,99 | 5,88 | 11,54 | 5,47 | 82,30 | 6,97 | 0,74 | 10,00 | 17,88 |

¹P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; ²P4 – Córrego do Monte Alegre;

³P5 – Córrego do Saudoso.

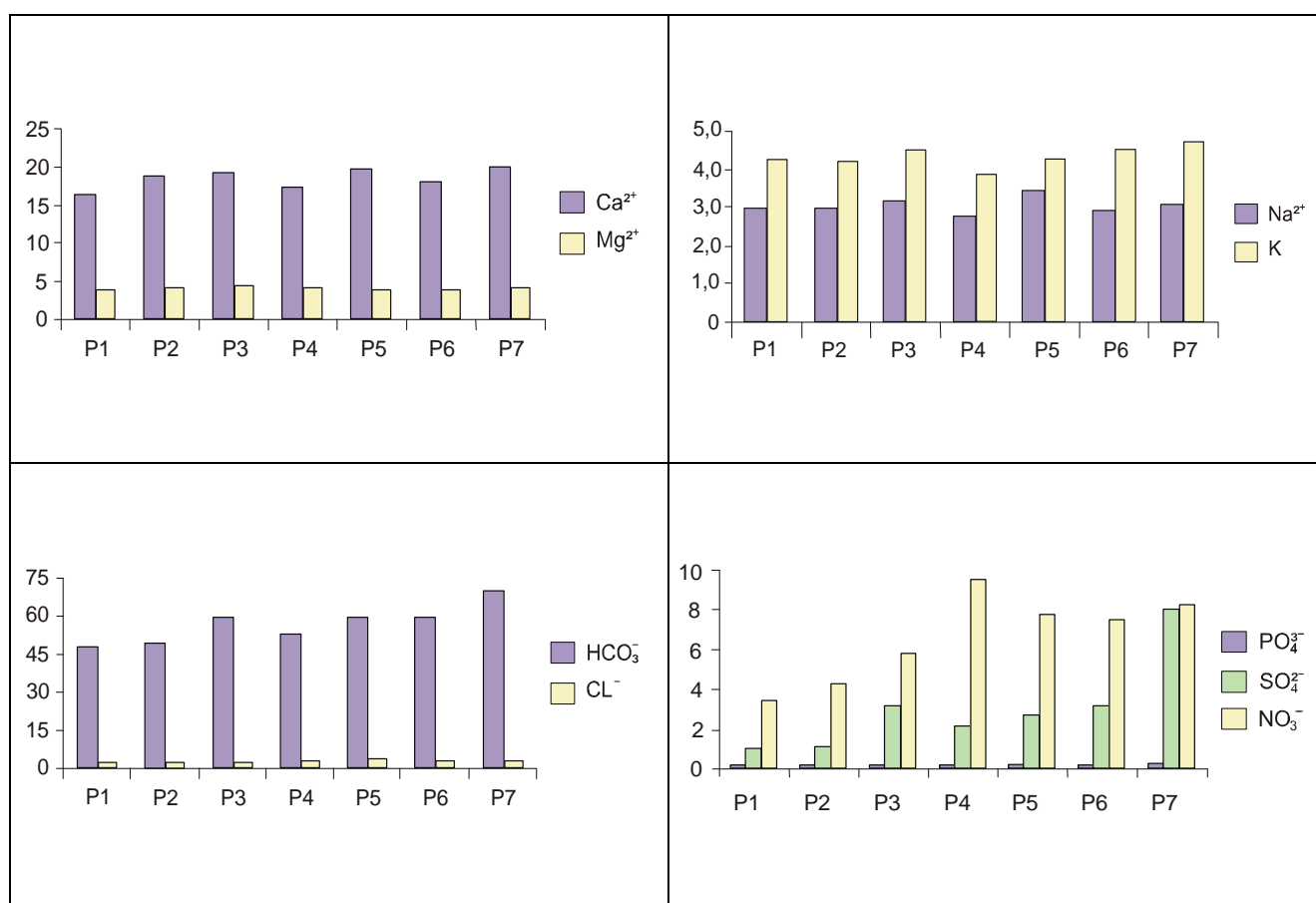


Figura 4.2 – Média ponderada de cátions e ânions (mg/L) nas águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto. P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

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. O magnésio é um constituinte necessário da clorofila. 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. 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 (2006). 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 da concentração 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.

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). Os resultados obtidos para os principais ânions dissolvidos sugerem que o Ribeirão Preto corresponde à Classe 4 da Resolução CONAMA 357/05, porém, em termos de fosfato e nitrato, algumas amostras apresentaram valores maiores que o permitido para a Classe 4 (máximo de 0,15 e 10 mg/L, respectivamente). 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 (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 (Figura 4.3). 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).

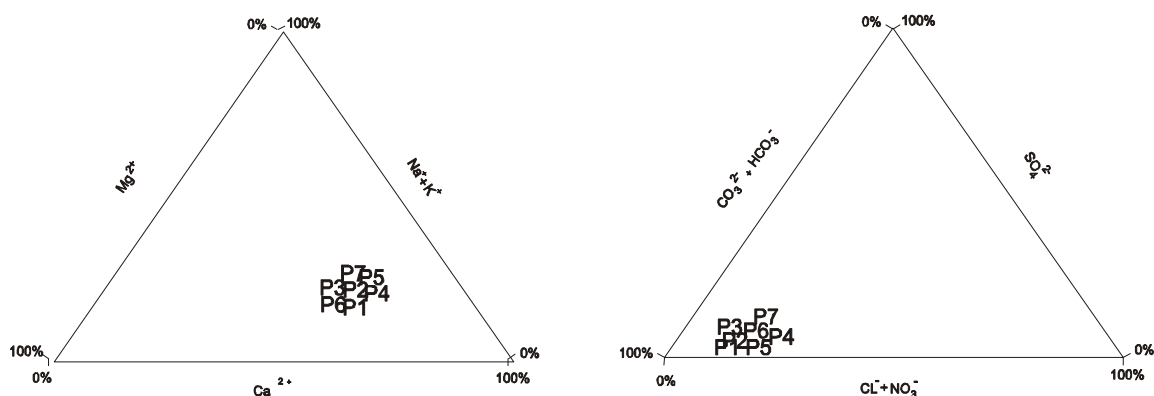


Figura 4.3 – Classificação das águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto de acordo com o Diagrama de Piper (1944). P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; P4 – Córrego do Monte Alegre; P5 – Córrego do Saudoso.

4.1.3 – Avaliação simplificada dos impactos ambientais na bacia do Ribeirão Preto

Os resultados obtidos na Tabela 4.3 evidenciam que ao longo do Rio Ribeirão Preto a qualidade da água reduz progressivamente, sendo a foz o ponto mais crítico.

A nascente do Rio Ribeirão Preto recebe, na cidade de Cravinhos, a primeira contribuição de efluentes domésticos e industriais (Figura 4.4a). Ao longo do seu curso a supressão da vegetação, deposição de lixo nas margens, baixa presença de espuma e óleo, são alguns dos impactos visíveis (Figura 4.4b). Passando pelo Distrito de Bonfim Paulista, fontes pontuais e difusas de despejos de efluentes são identificadas.

Tabela 4.3 - Resultados do índice de análise ambiental simplificado.

| Pontos | Pontos amostrados | Tipo de Poluição | | | |
|--------|-------------------|------------------|----------|---------------------|------------|
| | | Mínima ou pouca | Moderada | Alta ou preocupante | Muito alta |
| A10 | | X | | | |
| A12 | | | X | | |
| A19 | P4 ² | | | X | |
| R1 | P1 ¹ | | X | | |
| R4 | | | X | | |
| R5 | | | | X | |
| R6 | | | X | | |
| R7 | | | | X | |
| R8 | | | X | | |
| R9 | | | X | | |
| R11 | | | | X | |
| R13 | | | | X | |
| R14 | | | | X | |
| R15 | | | | X | |
| R16 | | | | X | |
| R17 | P2 ¹ | | X | | |
| R18 | P3 ¹ | | X | | |
| R21 | P6 ¹ | | X | | |
| R22 | P7 ¹ | | | X | |
| S2 | | | X | | |
| S3 | | | X | | |
| S20 | P5 ³ | | | X | |

A=Córrego Monte Alegre; R=Ribeirão Preto; S=Córrego Retiro Saudoso; ¹P1, P2, P3, P6 e P7 – Ribeirão Preto; ²P4 – Córrego do Monte Alegre; ³P5 – Córrego do Saudoso.

No percurso a jusante do município de Ribeirão Preto até a foz do rio (Figura 4.4c e 4.4d), a queima da vegetação rasteira, presença de lixo tanto nas margens como no próprio rio, assim como as fontes pontuais de efluentes, são alguns dos indícios de que a qualidade da água tende a apresentar níveis preocupantes de poluição, fato constatado pelas análises dos principais cátions e ânions, os quais demonstram que a qualidade da água não apresenta melhorias significativas até a foz.



Figura 4.4 – Ponto R4 (a), R6 (b), R15 (c) e P7 (d) na bacia do Ribeirão Preto.

O Córrego Retiro Saudoso (Figura 4.5a e 4.5b), no município de Ribeirão Preto, encontra-se canalizado não apresentando significativas quedas d'água. Fontes pontuais de despejos de efluentes podem ser vistas ao longo do rio, além disso, nota-se a ausência de vegetação no entorno, presença de óleos, espumas e algas.

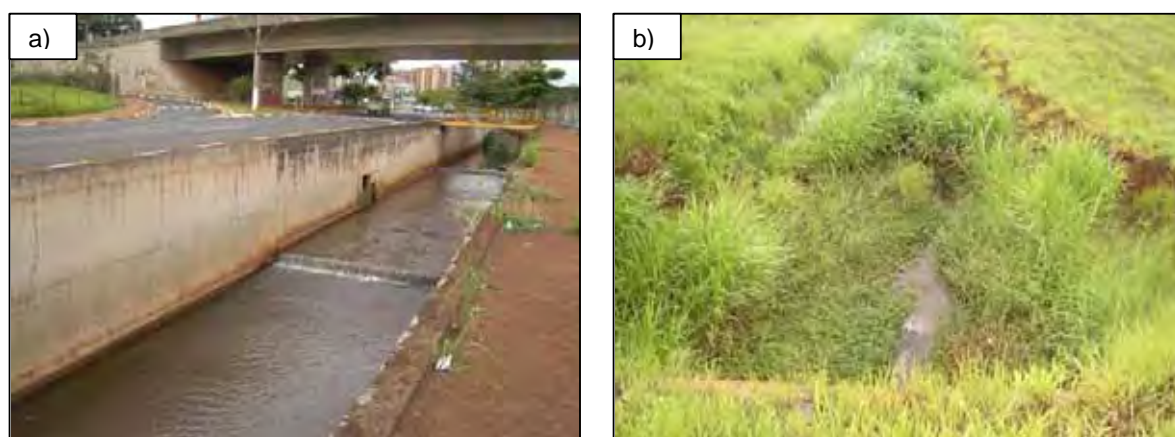


Figura 4.5 – Pontos S2 (a), S3 (b), ambos na sub-bacia do Córrego Retiro Saudoso.

No Córrego Monte Alegre (Figura 4.6a) a situação é mais agravante. Em visita ao longo deste córrego, notou-se a presença de vegetação rasteira no entorno, muita presença de poluição na água, cor e odor muito forte além de elevada presença de óleos. No Ponto 4 (Figura 4.6b), a ausência de algas, baixa presença de óleo, cor forte, odor muito forte e muita poluição na água foram os que mais chamaram a atenção.

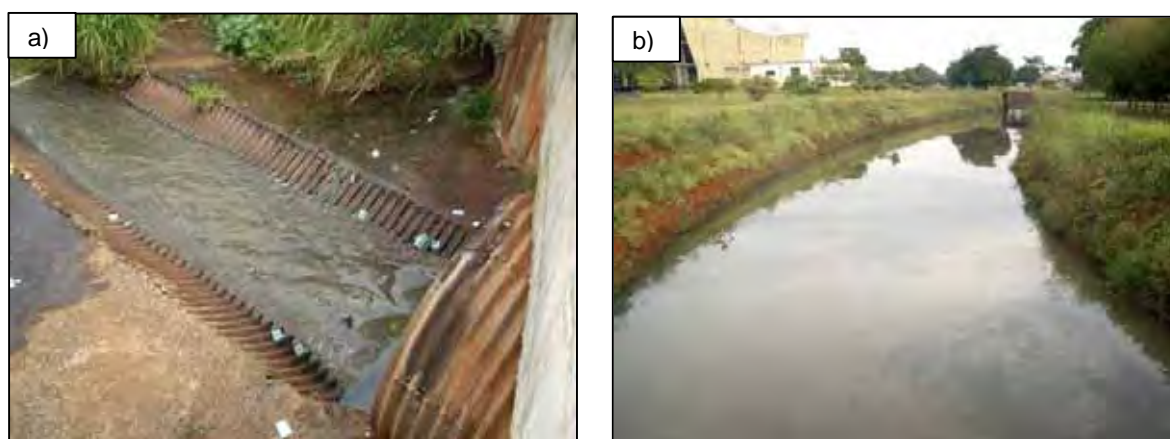


Figura 4.6 – Pontos A12 (a), P4 (b), Córrego Monte Alegre e Ribeirão Preto.

Assim, no município de Ribeirão Preto, a contribuição das águas das sub-bacias do Córrego Retiro Saudoso e Monte Alegre elevam a degradação da qualidade da água do Ribeirão Preto. Ao longo desses dois córregos é nítida a ausência de vegetação e a presença de poluição diferenciando-se apenas quanto o grau da mesma, sendo o primeiro com moderada presença de poluição e o segundo com muita presença de poluição. Logo após a Rodoviária, os dois Córregos deságuam no Ribeirão Preto, ocorrendo assim uma mistura superficial, porém logo adiante o comportamento laminar é retomado.

5 – TAXA DE REMOÇÃO DE MATERIAL DISSOLVIDO DA FORMAÇÃO SERRA GERAL DEVIDO AO INTEMPERISMO QUÍMICO NA BACIA DO RIBEIRÃO PRETO

Moreira-Nordemann (1977) esquematizou o comportamento dos elementos naturais introduzidos numa bacia e transportados pelas águas do rio, conforme mostrado a seguir:

- Os elementos naturais são introduzidos permanentemente dentro da bacia pelas águas de chuva;
- Uma fração da água de chuva escoam para o rio. Essas águas que escoam carregam consigo partículas sólidas dos materiais presentes na bacia;
- A vegetação absorve os elementos necessários para sua subsistência;
- As águas enriquecidas em matéria orgânica e constituintes inorgânicos percolam diferentes horizontes do solo, atacando minerais primários presentes em diferentes níveis;
- As águas que percolam as rochas são geralmente enriquecidas em constituintes inorgânicos, sendo uma parte introduzida no rio e outra nos aquíferos;
- O rio é o depósito natural das águas de escoamento, de percolação e da matéria sólida em suspensão, onde uma parcela vai para os oceanos e outra retorna para a atmosfera, precipitando na bacia como águas de chuva e recomeçando o ciclo.

As águas de drenagem atacam as rochas e formam o fronte de alteração, podendo ser assim resumido esse processo (MOREIRA-NORDEMANN, 1977):

- Ataque da rocha mãe pelas águas meteóricas que percolam os solos e se tornam enriquecidas em ácidos orgânicos e constituintes inorgânicos;
- Tal ataque compreende a dissolução e liberação progressiva dos elementos mais solúveis. Assim, o fronte de alteração é o fornecedor de elementos para as águas de drenagem;
- No caso da alteração com conservação da estrutura, o horizonte C dos solos conserva o volume inicial e sua densidade varia de acordo com as características da rocha mãe;
- Nas partes superficiais dos perfis de solo (horizontes A e B), o volume inicial não é conservado;
- O balanço geoquímico de um elemento efetuado a partir da subtração de sua quantidade residual no solo daquela quantidade inicial da rocha mãe, não é possível de ser realizado pela sua razão isovolumétrica.

Assim, neste trabalho utilizou-se o sódio, cálcio, potássio e magnésio como traçadores naturais para a determinação da velocidade de formação do fronte de alteração na bacia do Ribeirão Preto.

5.1 – Equações e Modelo

Garrels & MacKenzie (1967) modelaram a abundância e proporção relativa de íons dissolvidos em águas superficiais usando um balanço de massa. Contudo, a entrada de elementos e/ou componentes leva a uma importante correção para se obter a fração vinda da dissolução das rochas. Posteriormente, White & Blum (1995) resumiram a dinâmica química de um rio usando a técnica de balanço de massa:

$$F_W = F_{\text{river}} - (F_{\text{wetfall}} - F_{\text{dryfall}}) \pm F_{\text{ion exchange}} \pm F_{\text{bio}} - F_{\text{antropogenic}} \quad (\text{IV})$$

Onde:

F_W = fluxo anual do elemento nas águas dos rios (kg/ano);

F_{river} = fluxo quantificado do elemento nas águas do rio (kg/ano);

F_{wetfall} and F_{dryfall} = entradas atmosféricas (kg/ano);

$F_{\text{ion exchange}}$ = sólidos dissolvidos de trocas iônicas em argilo minerais (kg/ano);

F_{bio} = sólidos dissolvidos devido a mudanças na biomassa (kg/ano);

$F_{\text{antropogénic}}$ = entradas antropogénicas (kg/ano).

A quantidade total de material alterado removido, W (ton/km²/ano), por unidade de área e tempo pode ser determinada pelo uso da equação de Moreira-Nordemann (1980, 1984):

$$W = F_W/E_R.S \quad (V)$$

Onde:

F_W = fluxo anual do elemento nas águas dos rios (kg/ano);

E_R = concentração média do elemento nas rochas (kg/ton);

S = área da bacia (km²).

5.2 – Aporte atmosférico na bacia do Ribeirão Preto

Os valores médios ponderados foram utilizados para os cálculos e discussões neste trabalho para evitar a influência de tempestades na composição química das águas de chuva. Assim, para calcular os valores médios ponderados utilizou-se a seguinte equação:

$$VMP = \frac{\sum_{i=1}^n C_i.P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (VI)$$

Onde:

VMP = media ponderada do parâmetro (mg/L);

C_i = concentração do parâmetro na i-ésima amostra (mg/L);

P_i = precipitação total no mês da coleta da i-ésima amostra (mm).

Os valores máximos e mínimos das variáveis físico-químicas e concentrações de cátions e ânions, analisados na água de chuva durante o período estudado, além dos valores médios ponderados (VMP) e em períodos secos e úmidos podem ser visualizados na Tabela 5.1. Neste trabalho, o período de chuva é definido como sendo de outubro a março e o período seco de abril a setembro.

Observa-se que os valores de condutividade mantiveram-se praticamente constantes e baixos por todo o ano no local de amostragem, refletindo os baixos valores de íons nesse ambiente. O local de amostragem está localizado na região Sudeste do Brasil, no Estado de São Paulo, com o Oceano Atlântico situado a leste, sendo que a cidade de Ribeirão Preto está distanciada deste oceano cerca de 400 km, logo as amostras das águas de chuva deverão apresentar baixas influências de sais marinhos devido a certa distância do ponto de coleta com o mar. Esse fato é evidenciado pelos baixos valores da média ponderada ($\mu\text{eq/L}$) de Na, ou seja, 66,09 $\mu\text{eq/L}$ quando comparado com os valores obtidos em áreas oceânicas (225,2 $\mu\text{eq/L}$, de acordo com KEENE et al., 1986).

Tabela 5.1 – Valores médios ponderados, máximo, mínimo e em período seco e chuvoso das variáveis físico-químicas e concentrações de cátions e ânions nas águas pluviais da bacia do Ribeirão Preto.

| Variáveis | VMP ¹ (mg/L) | Mínimo | Máximo | Período seco | Período chuvoso | VMP ¹ ($\mu\text{eq/L}$) | Período seco | Período chuvoso |
|-------------------------------|----------------------------|--------|--------|-----------------|--------------------|--|-----------------|--------------------|
| pH | 6,21 | 5,76 | 7,09 | 6,56 | 6,11 | ---- | ---- | ---- |
| Cond ² | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | 10,00 | ---- | ---- | ---- |
| Ca | 6,67 | 2,72 | 9,65 | 6,44 | 4,56 | 333,50 | 322,00 | 228,00 |
| Mg | 0,38 | 0,27 | 1,47 | 0,70 | 0,36 | 31,40 | 57,85 | 29,75 |
| Na | 1,52 | 1,08 | 2,36 | 1,74 | 1,46 | 66,09 | 75,65 | 63,48 |
| K | 1,13 | 0,50 | 4,60 | 2,39 | 0,99 | 28,90 | 61,13 | 25,32 |
| HCO ₃ ⁻ | 14,84 | 6,00 | 35,00 | 26,55 | 13,27 | 243,28 | 435,25 | 217,54 |
| Cl ⁻ | 0,43 | 0,21 | 0,87 | 0,68 | 0,41 | 12,13 | 19,18 | 11,57 |
| PO ₄ ³⁻ | 0,09 | 0,01 | 0,68 | 0,42 | 0,07 | 2,84 | 13,25 | 2,21 |
| SO ₄ ²⁻ | 2,58 | 1,00 | 10,00 | 7,65 | 2,37 | 53,75 | 159,38 | 49,38 |
| NO ₃ ⁻ | 2,13 | 0,44 | 6,16 | 4,19 | 1,95 | 34,35 | 67,58 | 31,45 |
| Σ de cátions | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 459,89 | 516,63 | 346,55 |
| Σ de ânions | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 346,35 | 694,64 | 312,15 |

¹Valores médios ponderados ² $\mu\text{S/cm}$

Além disso, as altas razões iônicas encontradas neste trabalho também confirmam uma baixa influência marinha (Ca/Na = 5,05, Mg/Na = 0,48, K/Na = 0,44, Cl⁻/Na = 0,18, SO₄²⁻/Na = 0,81, HCO₃⁻/Na = 3,68 e NO₃⁻/Na = 0,52) em relação as

águas de chuva coletadas próximas do oceano (0,0439, 0,228, 0,0218, 1,16, 0,121, 0,0049 e 0,0062, respectivamente, segundo WILSON, 1975). Com exceção das razões Cl⁻/Na e Mg/Na, as demais razões também são maiores que as apresentadas por Danelon & Moreira-Nordemann (1991) para cidades da costa brasileira, as quais refletem a composição química marinha nas águas de chuva no litoral paulista.

Os valores de pH das águas pluviais na bacia do Ribeirão Preto apresentaram-se um pouco maiores que o valor teórico proposto por Berner & Berner (1996) de 5,7, ou seja, média ponderada de 6,21. Além disso, pode-se observar que, nesses locais, a média do pH no período seco mostrou-se ligeiramente mais elevada do que no período chuvoso devido ao aumento de ânions neste período. A Tabela 5.1 mostra que a soma dos valores médios ponderados de cátions nas águas de chuva é maior que a soma de ânions, sendo essa relação já observada em outras áreas (GALLOWAY et al., 1982; MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997; LARA et al., 2001; CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2004).

A Tabela 5.1 ainda indica que o Ca (72% do total da soma de cátions) e HCO₃⁻ (70% do total da soma de ânions) são os mais abundantes íons encontrados, com os valores médios ponderados (em mg/L) indicando a seguinte tendência: Ca>Na>K>Mg para os cátions e HCO₃⁻>SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻>PO₄³⁻ para os ânions. Com isso, é esperado que esses dois íons estejam controlando o pH das águas de chuva de Ribeirão Preto, além de confirmar que a presença do Ca tem um importante papel ao controlar ou neutralizar o pH das águas de chuvas (MANAHAN, 1994). Porém, não se pode dizer que o pH está sendo controlado apenas pelo Ca e HCO₃⁻, pois não há significativa correlação entre esses íons e o pH, como pode ser observado na Tabela 5.2. Além disso, o pH não possui correlação com nenhum cátion e ânion, indicando que os valores de pH devem estar sendo condicionados pela influência de todos os elementos/compostos analisados neste trabalho, além de possíveis ácidos orgânicos não quantificados neste trabalho.

Tabela 5.2 – Correlação entre todos os parâmetros obtidos para as águas pluviais na bacia do Ribeirão Preto

| | pH | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | PO ₄ ³⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ |
|-------------------------------|-------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| pH | 1,00 | | | | | | | | | |
| Ca ²⁺ | -0,46 | 1,00 | | | | | | | | |
| Mg ²⁺ | 0,18 | 0,17 | 1,00 | | | | | | | |
| Na ⁺ | 0,31 | 0,18 | 0,58 | 1,00 | | | | | | |
| K ⁺ | 0,40 | 0,18 | 0,74 | 0,64 | 1,00 | | | | | |
| HCO ₃ ⁻ | 0,52 | -0,14 | 0,32 | 0,44 | 0,54 | 1,00 | | | | |
| Cl ⁻ | 0,17 | -0,51 | 0,27 | -0,14 | 0,14 | 0,20 | 1,00 | | | |
| PO ₄ ³⁻ | 0,42 | -0,19 | 0,71 | 0,51 | 0,80 | 0,38 | 0,34 | 1,00 | | |
| SO ₄ ²⁻ | 0,44 | -0,46 | 0,27 | -0,02 | 0,27 | 0,29 | 0,49 | 0,50 | 1,00 | |
| NO ₃ ⁻ | 0,47 | -0,13 | 0,70 | 0,59 | 0,81 | 0,53 | 0,29 | 0,85 | 0,33 | 1,00 |

Os maiores valores médios ponderados de todos os cátions e ânions foram encontrados no período de seca. Porém, não se obteve significativa correlação entre os cátions e ânions. A exceção ficou por conta das significantes correlações obtidas entre K e PO₄³⁻ (r = 0,80), K e NO₃⁻ (r = 0,81) e PO₄³⁻ e NO₃⁻ (r = 0,85), sugerindo uma fonte em comum para esses elementos/compostos (Tabela 5.2).

5.3 – Dinâmica química na bacia do Ribeirão Preto

O exutório da bacia do Ribeirão Preto deveria ser utilizado para a avaliação das taxas de alteração. Porém, como demonstrado no Capítulo 4, há uma aumento muito grande na concentração dos cátions e ânions neste ponto de amostragem (P7) devido à influência da cidade de Ribeirão Preto (Tabela 4.2), tornando-o impróprio para a modelagem proposta. O crescimento urbano de Ribeirão Preto, sem planejamento, com o descarte de efluentes domésticos e industriais “in natura” nos corpos d’água que percorrem Ribeirão Preto, faz com que, óleos, lixo, cor, odor e larvas sejam componentes da paisagem, conforme observado nos pontos P4, P5, P6 e P7.

Assim, entradas antropogênicas estão afetando os cálculos necessários para a modelagem a ser realizada neste trabalho. O ponto P1 deve representar as condições naturais intempéricas atuando na bacia do Ribeirão Preto, e, por isso, será usado para as estimativas de remoção de cátions e ânions nesta bacia. Os valores corretos da concentração dos cátions e ânions são mostrados na Tabela 5.3, sendo significativamente menores que os quantificados para o exutório do Ribeirão

Preto. De acordo com esta Tabela, o máximo de entradas antrópicas para o Ribeirão Preto é de 23% para Ca, 10% para Mg, 5% para Na, 10% para o K, 46 para a HCO_3^- , 52% para Cl^- , 57 para PO_4^{3-} , 644% para o SO_4^{2-} e 236% para o NO_3^- .

Tabela 5.3 - Concentrações médias ponderadas medidas (P7) e corrigidas (P1) (mg/L) no Ribeirão Preto para os principais cátions e ânions dissolvidos.

| Valor | Ca | Mg | Na | K | HCO_3^- | Cl | PO_4^{3-} | SO_4^{2-} | NO_3^- |
|----------------|-------|------|------|------|------------------|------|--------------------|--------------------|-----------------|
| Medido (P7) | 19,98 | 4,19 | 3,10 | 4,68 | 70,06 | 2,87 | 0,24 | 8,01 | 8,20 |
| Corrigido (P1) | 16,27 | 3,80 | 2,94 | 4,24 | 47,95 | 1,89 | 0,15 | 1,07 | 3,47 |

Os elementos dissolvidos a partir de trocas iônicas em argilo minerais ($F_{ion\ exchange}$) são considerados significativamente menores que os removidos de cátions e ânions devido ao intemperismo, como demonstrado por Conceição & Bonotto (2004). Grasby & Hutcheon (2000) sugerem que a entrada ou saída de elementos dissolvidos devido a mudanças na biomassa (F_{bio}) em uma bacia hidrográfica deve ser constante se não houver mudança na biomassa da região. Os impactos antropogênicos não são muito pronunciados no ponto de amostragem P1, gerando dados mais representativos de águas não poluídas, onde não há mudança de biomassa. Assim, com estas considerações, a equação IV pode ser reduzida para:

$$F_W = F_{river} - (F_{wetfall} - F_{dryfall}) \quad (\text{VII})$$

A equação VII possui duas implicações: a correta química do Ribeirão Preto somente precisa ser corrigida pelos aportes atmosféricos, e a concentração elementar no rio pode ser modelada em termos das reações primárias de intemperismo. O fluxo anual (F_w) de cátions e ânions nas águas fluviais na bacia do Ribeirão Preto foi calculado utilizando a equação VII (Tabela 5.4). Para tanto, foram empregados os dados corrigidos para a concentração média ponderada dos cátions e ânions nas águas fluviais e pluviais do Ribeirão Preto (Tabelas 5.3 e 5.1), a vazão média do exutório deste rio (6,23 m³/s, conforme Tabela 4.1) e a pluviometria do ano de 2006, ou seja, 1.392,3mm. Os resultados indicam um fluxo anual de 484,63, 592,38, -40,54, 372,83, 3387,30, 195,76, -7,04, -837,72 e -183,33 toneladas para Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e NO_3^- , respectivamente (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 - Fluxo anual de elementos (ton/ano) na bacia do Ribeirão Preto.

| <i>Espécies</i> | <i>Ca</i> | <i>Mg</i> | <i>Na</i> | <i>K</i> | <i>HCO₃⁻</i> | <i>Cl</i> | <i>PO₄³⁻</i> | <i>SO₄²⁻</i> | <i>NO₃⁻</i> |
|--|-----------|-----------|-----------|----------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Friver | 3196,33 | 746,87 | 577,42 | 832,23 | 9420,52 | 370,58 | 29,55 | 211,18 | 682,62 |
| F_{wetfall} - F_{dryfall} | 2711,70 | 154,49 | 617,96 | 459,40 | 6033,23 | 174,82 | 36,59 | 1048,90 | 865,95 |
| Fw | 484,63 | 592,38 | -40,54 | 372,83 | 3387,30 | 195,76 | -7,04 | -837,72 | -183,33 |

Os valores negativos de Na, PO₄³⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻ indicam grande aporte atmosférico destes elementos/compostos, não podendo o Na ser usado neste trabalho como traçador natural por este motivo. Assim, há a necessidade da comparação das deposições atmosféricas de cátions e ânions na bacia do Ribeirão Preto com outras regiões brasileiras. As deposições anuais de cátions e ânions deste trabalho foram obtidas dividindo-se o fluxo anual cada íon (em ton/ano) pela área desta bacia, ou seja, 292 km². Os dados indicados na Tabela 5.5 são referentes a diferentes anos de amostragem, porém todos abrangem pelo menos um ano hidrológico completo. Desse modo, no presente trabalho foi feita uma comparação relativa entre os resultados, com a finalidade de se obter informações sobre as diferentes influências que existem nas águas pluviais na bacia do Ribeirão Preto.

Tabela 5.5 – Deposição anual de cátions e ânions (ton/Km²/ano) em algumas regiões brasileiras

| Parâmetros | Manaus^a | Rio Claro^b | Piracicaba^c | Campo Grande^d | Cubatão^e | Ribeirão Preto^f |
|------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Ca | 0,13 | 10,42 | 0,12 | 0,13 | ---- | 9,29 |
| Mg | 0,03 | 1,12 | 0,03 | 0,02 | ---- | 0,53 |
| Na | 0,15 | 1,52 | 0,07 | 0,60 | 5,06 | 2,12 |
| K | 0,90 | 0,41 | 0,13 | 0,11 | ---- | 1,57 |
| HCO₃⁻ | ---- | 2,24 | ---- | ---- | ---- | 20,66 |
| Cl⁻ | 0,45 | 3,46 | 0,28 | 0,51 | 12,39 | 0,60 |
| PO₄³⁻ | 0,01 | 0,55 | ---- | ---- | ---- | 0,13 |
| SO₄²⁻ | 0,26 | 3,46 | 0,99 | 0,38 | 7,54 | 3,59 |
| NO₃⁻ | 0,72 | 7,09 | 1,11 | 0,60 | 1,99 | 2,59 |

^a Williams et al. (1997) ^b Conceição e Bonotto (2004) ^c Lara et al. (2001) ^d Moreira-Nordemann et al. (1997) ^e Danelon e Moreira-Nordemann (1991) ^f presente estudo

A deposição anual de Na através da água de chuva em Cubatão apresentou-se maior do que a deposição em Ribeirão Preto, fato já esperado, pois Cubatão localiza-se mais próximo do Oceano Atlântico, sendo o Na de origem predominantemente marinha. Segundo Moreira-Nordemann et al., (1997), quanto mais distante do oceano, menor será a influência de alguns íons na atmosfera.

Porém, não pode ser desprezada a contribuição de Na nas águas pluviais na bacia do Ribeirão Preto pela alteração das rochas e pela contribuição de origem antropogênica.

Com exceção de Rio Claro, as maiores deposições anuais de Ca e Mg ocorreram na bacia do Ribeirão Preto, no período de seca, onde há maior emissão de material particulado para a atmosfera e pouca remoção devido à baixa precipitação nesta época do ano. A primeira explicação para as altas deposições de Ca e Mg nesta bacia seria a dissolução de CaCO_3 ou $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ provenientes de poeiras de solos, como já descrito em outras áreas (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2004; LARA et al., 2001; MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997). A segunda explicação seria a entrada de Ca e Mg pelas atividades antrópicas. Na bacia do Ribeirão Preto existem intensas atividades de construção civil, fato que deve ser o grande responsável pelos altos valores encontrados neste trabalho.

As deposições anuais de Cl^- na bacia do Ribeirão Preto encontram-se menores que nas cidades de Rio Claro e Cubatão, onde as entradas atmosféricas de Cl^- são atribuídas às mesmas fontes de SO_4^{2-} . Além disso, a maior taxa de deposição de Cl^- encontrada em Cubatão deve-se a uma grande influência marinha deste ânion (DANELON & MOREIRA-NORDEMANN, 1991). Os valores encontrados para as deposições anuais de Cl^- na bacia do Ribeirão Preto podem ser explicado por várias fontes antrópicas de poluição, tais como queima de combustível fóssil por veículos, combustão ou decomposição de compostos organoclorados (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2004; NÉGREL & ROY, 1998; SANUSI et al., 1996).

Dentre as cidades discutidas, as maiores deposições anuais de K acontecem em na bacia do Ribeirão Preto. Os valores de deposição anual de PO_4^{3-} e NO_3^- só são menores que os encontrados para a cidade de Rio Claro, onde há queima de combustível fóssil e volatilização de derivados de fertilizantes nitrogenados (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2004). Contudo, as maiores entradas atmosféricas de PO_4^{3-} e NO_3^- ocorrem devido à queima de cana-de-açúcar na região de Rio Claro, que corresponde a 1×10^5 toneladas de matéria orgânica ou 5×10^4 toneladas de C para a atmosfera no período de seca (LARA et al., 2001). Na bacia do Ribeirão Preto também ocorrem grandes queimadas de cana-de-açúcar, podendo as entradas antrópicas serem atribuídas a elas (no período seco) e, principalmente, a poeiras de solos agrícolas onde há aplicação de fertilizantes NPK, fato confirmado pelas significativas correlações entre estes elementos/compostos (Tabela 5.2).

As deposições anuais de SO_4^{2-} na bacia do Ribeirão Preto foram muito semelhantes à Cubatão, cidade onde há alta deposição anual devido a extensiva queima de combustível fóssil em indústrias (DANELON & MOREIRA-NORDEMANN, 1991), as quais são as principais e permanentes fontes de SO_x , que é removido como H_2SO_4 pela água de chuva (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2004). Porém, as atividades industriais que queimam combustíveis fósseis quase não ocorrem na bacia do Ribeirão Preto, sendo as altas taxas de deposição anual atribuídas às emissões geradas pela queima de biomassa e de combustíveis fósseis, principalmente no período seco, como ilustrado na Tabela 5.1.

5.4 – Taxas de remoção de material dissolvido das rochas da Formação Serra Geral devido ao intemperismo na bacia do Ribeirão Preto

Utilizando os valores de F_w da Tabela 5.4, a área da bacia do Ribeirão Preto (292 km^2) e a média ponderada de Ca (67,81 mg/g), Mg (20,30 mg/g) e K (7,32 mg/g) obtidas para as rochas da Formação Serra Geral por Conceição & Bonotto (2004), é possível, através da equação V, estimar a quantidade de material dissolvido removido das rochas por unidade de área e tempo (W - ton/ km^2 /ano). Assim, constata-se que a quantidade de material dissolvido removido na bacia do Ribeirão Preto corresponde a 24,48 ton/ km^2 /ano utilizando o Ca, 99,93 ton/ km^2 /ano utilizando o Mg e 174,43 ton/ km^2 /ano utilizando o K como traçadores naturais. Para o Na, não é possível efetuar a avaliação, pois, o fluxo anual encontrado nas águas pluviais é superior ao determinado nas águas fluviais da bacia do Ribeirão Preto.

O valor da quantidade de material dissolvido W utilizando o Ca como traçador natural é inferior aos obtidos na estimativa realizada com o Mg e K. Os altos valores encontrados utilizando-se o Mg e K como traçadores podem estar associados às influências antrópicas destes elementos, como descrito no Capítulo 4, que o modelo adotado não foi capaz de corrigir. Portanto, o valor correto a ser utilizado e discutido neste trabalho será o obtido utilizando-se o Ca como traçador natural. 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 1.405,4 mm/ano – Tabela 3.4 e temperatura de 22° C) causa uma alteração química moderada, com predomínio do processo de monossilicificação (geração de argilo-minerais, tipo caolinita). 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 labradorita - (Na,Ca)(Al,Si)Si₂O₈, augita - (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆ e magnetita - Fe₃O₄ e quartzo - SiO₂. Possíveis reações envolvendo os processos de intemperismo na bacia do Ribeirão Preto são apresentadas na Figura 5.1. Em geral, Ca pode ser liberado pela hidrólise da augita e da labradorita, Na pela hidrólise da labradorita e Mg pela hidrólise da augita. O K está presente em pouca quantidade nas rochas da bacia do Ribeirão Preto, sendo muito pouco esperado sua remoção pelas águas fluviais devido ao intemperismo químico das rochas da Formação Serra Geral, fato que pode ser confirmando pelos resultados ilustrados na Tabela 5.3. Quartzo e magnetita são geralmente resistente aos processos intempéricos (TOLEDO et al., 2000), por estes motivos, eles não se encontram na Figura 5.1.

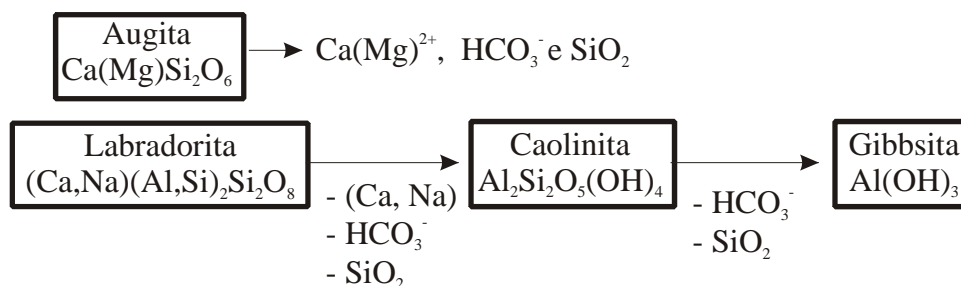


Figura 5.1 - Possíveis reações envolvendo os minerais encontrados nas rochas da Formação Serra Geral na bacia do Ribeirão Preto.

A rocha mãe, clima, topografia, biosfera e tempo são os fatores que controlam os processos de alteração. O clima quente e úmido da bacia do Ribeirão Preto acelera as taxas de reações químicas e aumentam a remoção de elementos, diferentemente do que ocorre em bacias hidrográficas européias que possuem rochas ígneas, porém apresentam clima frio e seco, como é o caso da bacia do Rio Kalix (6,3 ton/k²/ano para rochas graníticas) na Suécia (LAND et al., 1999), da bacia do Rio Halladale (2,7 ton/km²/ano para rochas graníticas) no norte da Escócia (BAIN et al., 2001) e gnaisses, granito e anfibolitos (2,6 ton/km²/ano) localizados na divisa entre a Noruega e Rússia (KOPTSIK et al., 1999). Contudo, mesmo em clima frio, o tipo de rocha pode influenciar a quantidade de material dissolvido removido de uma bacia hidrográfica, como é o caso da bacia do Rio Bow no Canadá (76,8 ton/km²/ano) que possui rochas sedimentares carbonáticas (GRASBY & HUTCHEON, 2000).

Há maior quantidade de material dissolvido sendo transportado em bacias hidrográficas com rochas metamórficas que estão submetidas a condições de clima árido quando comparado com o resultado obtido para a bacia do Ribeirão Preto, como demonstrado para as bacias do Rio Preto (100 ton/km²/ano) e Rio Salgado (36 ton/km²/ano), ambas localizadas no Brasil (MOREIRA-NORDEMANN, 1980, 1984, respectivamente). O valor encontrado neste trabalho (24,48 ton/km²/ano) para as rochas ígneas básicas da bacia do Ribeirão Preto (que pertencem a Bacia Sedimentar do Paraná) é maior que o obtido para as rochas sedimentares da bacia do Rio Corumbataí (1,05 e 16,8 ton/km²/ano para os arenitos e argilitos/siltitos, respectivamente) (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2003), que também pertencem à mesma Bacia Sedimentar do Paraná e para as rochas metamórficas (gnaiesses migmatíticos e filitos) e ígneas (granitos) da bacia do Alto Sorocaba (12,31 ton/km²/ano) (CONCEIÇÃO, 2008), Brasil, que apresentam o mesmo clima da bacia

do Ribeirão Preto, que são mais difíceis de serem alteradas que as rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral encontrada nesta bacia.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a taxa de remoção de material dissolvido devido ao intemperismo químico das rochas ígneas básicas da bacia do Ribeirão Preto (SP). Ao se utilizar os principais cátions e ânions com esses propósitos foi possível identificar vários problemas relacionados com as contribuições antropogênicas ocorrendo neste sistema natural.

O Ribeirão Preto e seus afluentes são enquadrados na Classe 4 e ao longo de seus cursos as características deveriam ser compatíveis com a classe de seus enquadramentos. Porém, os parâmetros físico-químicos e químicos analisados indicaram que isto não acontece. Os pontos P1 e P2 estão situados a montante da cidade de Ribeirão Preto, possuindo os menores valores de cátions e ânions, fato que pode ser explicado pelo intemperismo das rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral. Os altos valores 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 agro-indústria.

Os resultados das análises das águas pluviais da bacia do Ribeirão Preto mostraram que os valores de pH estão um pouco acima do esperado para áreas naturais, devido à presença de todos os cátions e ânions. A razão iônica média ponderada de Na foi baixa para o local amostrado, indicando baixa influência marinha. As concentrações de Ca e Mg são maiores que em outras regiões do Brasil pela intensa atividade de construção civil realizada na cidade de Ribeirão Preto. Entradas antrópicas são as maiores responsáveis pelas entradas de K, NO_3^- e PO_4^{3-}

(queimadas de cana-de-açúcar e poeiras de solos agrícolas) e SO_4^{2-} (queima de biomassa e combustíveis fósseis) nesta bacia. As altas deposições anuais de K, NO_3^- e PO_4^{3-} devem intensificar o processo de eutrofização das águas superficiais da bacia do Ribeirão Preto.

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 recomendadas algumas ações que deveriam ser implantadas 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.

O balanço geoquímico efetuado na bacia do Ribeirão Preto utilizando os principais cátions e ânions apresentou alguns inconvenientes, não sendo possível utilizar o sódio, o potássio e o magnésio como traçadores naturais nessa bacia a partir da modelagem empregada. A taxa de remoção de material dissolvido das rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral devido ao intemperismo químico na bacia do Ribeirão Preto foi de 24,48 ton/km²/ano. A rocha mãe, clima, topografia, biosfera e tempo são os fatores que controlam os processos de alteração. A metodologia empregada neste trabalho indica uma remoção maior de material dissolvido que áreas com climas mais frios, como são os casos de rochas ígneas (ácidas) encontradas na Europa e metamórficas (gnaisse migmatíticos e filitos) e ígneas (granitos) da bacia do Alto Sorocaba, Brasil, que apresenta o mesmo clima da bacia do Ribeirão Preto. As rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral pertencem a gigante Bacia Sedimentar do Paraná, e quando o valor encontrado neste trabalho é comparado com as demais rochas sedimentares (argilitos, siltitos, arenitos e carbonatitos) encontradas na Bacia do Paraná, fica evidente que estas rochas ígneas são mais fáceis de serem intemperizadas que as outras rochas sedimentares da Bacia do Paraná, indicando a seguinte seqüência de intemperismo para as rochas da Bacia do Paraná: rochas ígneas básicas>arenitos>argilitos/siltitos. Assim, a metodologia utilizada neste trabalho foi eficiente para se atingir o objetivo

inicial, ou seja, avaliar as taxas de remoção de material dissolvido da Formação Serra Geral na bacia do município de Ribeirão Preto devido ao intemperismo químico.

7 – REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. F. M. Fundamentos geológicos do Relevo Paulista. *Bol. IGG*, v.41, p.167-263, 1964/1974.

ANDREAE, M. O.; TALBOT, R. W.; BERRESHEIM, H.; BEECHER, K. M. Precipitation chemistry in Central Amazonia. *J. Geophys. Res.*, v.95, p.16987-16999, 1990.

BAIN, D. C.; ROE, M. J.; DUTHIE, D. M. L.; THOMSON, C. M. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Appl. Geochem.*, v.16, p.931-937, 2001.

BERNER, E. K.; BERNER, R.A. *Global environment: Water, air and geochemical cycles*. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 367p.

BOEGLIN, J.L.; PROBST, J.L. Physical and Chemical Weathering rates on CO₂ consumption in tropical lateritic environment: the upper Niger basin. *Chem. Geol.*, v.148, p.137-156, 1998.

CLOW, D. W.; DREVER, J. I. Weathering rates as function of flow through an alpine soil. *Appl. Geochem.*, v.132, p.131-141, 1996.

CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A.D. *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*. 20th Edition. Washington: DC. USA, 1998.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Variáveis de qualidade das águas*. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 15 abr. 2006.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005*. IBAMA.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. Hydrogeochemistry relationship applied to evaluation of water quality and environmental diagnostic at Corumbataí River basin (SP). *Geochimica Brasiliensis*, v.16, p.1-21, 2002.

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Use of U-isotopes disequilibrium to evaluate the weathering rate and fertilizer-derived uranium at São Paulo State. *Environmental Geology*, v.4, p.408-418, 2003.

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M. Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil. *Applied Geochemistry*, v.4, p.575-591, 2004.

CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. S.; SOUZA, A. D. G.; BONOTTO, D. M. Hydrochemical relationships at Meio Stream watershed, Leme, São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v.37, p.390-401, 2007.

CONCEIÇÃO, F. T. Relatório Trienal para a confirmação em RDIDP. Relatório Interno. *UNESP: Sorocaba*, 2008.

DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica - Disponível em: < <http://www.sirgrh.sp.gov.br> >. Acesso em: 12 jan. 2008.

DANELON, O. M.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Ocorrência natural e antropogênica de Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ e SO₄²⁻ na bacia do Rio Quilombo (Cubatão - SP). *Revista Brasileira de Geociências*, v.21, p. 96-101, 1991.

DECRETO 8.468 de 8 de setembro de 1976. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 28 jun. 2006.

DECRETO 10.755 de 22 de novembro de 1977. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br> >. Acesso em: 28 jun. 2006.

DREW, D. *Processos interativos homem-meio ambiente*. São Paulo: DIFEL, 1986.

ESPÍNDOLA, E.L.G. et al. *A Bacia Hidrográfica do Rio Monjolinho*. São Carlos: Editora Rima, 2000.

ESTEVES, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998.

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Rainwater and throughfall chemistry in a "Terra Firme" Rain Forest: Central Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, v.96, p.7415-77421, 1991.

FONTES, A. T. *Aspectos do macrozonamento utilizando SIG como instrumento de gestão ambiental: diagnósticos e cenários regionais no estudo de caso da região de Ribeirão Preto, SP*. 1997. Dissertação (Mestrado) – EESC-USP, São Carlos.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, Ambiente Depositional e Análise de Reservatório do Grupo Itararé (Pemocarbonífero), Bacia do Paraná (parte 1). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, v. 2, p. 147-192, 1988.

FREIXEIDAS-VIEIRA, M. V.; PASSOLD, A. J.; MAGRO, T. C. Impactos do uso público: um guia de campo para utilização do método VIM. In: II Congresso Brasileiro de Unidades de Conservação, 2000, Campo Grande. Anais do II Congresso Brasileiro de Unidades de Conservação, 2000.

GADOTTI, R. F. *Avaliação da contaminação das águas superficiais e subterrâneas adjacentes ao "lixão" da cidade de São Carlos*. 1997. Dissertação (Mestrado) – EESC – USP, São Carlos.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C.; MILLER, J. M. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, v.87, p.8771-8786, 1982.

GIBBS, R. J. The geochemistry of the Amazon river system. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v.78, p.1203-1232, 1967.

GRASBY, S. E.; HUTCHEON, I. Chemical dynamics and weathering rates of a carbonate basin Bow River, southern Alberta. *Appl. Geochem.*, v.15, p.67-77, 2000.

GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F.T. *Origin of the chemical composition of some springs and lakes*. In: Equilibrium concepts in natural waters systems. Am. Chem. Soc., Advances in Chemistry Series 67, 1967.

HACH. *Water Analysis Handbook*. 2nd Edition. Colorado, USA: Hach Company, Loveland, 1992.

HENRIQUES, O. K. *Caracterização da vegetação natural em Ribeirão Preto, SP: bases para conservação* 2003. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

HERMES, L.C.; SILVA, A. DE S. *Avaliação da qualidade das águas: manual prático*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

HODSON, M. E.; LANGAN, S. J.; WILSON, M. J. A sensitivity analysis of the PROFILE model in relation to the calculation of soil weathering rates. *Appl. Geochem.*, v.11, p.835-844, 1996.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, censo 2003. Disponível em: < <http://www.ibge.br> >. Acesso em 03 mar. 2007.

IPT – Instituto De Pesquisa Tecnológica Do Estado De São Paulo. *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*, São Paulo: IPT, 1981. 1 mapa Escala: 1:500.000.

IPT. *Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Pardo*. São Paulo: IPT, 1999.

JONHSON, N. M.; LIKENS, G. E.; BORMANN, F. H.; PIERCE, P. S. Rate of chemical weathering of silicate minerals in New Hampshire. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.32, p.531-545, 1968.

KEENE, W. C.; PSZENNY, A. A. P.; GALLOWAY, J. N.; HAWLEY, M. E. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. *J. Geophys. Res.*, v.91, p.6647-6658, 1986.

KELLER, E. A. *Environmental Geology*. 8th ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2000.

KÖEPPEN, W. *Climatologia*. México: Fundo de Cultura Econômica, 1948.

KOPTSIK, G.; TEVEDAL, S.; AAMLID, D.; VENN, K. Calculations of weathering rate and soil solution chemistry for forest soils in the Norwegian-Russian border area with the PROFILE model. *Appl. Geochem.*, v.14, p.173-185, 1999.

LAND, M.; INGRI, J.; ÖHLANDER, B. Past and present weathering rates in northern Sweden. *Appl. Geochem.*, v.14, p.761-774, 1999.

LANGAN, S. J.; REYNOLDS, B.; BAIN, D. C. *The calculation of base cations release from the chemical weathering of soils derived from Paleozoic greywackes and shales in upland U. K. Geoderma*, v.69, p.275-285, 1996.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, v.35, p.4937-4945, 2001.

Manahan, S.E. Environmental chemistry. 6thed. CRC Press, 1994.

MARTINI, I.P.; CHESWORTH, W. *Weathering, soils and paleosols*. Amsterdam: Elsevier Science Publications, 1992.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M. Etude de la vitesse d'alteration des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application á deux bassins du nord-est du Brésil. These, Univ. Paris VI, 1977, 162 p.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Use of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.44, p.103-108, 1980.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Salinity and weathering rate of rocks in a semi-arid region. *Journal of Hydrology*, v.71, p.131-147, 1984.

MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; GIRARD, P.; RÉ POPPI, N. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. *Revista Brasileira de Geofísica*, v.15, p.35-44, 1997.

NÉGREL P; ROY S. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Appl. Geochem.*, v.13, p.941-952, 1998.

OECD - *Organization for Economic Co-Operation and Development*. Paris: Environmental indicators, 1994.

OLIVEIRA, J. B.; PRADO, H. *Levantamento Pedológico Semidetalhado do Estado de São Paulo*, São Paulo: Convênio Embrapa-Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo Coordenadoria da Pesquisa Agropecuária Instituto Agrônomo-Divisão de solos seção de pedologia, 1983. 1 mapa Escala: 1:100.000.

PEDRO, G.; SIEFFERMANN, G. *Weathering of rocks and formation of soils*. IN: SIEGEL, F. R. (ED.). *Review in Modern Problems of Geochemistry*. UNESCO. 1979.

PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Trans. Amer. Geophysical Union*, v.25, p.914-928, 1944.

PORTO, F. A. Estabelecimento dos parâmetros de controle da poluição. In: PORTO, S. M.; CLEARY, R. W.; COIMBRA, R. M; EIGER, S.; LUCA, S. J.; NOGUEIRA, V. P. O.; PORTO, F. A. (EDS.). *Hidrologia Ambiental*. São Paulo: EDUSP, 1991, p.375-390.

POTTS, P. J. *A handbook of silicate rock analysis*. London, Weinheim: Blackie Academic and professional, Reprinted, 1996.

SANUSI, A.; WORTHAM, H.; MILLET, M.; MIRABEL, P. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, v.30, p.59-71, 1996.

SARDINHA, D. S.; CONCEIÇÃO, F. T.; CARVALHO, D. F.; CUNHA, R.; SOUZA, A. D. G. Impactos do uso público em atrativos naturais no município de Altinópolis (SP). *Geociências*, v.26, p.161-172, 2007.

SAWYER, C.N.; MCCARTY, P.L. *Chemistry for sanitary engineers*. 4^o ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

SCHNEIDER, R. F.; MUHLMANN, H. E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. *Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*. Porto Alegre, 1974, v.1, p.41-65.

SEMHI, K.; SUCHET, P. A.; CLAUER, N.; PROBST, J. L. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion process and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl. Geochem*, v.15, p.865-878, 2000.

SINELLI, O. *Estudo da vulnerabilidade à contaminação das águas subterrâneas na região de Ribeirão Preto*. Rio Claro (SP): UNESP, 1992.

SOUZA, A.D.G.; TUNDISI, J.G. Water quality in watershed of the Jaboatão River (Pernambuco, Brazil): a case study. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.46, p.711-721, 2003.

SVERDRUP, H.; WARFVINGE, P. Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Appl. Geochem.*, v.8, p.272-282, 1993.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. *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, p139-166, 2000.

TOMAZ, P. *Economia de água para empresas e residências um estudo atualizado sobre o uso racional da água*. São Paulo: Navegar, p: 28-29, 2001.

TUNDISI, J.G. Environment and dams. *Ciência Hoje*, v.5, p.48-55, 1986.

VIEIRA, B. M.; FORTI, M. C.; TAVARES, M. F. M.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, v.6, p.17-23, 1988.

WHITE, I. C. Relatório sobre as “coal measures” e rochas associadas ao Sul do Brasil : Rel. Fin. da Com. Est. Min . Pedras do Brasil , Parte 1, p.1 – 201, 1908.

WHITE, A.F.; BLUM, A.E. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.59, p.1729-1747, 1995.

WILLIAMS M. R.; FISHER T. R.; MELACK J. M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon Brazil. *Atmosphere Environment*, v.31, p.207-217, 1997.

WILSON T. R. S. Salinity and the major elements of sea water. In Riley, J. P., Skirrow, G. (eds), *Chemical Oceanography*. vol. 1, 2nd ed., Academic, Orlando, Fla., 1975, p. 365-413.