UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de conclusão de curso
Curso de Graduação em Geologia

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO RIO TIETÊ (SP)

Isabela Guimarães de Araujo

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

ISABELA GUIMARÃES DE ARAUJO

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO RIO TIETÊ (SP)

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” para obtenção do grau de Geólogo.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)
2022

A663e

Araujo, Isabela Guimarães de
Estudo Hidroquímico do Rio Tietê (SP) / Isabela Guimarães de Araujo. -- Rio Claro, 2022
61 p. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Águas superficiais. 2. Rio Tietê. 3. Parâmetros hidroquímicos. 4. Contaminação de corpos hídricos. 5. Bacias Hidrográficas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

ISABELA GUIMARÃES DE ARAUJO

ESTUDO HIDROQUIMÍCO DO RIO TIETÊ (SP)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Geólogo.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Msc. Isabella Gumiero Lee

Dra. Marina Lunardi

Rio Claro, 19 de dezembro de 2022

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do orientador

"Até a escuridão tem de passar. Um novo dia virá. E, quando o sol brilhar, brilhará ainda mais forte."

— O Senhor dos Anéis: As Duas Torre

Agradecimentos

Agradeço inicialmente à Deus e à Santo Expedito, meu santo protetor, por todas as conquistas e amparo nos momentos mais difíceis até o presente momento. Agradeço igualmente meus pais, Marlene e Idiniz, por todo o apoio, carinho e companheirismo que me deram ao longo da jornada universitária, sem vocês nada disso seria possível. Obrigada por me darem todo o suporte para ingressar em uma universidade pública, e agradeço ainda mais por entenderem as decisões que tomei no meio do caminho e mudar de curso. Não o bastante, também agradeço meu irmão, Fernando, que assim como nosso querido Snoopy, são meus companheiros para a vida. Obrigada por toda a ajuda ao longo da vida, com as conversas, com nossa irmandade e amizade, te gosto daqui até o infinito por mais que a gente brigue, e muito, até lá.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Daniel M. Bonotto, pela oportunidade de desenvolver o presente trabalho, além de passar seus conhecimentos de forma humana, como acredito que a educação deve ser. Meus mais sinceros agradecimentos. Junto, agradeço também Fábio de Oliveira Tomazini, do laboratório LABIDRO, por toda ajuda de laboratório prestada na parte técnica, bem como ao motorista Cristiano Colagrai (Nugget), sem vocês esse trabalho não seria possível. Agradeço também aos professores e funcionários da UNESP, mesmo vivendo momentos alarmantes para a ciência e faculdade pública sempre estiveram dispostos acontinuar.

Agradeço aos meus amigos da Física da Turma 2015, em especial à Gabriela Maria (Gabi) e Caio Nascimento (Lego), por sempre estarem comigo em todos os momentos, o carinho que eu sinto por vocês ultrapassa qualquer graduação e cidade. Também agradeço aos meus amigos da Geologia, tanto os da turma de 2015 quanto de 2018, em especial aos Joojóologos (TCC, Hérnia, Formol, Salsicha, Loló e Formiga) e às minhas amigas, Caroline Favoreto (Carol), Sabrina Cardoso, Thais Cerqueira e Vitória Machado, reingressar na faculdade numa turma com pessoas tão mais novas não foi fácil, mas vocês me mostraram que não era impossível,obrigada por todos os momentos juntos.

Agradeço às minhas colegas de república, de casas diferentes, e amigas, Caroline Toledo, Carolina Crivelin, Monique Kawelly e Aline Ribeiro (República Cilada), obrigada pela amizade, ensinamentos e paciência. Todos os momentos vividos moldaram quem sou hoje, mas sempre tentando melhorar.

Agradeço minhas duas antigas terapeutas, Aline e Michelly, por me ensinarem a ser mais gentil e amável comigo, pelas dúvidas geradas e logo depois me fazerem pensar em como contornar a situação. Todas as sessões ainda me geram reflexões e, com base nessas questões,

vejo como contornar as questões que a vida me dá. Meu muito agradecimento a vocês não poderia faltar.

Por fim, agradeço a mim por nunca ter desistido de mim mesma e dos meus sonhos, até quando tudo parecia errado e sem sentido, com tempo, terapia e paciência hoje o sol brilha mais forte.

RESUMO

Esta monografia descreve um estudo hidroquímico realizado no Rio Tietê ao longo de todo o estado de São Paulo. O objetivo do trabalho consistiu na caracterização hidroquímica das águas superficiais do Tietê para, comparando com dados de órgãos públicos, avaliar sua qualidade e mudanças ocorridas ao longo dos trechos amostrados. Foram realizadas três etapas de campo com o objetivo de coletar 19 amostras de água, desde a nascente até a foz do Rio Tietê. Durante o desenvolvimento do trabalho foram analisados parâmetros físico-químicos (pH, potencial de óxido-redução (Eh), condutividade elétrica (CE) e turbidez), e também parâmetros químicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, bicarbonato, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, nitrito e sílica) e sólidos totais dissolvidos, os quais compuseram um banco de dados fundamental para o estudo hidroquímico. Como esperado, ocorreu variação nos valores obtidos ao longo dos pontos de coleta. Em muitos casos, essa variação foi pouca, não sendo possível atribuir a influências antrópicas. Contudo, em alguns pontos de coleta, como em Itaquaquecetuba, Laranjal Paulista e Araçatuba, alguns parâmetros indicaram contaminação local, em virtude dos altos valores encontrados. Os parâmetros analisados foram também comparados com valores limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005).

Palavras-chave: águas superficiais; Rio Tietê; parâmetros hidroquímicos; contaminação de corpos hídricos; Bacia Hidrográfica.

ABSTRACT

This theses describles a Hydrochemestric study that happend on Tietê River throughout the state of São Paulo. This work has the objective to do the hydrochemical characterization os the surface waters of Tietê River, comparting with data from public agencies, evaluate its quality and changes occurred along the sampled stretches. Three field works were necessary to collect the samples, collecting 19 water samples, from the source to the mouth of Tietê River. During the development of the work, physical-chemical parameters, as pH, oxidation-reduction potentia (Eh), electrical conductivity (EC) and turbidity, were analyzes, as well as chemical parameters, like sodium, potassium, calcium, magnesium, bicarbonate, chloride, sulfate , phosphate, nitrate, nitrite and silica, and total dissolved solids, which made uo a fundamental database for the hydrochemical study. As expected, there was variation in the values obtained along the collected points. In many cases the variation was small, so it wasn't possible to atribute to anthropic influences. However, in some collected points, like as Itaquaquecetuba, Laranjal Paulista and Araçatuba, some parameters indicated local contamination, due to the high values found. The analyzes parameters were also compared with limit values established by the Brazilian Ministry of Health (2021) and by CONAMA (2005).

Key-words: surface waters; Tietê River; hydrochemical parameters; contamination of water bodies; Hydrografic Basins.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- TRAJETO DO RIO TIETÊ AO LONGO DO ESTADO DE SÃO PAULO. (FONTE: AUTORA, IMAGEM FEITA USANDO O *SOFTWARE* QGIS) 19

FIGURA 2 - DIVISÃO GEOMORFOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO (ALMEIDA, 1964) 20

FIGURA 3- MAPA GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT, 1981) 21

FIGURA 4 - CAMINHO PERCORRIDO DURANTE AS CAMPANHAS DA PESQUISA. IMAGEM RETIRADA DO GOOGLE EARTH 25

FIGURA 5 - GRÁFICO DE ANÁLISE DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO RIO TIETÊ. O COMPONENTE 1 É FORMADO POR SÓDIO, CLORETO, ALCALINIDADE E POTÁSSIO; O COMPONENTE 2 É FORMADO POR CLORETO, ALCALINIDADE E POTÁSSIO 30

FIGURA 6 - DIAGRAMA EH-PH OBTIDO PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS 31

FIGURA 7 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO, EM MG/L, DE ALCALINIDADE (BICARBONATO) NO RIO TIETÊ. NA FIGURA TROCAR CACO3 POR ALCALINIDADE 32

FIGURA 8 - VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, EM µS/CM, NAS AMOSTRAS COLETADAS. 32

FIGURA 9 - VARIAÇÃO DO PH AO LONGO DO RIO TIETÊ 33

FIGURA 10 - VARIAÇÃO DE EH, EM MV, NO RIO TIETÊ PARA AS AMOSTRAS COLETADAS 33

FIGURA 11 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 34

FIGURA 12 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DO NITRATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 34

FIGURA 13 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DO NITRITO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 35

FIGURA 14 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 35

FIGURA 15 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DO FOSFATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 36

FIGURA 16 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DO SULFATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 36

FIGURA 17 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DO SÓDIO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DO RIO TIETÊ 37

FIGURA 18 - VARIAÇÃO EM ESCALA LOGARÍTMICA DA CONCENTRAÇÃO DO POTÁSSIO NAS

amostras de águas do Rio Tietê 37
Figura 19 - Variação em escala logarítmica da concentração do cálcio nas amostras de águas do Rio Tietê 38
Figura 20 - Variação em escala logarítmica da concentração do magnésio nas amostras de águas do Rio Tietê 38
Figura 21 - Variação da concentração, em mg/L, dos STD 39
Figura 22 - Relação da condutividade elétrica com o cloreto nas águas do Rio Tietê. 40
Figura 23 - Relação entre a condutividade elétrica e o sódio nas águas do Rio Tietê. 40
Figura 24 - Relação entre STD e a condutividade elétrica nas águas do Rio Tietê. 41
Figura 25 - Relação entre a CE e o pH nas águas do Rio Tietê 41
Figura 26 - Relação entre o pH e a alcalinidade nas águas do Rio Tietê 42
Figura 27 - Relação entre pH e Eh nas águas do Rio Tietê 42
Figura 28 - Parâmetros químicos das análises de amostras de águas do Rio Tietê, em círculos, plotados no diagrama de Piper (PIPER, 1944) 43
Figura 29 - Diagrama de Schoeller (SCHOELLER, 1962), ilustrado para os principais cátions e ânions das águas analisadas 44
Figura 30 - Gráfico de barras com as variações dos parâmetros químicos analisados na nascente e foz do Rio Tietê 45
Figura 31 - Diagrama de correlação entre as concentrações, em mg/L, de K^+ e NO_3^-. 47
Figura 32 - Gráfico de correlação das concentrações, em mg/L, de K^+ e Cl 47
Figura 33 - Gráfico de correlação entre as concentrações de STD e NO_3 48
Figura 34 - Diagrama de correlação entre as concentrações, em mg/L, de Cl^- e SiO_2. 48
Figura 35 - Diagrama de correlação das concentrações, em mg/L, de K^+ e SiO_2 49
Figura 36 - Diagrama de Gibbs (1970) com média dos dados hidroquímicos das Sub - Bacias Hidrográficas do Tietê: Alto Tietê (A) é formado pelos municípios de Salesópolis a São Paulo; as amostras do Médio Tietê (M) correspondem à média entre os municípios de Laranjal Paulista e Barra Bonita; Baixo Tietê (B) é formado por Mineirosdo Tietê até Itapura. RA representa os dados obtidos no Rio Alambari por Lee (2021). 50

FIGURA 37 - ACIMA, GRÁFICO BIVARIADO DE $HCO_3/Na \times Ca/Na$. ABAIXO, GRÁFICO BIVARIADO DE MG/NA × CA/NA. OS GRÁFICOS SÃO USADOS PARA IDENTIFICAR OS PROCESSOS AFETANDO A COMPSOIÇÃO DAS ÁGUAS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO TIETÊ. A CORRESPONDE À MÉDIA DOS VALORES DO ALTO TIETÊ; B AOS VALORES MÉDIOS DO BAIXO TIETÊ E M À MÉDIA DE VALORES DO MÉDIO TIETÊ 51

FIGURA 38 – DIAGRAMAS DE STIFF DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE SALESÓPOLIS ATÉ SÃO PAULO. 52

FIGURA 39 - DIAGRAMAS DE STIFF DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE LARANJAL PAULISTA (1) ATÉ BORACÉIA 52

FIGURA 40 – DIAGRAMAS DE STIFF DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE ITAJU ATÉ ITAPURA..... 53

FIGURA 41 - DIAGRAMAS DE STIFF PLOTADOS AO LONGO DO RIO TIETÊ NA ÁREA DE ESTUDO. 53

FIGURA 42 - DIAGRAMAS DE STIFF DOS VALORES MÉDIOS OBTIDOS PARA AS ÁGUAS DAS SUB-BACIAS HIDROGRÁFICAS DO TIETÊ..... 54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MUNÍCIPIOS NAS PROXIMIDADES DO RIO TIETÊ ONDE FORAM COLETADAS AMOSTRAS DE ÁGUA PARA AS ANÁLISES HIDROQUÍMICAS 25

TABELA 2 - TABELA COM A VARIAÇÃO DA ALCALINIDADE (BICARBONATO) E DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS COLETADAS AO LONGO DO RIO TIETÊ 28

TABELA 3 - VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS AO LONGO DO RIO TIETÊ PARA AS AMOSTRAS COLETADAS 29

TABELA 4 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS QUÍMICOS, EM MG/L, E A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA, EM μS/CM DAS ÁGUAS DO RIO TIETÊ 46

TABELA 5 - COMPARAÇÃO DOS VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS QUÍMICOS OBTIDOS PARA AS ÁGUAS DO RIO TIETÊ COMPARADOS COM OS LIMITES ESTABELECIDOS PELO CONAMA (2005) E MINISTÉRIO DE SAÚDE BRASILEIRO (2021). 55

TABELA 6 - VALORES MÉDIOS DE CADA SUB-BACIA HIDROGRÁFICA DO TIETÊ E LIMITES ESTABELECIDOS PELO CONAMA (2005) E MINISTÉRIO DE SAÚDE BRASILEIRO (2021). 56

TABELA 7 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS ÁGUAS MAIS CONTAMINADAS DE CADA SUB-BACIA COM A NASCENTE E A FOZ DO RIO TIETÊ E COM OS VALORES LIMITES PROPOSTOS PELO CONAMA (2005) E PELO MINISTÉRIO DA SAÚDE BRASILEIRO (2021). 56

SUMÁRIO

1. Introdução 16

2. Objetivo e Justificativa 18

3. Caracterização da Área de Estudo 19

4. Geologia Regional e Geomorfologia 21

4.1 Alto Tietê 22

4.2 Médio Tietê 22

4.3 Baixo Tietê 22

5. Materiais e Método 24

5.1 Revisão Bibliográfica 24

5.2 Trabalho de Campo 24

5.3 Análises Laboratoriais 26

5.4 Tratamento e Interpretação de Dados 27

6. Resultados e Discussões 28

6.1 Principais Características Hidroquímicas 28

6.2 Qualidade das Águas 55

7. Conclusões 58

Referências Bibliográficas 59

1. Introdução

Os recursos hídricos são essenciais para manutenção e continuidade da vida na Terra, além disso, apresentam extrema importância para o desenvolvimento da sociedade. As águas superficiais, por não penetrarem o solo, são de fácil acesso, por esse motivo cada vez mais se discute sobre a conservação, explotação e avaliação da qualidade destes recursos hídricos.

Segundo Jenkins *et al.* (1994), os cursos d'água refletem a dinâmica da bacia hidrográfica que pertencem, refletindo seus atributos naturais e a interação entre seus vários componentes, como solo, água, geologia e cobertura vegetal, além das alterações antrópicas às quais estão sujeitos.

Os cursos d'água em regiões metropolitanas são passíveis às mais diversas atividades humanas, as quais estão relacionadas ao consumo humano bem como uso industrial. Em alguns casos, as atividades industriais demandam maior consumo desse tipo de recurso, o que pode resultar na degradação de mananciais, dos corpos d'água, bem como de rios inteiros, tornando-os impróprios para as mais variadas finalidades.

O Rio Tietê é um dos principais, senão o mais importante rio no estado paulista, sendo passível aos mais diversos impactos de caráter antrópico, devidos ao desenvolvimento industrial e humano associado com o abastecimento, de forma quase direta, para quase 20 milhões de habitantes, além de muitos outros que são abastecidos de forma indireta.

Na Região Metropolitana de São Paulo, o Tietê é caracterizado, seguindo os critérios do CONAMA 357, como um rio de classe quatro, isto é, sua função é restrita apenas à navegação e harmonia paisagística. O Governo Estadual de São Paulo discute, desde 1992, sobre uma possível restauração do rio ao longo do estado visando uma forte atuação também em saneamento básico e a proibição de lançamento de esgoto doméstico e industrial não tratados em corpos d'água. Contudo, pouco mais de 75% do esgoto captado na região metropolitana é tratado, cumprindo a Constituição Estadual de São Paulo de 1989, no artigo 208, que proíbe "o lançamento de efluentes e esgotos urbanos e industriais, sem o devido tratamento, em qualquer corpo d'água".

O presente trabalho visa a caracterização hidroquímica das águas superficiais do Rio Tietê, integrante da Bacia Hidrográfica do Alto Paraná, por meio de análises de amostras coletadas durante seu trajeto no estado de São Paulo. Estudos hidroquímicos, quando aplicados à qualidade de águas superficiais, são fundamentais para o planejamento e gestão adequada dos recursos hídricos de uma região, considerando a integração de todos os fatores envolvidos na

relação entre os componentes naturais, como fatores biológicos, socioeconómicos, culturais e físicos, e antropológicos (DREW, 1986).

2. Objetivo e Justificativa

O objetivo do presente trabalho é realizar a caracterização hidroquímica das águas do Rio Tietê ao longo de seu percurso no estado de São Paulo. Para isso, foram realizadas análises dos parâmetros físico-químicos e químicos de amostras de água para averiguação de sua qualidade e de possíveis correlações entre os parâmetros obtidos para melhor compreensão dos processos relacionados com alterações ocorrendo desde a nascente até a foz.

Tal monitoramento hidroquímico justifica-se por incrementar a base de dados sobre os parâmetros relacionados com a qualidade das águas deste importante recurso hídrico no estado de São Paulo, contribuindo com os órgãos gestores em suas ações direcionadas à adequada proteção do Rio Tietê ao longo de seu percurso até a desembocadura.

3. Caracterização da Área de Estudo

O Rio Tietê está localizado no estado de São Paulo (Figura 1), tendo sua nascente na Serra do Mar, distanciando-se apenas 22km do Oceano Atlântico, na cidade de Salesópolis. O Rio Tietê percorre mais de 1000km, no sentido SE-NW, até desembocar no Rio Paraná, na cidade de Itapura que faz divisa com o estado do Mato Grosso do Sul, margeando no total 62 municípios.

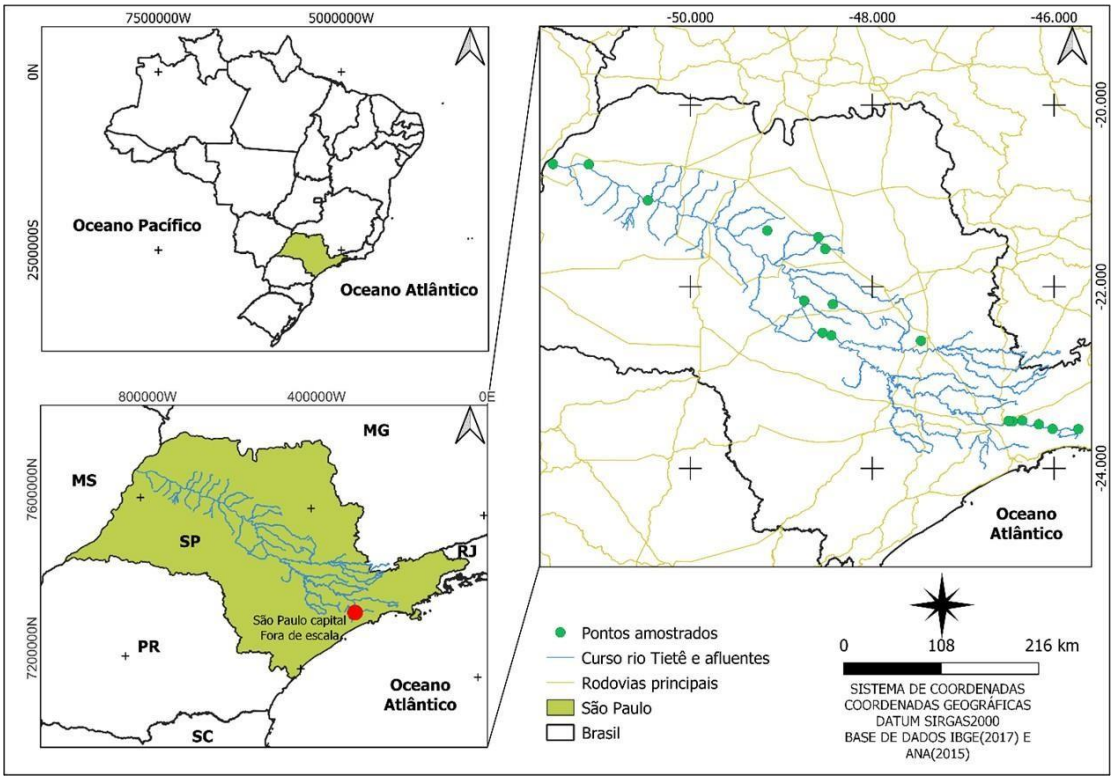

Figura 1- Trajeto do Rio Tietê ao longo do estado de São Paulo. (Fonte: autora, imagem feita usando o *software* Qgis)

O Rio Tietê é dividido em três trechos ao longo do estado: Alto Tietê, Médio Tietê e Baixo Tietê. Essa divisão é baseada na divisão de relevo do estado (AB'SABER & BERNARDES, 1958) e redefinida como divisão geomorfológica do estado de São Paulo (Figura 2), delimitada por Almeida (1964).

A Bacia do Alto Tietê tem 5.720 km² (KECK; JACOBI, 2003), estende-se desde sua nascente, em Salesópolis, até o município de Pirapora do Bom Jesus, passando pela Região Metropolitana de São Paulo; esta bacia é dividida em seis sub-bacias para facilitar sua descrição

(FUSP, 2008). Na Bacia do Alto Tietê, o rio sofre grandes impactos ao longo dos 200 km de extensão, sendo neste trecho que recebe uma grande carga de resíduos industriais e domésticos,grande parte não tratados (CAMPOS, 2008).

A Bacia do Médio Tietê está inserida na porção centro-sudeste do estado e é formada por 54 municípios. De acordo com a lei nº 9.034/94, essa bacia é definida como a "Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI 10 – Tietê/Sorocaba" em conjunto com a Bacia Hidrográfica do Rio Sorocaba. Trata-se de uma região de drenagens bastante organizada com destaque para o Rio Tietê e dois de seus afluentes, o Rio Piracicaba e o Rio Sorocaba (ALMEIDA, 1964). Essa organização é concordante com o *trend* estrutural do Tietê, com sentido SW-NE.

A Bacia do Baixo Tietê está localizada na região do oeste paulista, é composta por 42 municípios e faz parte da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI 19 (COMITE DE BACIAS HIDROGRÁFICAS DO BAIXO TIETÊ, 2009). Segundo o Comitê de Bacias Hidrográficas do Baixo Tietê, essa bacia tem área de 15.471 km² e abrange as hidrelétricas de Nova Avanhandava e Três Irmãos, reunindo elevado potencial turístico e disponibilidade de água na região.

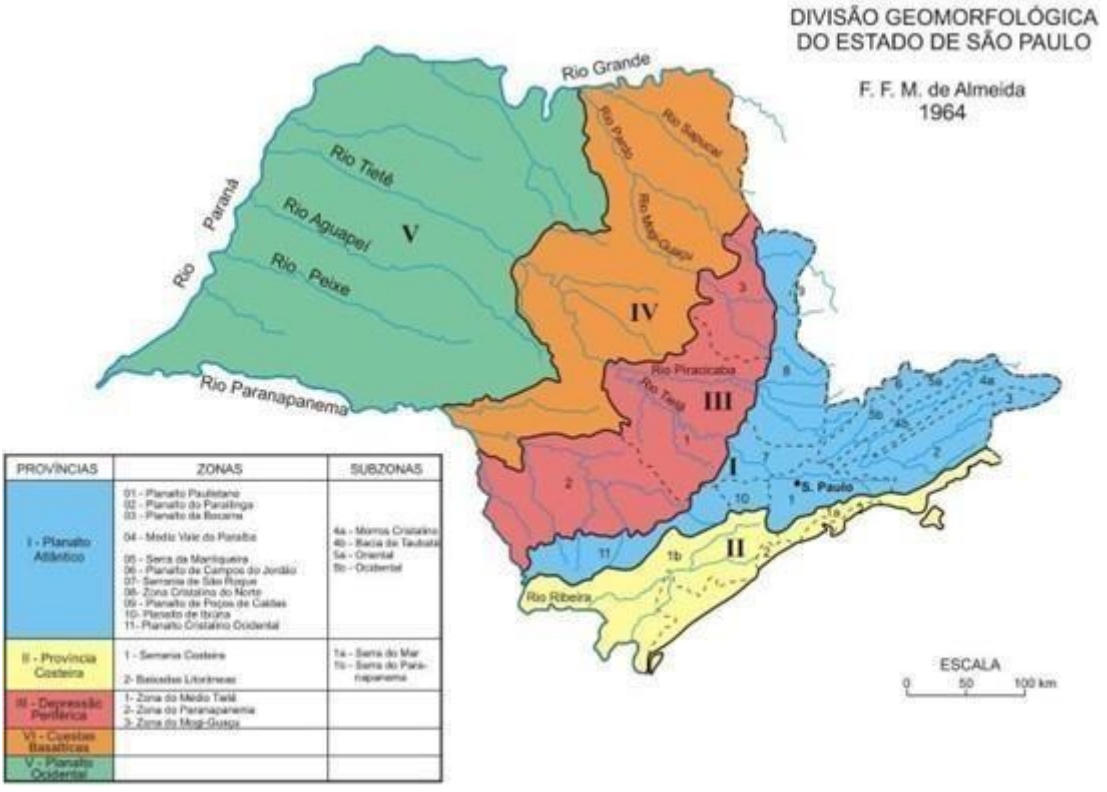

Figura 2 - Divisão geomorfológica do estado de São Paulo (Almeida, 1964).

4. Geologia Regional e Geomorfologia

O estado de São Paulo é constituído por sedimentos que datam do Permiano até o Cretáceo, além de coberturas cenozoicas; há também o embasamento cristalino do Complexo Costeiro, este último dividido em três grupos litológicos: gnaisses-migmatitos; metassedimentos (xistos) e granulitos (CHIODI *et al*., 1983; SOBREIRO NETO *et al*., 1983). Segundo Hasui *et al*. (1989), no estado de São Paulo, o Complexo Costeiro é delimitado a norte pela Falha Cubatão, e a Sul pela linha de costa. A figura 3 ilustra, de forma simplificada, a divisão do estado de São Paulo.

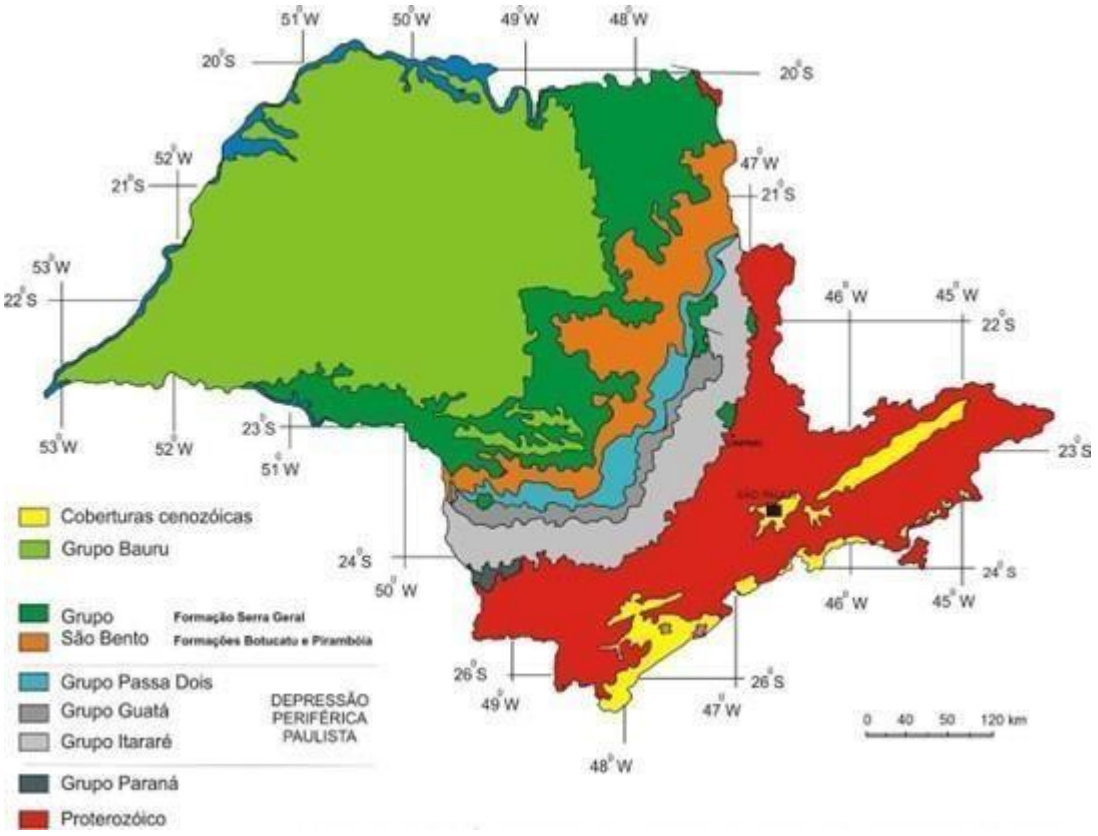

Figura 3- Mapa geológico simplificado do estado de São Paulo (IPT, 1981).

4.1 Alto Tietê

Segundo Ross & Moroz (1996), o Alto Tietê está inserido na unidade morfoestrutural do Cinturão Orogênico do Atlântico. Tal cinturão é formado por diversas litologias, majotariamente de origem metamórfica associada a rochas intrusivas que fazem parte do Complexo Costeiro, e rochas sedimentares que fazem parte da Bacia Sedimentar de São Paulo (RICCOMINI, 1989). A região tem domínio de topos convexos e elevada densidade de drenagem com vales profundos (ROSS & MOROZ, 1996).

No presente trabalho, a Sub-bacia do Alto Tietê é formada pelos municípios de Salesópolis a São Paulo.

4.2 Médio Tietê

Essa bacia é formada por rochas de idades que variam desde o Pré- Cambriano até o Cenozoico, sendo formada pelas seguintes unidades estratigráficas: Embasamento Cristalino, formações Itararé e Tatuí (Grupo Tubarão), formações Irati e Corumbataí (Grupo Passa Dois), formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral (Grupo São Bento), Formação Marília (Grupo Bauru) e sedimentos cenozoicos (SILVEIRA e CUNHA, 2010). Ainda há ocorrências, de forma expressiva, de intrusões de rochas básicas, estas gerando reflexos na topografia (IPT, 1981).

A área está inserida no Planalto Atlântico, sucedido pela Depressão Periférica, que é limitada à oeste pelas *Cuestas* Basálticas. Segundo o Comitê de Bacias Hidrográficas do Rio Sorocaba e Médio Tietê (2008), esse limite é bem definido por escarpas festonadas que se encontram nas proximidades da Represa de Barra Bonita e da Represa de Jurumirim. O trecho superior da bacia é marcado pela presença de colinas aplainadas.

Os municípios do presente trabalho que formam a Sub-bacia do Médio Tietê são Laranjal Paulista e Barra Bonita.

4.3 Baixo Tietê

Na bacia do Baixo Tietê afloram sedimentos clásticos, predominantemente arenosos, e rochas basálticas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento), rochas sedimentares do Grupo

Bauru, sedimentos da Formação Itaqueri e também depósitos aluvionares associados a redes de drenagem, além dos coluviões e eluviões (MORAES, 2015).

Quanto ao contexto geomorfológico definido por Almeida (1964), a Bacia do Baixo Tietê está inserida no Planalto Ocidental Paulista e das *Cuestas* Basálticas. O relevo é descrito, pelo Comitê da Bacia Hidrográfica do Baixo Tietê (2009), como formas levemente onduladas com baixa declividade; apresenta longas encostas e os tipos de relevo na área estão sujeitos ao controle estrutural das camadas sub-horizontais dos arenitos das formações Pirambóia e Botucatu, além dos basaltos da Formação Serra Geral.

No trabalho, a Sub-bacia do Baixo Tietê é formada pelos municípios de Mineiros do Tietê a Itapura.

5. Materiais e Método

O presente trabalho foi dividido em quatro etapas: revisão bibliográfica, trabalho de campo, análises laboratoriais, tratamento e interpretação de dados. As atividades de cada etapa realizadas estão descritas a seguir.

5.1 Revisão Bibliográfica

A primeira etapa da pesquisa teve início com a revisão bibliográfica acerca do Rio Tietê, a qual foi de extrema importância para o desenvolvimento do presente trabalho e ocorreu do início ao final do projeto. Além disso, boletins de comitês de bacias hidrográficas também foram fundamentais nesta etapa.

O propósito da revisão foi também realizar um melhor entendimento sobre as análises hidroquímicas aplicadas às águas, os métodos de análises laboratoriais, contaminações de águas superficiais e, quando possível, a correlação dos parâmetros físico-químicos analisados ao longo desta pesquisa.

5.2 Trabalho de Campo

O trabalho de campo foi realizado em 3 campanhas que foram iniciadas no final de 2021 e encerradas na primeira quinzena de abril de 2022, isto é, as campanhas ocorreram durante o verão, período caracterizado por fortes chuvas no estado que contribuem com as cheias dos rios e diluição dos parâmetros estudados.

Como todas as coletas foram realizadas no mesmo período, os valores tendem a sofrer o mesmo efeito de diluição, portanto, o estudo se torna válido. Além disso, por ser um estudo realizado em período de graduação e feito em pouco mais de 12 meses, uma única coleta se tornou exequível para o desenvolvimento do trabalho.

A coleta de água dos municípios que são contemplados pelo Rio Tietê ocorreu baseando-se na questão de logística e facilidade de acesso ao local. Para tanto, foram coletadas amostras de 2L em dezessete municípios que estão situados próximos ao rio. O caminho percorrido durante as campanhas está ilustrado na Figura 4, já as coordenadas de cada ponto estão dispostas na Tabela1.

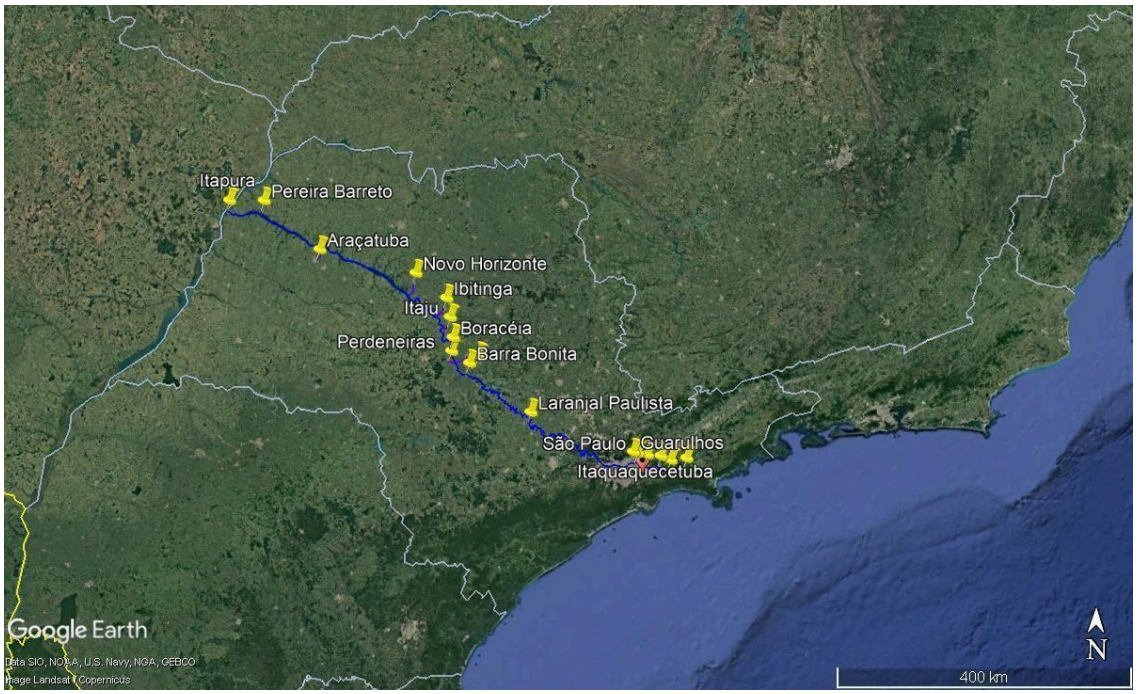

Figura 4 - Caminho percorrido durante as campanhas da pesquisa. Imagem retirada do Google *Earth.*

Tabela 1 - Municípios nas proximidades do Rio Tietê onde foram coletadas amostras de água para as análises hidroquímicas.

Município	Coordenadas UTM[1]	Data da coleta
Salesópolis	-45 732445; -23 566899	29/01/2022
Biritiba Mirim	-46 016643; -23 565201	29/01/2022
Mogi das Cruzes	-46 166670; -23 514924	29/01/2022
Itaquaquecetuba	-46 348708; -23 473187	08/12/2021
Guarulhos	-46 454150; -23 481559	08/12/2021
São Paulo	-46 499498; -23 476570	08/12/2021
Laranjal Paulista[2]	-47 463435; -22 594166	20/04/2022
Barra Bonita	-48 545560; -22 506697	28/03/2022
Mineiros do Tietê	-48 445703; -22 526873	02/04/2022
Pederneiras	-48 432181; -22 192556	28/03/2022
Boracéia	-48 746949; -22 154726	28/03/2022
Itaju	-48 515622; -21 584575	28/03/2022
Ibitinga	-48 592369; -21 454292	28/03/2022
Novo Horizonte[3]	-49 154305; -21 380852	28/03/2022
Araçatuba	-50 466446; -21 048987	28/03/2022
Pereira Barreto	-51 116567; -20 652879	29/03/2022
Itapura	-51 510184; -20 648020	29/03/2022

Observações: [1]Todas as coordenadas deste trabalho foram tomadas com o auxílio do aplicativo de celular "*Timestampcamera"*. Esse aplicativo é integrado ao *Google Maps*, portanto, seu DATUM é o WGS – 84, no Brasil;esse DATUM coincide com o SIRGAS 2000.

[2]Em Laranjal Paulista foram coletadas duas amostras de água. Pela proximidade dos pontos não foi necessário

tomar duas vezes as coordenadas.

[3] Água coletada na divisa do município de Novo Horizonte com o município de Pongaí, sendo referida apenas como Novo Horizonte neste trabalho.

Todas as amostras de água coletada foram armazenadas em garrafas PETs e devidamente identificadas. Ao final de cada campanha, as amostras foram levadas para o Laboratório de Isótopos e Hidroquímica (LABIDRO) do Departamento de Geologia do IGCE – UNESP – Campus Rio Claro, e passaram por etapas de análises laboratoriais dos parâmetros físico- químicos e constituintes inorgânicos. As leituras dos parâmetros físico-químicos não foram conduzidas *in situ* por questão de logística, porém, isto não impediu de realizar a adequada comparação entre os resultados obtidos.

5.3 Análises Laboratoriais

As análises laboratoriais foram realizadas no LABIDRO, consistindo na determinação dos constituintes inorgânicos dissolvidos, como cálcio (Ca^2), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^{+}), potássio (K^{+}), alcalinidade, cloreto (Cl^{-}), sulfato (SO^{2-}), nitrato(NO^{3-}), nitrito (NO^{-}), fosfato (PO_4^{3-}) e sílica (SiO_2). Os parâmetros físico-químicos, como pH, condutividade elétrica (CE), turbidez e potencial de óxi-redução (Eh) e caracterização de sólidos suspensos também foram analisados nessa etapa do trabalho.

Em laboratório, o pH foi aferido com o equipamento digital *Digimed*, este acoplado a um eletrodo combinado de vidro, do modelo KASVI. O Eh foi aferido com o mesmo equipamento, contudo, o eletrodo acoplado trata-se de um combinado de platina, que, previamente, foi calibrado com solução de Zobell, conforme procedimento descrito por Bonotto (1996).

A condutividade elétrica foi medida com um equipamento digital da marca *Analion*, cujo modelo é C-702. A alcalinidade foi medida por titulação com ácido sulfúrico 0,02N, pelo método Hach 8221 – *Buret Titration*; as leituras de concentração estão na faixa de 0 a 500 ± 0,2 mg/L (HACH, 2000).

Também em laboratório, foi determinada a concentração de potássio e sódio apartir do método de espectrometria de emissão atômica por chama usando fotômetro de chama Benfer, modelo BFC – 300. O nitrato foi medido pelo método Hach 10020 - *Chromotropic Acid*, em espectrofotômetro Hach DR/2700 (HACH,2000).

A dureza (magnésio e cálcio) foi obtida pelo método Hach 8030 – *Calmagite*

Colorimetric, o sulfato pelo método Hach 8051 – *SulfaVer 4*, e o cloreto pelo método Hach 8113 – *Mercuric Thiocyanate*; todos os dados foram obtidos pelo espectrofotômetro Hach DR/2000 (HACH, 2000). Para a sílica, foi usado o método Hach 8185 - *Silicomolybdate Method* (HACH, 2000), utilizando o espectrofotômetro modelo Hach DR/2000.

O fosfato foi obtido pelo método Hach 8048 – *PhosVer 3 (Ascorbic Acid),* em espectrofotômetro Hach DR/2700 (HACH, 2000).

A partir da soma da concentração de sílica, dos principais cátions, como o sódio, potássio, cálcio e magnésio, e dos ânions, como cloreto, sulfato, fosfato, nitrato, nitrito e bicarbonato (alcalinidade) dissolvidos nas amostras coletadas para este estudo hidroquímico foi possível calcular os sólidos totais dissolvidos (STD).

A turbidez foi determinada pelo método Hach 8237 - *Absorptometric*, utilizando o espectrofotômetro Hach, modelo DR/2000 (HACH, 2000).

5.4 Tratamento e Interpretação de Dados

Esta etapa do trabalho incluiu a conversão de unidades relacionadas às medidas realizadas. Trata-se de uma etapa de suma importância uma vez que essas conversões foram fundamentais para a confecção de diagramas hidroquímicos, como os de Piper, Schoeller, Stiff, Gibbs e Kumar. Também foi realizada a confecção de matrizes de correlação e comparação entre os parâmetros obtidos, visando a análise e interpretação dos resultados obtidos.

Usando os dados de sílica, cálcio, magnésio, potássio, sódio, cloreto, nitrato, sulfato e alcalinidade foi possível gerar os diagramas de Piper, Schoeller e Stiff, usando os *softwares RockWorks15* e *QualiGraf 1.1*. Além do mais, com os mesmos dados ainda foi possível confecionar os gráficos e diagramas de Kumar e Gibbs. Quando preciso, esses diagramas foram editados usando o *software CorelDraw 2018*, que é um programa próprio para edição e criação de imagens.

Para correlacionar os compostos químicos entre si com os compostos físico- químicos foi obtida uma matriz de correlação com o auxílio do *software Jamovi 2.3.18*, que é um programa de análise estatística de dados. Para as correlações significativas obtidas entre os parâmetros foram confeccionados gráficos de dispersão com a indicação do coeficiente de *Pearson*.

Por fim, para gerar mapas de localização e plotagem dos diagramas de Stiff foi usado o *software ArcMap 10.5.*

6. Resultados e Discussões

6.1 Principais Características Hidroquímicas

As tabelas 2 e 3 mostram os parâmetros obtidos no desenvolvimento do trabalho, notando-se grande variabilidade ao longo do trajeto percorrido pelo Rio Tietê; essa variação já era esperada em virtude do conhecimento prévio de que atividades antrópicas podem resultar na poluição de águas superficiais. Os valores de pH indicam que as águas superficiais coletadas do Tietê têm carater neutro, com média de 7,04. Os valores de Eh variam entre -124,5 mV e 15,4 mV.

Tabela 2 - Tabela com a variação da alcalinidade (bicarbonato) e dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas coletadas ao longo do Rio Tietê.

Município	CE[1]	Alcalinidade[2]	pH	Eh[3]	Turbidez[4]
Salesópolis	200	8	6,95	11,8	2
Biritiba Mirim	200	10	6,8	9,1	3
Mogi das Cruzes	200	24	6,75	15,2	5
Itaquaquecetuba	20000	108	7,2	12,5	3
Guarulhos	2000	98	6,8	9,3	4
São Paulo	2000	108	7	11,8	5
Laranjal Paulista (1)	2000	90	8,15	15,4	6
Laranjal Paulista (2)	2000	72	7,8	11,4	7
Barra Bonita	2000	54	6,7	-32,2	4
Mineiros do Tietê	2000	50	6,65	12,9	6
Pederneiras	2000	48	6,8	-30,2	5
Boracéia	2000	52	6,65	-38,7	7
Itaju	200	22	6,65	-34,6	4
Ibitinga	2000	50	7,9	12,1	4
Novo Horizonte	2000	62	6,95	10,3	4
Araçatuba	2000	86	7,25	-124,5	2
Pereira Barreto	2000	76	6,95	13,6	4
Itapura	2000	50	6,8	9,6	3

Obvervação - As unidades de medidas são: CE[1](µS/cm), alcalinidade[2] (mg/L), Eh[3] (mV), Turbidez[4] (FTU)

Tabela 3 - Variação dos parâmetros químicos ao longo do Rio Tietê para as amostras coletadas.

Município	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	SiO_2	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	STD
Salesópolis	2,5	1,1	0,007	11,3	0,03	< 1	3,68	1,45	4,3	1,6	33,96
Biritiba Mirim	3,4	0,9	0,008	4,7	0,01	< 1	4,37	1,52	5,3	3,8	34,01
Mogi das Cruzes	7,4	1,4	0,009	6,4	0,26	4	10,12	3,36	19,6	6,6	83,15
Itaquaquecetuba	460	54	14,8	2,7	0,03	12	414	125,12	22,9	14,2	1228
Guarulhos	156	9,3	0,008	8,5	0,64	60	188,8	25,42	30,8	15,4	592,9
São Paulo	71	7,1	0,006	9,4	1,05	90	168,6	16,69	22,7	20,5	512
Laranjal Paulista (1)	38	50,5	12,2	9,8	4,12	29	805	19,55	28,1	16,2	1102
Laranjal Paulista (2)	47	17,6	0,007	13,1	4,6	31	207	15,64	23,2	16,3	447,5
Barra Bonita	17	1,6	0,007	9,9	0,19	22	23,69	5,94	20,2	15,6	170,1
Mineiros do Tietê	14,9	1,9	0,008	8,5	0,37	24	24,38	5,94	23,9	17,3	171,2
Pederneiras	15,8	1,4	0,008	12,3	0,36	30	25,53	5,71	22,9	15,6	177,6
Boracéia	12,3	1,2	0,007	12,7	0,38	24	23,46	5,94	26,4	15,4	173,8
Itaju	2,1	0,9	0,007	17,8	0,04	< 1	3,22	1,8	11,5	8,3	67,67
Ibitinga	14,8	1,4	0,012	14,5	0,19	21	25,07	5,47	23,3	11,2	167
Novo Horizonte	23,1	2,8	0,925	13,6	0,31	18	25,3	6,02	20,6	14,4	185,1
Araçatuba	144	0,3	0,007	9,3	0,47	9	33,12	6,49	32,7	9,8	331,2
Pereira Barreto	18,8	0,7	0,025	7,5	0,3	9	31,74	7,04	27,1	14,1	192,3
Itapura	8,7	0,8	0,009	8	0,06	7	18,4	4,54	20,8	12	130,3
Valor médio											

Observação - Todas as concentrações estão em mg/L.

Com base nas tabelas 2 e 3, nota-se que a condutividade elétrica das amostras por um fator de 100, pois, seus valores estão no intervalo de 0,2 a 20,0 mS/cm; a alcalinidade variou entre 8 e 108 mg/L, o que corresponde a 13,5 vezes, enquanto o STD de 33,96 e 1227,75 mg/L, que é um pouco mais de 36 vezes. O nitrito tem valores que variam de 0,007 mg/L a 14,8 mgL, indicando variação de mais de 2000 vezes ao longo do rio.

A figura 5 mostra que as amostras de Itaquaquecetuba e de Laranjal Paulista (1) apresentam a maior variabilidade dentre os dois componentes formados pelos parâmetros analisados; já as amostras de São Paulo, Laranjal Paulista (2), Guarulhos e Araçatuba apresentam variações moderadas nos componentes, talvez indicando contaminação local na área de coleta. Além disso, nota-se que em outras áreas coletadas, próximas à nascente e foz, os parâmetros analisados apresentam valores similares, possivelmente explicados por baixa taxa de contaminação na nascente e a diluição pelas águas dos afluentes nos municípios mais próximos à foz.

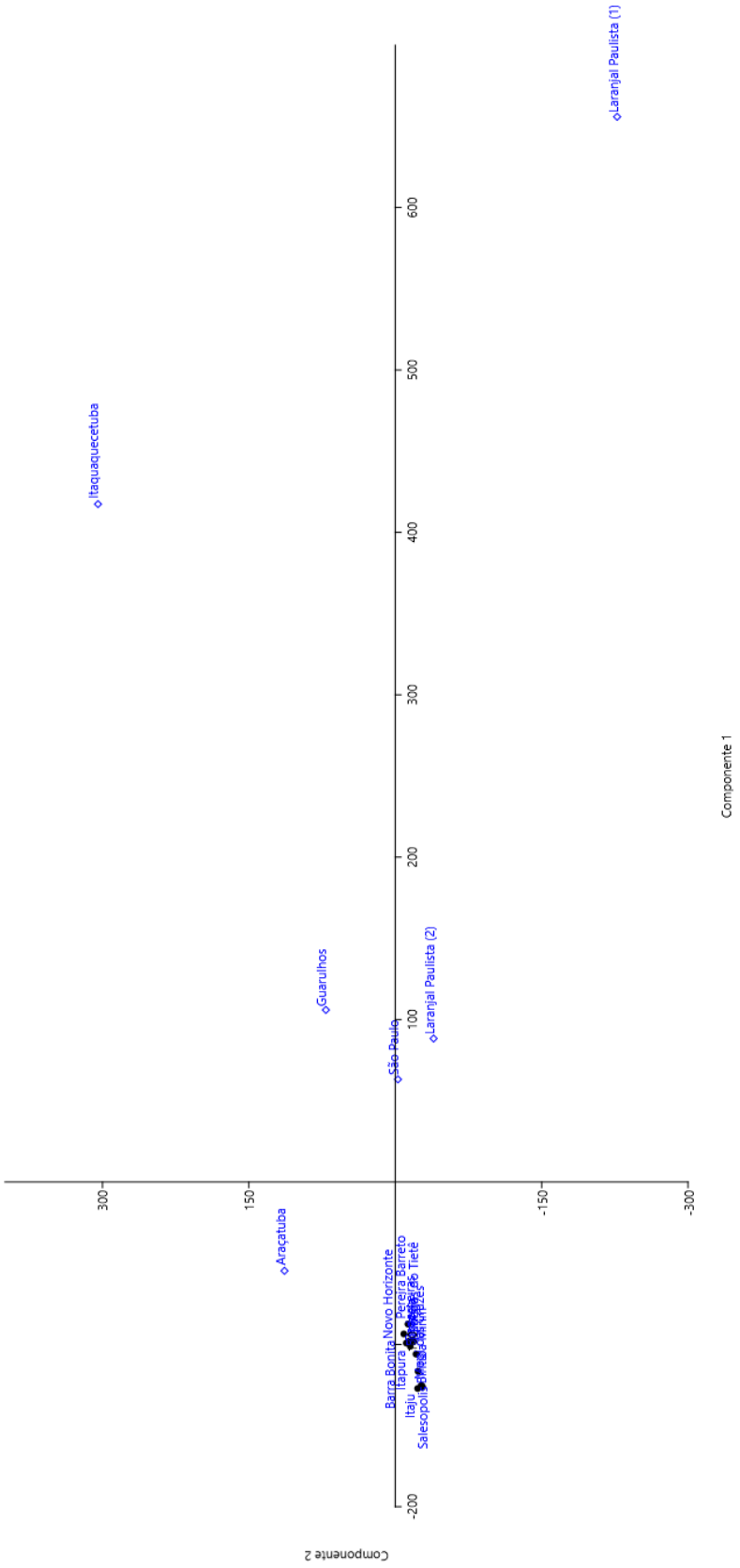

Figura 5 - Gráfico de análise dos principais componentes do Rio Tietê. O componente 1 é formado por sódio,

cloreto, alcalinidade e potássio; o componente 2 é formado por cloreto, alcalinidade e potássio.

A figura 6 ilustra o diagrama de Eh-pH o qual foi usado para a classificação das águas analisadas, sugerindo que elas são predominantemente de condições redutoras que tendem ao ambiente transicional.

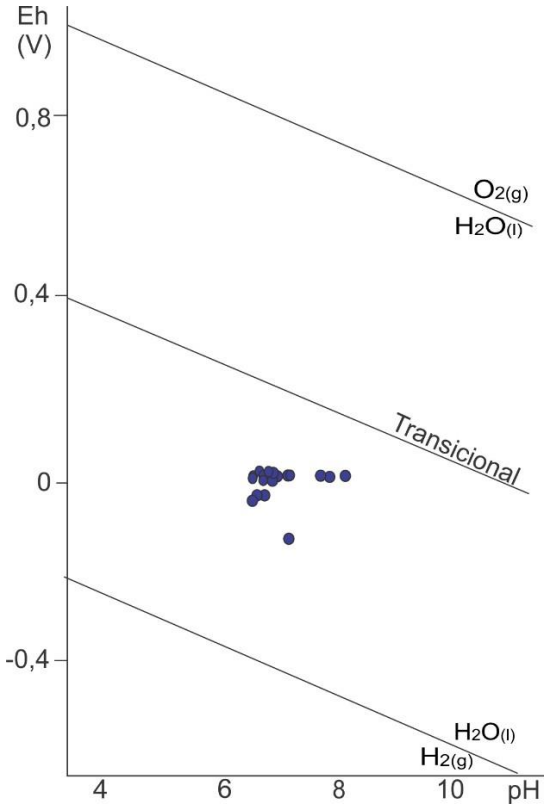

Figura 6 - Diagrama Eh-pH obtido para as amostras analisadas.

Pela classificação das águas segundo a dureza (Logan, 1965), as águas superficiais do Rio Tietê enquadram-se no tipo mole a intermediária. E como os valores da alcalinidade são considerados baixos, revelam um baixo poder de tamponamento e , portanto, alta vulnerabilidade à contaminação.

Plotando a variação de cada parâmetro presente nas tabelas 2 e 3, usando escala logarítmica em alguns casos, ao longo dos pontos amostrados foram criados gráficos para mostrar o comportamento deles. As figuras 7 a 21 ilustram, de forma individual, cada uma das variações dos parâmetros.

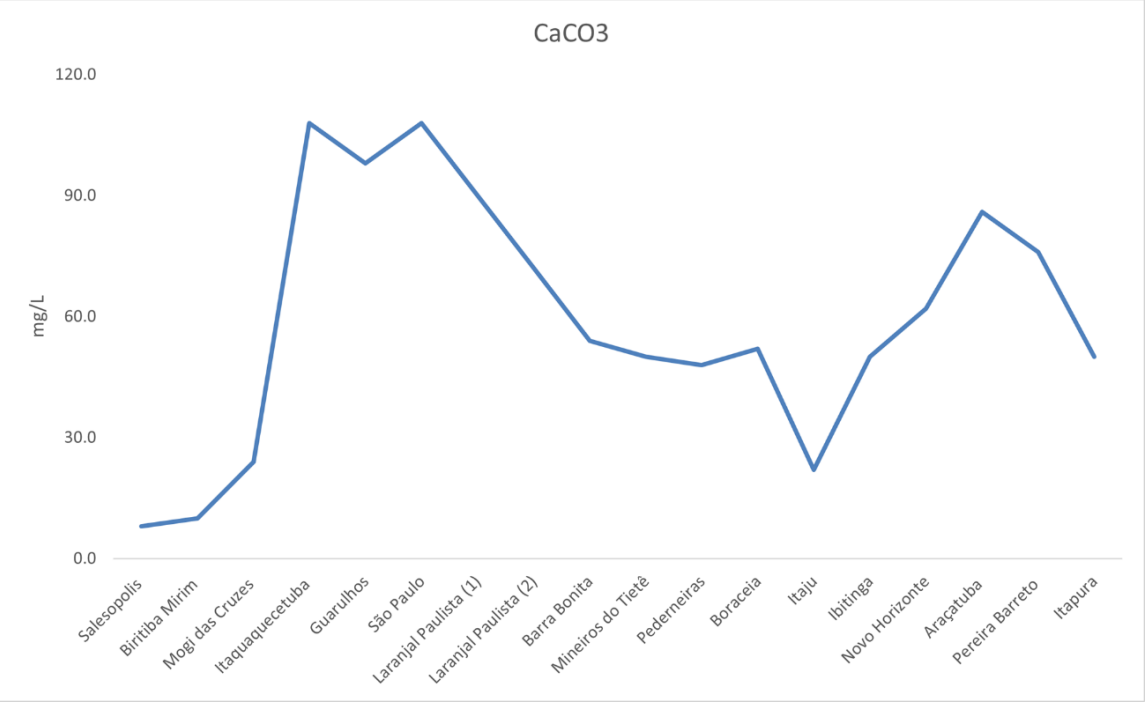

Figura 7 - Variação da concentração, em mg/L, de alcalinidade (bicarbonato) no Rio Tietê. Na figura trocar CaCO3 por alcalinidade.

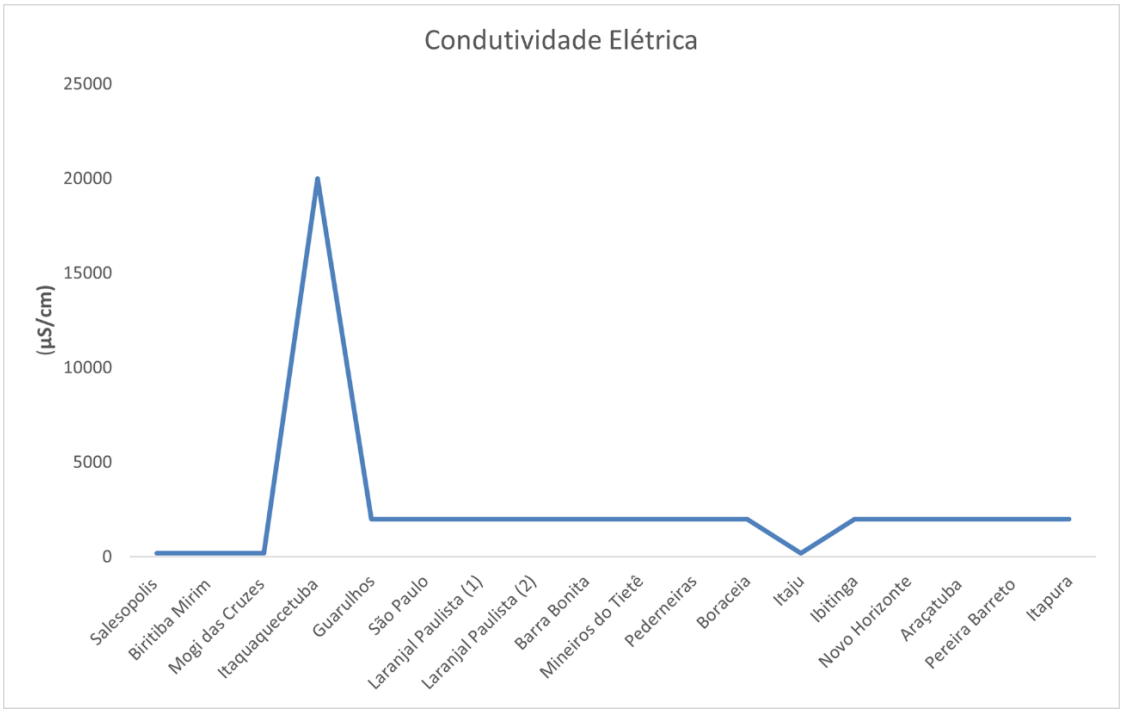

Figura 8 - Variação da condutividade elétrica, em µS/cm, nas amostras coletadas.

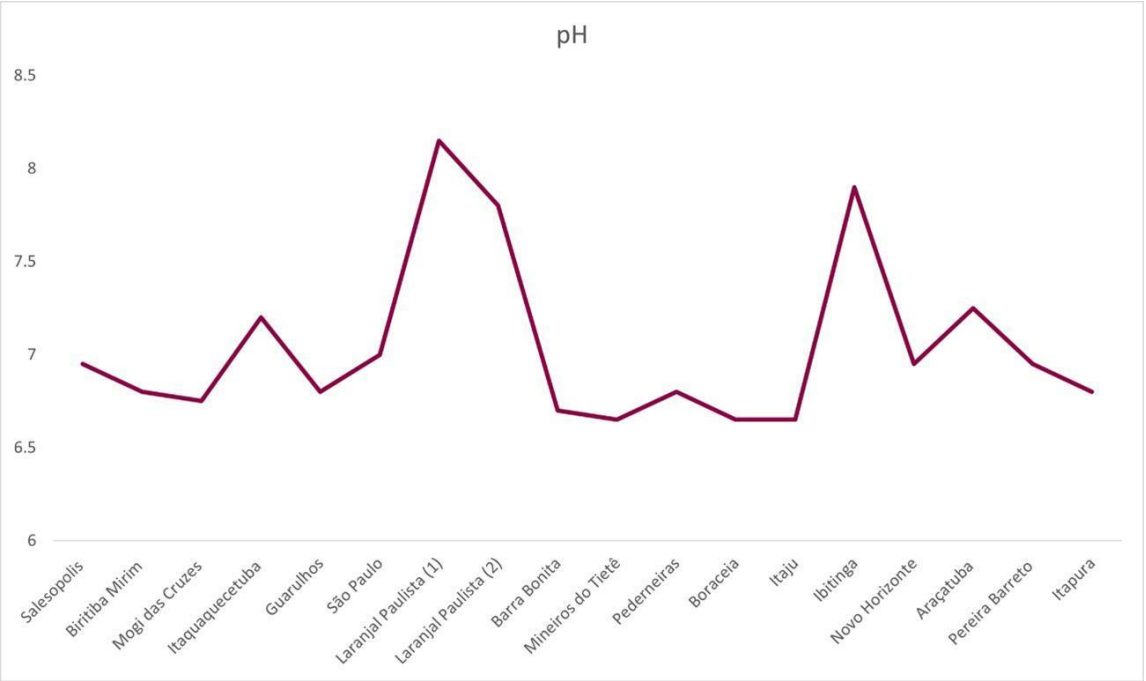

Figura 9 - Variação do pH ao longo do Rio Tietê.

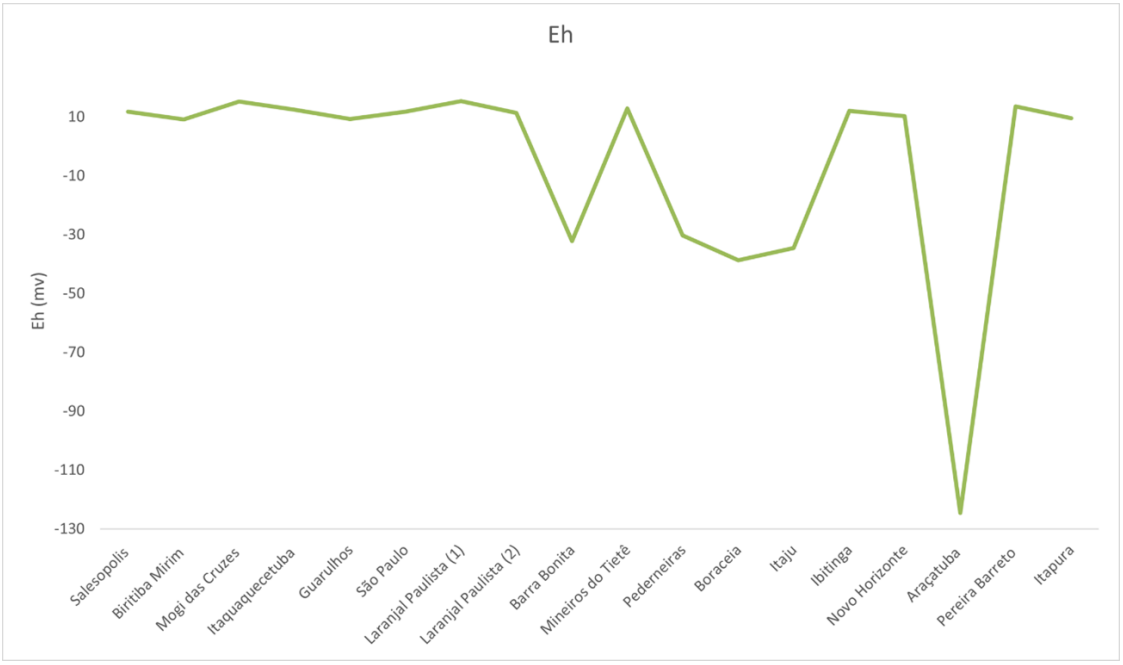

Figura 10 - Variação de Eh, em mV, no Rio Tietê para as amostras coletadas.

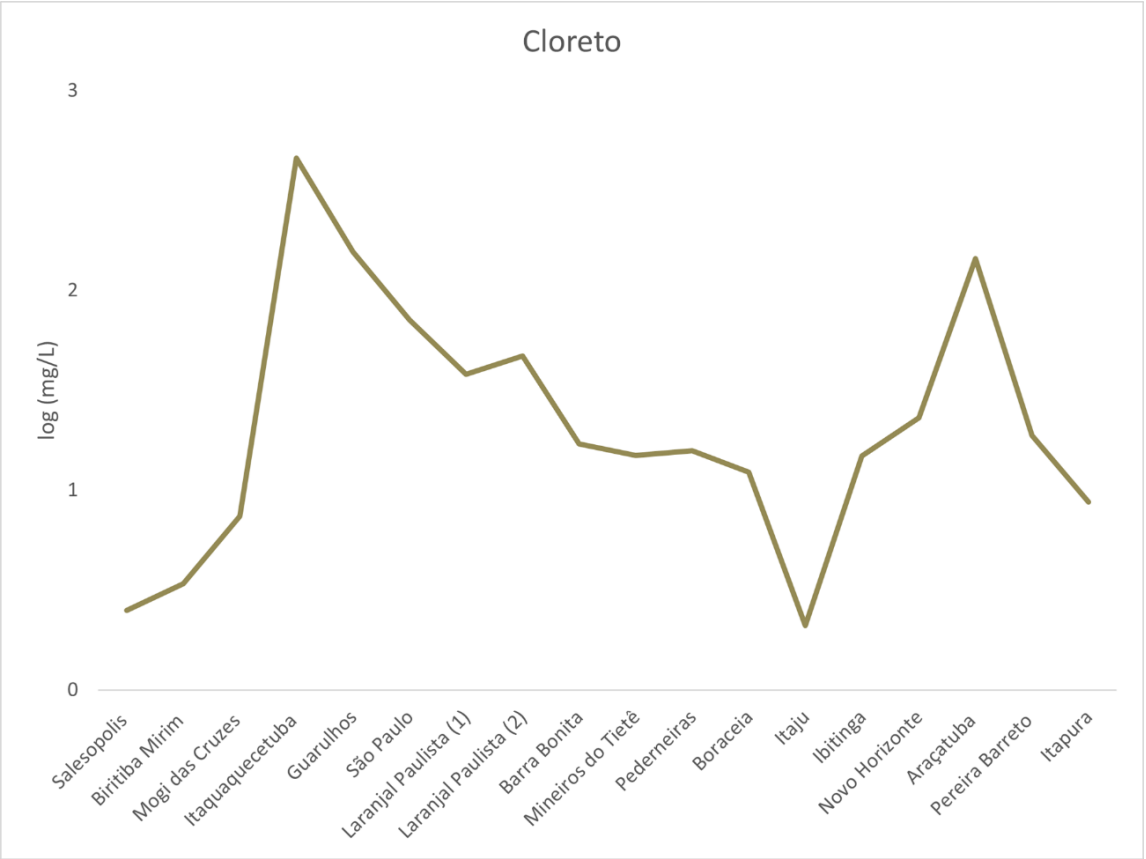

Figura 11 - Variação em escala logarítmica da concentração de cloreto nas amostras de águas do Rio Tietê.

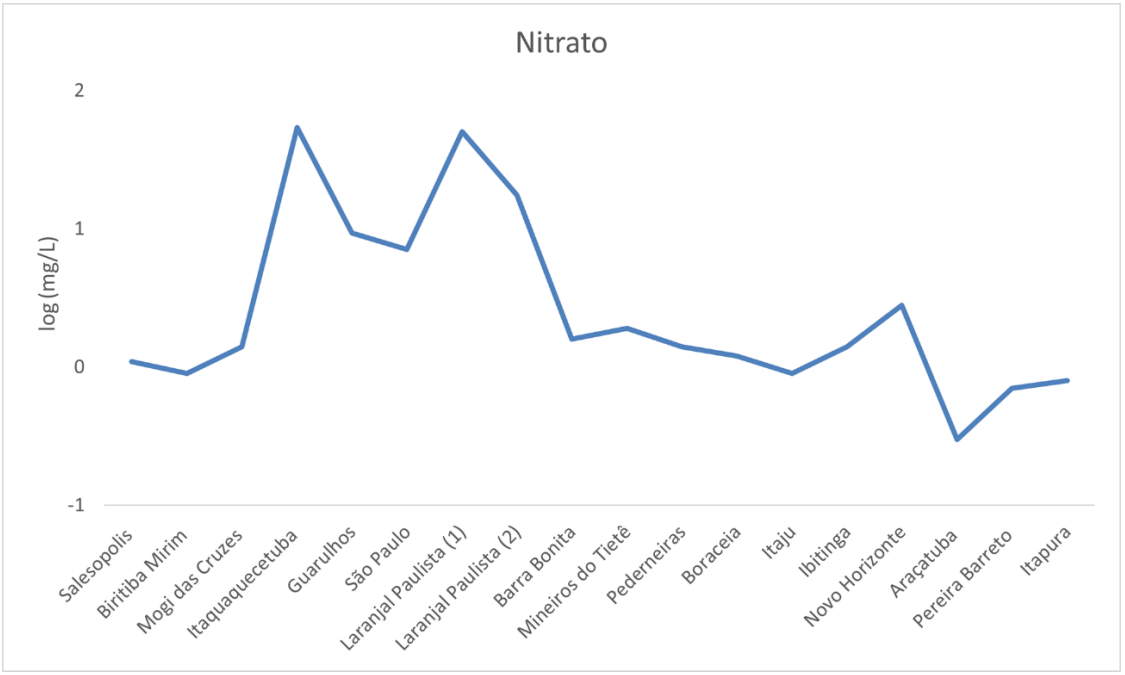

Figura 12 - Variação em escala logarítmica da concentração do nitrato nas amostras de águas do Rio Tietê.

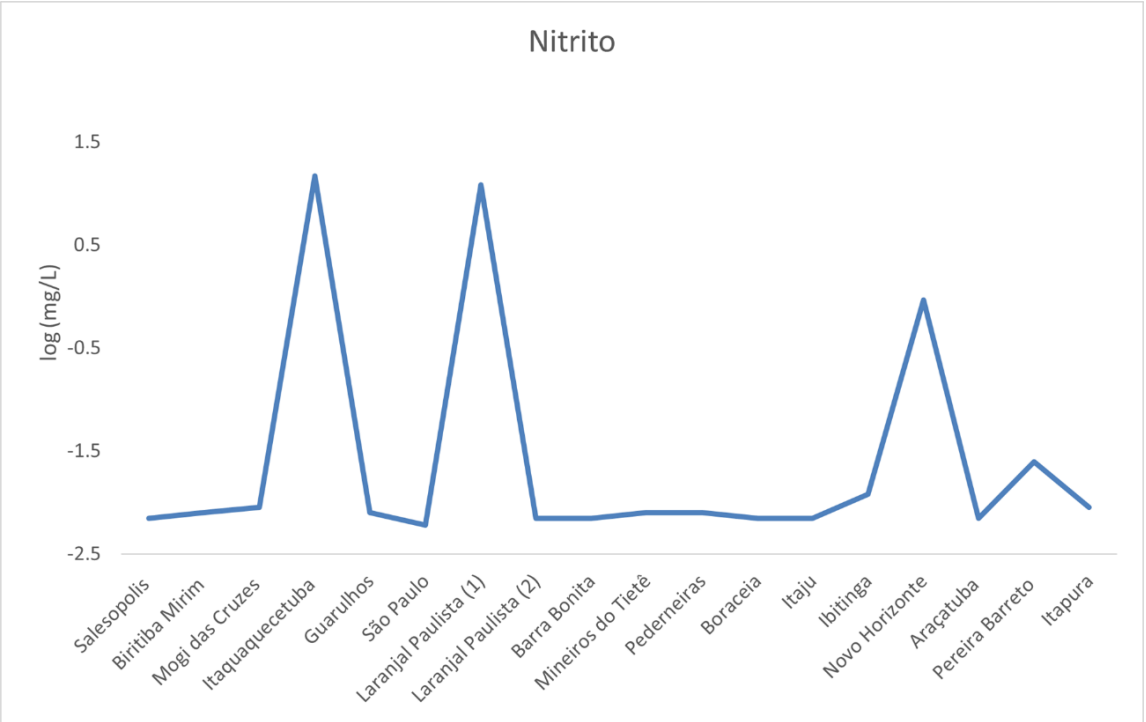

Figura 13 - Variação em escala logarítmica da concentração do nitrito nas amostras de águas do Rio Tietê.

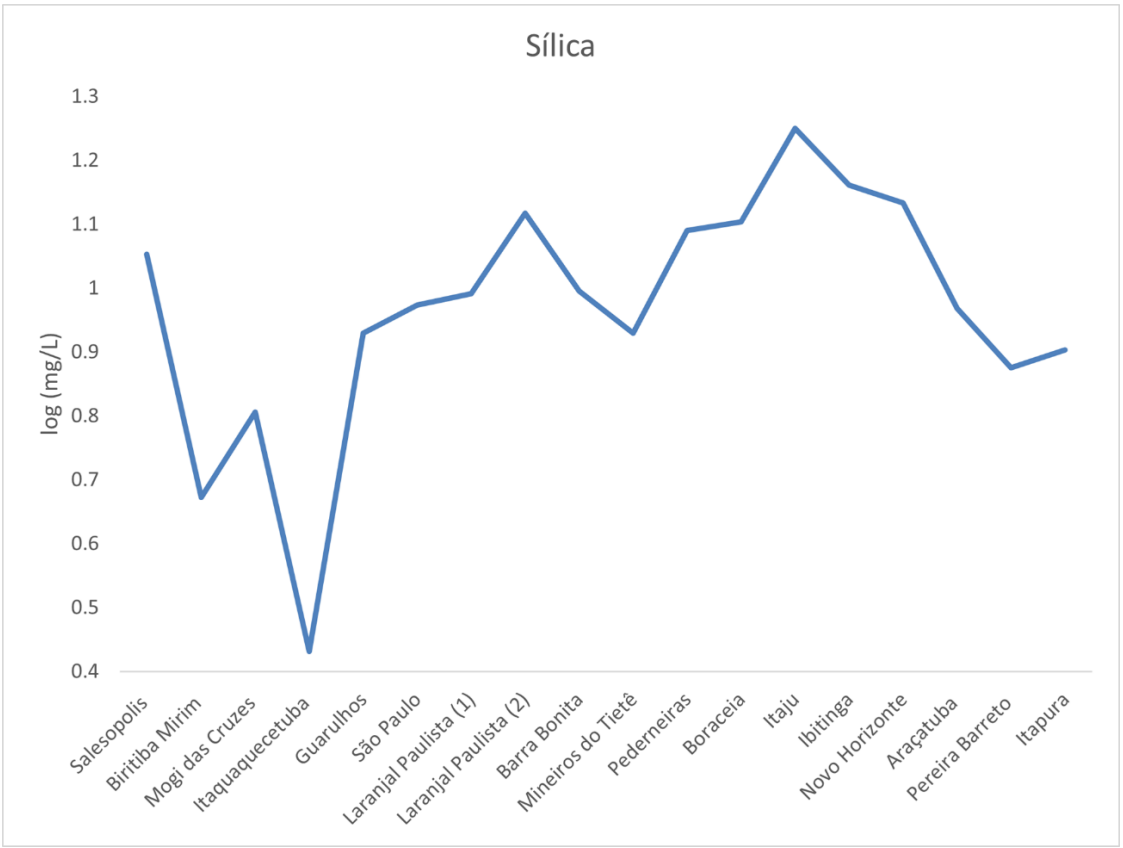

Figura 14 - Variação em escala logarítmica da concentração de sílica nas amostras de águas do Rio Tietê.

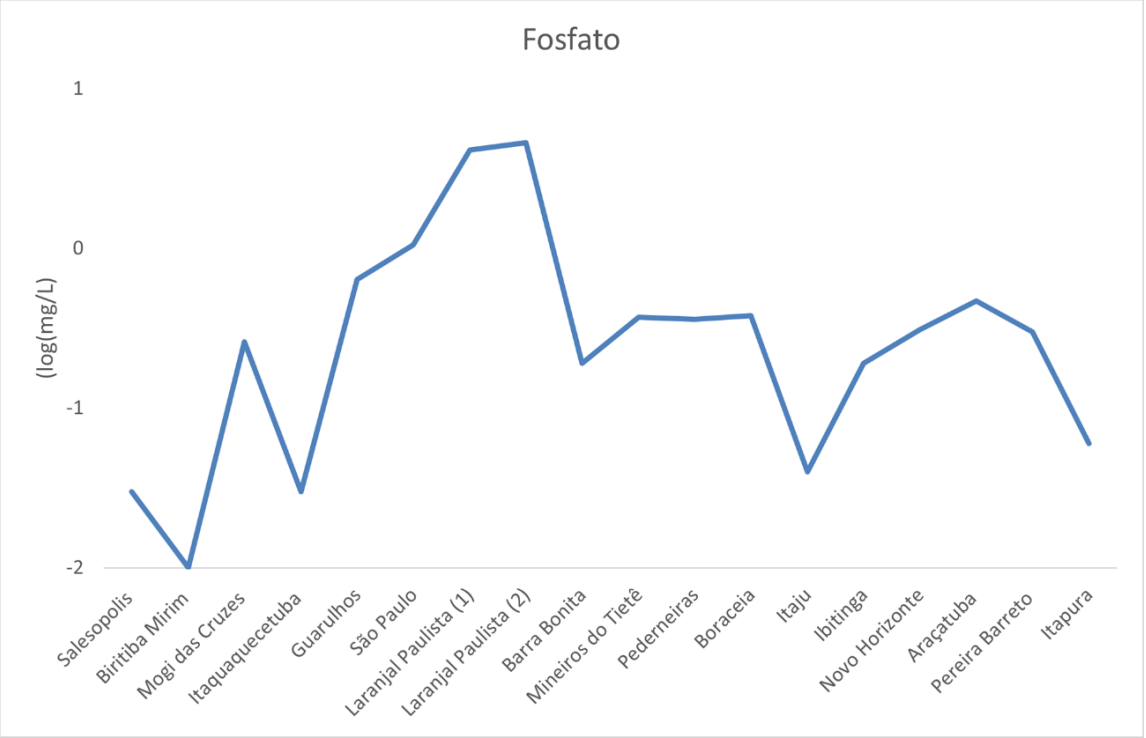

Figura 15 - Variação em escala logarítmica da concentração do fosfato nas amostras de águas do Rio Tietê.

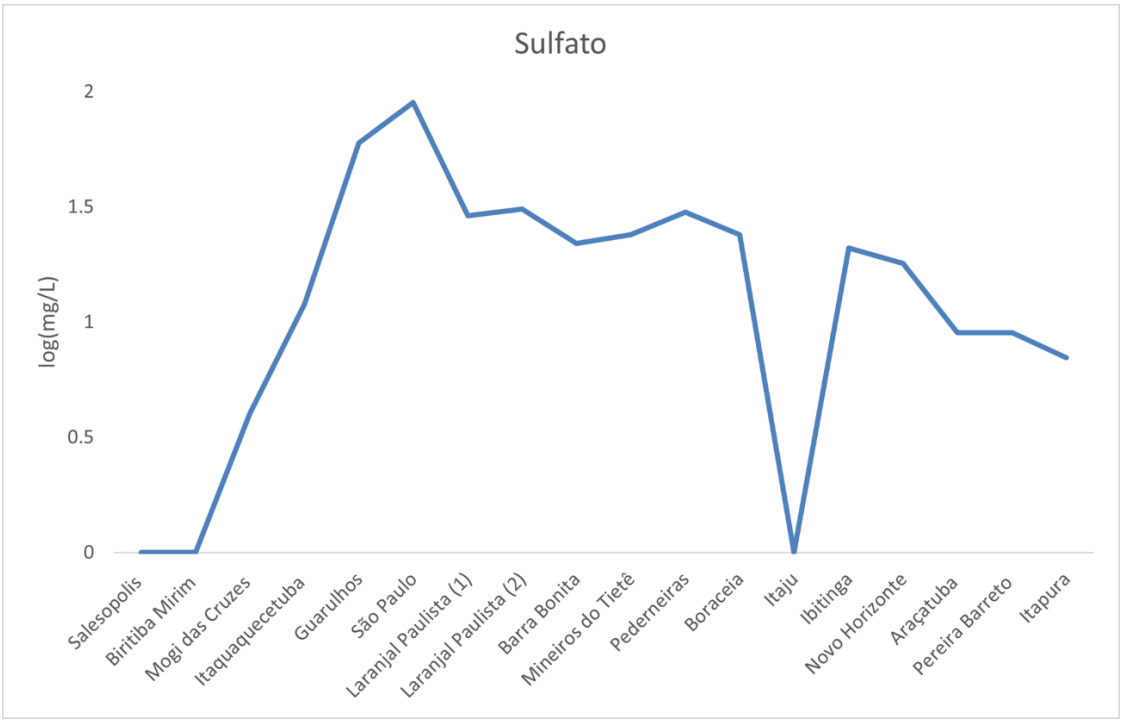

Figura 16 - Variação em escala logarítmica da concentração do sulfato nas amostras de águas do Rio Tietê.

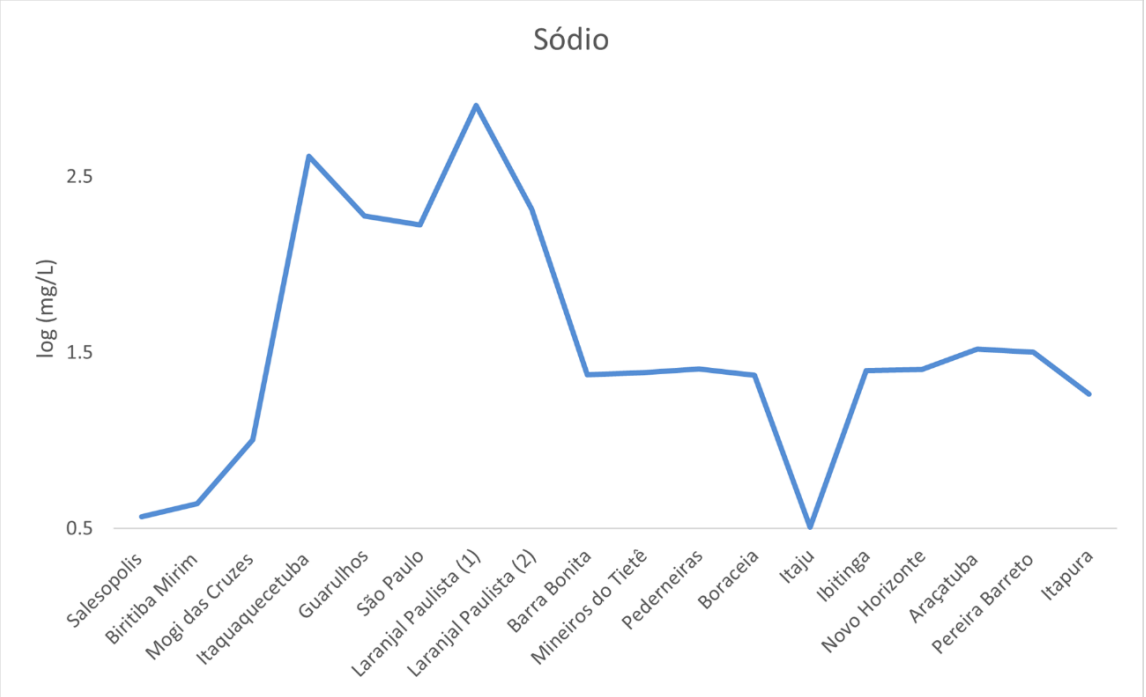

Figura 17 - Variação em escala logarítmica da concentração do sódio nas amostras de águas do Rio Tietê.

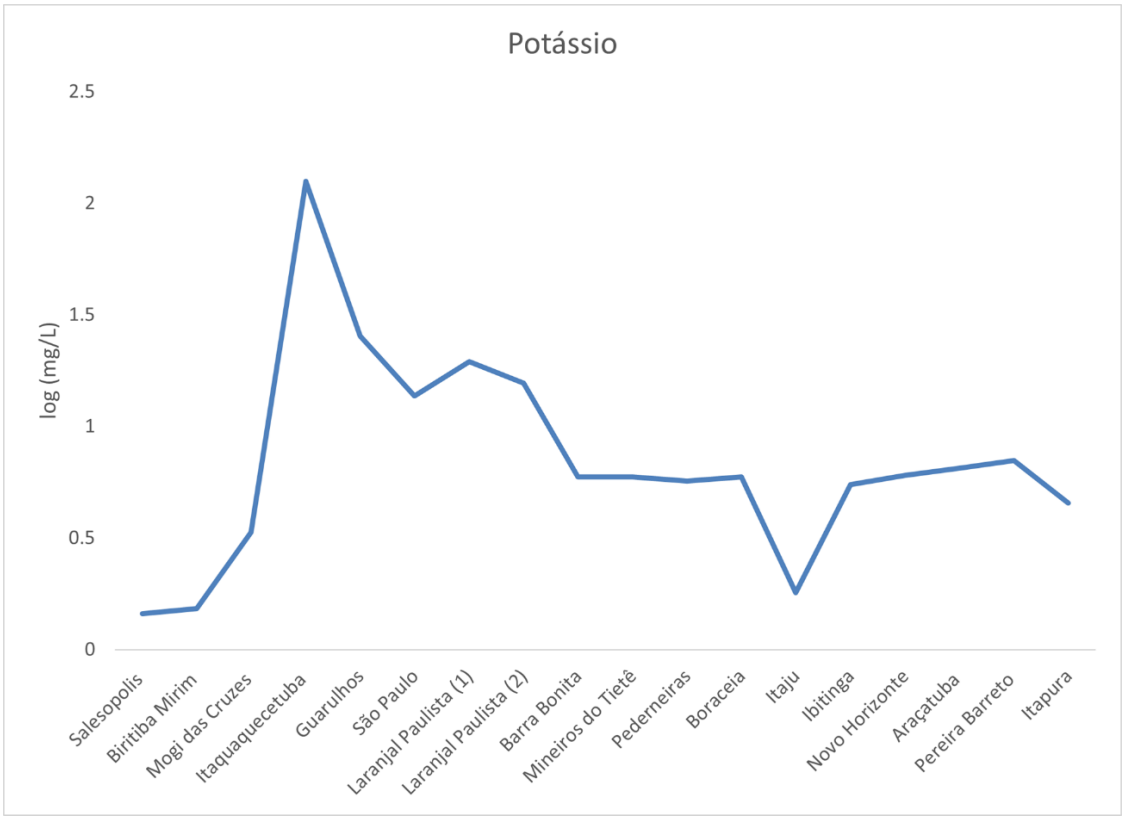

Figura 18 - Variação em escala logarítmica da concentração do potássio nas amostras de águas do Rio Tietê.

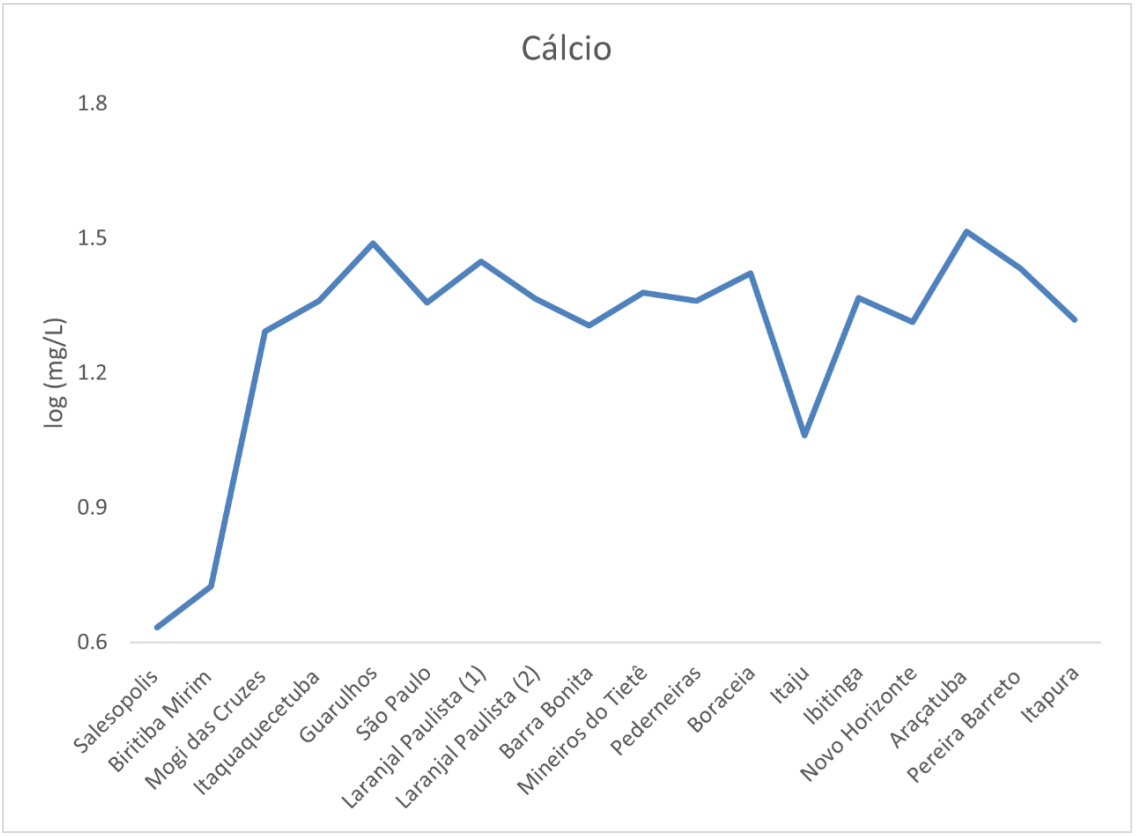

Figura 19 - Variação em escala logarítmica da concentração do cálcio nas amostras de águas do Rio Tietê.

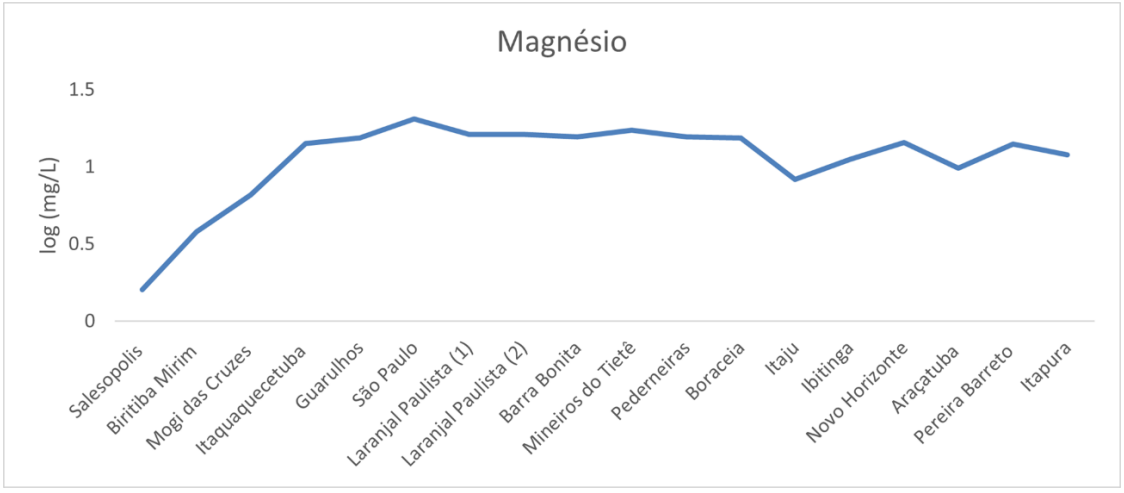

Figura 20 - Variação em escala logarítmica da concentração do magnésio nas amostras de águas do Rio Tietê.

Figura 21 - Variação da concentração, em mg/L, dos STD.

O estudo hidroquímico de águas superficiais realizado apontou uma relação direta e positiva entre a condutividade elétrica e a concentração de cloreto dissolvido (figura 22),ou seja, o coeficiente de correlação de Pearson, com valor próximo a 1 corrobora a dependência linear existente entre esses parâmetros. Por outro lado, entre a condutividade elétrica e o sódio (figura 23), nota-se que o coeficiente de correlação de Pearson (r = 0,41), r^2 = 0,1652, não indica dependência linear entre os dois parâmetros.

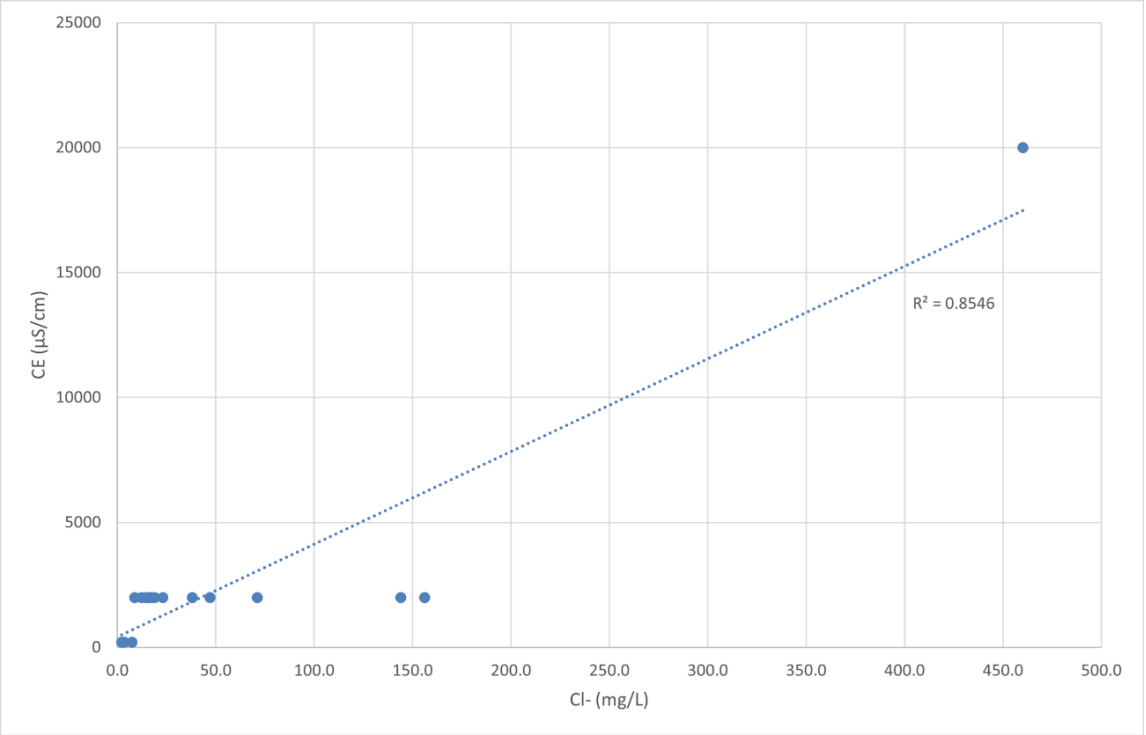

Figura 22 - Relação da condutividade elétrica com o cloreto nas águas do Rio Tietê.

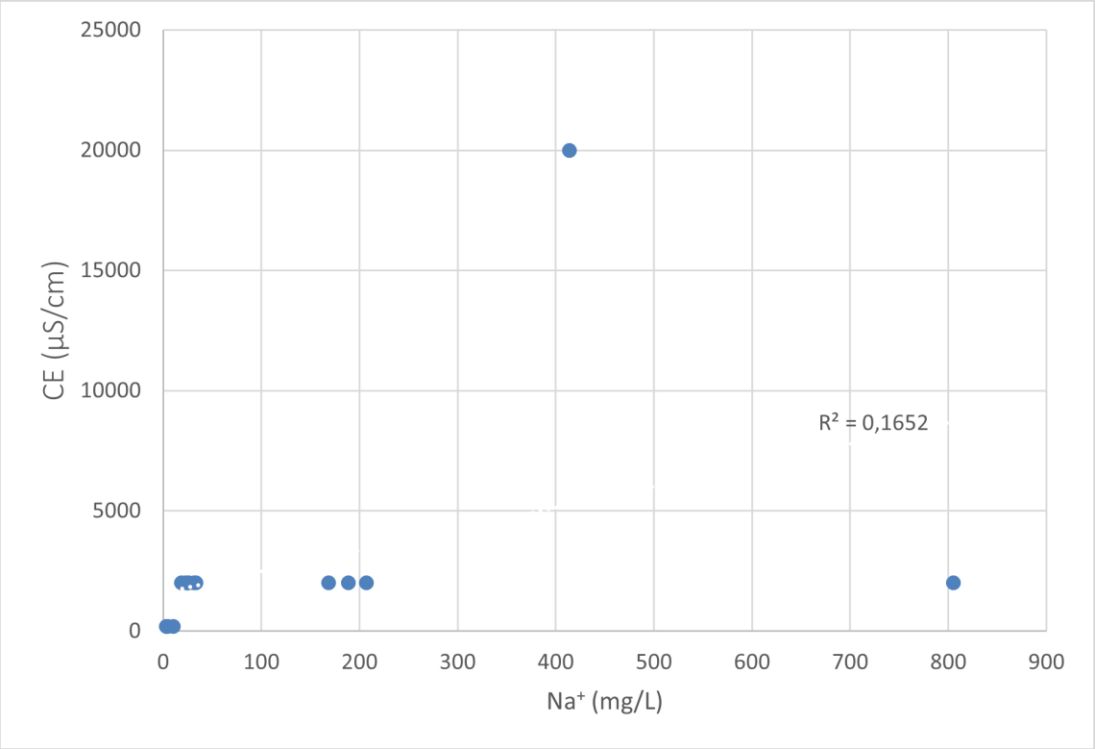

Figura 23 - Relação entre a condutividade elétrica e o sódio nas águas do Rio Tietê.

Segundo Faure (1991), o bicarbonato, indicado pela alcalinidade, costuma ter importância na composição de águas superficiais, sendo também um dos principais constituintes dos STD das amostras de água estudadas. Este parâmetro (STD), apresenta coeficiente de correlação de Pearson significativo ($r = 0,70$), $r^2 = 0,4958$, com a condutividade elétrica conforme indica a figura 24.

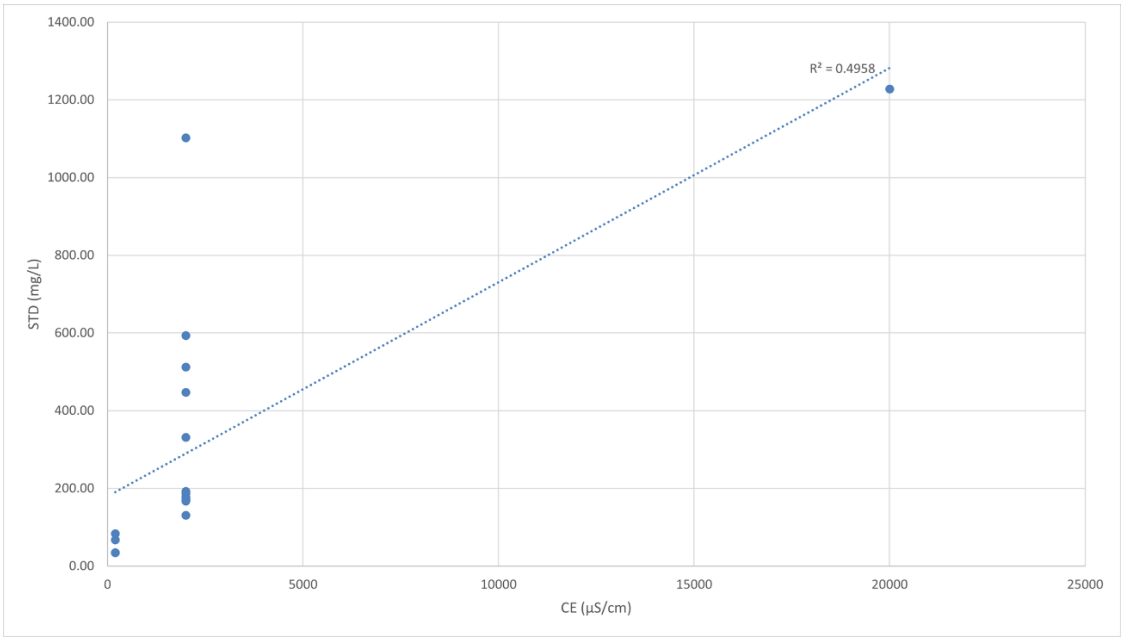

Figura 24 - Relação entre STD e a condutividade elétrica nas águas do Rio Tietê.

O pH, por sua vez, apresenta baixa dependência linear com a condutividade elétrica e alcalinidade, com os respectivos valores de r² correspondendo a 0,0188 e 0,1408, sugerindo que não há correlação entre o pH e a CE e nem entre pH e a alcalinidade (figuras 25 e 26, respectivamente). A variação de Eh com relação ao pH nas águas superficiais estudadas também foi avaliada (figura 27), apresentando valor de r² = 0,0202, o qual sugere a não existência de correlação entre esses parâmetros, apesar da literatura geralmente apontar uma relação inversa entre eles, principalmente para águas subterrâneas.

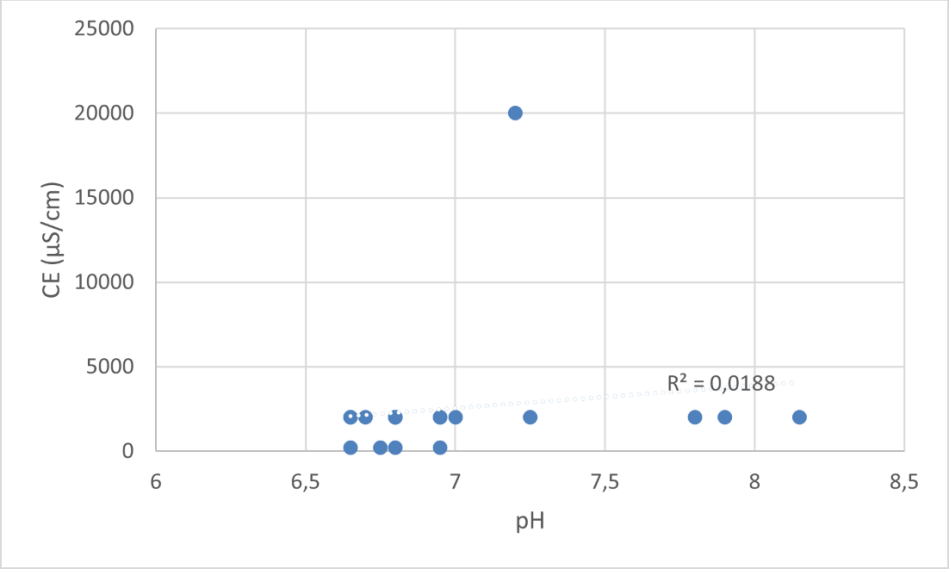

Figura 25 - Relação entre a CE e o pH nas águas do Rio Tietê.

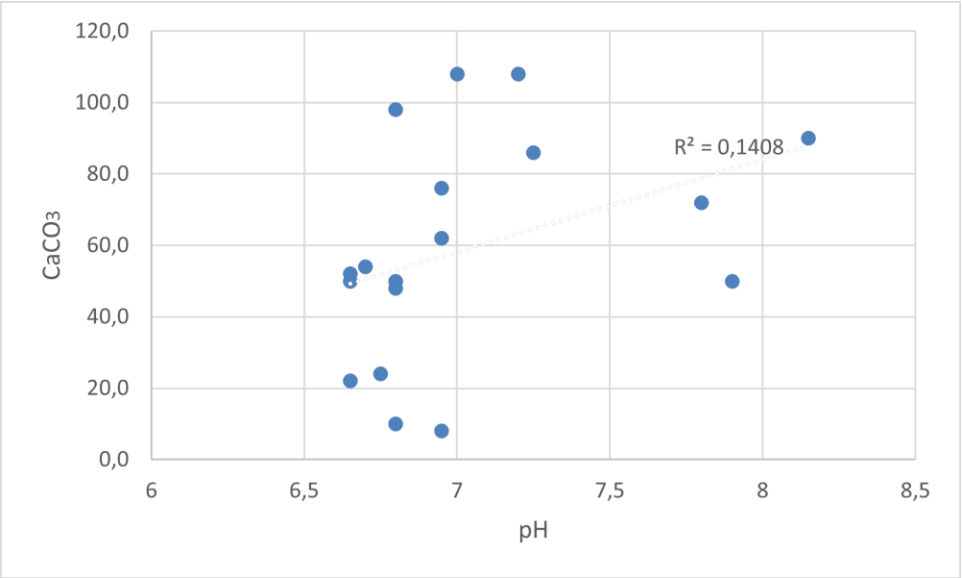

Figura 26 - Relação entre o pH e a alcalinidade nas águas do Rio Tietê.

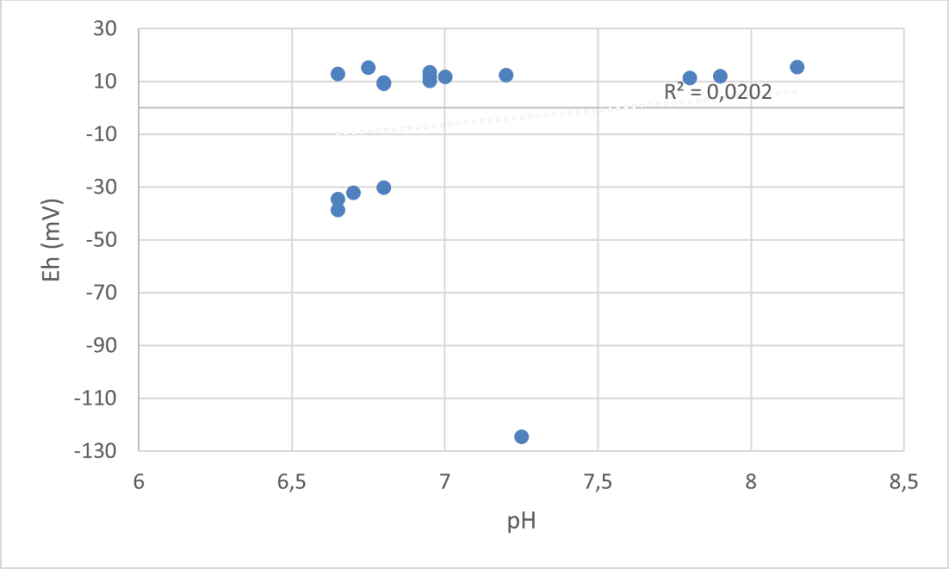

Figura 27 - Relação entre pH e Eh nas águas do Rio Tietê.

A composição hidroquímica dominante das águas superficiais usualmente é relatada na literatura como bicarbonatada cálcica, contudo, as águas do Rio Tietê tendem a exibir uma classificação diferente, conforme evidenciado pelo diagrama de Piper (PIPER, 1944) (figura 28).

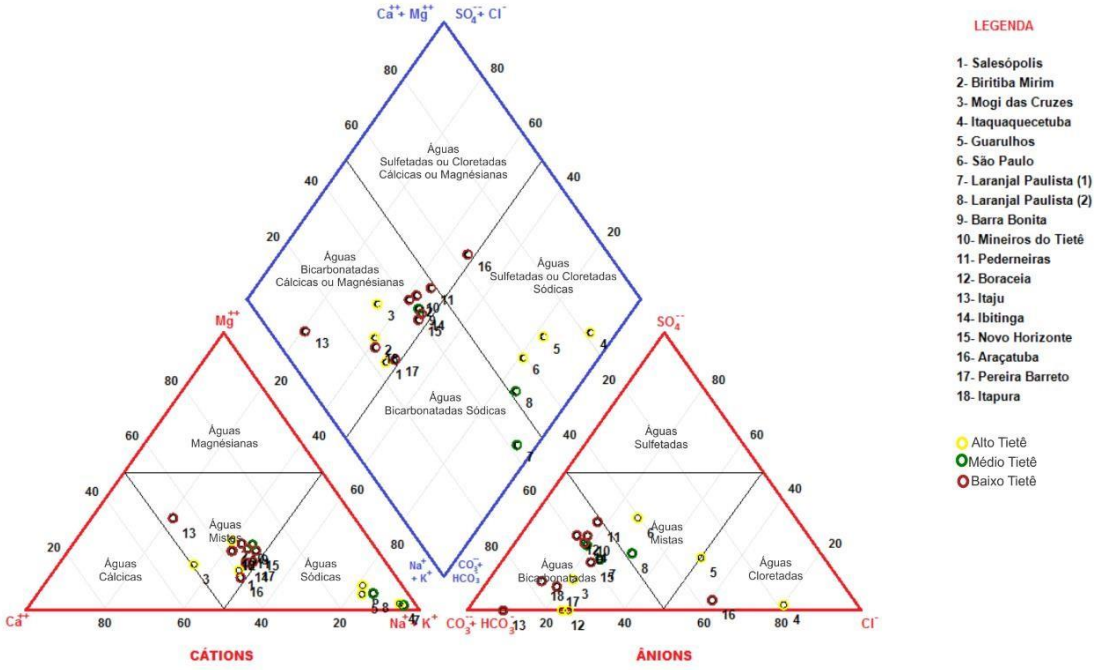

Figura 28 - Parâmetros químicos das análises de amostras de águas do Rio Tietê, em círculos, plotados no diagrama de Piper (PIPER, 1944).

O diagrama de Piper (1944) indica que as águas superficiais do Rio Tietê são predominantemente mistas (calco-magnesianas), considerando os cátions dissolvidos. Dessa forma, 37% são classificadas como bicarbonatadas mistas, 26% são do tipo mistas, 16% são sódicas mistas, 11% são sódicas cloretadas e 5% são cloretadas mistas. Usando o diagrama de Schoeller (SCHOELLER, 1962) (figura 29), as fácies mistas que formam a composição química das águas do Rio Tietê são ressaltadas.

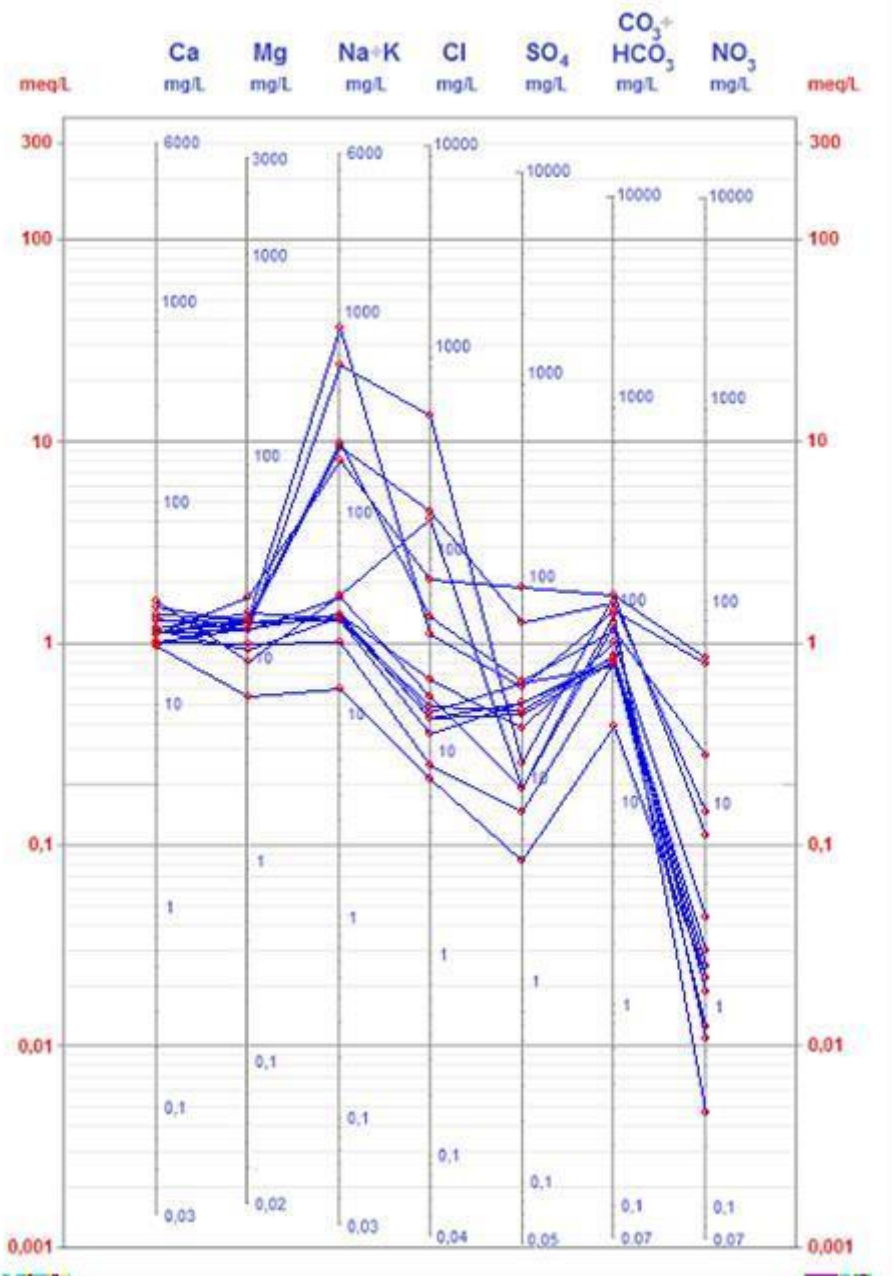

Figura 29 - Diagrama de Schoeller (SCHOELLER, 1962), ilustrado para os principais cátions e ânions das águas analisadas.

Para averiguar possíveis influências antrópicas nas concentrações dos principais parâmetros analisados para as águas do Rio Tietê, foi feita uma comparação de como os valores obtidos variam na nascente e foz, conforme representados na figura 30. Pelo gráfico, percebe-se que a alcalinidade e os sólidos totais dissolvidos apresentam elevada variação na foz do rio enquanto o nitrato, o nitrito e fosfato, por exemplo, pouco variam. Nota-se, ainda, que a sílica sofreu decréscimo da nascente para a foz.

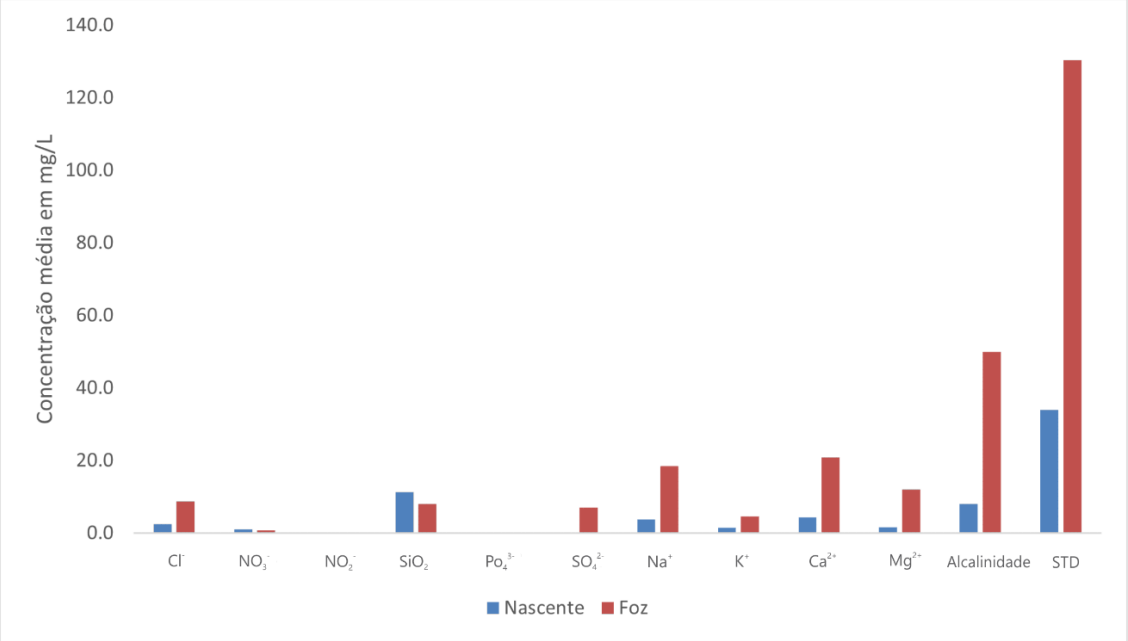

Figura 30 - Gráfico de barras com as variações dos parâmetros químicos analisados na nascente e foz do Rio Tietê.

A matriz de correlação entre os parâmetros químicos e condutividade elétrica é apresentada na Tabela 4, feita usando o *software Jamovi 2.3.18*. É possível afirmar por tal matriz que o potássio se correlaciona significativamente com o nitrato e cloreto, com coeficiente de correlação de Pearson r = 0,780 e r = 0,950, respectivamente (figuras 31 e 32). Os STD também apresentam correlação significativa com o nitrato, pois, o coeficiente de correlação de Pearson é r = 0,947 (figura 33), todas as figuras foram feitas com auxílio do *software Jamovi 2.3.10* e editadas a fim de estética com auxulio do *software CorelDraw*.

Tabela 4 - Matriz de correlação entre os parâmetros químicos, em mg/L, e a condutividade elétrica, em µS/cm das águas do Rio Tietê.

Matriz de Correlações

		Cl-	NO3-	SiO2	(PO4)3-	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	STD	Alcalinidade
Cl-	R de Pearson										
	p-valor	—									
NO3-	R de Pearson	0.673	—								
	p-valor	0.002	—								
SiO2	R de Pearson	-0.510	-0.345	—							
	p-valor	0.031	0.161	—							
(PO4)3-	R de Pearson	-0.048	0.513	0.156	—						
	p-valor	0.849	0.030	0.536	—						
Na+	R de Pearson	0.423	0.922	-0.222	0.676	—					
	p-valor	0.080	< .001	0.376	0.002	—					
K+	R de Pearson	0.950	0.780	-0.501	0.015	0.509	—				
	p-valor	. . . .	< .001	0.034	0.953	0.031	—				
Ca2+	R de Pearson	0.296	0.239	-0.066	0.294	0.334	0.184	—			
	p-valor	0.233	0.339	0.796	0.237	0.175	0.466	—			
Mg2+	R de Pearson	0.183	0.285	0.056	0.377	0.360	0.210	0.704	—		
	p-valor	0.468	0.252	0.825	0.123	0.143	0.403	0.001	—		
STD	R de Pearson	0.754	0.947	-0.365	0.482	0.903	0.786	0.452	0.450	—	
	p-valor	. . . .	< .001	0.136	0.043	< .001	< .001	0.060	0.061	—	
Alcalinidade	R de Pearson	0.627	0.559	-0.249	0.357	0.579	0.547	0.777	0.747	0.777	—
	p-valor	0.005	0.016	0.318	0.146	0.012	0.019	< .001	< .001	< .001	—

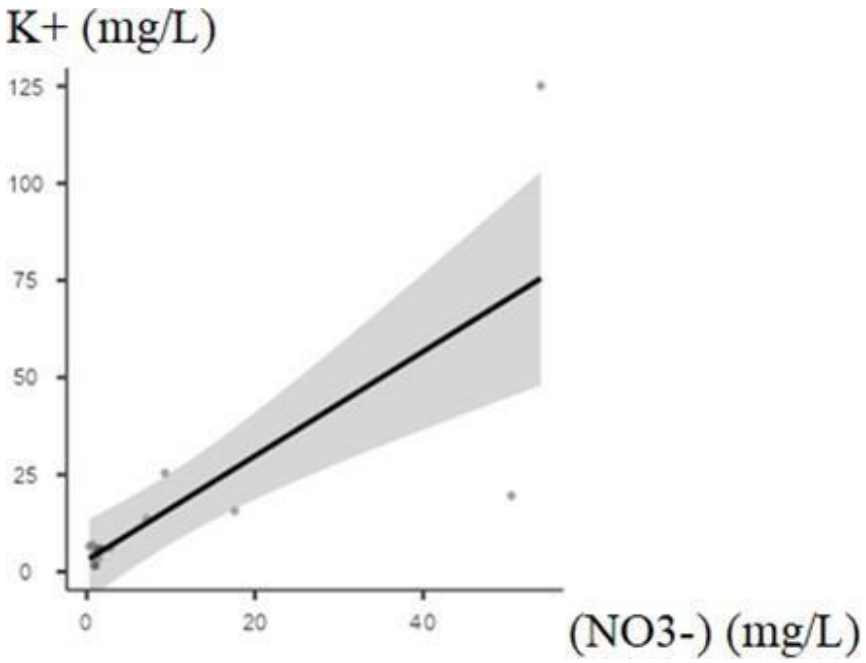

Figura 31 - Diagrama de correlação entre as concentrações, em mg/L, de K^+ e NO_3^-.

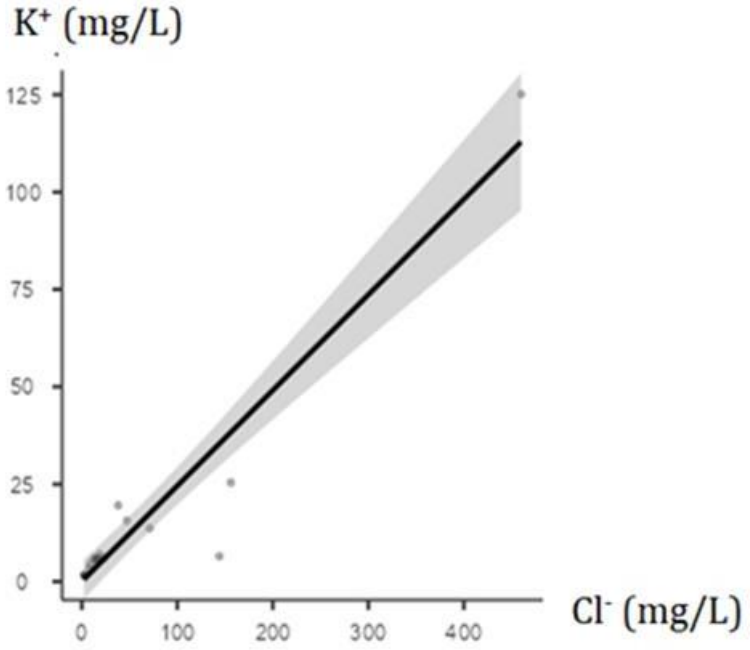

Figura 32 - Gráfico de correlação das concentrações, em mg/L, de K^+ e Cl^-.

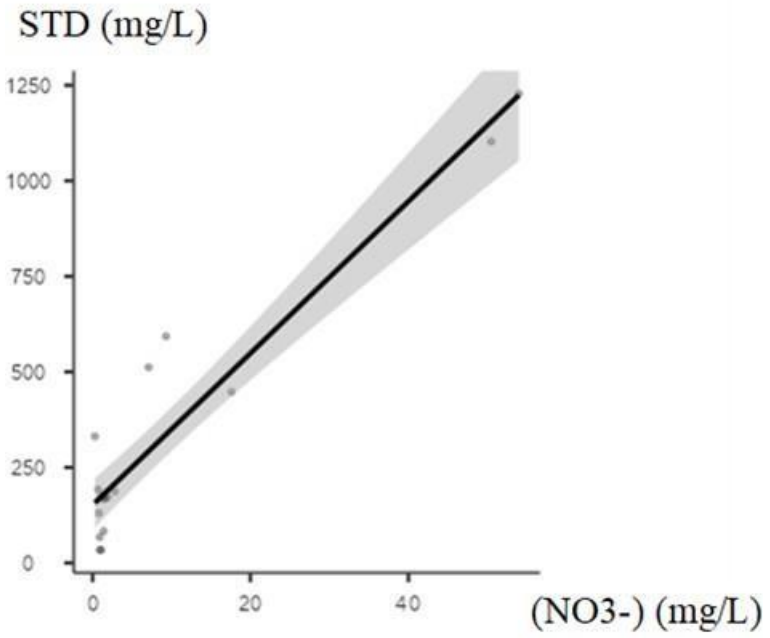

Figura 33 - Gráfico de correlação entre as concentrações de STD e NO_3^-.

Ainda se baseando na Tabela 4, verifica-se que a sílica tende a exibir correlação inversa com o Cl-, e K+, como ilustram as figuras 34 e 35. O coeficiente de correlação da sílica com esses parâmetros é, respectivamente, r = -0,510 e r = -0,501.

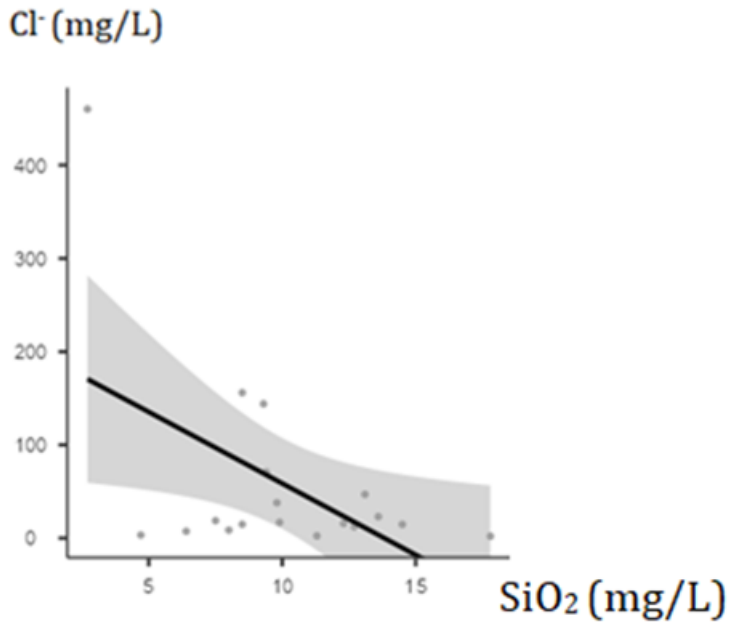

Figura 34 - Diagrama de correlação entre as concentrações, em mg/L, de Cl^- e SiO_2.

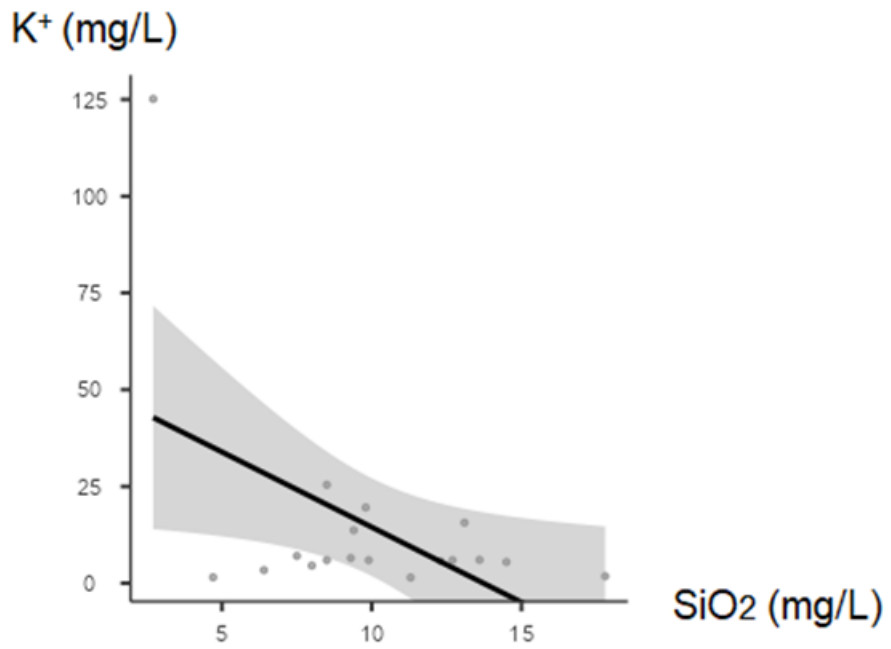

Figura 35 - Diagrama de correlação das concentrações, em mg/L, de K^+ e SiO_2.

Gibbs (1970) propôs diagramas do tipo bumerangue para inserir dados hidrogeoquímicos de amostras de água de rios de acordo com os valores de STD e razões, em mEq/L, de $Na^+/(Na^+ + Ca^{2+})$ e de $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$, considerando as influências meteóricas, de evaporação e de interações águas-rochas/solos.

A figura 36 mostra uma média dos parâmetros da tabela 3 divididos de acordo com cada sub-bacia plotados nos diagramas de Gibbs. É feita uma comparação com o Rio Alambari, em São José dos Campos, feita por Lee (2021). Nota-se que as sub-bacias do Rio Tietê denotam influência dominante dos efeitos de evaporação e intemperismo na composição de suas águas enquanto o Rio Alambari denota influência dominante dos efeitos de precipitação e intemperismo em suas águas.

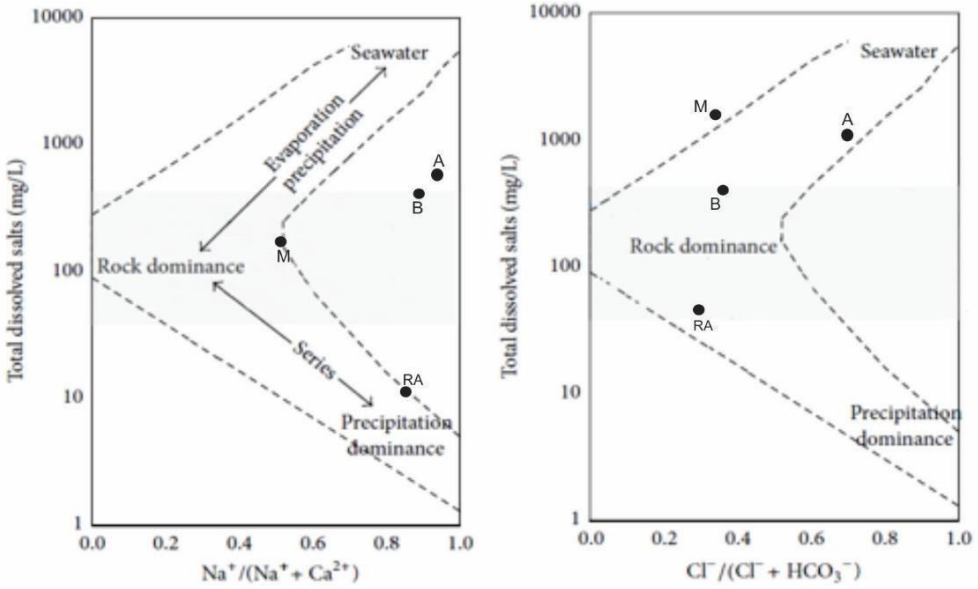

Figura 36 - Diagrama de Gibbs (1970) com média dos dados hidroquímicos das Sub - Bacias Hidrográficas do Tietê: Alto Tietê (A) é formado pelos municípios de Salesópolis a São Paulo; as amostras do Médio Tietê (M) correspondem à média entre os municípios de Laranjal Paulista e Barra Bonita; Baixo Tietê (B) é formado por Mineiros do Tietê até Itapura. RA representa os dados obtidos no Rio Alambari por Lee (2021).

Kumar (2014) apontou dificuldades no entendimento de aspectos litológicos em estudos de bacias hidrográficas, em virtude da grande variedade de fatores presentes, como intemperismo de silicatos, dissolução de carbonatos e evaporitos, dentre outros. Então, propôs diagramas que envolvem razões dos íons principais HCO_3^-, Na^+, Ca^{2+} e Mg^{2+} (KUMAR, 2014). Os dados obtidos nesta pesquisa foram plotados nestes diagramas como mostra a figura 37, na qual a média dos valores obtidos de cada Sub-Bacia Hidrográfica do Tietê foi considerada para a sua elaboração. Nota-se que no Baixo Tietê há importante influência intemperismo dos silicatos na composição das águas estudadas. Embora a dissolução de evaporitos seja sugerida no Médio e Alto Tietê, como resposta aos elevados valores de Na^+ e Cl^-, que seriam provenientes de halita, por exemplo, não há evidências litológicas marcantes que favoreçam este mecanismo de dissolução, de maneira que a composição hidroquímica pode estar relacionada principalmente a efeitos antrópicos.

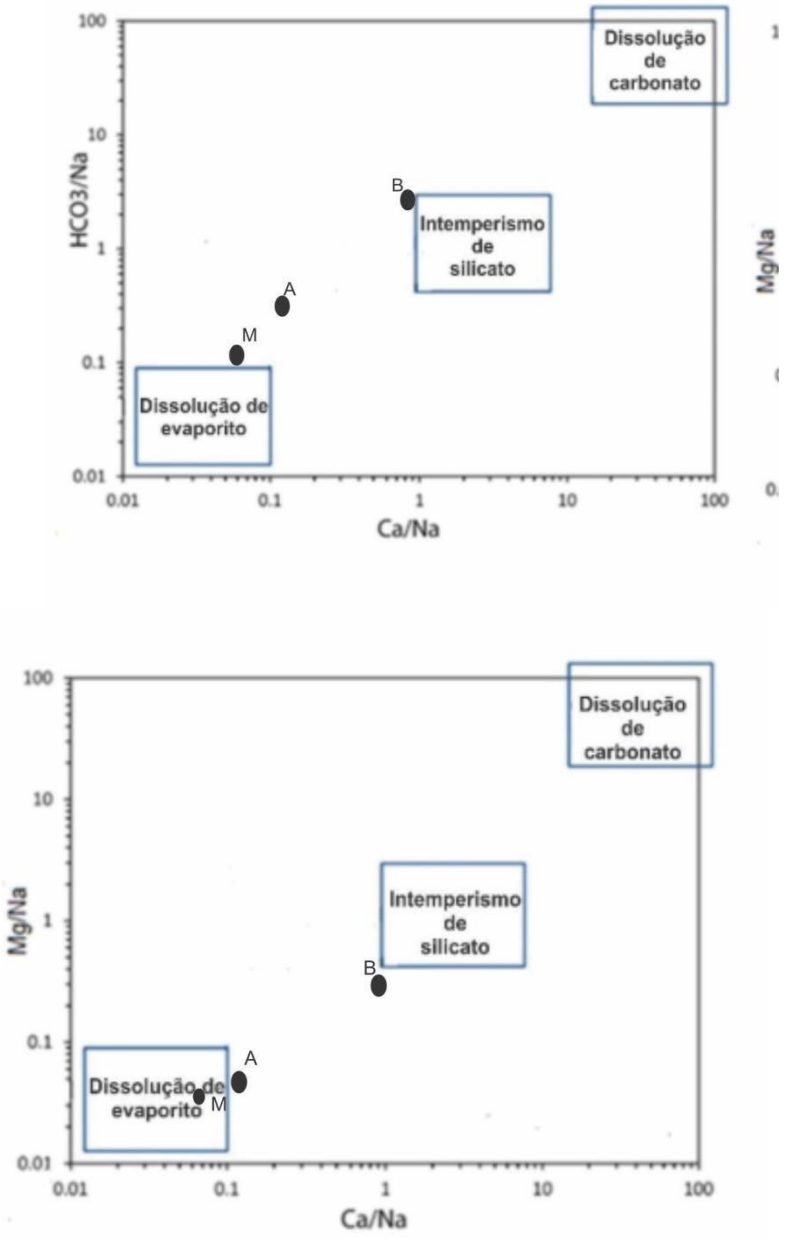

Figura 37 - Acima, gráfico bivariado de HCO_3/Na × Ca/Na. Abaixo, gráfico bivariado de Mg/Na × Ca/Na. Os gráficos são usados para identificar os processos afetando a composição das águas das Bacias Hidrográficas do Tietê. A corresponde à média dos valores do Alto Tietê; B aos valores médios do Baixo Tietê e M à média de valores do Médio Tietê.

Diagramas de Stiff (1951) são úteis, pois, ajudam na visualização de águas ionicamente relacionadas, talvez associadas com uma mesma direção de fluxo, permitindo também exibir as mudanças na composição ao longo do espaço/tempo (STIFF, 1951). Foram criados diagramas de Stiff (Figuras 38 a 40) para cada município que integra a área de estudo, permitindo

comparações visuais da variação composicional das águas de maneira rápida e fácil. Esses mesmos diagramas foram plotados no mapa da área de estudo, como ilustra a figura 41.

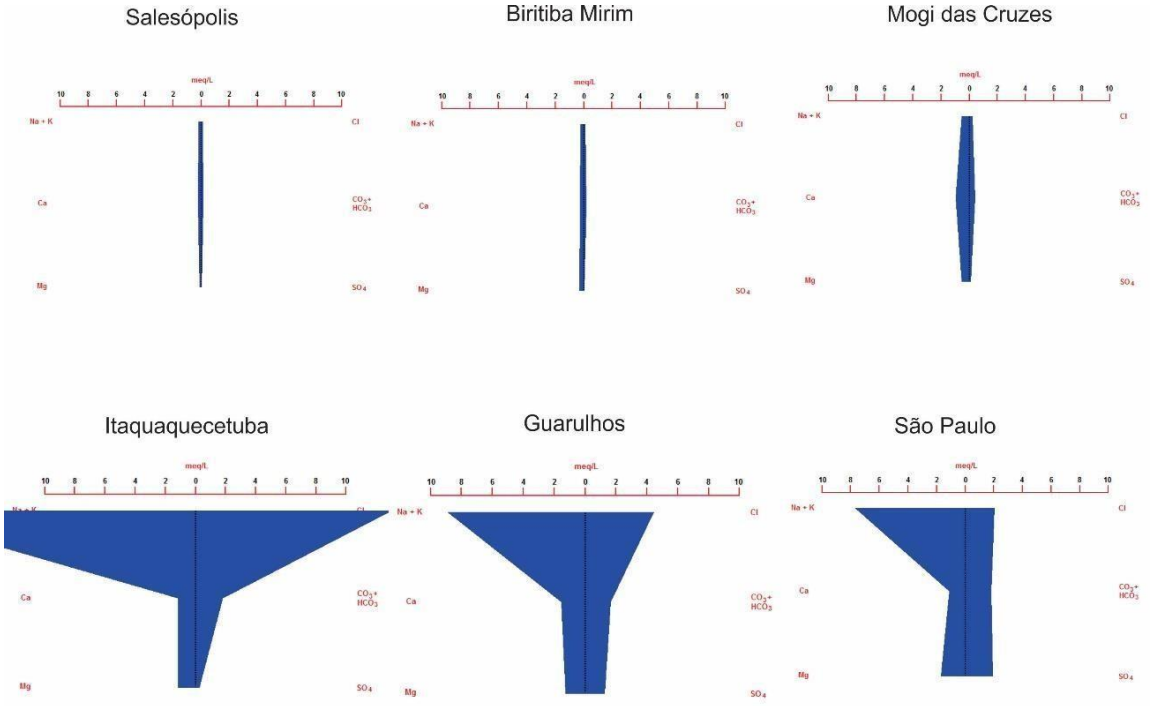

Figura 38 – Diagramas de Stiff das amostras de águas de Salesópolis até São Paulo.

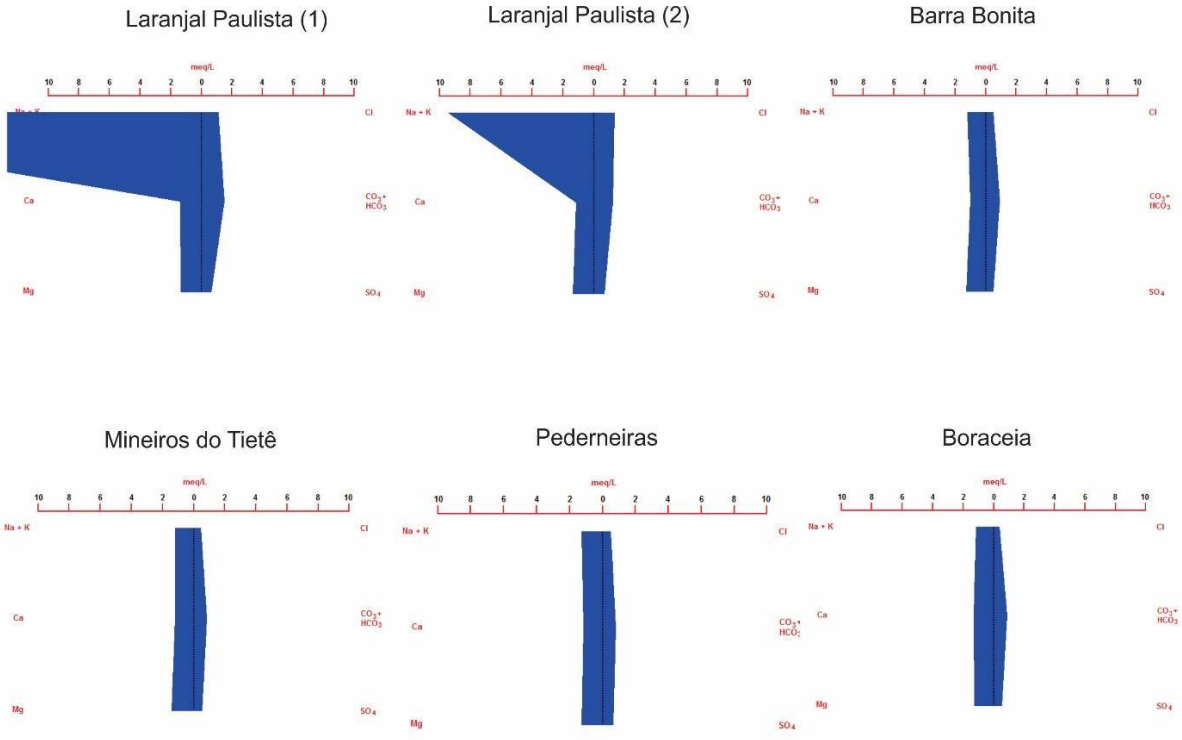

Figura 39 - Diagramas de Stiff das amostras de águas de Laranjal Paulista (1) até Boracéia.

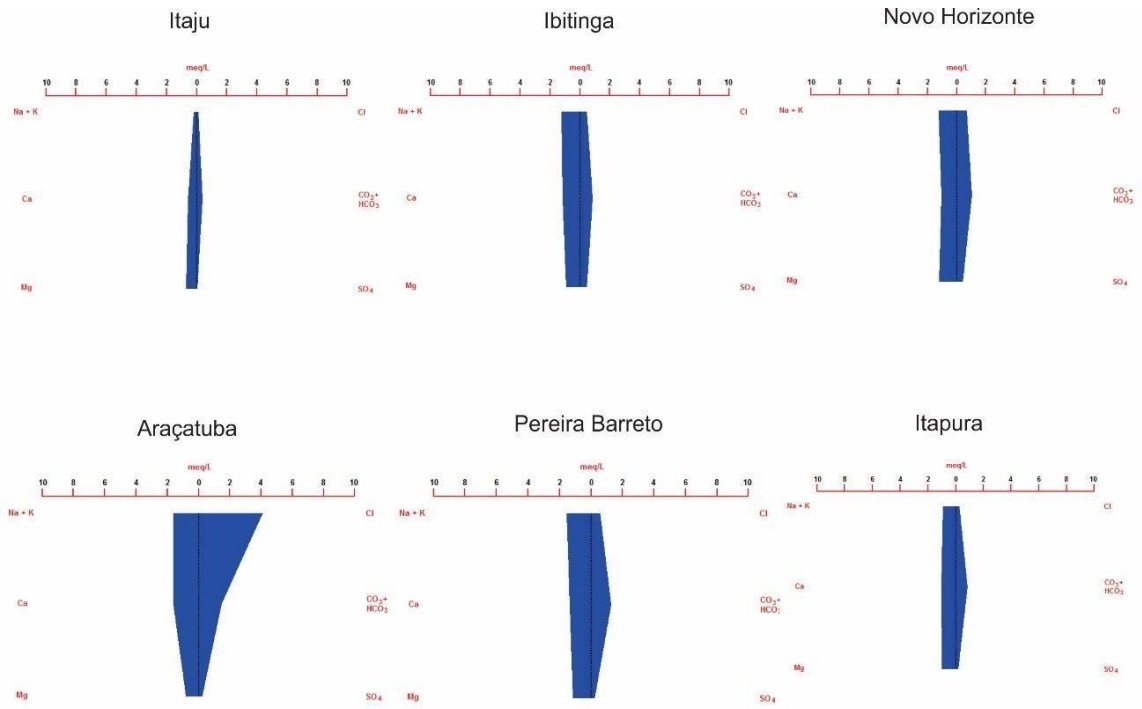

Figura 40 – Diagramas de Stiff das amostras de águas de Itaju até Itapura.

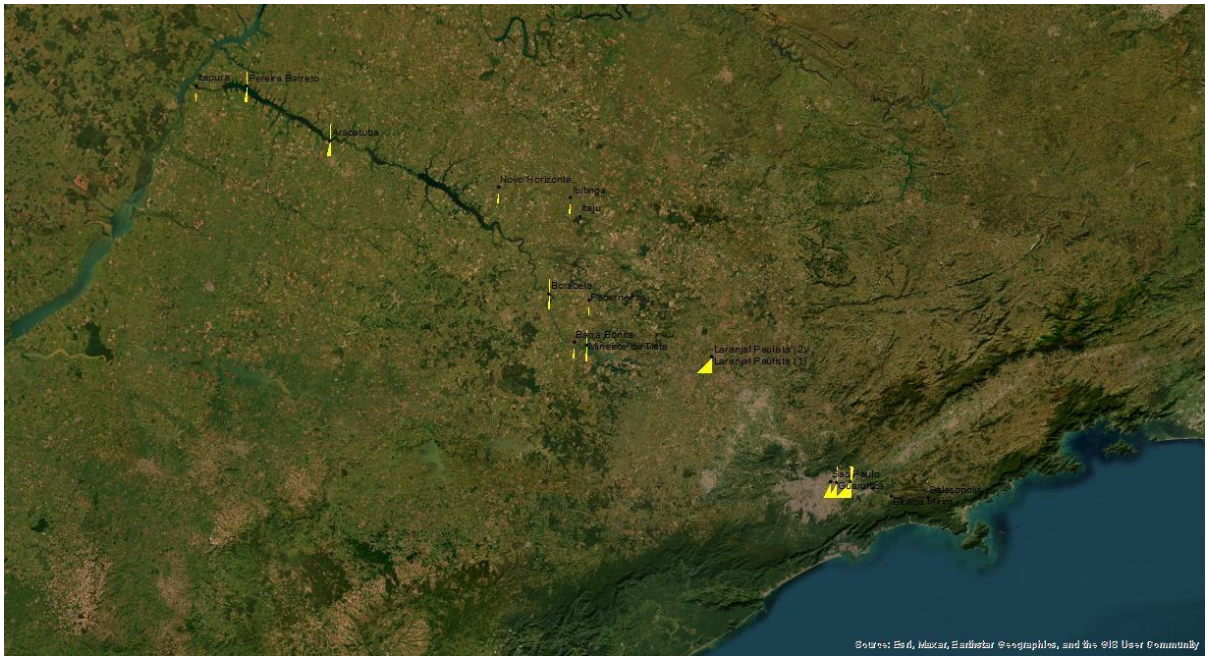

Figura 41 - Diagramas de Stiff plotados ao longo do Rio Tietê na área de estudo.

Analisando os diagramas de Stiff na figura 38, as amostras de Salesópolis e Biritiba Mirim são consideradas como tendo pouca quantidade de íons dissolvidos, praticamente inexistindo variação nos parâmetros analisados. Por outro lado, nota-se um aumento expressivo

de Cl^- e $Na^+ + K^+$ no município de Itaquaquecetuba, talvez associado com elevação noíndice de contaminação no local. Nos municípios de Guarulhos e São Paulo, o cloreto não apresenta valores tão elevados, enquanto que Ca^{2+}, alcalinidade, SO_4^{2-} e Mg^{2+} apresentam valores diferentes daqueles do gráfico da nascente. Em Mogi das Cruzes, os valores de Cl^- e $Na^+ + K^+$ mostram-se maiores do que em Salesópolis e Biritiba Mirim, contudo, nota-se visualmente que o diagrama se assemelha mais com os dos municípios cujas águas podem ser consideradas bem menos mineralizadas que as demais.

Na figura 39, os diagramas plotados para os municípios de Laranjal Paulista a Boraceia também exibem valores distintos aos das águas da nascente, e com exceção do diagrama de Laranjal Paulista, no qual nota-se que as águas tendem à homogeneidade dos valores dos parâmetros analisados.

A figura 40 mostra os diagramas de Itaju a Itapura, ilustrando como os valores variam. Assim como anteriormente, percebe-se que os diagramas tendem à homogeneidade quanto aos parâmetros analisados. Contudo, Araçatuba tem água mais mineralizada que as demais, possivelmente indicando contaminação local.

Os diagramas de Stiff criados são condizentes com a relação entre os principais componentes de acordo com a figura 5, que pode indicar possíveis pontos de poluição no Rio Tietê. A figura 42 representa os diagramas de Stiff elaborados para cada Bacia Hidrográfica. Comparando estes diagramas, verifica-se, de forma geral, que as águas da Bacia do Médio Tietê são mais mineralizadas que as demais.

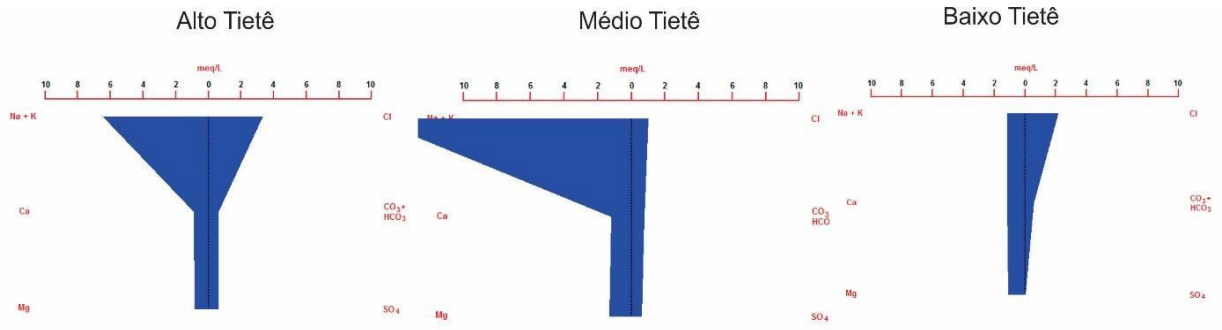

Figura 42 - Diagramas de Stiff dos valores médios obtidos para as águas das Sub-Bacias Hidrográficas do Tietê.

6.2 Qualidade das Águas

A Tabela 5 exibe a comparação dos valores médios obtidos de cada parâmetro com os limites máximos estabelecidos pelo CONAMA (2005) e pelo Ministério da SaúdeBrasileiro (2021).

Tabela 5 - Comparação dos valores médios dos parâmetros químicos obtidos para as águas do Rio Tietê comparados com os limites estabelecidos pelo CONAMA (2005) e Ministério de Saúde Brasileiro (2021).

Parâmetro	Unidade	Média do Tietê	CONAMA	MSB[1]
Ca^{2+}	mg/L	21,5	500	500
Mg^{2+}	mg/L	12,7	N.E.[2]	500
Na^{+}	mg/L	113,1	N.E.[2]	200
K^{+}	mg/L	14,5	N.E.[2]	N.E.[2]
SiO_2	mg/L	10	N.E.[2]	N.E.[2]
Cl^{-}	mg/L	58,7	250	250
NO_3^{-}	mg/L	8,6	10	10
HCO_3^{-}	mg/L	36,19	N.E.[2]	N.E.[2]
SO_4^{2-}	mg/L	21,7	250	250
Turbidez	FTU	4,34	40	5
STD[3]	mg/L	322,33	500	500

Observações: MSB1: Ministério de Saúde Brasileiro; N.E.2: Não estabelecido; STD3: Sólidos totais dissolvidos.

Nota-se que nenhum valor da média obtida das amostras do Tietê apresenta valores maiores do que os estabelecidos pelo CONAMA (2005) e nem pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021)

A Tabela 6 mostra os valores médios dos parâmetros obtidos para cada Sub-Bacia Hidrográfica do Tietê bem como os valores limites estabelecidos pelo CONAMA (2005) e Ministério de Saúde Brasileiro (2021). A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros obtidos nas águas com maior variação de cada sub-bacia e as compara com os parâmetros obtidos em Salesópolis e em Itapura, bem como os compara com os valores limites estabelecidos pelo CONAMA (2005) e pela Portaria 888/21 de Potabilidade de água para consumo humano decretado pelo Ministério da Saúde (2021).

Tabela 6 - Valores médios de cada Sub-Bacia Hidrográfica do Tietê e limites estabelecidos pelo CONAMA (2005) e Ministério de Saúde Brasileiro (2021).

Parâmetro	Unidade	Alto Tietê	Médio Tietê	Baixo Tietê	CONAMA	MSB[1]
Ca^{2+}	mg/L	17,6	28,84	23,25	500	500
Mg^{2+}	mg/L	10,35	16,03	13,13	N.E.[2]	500
Na^{+}	mg/L	131,6	345,23	23,36	N.E.[2]	200
K^{+}	mg/L	28,43	13,71	5,44	N.E.[2]	N.E.[2]
SiO_2	mg/L	7,17	10,94	11,58	N.E.[2]	N.E.[2]
Cl^{-}	mg/L	116,72	34	75,36	250	250
NO_3^{-}	mg/L	12,3	23,24	1,27	10	10
HCO_3^{-}	mg/L	36,19	43,92	33,62	N.E.[2]	N.E.[2]
SO_4^{2-}	mg/L	27,67	27,34	15,78	250	250
Turbidez	FTU	3,67	5,67	55,11	40	5
STD[3]	mg/L	413,97	573,35	177,56	500	500

Observações: MSB1: Ministério de Saúde Brasileiro; N.E.2: Não estabelecido; STD3: Sólidos totais dissolvidos.

Tabela 7 - Comparação dos parâmetros das águas mais contaminadas de cada sub-bacia com a nascente e a foz do Rio Tietê e com os valores limites propostos pelo CONAMA (2005) e pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021).

Parâmetro	Unidade	Salesópolis	Itaquaquecetuba	Laranjal Paulista (1)	Araçatuba	Itapura	CONAMA	MSB[1]
Ca^{2+}	mg/L	4,3	22,9	28,1	32,7	20,8	500	500
Mg^{2+}	mg/L	1,6	14,2	16,2	9,8	12	N.E.[2]	500
Na^{+}	mg/L	3,68	414	805	33,12	18,4	N.E.[2]	200
K^{+}	mg/L	1,45	125,12	19,55	6,49	4,54	N.E.[2]	N.E.[2]
SiO_2	mg/L	11,3	2,7	9,8	9,3	8	N.E.[2]	N.E.[2]
Cl^{-}	mg/L	2,5	460	38	144	8,7	250	250
NO_3^{-}	mg/L	1,1	54	50,5	0,3	0,8	10	10
HCO_3^{-}	mg/L	8	108	90	86	50	N.E.[2]	N.E.[2]
SO_4^{2-}	mg/L	<1	12	29	9	7	250	250
Turbidez	FTU	2	3	6	2	3	40	5
STD[3]	mg/L	33,96	1228	1102	331,2	130,3	500	500

Observações: MSB1: Ministério de Saúde Brasileiro; N.E.2: Não estabelecido; STD3: Sólidos totais dissolvidos.

As águas superficiais do Rio Tietê sofrem efeito de diluição devido o aporte de constituintes de seus afluentes. O Na^{+} apresenta baixa concentração na porção da Bacia do Baixo Tietê enquanto as bacias do Alto e Médio Tietê exibem valores expressivos, ultrapassando o valor limite estabelecido pelo Ministério da Saúde Brasileiro no caso do Médio Tietê.

Já o NO_3^{-}, nas bacias do Alto Tietê e do Médio Tietê, ultrapassa o valor limite

estabelecido pelos dois órgãos públicos. Bem como a concentração de STD, no Médio Tietê. A turbidez na Bacia do Baixo Tietê exibe valor acima do limite estabelecido pelos dois órgãos.

Contudo, analisando de forma individual, comparando os valores nas Tabelas 2 e 3, nota- se que alguns parâmetros estão acima dos limites estabelecidos pelos órgãos públicos. Por exemplo, a turbidez atinge em alguns municípios valores de até 7 FTU, que é superior ao limite estabelecido ao Ministério de Saúde Brasileiro (2021). O valor limite proposto pelo CONAMA (2005) e Ministério de Saúde Brasileiro (2021) para o cloreto é de 250 mg/L, o qual é excedido no município de Itaquaquecetuba, isto é, 460 mg/L. O valor do nitrato em Itaquaquecetuba também é superior ao limite estabelecido pelos órgãos públicos.

Possivelmente, esses elevados valores estão associados ao descarte de esgoto industrial e doméstico daquela área, uma vez que se trata de uma região dominada por indústrias e de população com pouco a nenhum acesso a serviços de saneamento básico.

7. Conclusões

As coletas de água ao longo do Rio Tietê foram realizadas com a intenção de efetuar um estudo hidroquímico com o objetivo de avaliar as mudanças na sua qualidade e, se possível, identificar os possíveis fatores com elas relacionadas.

O histórico industrial e social do estado de São Paulo permite sugerir processos que os corpos hídricos superficiais sofreram ao longo dos anos, tendo a desigualdade social, como falta de saneamento básico adequado e acesso à moradia, também criado impactos nestes corpos. O Rio Tietê, por ser um rio que abrange todo o estado de São Paulo, naturalmente apresentaria variações nos parâmetros químicos e físico-químicos analisados, contudo, os resultados obtidos durante a realização deste nem sempre foram condizentes com os esperados.

Foram obtidas correlações significativas de relevância entre alguns parâmetros analisados para as águas do Rio Tietê, como, por exemplo, para os seguintes pares: cloreto e bicarbonato, $r = 0{,}673$; sódio e nitrato, $r = 0{,}922$; potássio e cloreto, $r = 0{,}950$; STD e sódio, $r = 0{,}903$; CE e cloreto, $r = 0{,}924$; CE e potássio, $r = 0{,}979$.

Os diagramas de Piper e Schoeller foram fundamentais para revelar importantes características do rio. O diagrama de Piper mostrou que 37% das águas do Tietê são classificadas como bicarbonatadas mistas. De forma geral, as águas do Rio Tietê apresentam caráter misto. Já os diagramas de Gibbs sugerem que a composição hidroquímica do Rio Tietê apresentam grande influência dos efeitos de evaporação e intemperismo.

Por fim, comparando a média dos parâmetros medidos com os valores limites estabelecidos pelo CONAMA (2005) e Ministério Público de Saúde (2021) para águas potáveis, nenhum parâmetro apresenta valor superior aos de referência. Contudo, quando os mesmos valores limites são comparados com os valores médios calculados para cada Sub-Bacia Hidrográfica do Tietê, nota-se que o nitrato, turbidez e STD exibem valores que excedem aqueles de pelo menos um dos órgãos. Isto é confirmado quando a comparação é realizada levando-se em conta os parâmetros obtidos para cada município.

Referências Bibliográficas

AB'SÁBER, A. N.; BERNARDES, N. **Vale do Paraíba, serra da Mantiqueira e arredores de São Paulo.** 1958.

ALMEIDA, F.F.M. **Fundamentos Geológicos do Relevo Paulista.** São Paulo. Instituto Geográfico e Geológico, Boletim, v.41, p. 169-263, 1964.

BONOTTO, D.M. **Comportamento hidrogeoquímicos do 222Rn e isótopos de urânio 238U e 234U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais.** [Post PhD thesis]. RioClaro (SP): São Paulo State University; 223 p.,1996.

CAMPOS, V. N. de O. **O Comitê da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê e o Consejo de Cuenca del Valle de México.** 2008. Tese (Doutorado em Integraçãoda América Latina) - Integração da América Latina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHIODI *et al.* 1983. **Geologia e recursos minerais das folhas de Natividade da Serra e Caraguatatuba:** Jornada sobre a carta geológica do Estado de São Paulo, Pró-Minério, IPT, v.1, n. 50p. 8-29.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SOROCABA E MÉDIO. **Fundamentos da Cobrança pelo Uso dos Recursos Hídricos na Bacia do Sorocaba e Médio Tietê.** Sorocaba, 2008.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO BAIXO TIETÊ. Fundamentos para a implantação da cobrança pelo uso dos recursos hídricos. [S.l]. 2009.

CONAMA. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Publicada no Diário oficial da União nº 053, de 18 de março de 2005, pp. 58-63. 2005

DREW, David; DOS SANTOS, João Alves. **Processos interativos homem-meio ambiente**. Bertrand Brasil, 1994.

FAURE, G. **Principles and Applications of Inorganic Geochemistry.** MacMillan Publishing Co., New York, 626 p. 1991

(FUSP) FUNDAÇÃO DE APOIO À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.PLANODA BACIA HIDROGRÁFICA DO ALTO TIETÊ – **DIAGNÓSTICO ANALÍTICO DA BACIA.** Setembro de 2008.

GIBBS, R. J. **Mechanisms controlling world water chemistry.** Science, 170, 1088-1090. 1970. HACH. **Water Analysis Handbook.** 4 ed. Hach Company, Loveland, Colorado, USA, 2000.

HASUI *et al*. 1989. **Compartimentação estrutural e evolução tectônica do Estado de São**

Paulo. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), v.27, n.2.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO

PAULO. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**, São Paulo: IPT,1981. 2v.

KECK, M., JACOBI, P. 2003 **Bacias do Alto Tietê**, São Paulo, Sudeste, pp. 135 – 141.

KUMAR, P. J. S. **Evolution of groundwater chemistry in and around Vaniyambadi Industrial Area**: Differentiating the natural and anthropogenic sources of contamination. Chemie der Erde, 74, 641-651. 2014.

LEE, I. G. **Estudo hidroquímico do rio Alambari, no município de São José dos Campos (SP).** 2021.

LOGAN, J. **Interpretação de análises químicas da água**. Trad. 1965.9.

MINISTÉRIO DA SÁUDE BRASILEIRO. **Portaria Nº 888** de 4 de maio de 2021; Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 33 p., 2021.

MORAES, A.G. de. **Criação de banco de dados para desenvolvimento de chaves interpretativas da sensibilidade de feições geomorfológicas ao derrame de óleo em ambientes fluviais no estado de São Paulo (SP).** 2015.

PIPER, A. **A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses.** Transactions of the American Geophysical Union, 25(6), pp. 914–928, 1944.

PORTO, F.A. 1991. **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. (ed.) Hidrologia Ambiental. São Paulo, EDUSP, p. 375-390.

RICCOMINI, C., 1989. **O rift continental do sudeste do Brasil** [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 256 p.

ROSS, J.L.S. & MOROZ, I.C., 1996. **Mapa geomorfológico do estado de São Paulo**: Revista do Departamento de Geografia, v. 10, p. 41-58.

SCHOELLER, H. **Groundwaters.** Paris: Masson & Cie. (in French). 1962.

SILVEIRA, Alan; DA CUNHA, Cenira Maria Lupinacci. **Cartografia geomorfológica como subsídio para a analise das interferências do uso da terra no desencadeamento dos processos erosivos**: um estudo em area canavieira. **RA'E GA-O Espaço Geográfico em Analise**, p. 365-391, 2011.

STIFF, H.A. 1951. **The interpretation of chemical water analysis by means of patterns**. Journal of Petroleum Technology, v.3, no.10, section 1: p15, 16 and section 2: p3.

SOBREIRO NETO, A. F. *et al.* **Geologia da Folha São Luiz do Paraitinga (SP). Jornada**

Sobre a Carta Geológica do Estado de São Paulo EM, v. 1, n.50.000, p. 1, 1983.