



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
CAMPUS DE RIO CLARO



**ESTUDO HIDROQUÍMICO DO RIO ALAMBARI, NO MUNICÍPIO DE SÃO JOSÉ
DOS CAMPOS (SP)**

Isabella Gumiero Lee

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

ISABELLA GUMIERO LEE

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO RIO ALAMBARI, NO MUNICÍPIO DE SÃO JOSÉ DOS
CAMPOS (SP).

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro
da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” para obtenção do título de mestre em
Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2021

L478e Lee, Isabella Gumiero
Estudo hidroquímico do rio Alambari, no município de São José dos Campos (SP) / Isabella Gumiero Lee. -- Rio Claro, 2021
85 p. : il., tabs., fotos, mapas + 1 CD-ROM

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Hidroquímica. 2. Águas superficiais. 3. Parâmetros hidroquímicos. 4. Rio Alambari. 5. Refinaria de Petróleo. 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.

ISABELLA GUMIERO LEE

ESTUDO HIDROQUÍMICO DO RIO ALAMBARI, NO MUNICÍPIO DE SÃO JOSÉ DOS
CAMPOS (SP)

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Geociências e Meio
Ambiente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. DANIEL MARCOS BONOTTO
IGCE - UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. VANIA SILVIA ROSOLEN
IGCE - UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS
IB - UNESP/Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovada.

Rio Claro (SP), 25 de junho de 2021

Aos meus pais, Tânia e Sang

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao professor Dr. Daniel Marcos Bonotto, por ser o melhor orientador que eu poderia ter nesses dois anos de muito aprendizado. Obrigada por ter acreditado em mim e me proporcionado excelentes oportunidades. Considero o professor Daniel muito mais que um orientador, um amigo, que teve uma paciência incrível para solucionar minhas dúvidas e que não hesitou em despender horas para me ajudar em tudo que precisei. Todos os ensinamentos vou levar para sempre em minha memória.

Agradeço ao Fabio de Oliveira Thomazini, por toda ajuda que me deu na preparação para os campos e nas análises laboratoriais. Obrigada por todas as dúvidas solucionadas, pela paciência para ensinar e pela amizade.

Agradeço à professora Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis, à professora Dra. Vânia Silvia Rosolen e ao professor Dr. Luís Henrique Mancini pelo enorme prazer de tê-los em minha banca e por todas informações, sugestões e correções que contribuíram muito com a minha dissertação.

Agradeço aos meus pais, Tânia Cristina Gumiero Lee e Sang Woon Lee, pelo esforço incessante para me darem todas as oportunidades para que eu pudesse chegar até aqui. Essa vitória é nossa! Obrigada mãe, pelo seu amor infinito, pela dedicação comigo durante todos esses anos e principalmente pelas vezes que abdicou das suas vontades para realizar meus sonhos. Obrigada pai, por todo amor, por ser meu porto seguro e por sempre acreditar no meu potencial e me apoiar em absolutamente tudo.

Agradeço ao meu irmão, Felipe Gumiero Lee, por sempre fazer eu me sentir incrível e capaz. Obrigada por me ajudar a acreditar mais em mim.

Agradeço ao Vitor Xatara Branco, meu parceiro da vida, por estar comigo em todos os momentos e principalmente por ter me ajudado tanto nesse mestrado (nos campos, nas análises laboratoriais, em tudo!). Não sei o que seria da minha vida sem você, obrigada por ser quem você é para mim e sobretudo, obrigada pelo seu amor.

À minha cachorrinha Susi, agradeço por ter me ensinado o amor mais puro que eu poderia sentir e por deixar meus dias mais leves e felizes.

A Deus, agradeço por me dar forças e inspiração todos os dias para seguir sempre adiante em busca dos meus sonhos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), meu agradecimento pela concessão da bolsa de mestrado concedida através do processo 134443/2019-5. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“O homem não teria alcançado o possível se, repetidas vezes, não tivesse tentado o impossível.”

Max Weber

RESUMO

Esta dissertação descreve um estudo hidroquímico realizado no rio Alambari, que atravessa as dependências da Refinaria Henrique Lage (Revap - Petrobrás), no município de São José dos Campos, Estado de São Paulo. O objetivo do trabalho foi a caracterização hidroquímica das águas do rio Alambari para avaliar sua qualidade, e a verificação da presença de efluentes domésticos e/ou industriais e de demais impactos ambientais causados em decorrência das atividades da refinaria. Duas campanhas de amostragem foram realizadas, com o objetivo de coletar amostras de água do rio Alambari em 32 pontos de monitoramento. Adicionalmente, foi coletada uma amostra de água pluvial. Foram analisados parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, potencial oxidação-redução (Eh), condutividade elétrica (CE), turbidez e oxigênio dissolvido), bem como compostos inorgânicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, rubídio, estrôncio, cloreto, brometo, sulfato, nitrato, sílica, surfactantes, tanino e lignina), metais pesados (ferro, manganês, níquel, cobre, zinco, chumbo, titânio, vanádio, cromo, tório e urânio), sólidos totais dissolvidos (STD), radônio dissolvido (^{222}Rn) e compostos orgânicos (BTEX), que forneceram um conjunto de dados robusto para a compreensão dos principais processos relacionados às modificações na qualidade da água. Todas as amostras analisadas exibiram um padrão hidroquímico semelhante, exceto a amostra IL-02, que apresentou valores discrepantes para a maioria dos parâmetros analisados. Nesse ponto de monitoramento, a composição pode estar relacionada a contribuição excessiva de efluentes domésticos evidenciada por seu alto teor de surfactantes e por efluentes de esgoto, conforme indicado por sua maior concentração de cloreto e nitrato. Foi encontrada uma relação entre CE e STD, como frequentemente descrito em outras pesquisas. O sódio e o cloreto foram os íons dominantes que justificaram a relação CE-STD. Além disso, tanto a CE quanto os STD também se correlacionaram significativamente com a alcalinidade. A água da chuva é empobrecida nos constituintes dissolvidos em relação às águas do rio, que os adquirem durante as interações da chuva com as coberturas do solo/superfícies rochosas ou entradas antropogênicas no canal do rio Alambari. Entre os metais e o brometo presentes nas águas do rio Alambari, destacam-se as correlações significativas entre Fe com Mn e Ti, Ni com Zn e Pb, Sr com Mn, Cu, Br e Rb, e Br com Cu e Cl. O diagrama de Piper destacou que as fácies hidroquímicas da água da chuva e das águas superficiais são as mesmas, sódicas bicarbonatadas. As amostras de água do rio Alambari foram classificadas como sódicas bicarbonatadas (88% das amostras), sódicas cloradas (9%) e sódicas mistas (3%, referente a amostra IL-02). Os diagramas de bumerangue de Gibbs sugerem a influência dominante dos efeitos de diluição pela água da chuva na

composição hidroquímica das águas do rio Alambari. O oxigênio dissolvido e o radônio se correlacionaram significativamente. Em relação a qualidade das águas do rio Alambari, as análises dos parâmetros físico-químicos, hidroquímicos e dos compostos orgânicos (BTEX) não possibilitaram confirmar uma influência da refinaria nas águas estudadas.

Palavras-chave: águas superficiais, águas pluviais, parâmetros hidroquímicos, refinaria de petróleo, rio Alambari, bacia do Paraíba do Sul, São José dos Campos.

ABSTRACT

This dissertation describes a hydrochemical study held on the Alambari river, which crosses the installations of the Henrique Lage Refinery (Revap - Petrobrás), in the São José dos Campos city, at eastern of São Paulo State, Brazil. The aim of this research was the hydrochemical characterization of the waters of the Alambari river to evaluate its quality, and the verification of the presence of domestic and/or industrial effluents and other environmental impacts caused as result of the refinery's activities. Two sampling campaigns were carried out, with the aim of collecting water samples from the Alambari River at 32 monitoring points. In addition, a rainwater sample was collected. Physical-chemical parameters (temperature, pH, oxidation-reduction potential (Eh), electrical conductivity (EC), turbidity and dissolved oxygen) were analyzed, as well as inorganic compounds (sodium, potassium, calcium, magnesium, rubidium, strontium, chloride, bromide, sulfate, nitrate, silica, surfactants, tannin and lignin), heavy metals (iron, manganese, nickel, copper, zinc, lead, titanium, vanadium, chromium, thorium and uranium), total dissolved solids (TDS), dissolved radon (^{222}Rn) and organic compounds (BTEX), which provided a robust dataset for understanding the main processes related to changes in water quality. All samples analyzed exhibited a similar hydrochemical pattern, except for IL-02, which showed different values for most of the analyzed parameters. At this monitoring point, the composition may be related to an excessive contribution of domestic effluents evidenced by its high content of surfactants and by sewage effluents, as indicated by its higher concentration of chloride and nitrate. A relationship has been found between EC and TDS, as often described elsewhere. Sodium and chloride were the dominant ions that justified the EC-TDS relationship. In addition, both EC and TDS also correlated significantly with alkalinity. Rainwater is depleted in the dissolved constituents in relation to the river waters, which is acquired during rain interactions with the soil coverings/rock surfaces or anthropogenic entrances in the Alambari river channel. Among the metals and bromide present in the waters of the Alambari river, there are significant correlations between Fe with Mn and Ti, Ni with Zn and Pb, Sr with Mn, Cu, Br and Rb, and Br with Cu and Cl. Piper's diagram highlighted that the hydrochemical facies of rainwater and surface water are the same, that is, sodium bicarbonated. The water samples from the Alambari river were classified as sodium bicarbonated (88% of the samples), sodium chloride (9%) and sodium mixed (3%, referring to the IL-02 sample). Gibbs' boomerang diagrams suggest the dominant influence of the effects of dilution by rainwater on the hydrochemical composition of Alambari river waters. Dissolved oxygen and radon correlated significantly. Regarding the water quality of the Alambari river,

the analyses of the physicochemical and hydrochemical parameters and organic compounds (BTEX) did not allowed to confirm an influence of the refinery in the studied waters.

Keywords: surface waters, rainwater, hydrochemical parameters, oil refinery, Alambari river, Paraiba do Sul basin, São José dos Campos city.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Localização da área de estudo.....	20
Figura 3.2 - Mapa de localização da Bacia de Taubaté no Estado de São Paulo e principais cidades (Carvalho et. al., 2011).....	19
Figura 3.3 - Mapa do arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté (Fernandes e Chang, 2003).....	22
Figura 3.4 - Mapa geológico esquemático da Bacia de Taubaté. 1: Rocha do embasamento; 2: Formação Resende; 3: Formação Tremembé; 4: Formação São Paulo; 5: Formação Pindamonhangaba; 6: Sedimentos Quaternários. (Carvalho et al., 2011).....	23
Figura 3.5 - Quadro litoestratigráfico e evolução tectono-sedimentar do RCSB (Vidal et al., 2004).....	26
Figura 3.6 - Carta geomorfológica do Município de São José dos Campos (adaptada de Nascimento, 2005).....	27
Figura 3.7. Área de pastagem onde passa o rio Alambari (ponto IL-02).....	29
Figura 3.8. Rio Alambari no Parque Alambari (ponto IL-14).....	29
Figura 3.9. Área onde o rio Alambari encontra-se represado (ponto IL-09).....	30
Figura 3.10. Rio Alambari com nível d'água relativamente baixo (ponto IL-02).....	31
Figura 4.1. Utilização do balde acoplado a corda para coleta de amostras em áreas de difícil acesso (ponto IL-14).....	35
Figura 4.2. Amostragem em trecho do rio sob ponte, com o auxílio do balde amarrado a corda (ponto IL-13).....	35
Figura 4.3 - Localização dos 32 pontos de coleta de amostras (IL: amostras coletadas na primeira etapa de campo; RN: amostras coletadas na segunda etapa de campo).....	37

Figura 5.1 - Dados obtidos para as águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo inseridos em um diagrama Eh-pH.....	46
Figura 5.2 - Gráfico de barras comparando os valores dos principais parâmetros físico químicos das águas do rio Alambari a montante e a jusante da Revap.....	47
Figura 5.3 - Matriz de correlação dos parâmetros indicados nas tabelas 5.1 e 5.2.....	48
Figura 5.4 - As relações CE-STD (canto superior esquerdo), Na-CE (canto superior direito) e Cl-CE (parte inferior) obtidas para todas as amostras de águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo.....	50
Figura 5.5 - Gráfico Na-CE obtido desconsiderando a amostra outlier IL-02 (a esquerda) e gráfico Cl-CE obtido desconsiderando a amostra outlier IL-02 (a direita).....	50
Figura 5.6 - As relações de alcalinidade (bicarbonato) com CE (esquerda) e STD (direita) para todas as amostras de águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo.....	51
Figura 5.7 - Gráfico de pH-Eh obtido desconsiderando a amostra outlier IL-02.....	51
Figura 5.8 - Gráfico de turbidez-STD obtido para todas as amostras de água analisadas.....	52
Figura 5.9 - Dados químicos das amostras analisadas (círculos) plotados em um diagrama de Piper (PIPER, 1944).....	53
Figura 5.10 - Gráfico de barras dos valores médios obtidos para as águas do rio Alambari a montante e a jusante da Revap.....	54
Figura 5.11 - Gráfico de barras da média das concentrações dos metais e do Br a montante e a jusante da Revap.....	55
Figura 5.12 - Matriz de correlação das concentrações (em mg/L) dos metais e do Br nas águas do rio Alambari.....	56
Figura 5.13 - Gráfico correlacionando as concentrações de Fe e Mn.....	57

Figura 5.14 - Gráfico correlacionando as concentrações de Fe e Ti.....	57
Figura 5.15 - Gráfico correlacionando as concentrações de Ni e Zn.....	58
Figura 5.16 - Gráfico correlacionando as concentrações de Ni e Pb.....	59
Figura 5.17 - Gráfico correlacionando as concentrações de Sr e Mn.....	60
Figura 5.18 -Gráfico correlacionando as concentrações de Sr e Cu.....	60
Figura 5.19 - Gráfico correlacionando as concentrações de Sr e Br.....	61
Figura 5.20 - Gráfico correlacionando as concentrações de Rb e Sr.....	61
Figura 5.21 - Gráfico correlacionando as concentrações de Br e Cu.....	62
Figura 5.22 - Matriz de correlação dos elementos Na, K, Ca, Mg e Cl com os metais e Br.....	64
Figura 5.23 - Gráfico correlacionando as concentrações de Br e Cl.....	65
Figura 5.24 - Gráfico correlacionando as concentrações de Br e Cl, desconsiderando a amostra outlier IL-02.....	65
Figura 5.25 - Comparação dos dados físico-químicos e dos constituintes principais em águas pluviais e superficiais amostradas na área de estudo. RA = valor médio no rio Alambari; AC = água da chuva. O pH é adimensional, EC em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e outros parâmetros em mg/L	66
Figura 5.26 - Dados para os principais cátions e ânions das águas analisadas neste estudo plotados em um diagrama de Schoeller (SCHOELLER, 1962). A água superficial corresponde ao valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari.....	67
Figura 5.27 - Dados para os principais cátions e ânions das águas analisadas neste estudo plotados em um diagrama de Piper (PIPER, 1944). A água superficial corresponde ao valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari.....	68
Figura 5.28 - Dados hidroquímicos obtidos neste estudo para a composição das águas superficiais do rio Alambari plotados em um diagrama de Gibbs (GIBBS, 1970). O campo Amazonas representa os dados obtidos no rio Amazonas. RA= valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari. AC = água da chuva.....	69

Figura 5.29 - Gráfico bivariado (à esquerda) de $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e gráfico bivariado (à direita) de $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ para identificar processos de intemperismo na área de estudo a partir da composição das águas superficiais do rio Alambari. RA corresponde ao valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari.....70

Figura 5.30 - As relações de oxigênio dissolvido e radônio para todas as amostras de águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Parâmetros físico-químicos, tanino-lignina (TL), surfactantes e concentração da atividade ^{222}Rn obtidos nas amostras de água analisadas neste estudo.....	42
Tabela 5.2 - Dados hidroquímicos (em mg/L) dos principais constituintes obtidos nas amostras da água analisadas neste estudo.....	43
Tabela 5.3 - Dados hidroquímicos da concentração (em mg/L) dos metais e Br presentes no rio Alambari.....	44
Tabela 5.4. - Concentrações médias dos elementos maiores e dos parâmetros físico-químicos das águas do rio Alambari comparados aos limites máximos de concentração estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005).....	72
Tabela 5.5 - Comparação entre as médias das concentrações dos metais e Br das águas do rio Alambari e os limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde do Brasil (2021) e pelo CONAMA (2005).....	74
Tabela 5.6 - Análise de BTEX e outros compostos orgânicos em amostras coletadas no rio Alambari.....	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVO	19
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	20
3.1. Contexto geológico regional	20
3.1.1 Evolução da área	24
3.2. Contexto geomorfológico.....	26
3.3. Hidrografia e Hidrogeologia	28
3.4. Vegetação	32
3.5. Clima	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Revisão bibliográfica	34
4.2. Trabalho de campo	34
4.3. Análises laboratoriais	38
4.4. Tratamento e interpretação dos dados	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Principais características hidroquímicas	42
5.2. Relações entre água superficial e água da chuva	66
5.3. Radioatividade nas águas	70
5.4. Qualidade das águas	71
6. CONCLUSÕES.....	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

As águas superficiais são de extrema importância para a população uma vez que representam uma das principais fontes de abastecimento de água dos países. Desta forma, estudos hidroquímicos aplicados à qualidade das águas superficiais são necessários para o planejamento e a gestão adequados dos recursos hídricos de uma região.

Os cursos d'água nas regiões metropolitanas estão sob impacto de diversas atividades antrópicas relacionadas tanto ao constante crescimento populacional quanto às práticas industriais. Tais atividades demandam maior exploração dos recursos hídricos e podem causar a degradação dos corpos d'água devido ao aporte de efluentes domésticos e industriais.

O trabalho visa caracterização de águas superficiais por meio da análise hidroquímica aplicada à qualidade de água para uma porção da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. A área de estudo está situada na região do Vale do Paraíba que, por ser um importante eixo econômico entre São Paulo e Rio de Janeiro, possui grande demanda por recursos hídricos, visto abranger cidades de médio a grande porte, tais como Jacareí, Taubaté, Aparecida e São José dos Campos.

Mais especificamente, a área de estudo insere-se no município de São José dos Campos, situado no leste do Estado de São Paulo, mais precisamente no entorno da Refinaria Henrique Lage (Revap), uma refinaria de petróleo da Petrobrás, no Brasil. A área de estudo localiza-se em uma porção da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul e compreende o Rio Alambari (ou Lambari), um afluente do rio Paraíba do Sul, que atravessa as dependências da refinaria.

Em outubro de 1998, um jornal regional publicou a notícia do vazamento de 1 milhão de litros de óleo combustível da Revap no rio Alambari, contaminando um trecho de 1,5 km, 25% de sua extensão. Em fevereiro de 1994, um acidente na Revap foi responsável pelo vazamento de 500 mil litros do mesmo produto, também contaminando as margens do rio Alambari.

As refinarias tem como principal objetivo a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, e compreendem um complexo sistema de operações múltiplas que variam conforme as propriedades do petróleo a ser refinado, por isso as refinarias podem ser muito diferentes.

Muitas refinarias liberam hidrocarbonetos líquidos no solo ou mesmo em águas superficiais. Em algumas refinarias, a pluma de contaminação mira pelo solo, escoando para águas superficiais próximas. Tal problema, dependendo dos volumes liberados, é grave e representa um substancial risco para o meio ambiente e para a saúde humana.

Vale ressaltar que o município de São José dos Campos é um polo científico e tecnológico com importantes empresas e relevantes centros de ensino e pesquisa. Além disso, é um tecnopolo de material bélico e metalúrgico e é sede do maior complexo aeroespacial da América Latina.

2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVO

Devido ao crescente uso de recursos hídricos e da dificuldade de sua manutenção e recuperação em casos de contaminação, o entendimento das características físicas, físico-químicas e químicas das águas é essencial para a gestão adequada destes recursos. Deste modo, em função da proximidade da refinaria de petróleo com a área de estudo, a análise hidroquímica das águas superficiais da região é essencial para a determinação apropriada de sua utilização.

O objetivo principal do trabalho é realizar um estudo hidroquímico das águas do rio Alambari que se encontram próximas à área da refinaria, tanto a montante quanto a jusante da Revap, através da análise dos parâmetros físico-químicos, além da avaliação dos compostos inorgânicos constituintes da água, bem como tanino, lignina, surfactantes, o radioelemento radônio (^{222}Rn) e os compostos orgânicos BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), a fim de avaliar sua qualidade, identificar os principais processos atuantes no local e ainda quantificar, se existente, o impacto causado pela refinaria na qualidade das águas superficiais da região.

Em águas superficiais, o radônio pode ser introduzido na fase líquida quando as águas interagem com solos possuindo ^{226}Ra de ocorrência natural ou antropogênica (uma vez que o ^{222}Rn é produto do decaimento radioativo do ^{226}Ra), principalmente a partir do uso de fertilizantes (WHO, 2011). O ^{222}Rn tem sido usado como traçador natural para investigar processos ocorrendo em calhas de drenagem e aquíferos e também extensivamente monitorado em estudos ambientais por representar um perigo para a saúde humana, uma vez que de 3 a 14% dos casos de câncer de pulmão em não fumantes nos EUA são atribuídos à exposição ao ^{222}Rn (WHO, 2011).

As atividades da Revap podem liberar diversos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como BTEX nas águas do rio Alambari. Tais compostos são lipossolúveis e tóxicos para os humanos, atuando como depressores no sistema nervoso central e apresentando toxicidade mesmo em baixas concentrações (BRASIL, 2001; WHO, 2000). Desta forma, é imprescindível a análise destes compostos nas águas do rio Alambari.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

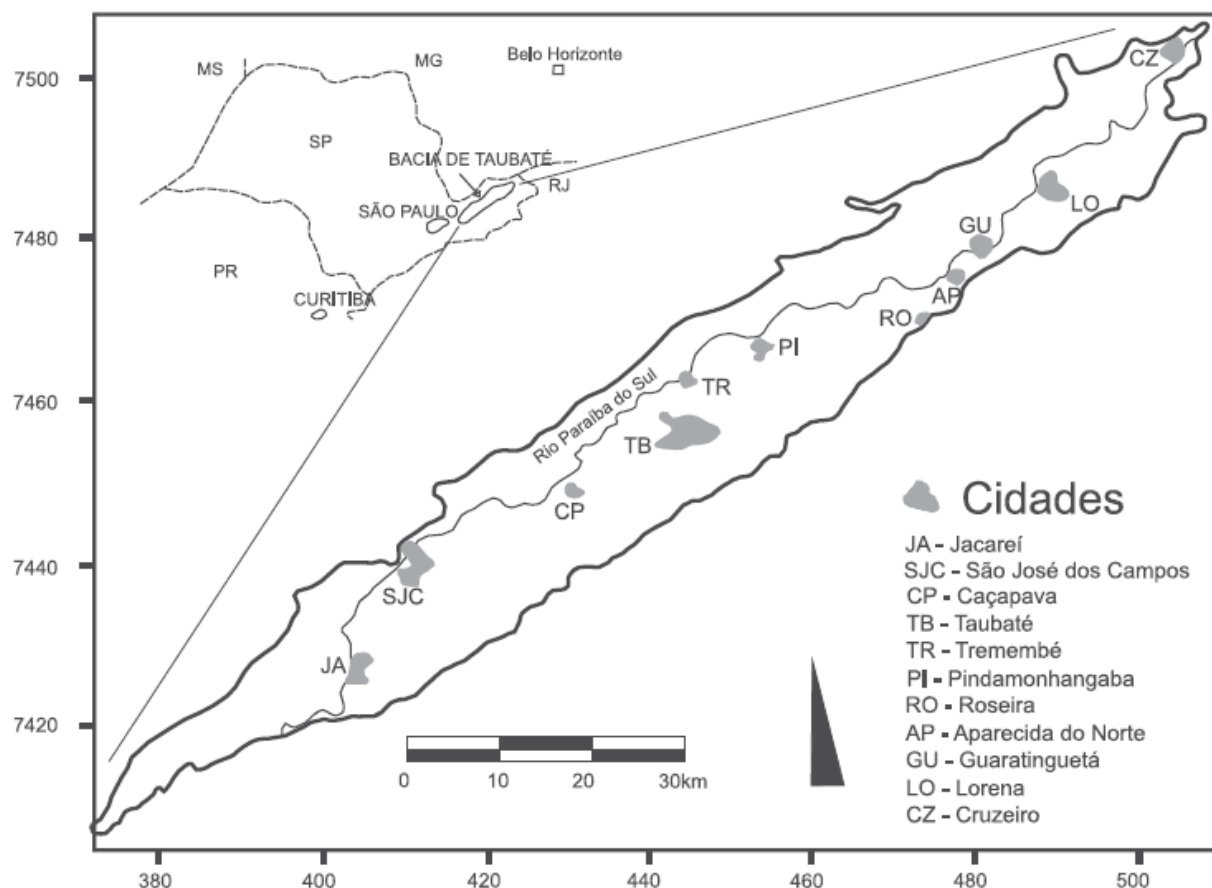
A área de estudo insere-se na região do Vale do Paraíba, no município de São José dos Campos (SP). Compreende uma porção da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, mais precisamente o rio Alambari, um afluente do rio Paraíba do Sul, que atravessa as dependências da refinaria de petróleo Revap (Figura 3.1). O principal acesso ao local é pela rodovia Presidente Dutra (BR-116), que liga as duas maiores regiões metropolitanas do país, São Paulo e Rio de Janeiro.



Figura 3.1. Localização da área de estudo.

3.1. Contexto geológico regional

A área de estudo encontra-se no contexto da Bacia do Taubaté, situada na região sudeste do Brasil, a leste do Estado de São Paulo. Geomorfologicamente, se encontra no Vale Rio Paraíba do Sul entre a Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar. A Bacia do Taubaté possui uma forma alongada na direção ENE-WSW com largura de 20 km e comprimento de aproximadamente 170 km, com cerca de 3200 km² de área (VIDAL et al., 2004; RICCOMINI, 2004) (Figura 3.2).



A Bacia de Taubaté pertence à um conjunto de bacias tafrogênicas cenozoicas denominado por Riccomini (1989) de *Rift Continental* do Sudeste Brasileiro (RCSB), uma feição tectônica de idade cenozoica, que se estende entre as cidades de Curitiba, no Paraná, e Barra de São João, no Rio de Janeiro. Essas bacias tafrogênicas (Taubaté, São Paulo, Curitiba, Resende e Volta Redonda) constituem uma única depressão alongada na direção ENE-WSW, e acompanham as principais estruturas do embasamento da região (RICCOMINI *et al.*, 2004).

Localizada no segmento central do RCSB, a Bacia de Taubaté está associada à tectônica distensiva de idade paleógena. Para Fernandes (1993), sua forma alongada está condicionada por antigas descontinuidades de direção geral ENE-WSW do embasamento, fator que favorece a atuação de uma tectônica ressurgente.

O embasamento da bacia é composto por rochas ígneas e metamórficas do Cinturão de Dobramentos Ribeira, com idades que vão desde o Paleoproterozoico até o Neoproterozoico (HASUI E POÇANO, 1978). Seu arcabouço é formado por hemigrábens separados por zonas de acomodação, com depocentros invertidos, em típica geometria de bacia do tipo rifte (HASUI E POÇANO, 1978).

As rochas que compõem o embasamento pré-cambriano da Bacia de Taubaté são correspondentes às rochas do Grupo Açungui, este que é dividido em Complexo Embu e Complexo Pilar. O Complexo Embu é que mais representa o substrato da bacia, composto principalmente por migmatitos homogêneos, oftálmicos, neolíticos e facoidais, com intercalações de metassedimentos do Complexo Pilar, com a presença de corpos metabásicos (FERNANDES, 1993)

A estruturação do embasamento da Bacia de Taubaté foi proposta por diversos autores que estudaram a profundidade e a morfologia do embasamento (MARQUES, 1990; PADILHA *et al.*, 1991; FERNANDES, 1993), porém estudos mais recentes de Fernandes e Chang (2001, 2003) sugerem uma subdivisão da bacia em três compartimentos denominados, de sudoeste para nordeste, como São José dos Campos, Taubaté e Aparecida. Os altos estruturais reconhecidos por esses autores são o Alto de Caçapava e Alto de Pindamonhangaba (Figura 3.3).

A sedimentação da Bacia de Taubaté é tipicamente continental e esse preenchimento pode ser separado em duas fases: a primeira corresponde a uma fase sin-tectônica ao rifte, com deposição de sedimentos do Grupo Taubaté, composto pelas formações Resende, Tremembé e São Paulo; a segunda está relacionada a uma fase posterior à tectônica diastrófica, com a deposição da Formação Pindamonhangaba e de depósitos aluviais e coluviais (Figura 3.4) (RICCOMINI, 1989).

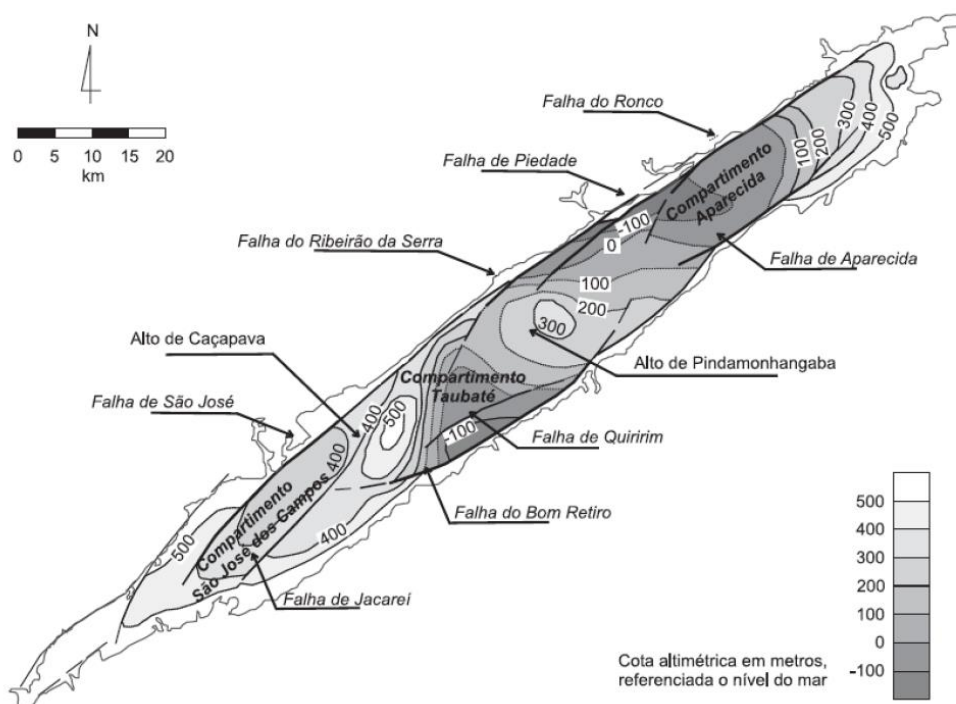


Figura 3.3. Mapa do arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté (Fernandes e Chang, 2003).

A evolução sedimentar da primeira fase compreende um sistema de leques aluviais relacionados à planície fluvial de rios entrelaçados inseridos na base e nas porções laterais da bacia, representado pela Formação Resende, assim como um sistema lacustre com registro na porção central da bacia, representado pela Formação Tremembé (CARVALHO *et al.*, 2011). Também são reconhecidos depósitos associados a um sistema fluvial meandrante, referentes à Formação São Paulo (CARVALHO *et al.*, 2011).

A fase pós tectônica diastrófica é representada por um sistema fluvial meandrante que se dispôs na porção central da bacia, e é referente às rochas da Formação Pindamonhangaba e também à uma diversidade de depósitos aluviais e coluviais pleistocênicos.

A Formação Resende é constituída de orto e para conglomerados nas áreas proximais e de arenitos intercalados por lamitos nas porções medianas e distais dos leques aluviais, além de arenitos fluviais em rios entrelaçados axiais às bacias (RICCOMINI, 2004; VIDAL *et al.*, 2004). Ela compreende a maior porção do pacote sedimentar paleogênico.

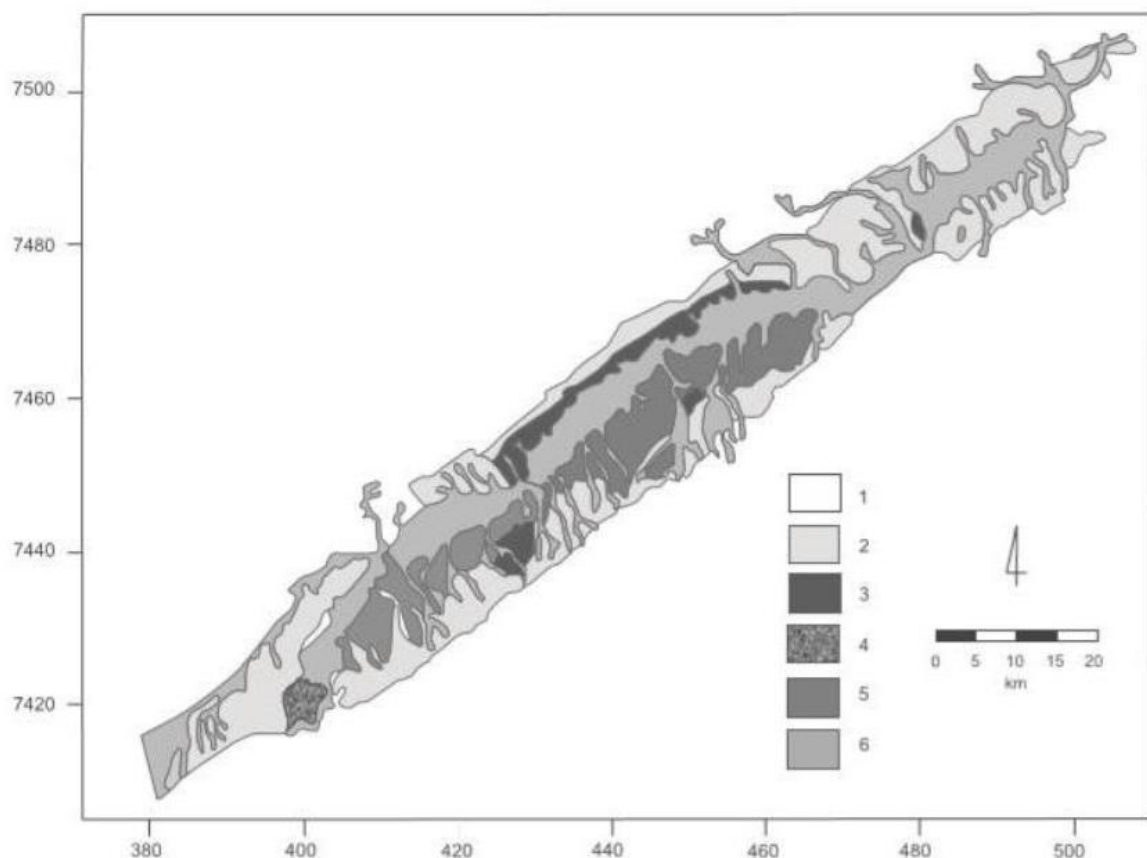


Figura 3.4. Mapa geológico esquemático da Bacia de Taubaté. 1: Rocha do embasamento; 2: Formação Resende; 3: Formação Tremembé; 4: Formação São Paulo; 5: Formação Pindamonhangaba; 6: Sedimentos Quaternários. (Carvalho *et al.*, 2011).

O sistema de leques aluviais da Formação Resende grada vertical e lateralmente para um sistema tipo *playa-lake* lacustre da Formação Tremembé, esta que é presente na porção central da Bacia de Taubaté (RICCOMINI E COIMBRA, 1992).

Estudos de Riccomini *et al.* (2004) e Vidal *et al.* (2004) permitem o reconhecimento das principais litofácies da Formação Tremembé: argilitos verdes maciços, ritmitos formados pela alternância de folhelhos e margas, dolomitos tabulares e arenitos com estratificação cruzada sigmoidal e granodecrescência de areia média até silte, além de arenito grosso arcoseano.

A unidade de topo do Grupo Taubaté, a Formação São Paulo, tem ambiente deposicional fluvial meandrante, e tem ocorrência restrita na porção sudoeste da Bacia de Taubaté (RICCOMINI, 2004).

A Formação São Paulo é composta por arenitos grossos conglomeráticos, com abundante estratificação cruzada, siltitos e argilitos laminados e arenitos médios e grossos gradando para sedimentos mais finos (VIDAL *et al.*, 2004).

Um novo sistema fluvial meandrante se desenvolve nas porções central e sudoeste da bacia, e deposita, em contato angular com o Grupo Taubaté (principalmente Formação Tremembé), os sedimentos da Formação Pindamonhangaba (MANCINI, 1995). A Formação Pindamonhangaba foi proposta informalmente por Ricomini (1989), que apresentou o primeiro mapeamento da unidade. Esta unidade foi dividida por Mancini (1995) em dois membros interdigitados, o membro Rio Pararangaba e o membro Presidente Dutra. O primeiro representa fácies de canal de sistema fluvial meandrante de granulação grossa enquanto que o segundo é relacionado à deposição em planícies de inundação de sistema fluvial meandrante de granulação fina.

O pacote areno-argiloso da Formação Pindamonhangaba se encontra recoberto por sedimentos coluviais e aluviais datados do Quaternário (RICCOMINI, 1989, MANCINI, 1995).

3.1.1 Evolução da área

O rifteamento da Bacia de Taubaté está associado a tectônica ressurgente instalada devido às discontinuidades do embasamento cristalino pré-cambriano (RICCOMINI, 1989). A tectônica extensional resultou no desenvolvimento de grábens assimétricos, limitados por falhas que mudam de vergência ao longo da bacia, formando um padrão alternado (FERNANDES & CHANG, 2001)

Os estudos geofísicos de Padilha *et al.* (1991) propõem um modelo transtensional para a tectônica da bacia. Para Hasui & Poçano (1978), estruturas rúpteis se desenvolveram durante o Ciclo Brasileiro e posteriormente essas estruturas foram reativadas durante o período do Terciário Superior.

Entretanto, Riccomini *et al.* (2004) atrela a formação da bacia a um rifteamento ocorrido no Paleógeno de extensão NW-SE. E ainda, afirma que o desenvolvimento desse rift gerou uma série de bacias separadas (São Paulo, Taubaté Resende e Volta Redonda), que antes pertenciam a uma mesma bacia deposicional, durante a reativação do Neógeno, devido a tectônica deformadora do rift.

Estudos mais recentes retratam que a Bacia de Taubaté foi originada durante o Paleógeno por extensão pura (bacia tipo rift) ou por extensão transtensional (bacia *pull-apart*), e que foi reativada no Neógeno por compressão ou transpressão (COGNÉ *et al.*, 2013).

O nome de Sistema de Riftes Cenozoicos de Sudeste do Brasil (SRCSB) foi proposto por Zalán e Oliveira (2005) para denominar o RCSB, afim de definir um modelo de evolução genética. Os autores sugerem que as altitudes atuais das montanhas que circundam o SRCSB são resultado de dois eventos de alçamento. O primeiro pulso ocorre entre 85 e 65 Ma e tem natureza regional e epirogenética, associado à um momento em que a Placa Sul Americana passa sobre uma anomalia térmica, soerguendo a Serra do Mar Cretácea de maneira maciça e uniforme. Esse soerguimento constituiu um megaplanalto de cerca de 300 mil km² de extensão, afirmam os autores. No período pós-soerguimento, este megaplanalto é então nivelado por uma superfície de aplainamento.

O segundo evento tem natureza de colapso. A Serra do Mar Cretácea constituía um planalto desnivelado em relação às bacias adjacentes, com flanco leste abrupto. Com o avanço da subsidência da bacia, a estabilidade isostática instalada acarretou em um colapso gravitacional do megaplanalto no fim do paleoceno.

Zalán e Oliveira (2005) interpretam que os falhamentos do megaplanalto atingiram grandes profundidades, fazendo com que material mantélico juvenil viesse à superfície, e então se inicia o aprisionamento de depósitos clásticos nas regiões onde houve formação de grábens. Este colapso continua no Neo-eoceno, Oligoceno e Eomioceno, idade da maior parte dos depósitos do SRCSB (ZALÁN E OLIVEIRA, 2005).

A Figura 3.5, adaptada por Vidal *et al.* (2004) do trabalho de Riccomini (1989), sintetiza a litoestratigrafia e a evolução tectono-sedimentar do RCSB.

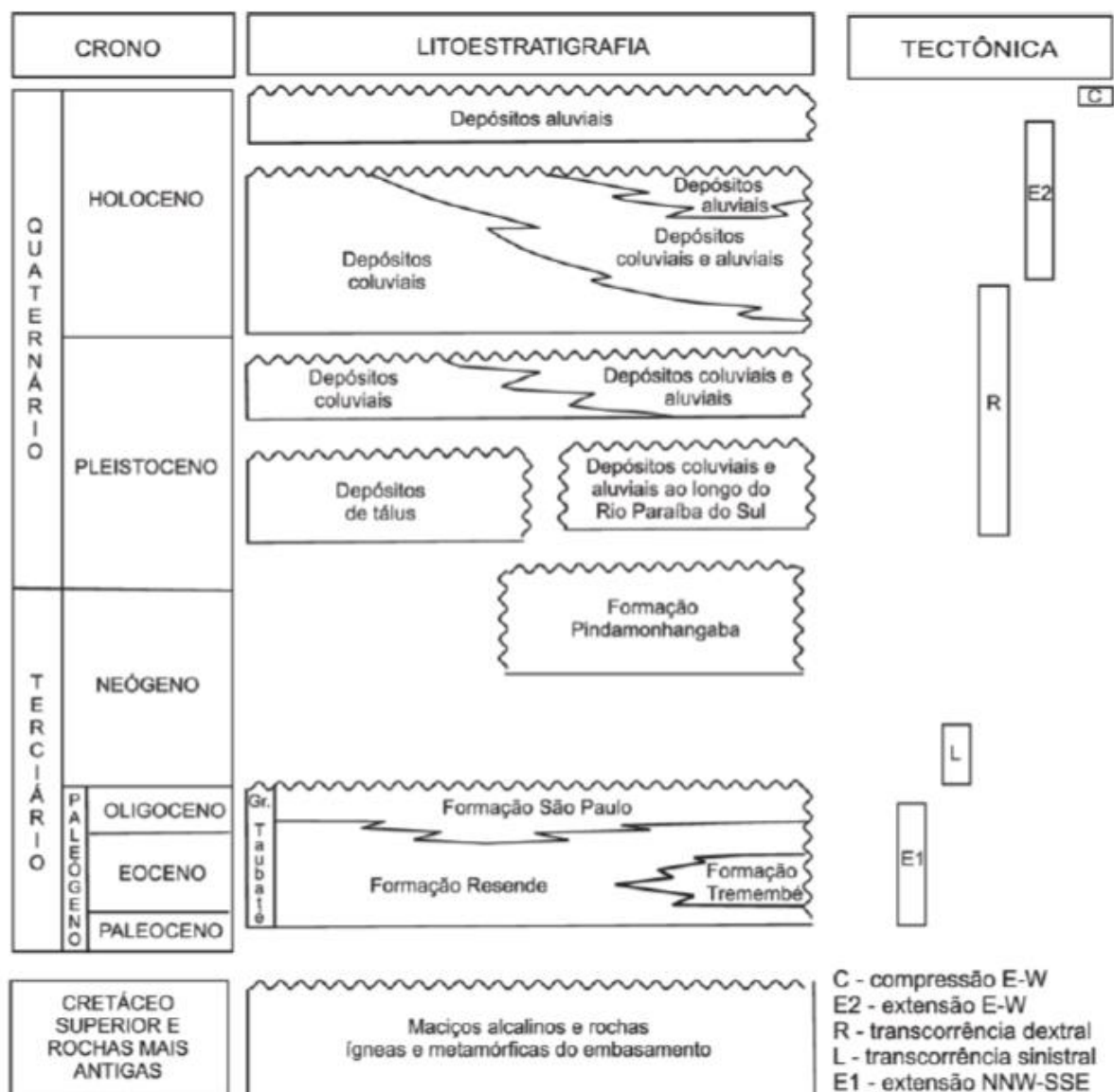


Figura 3.5. Quadro litoestratigráfico e evolução tectono-sedimentar do RCSB (Vidal *et al.*, 2004).

3.2. Contexto geomorfológico

O Vale do Paraíba caracteriza-se por uma superfície muito rebaixada embutida em rochas Pré-Cambrianas, limitada pelas serras da Mantiqueira a nordeste e do Mar a sudeste. No Pré-Cambriano (Ciclo Brasileiro), a movimentação tectônica produziu um relevo formado por dobras, falhas e intrusões, o qual, posteriormente, nos períodos Paleo-Mesozóico, passou por sucessivos ciclos erosivos. Esses processos erosivos denudacionais esculpiram formas de relevo predominantemente aplainadas, provavelmente, retelinizadas e colinosas (NASCIMENTO, 2005).

Assim, nesta superfície erosiva, após milhões de anos sem atividade tectônica significativa, ocorreu uma nova movimentação (Reativação Waldeniana), denominada de Sistema de Rifts

da Serra do Mar (ALMEIDA, 1967) ou Rift Continental do Sudeste do Brasil (RICCOMINI, 1989), que produziu o abatimento escalonado através de falhas normais gerando as escarpas da Serra da Mantiqueira e da Serra do Mar. Em paralelo formou-se o Vale do Paraíba do Sul, situado sobre uma fossa ou vale tectônico, preenchido por sedimentos (HASUI e ALMEIDA, 1978).

Em relação à geomorfologia do município de São José dos Campos (Figura 3.6), área de estudo do presente trabalho, está intimamente condicionada à tectônica e foi esculpida por processos erosivos e de agração (deposição de sedimentos nos leitos dos cursos d'água) (NASCIMENTO, 2005). A malha urbana de São José dos Campos está concentrada em uma superfície muito rebaixada em relação ao limite total do município.

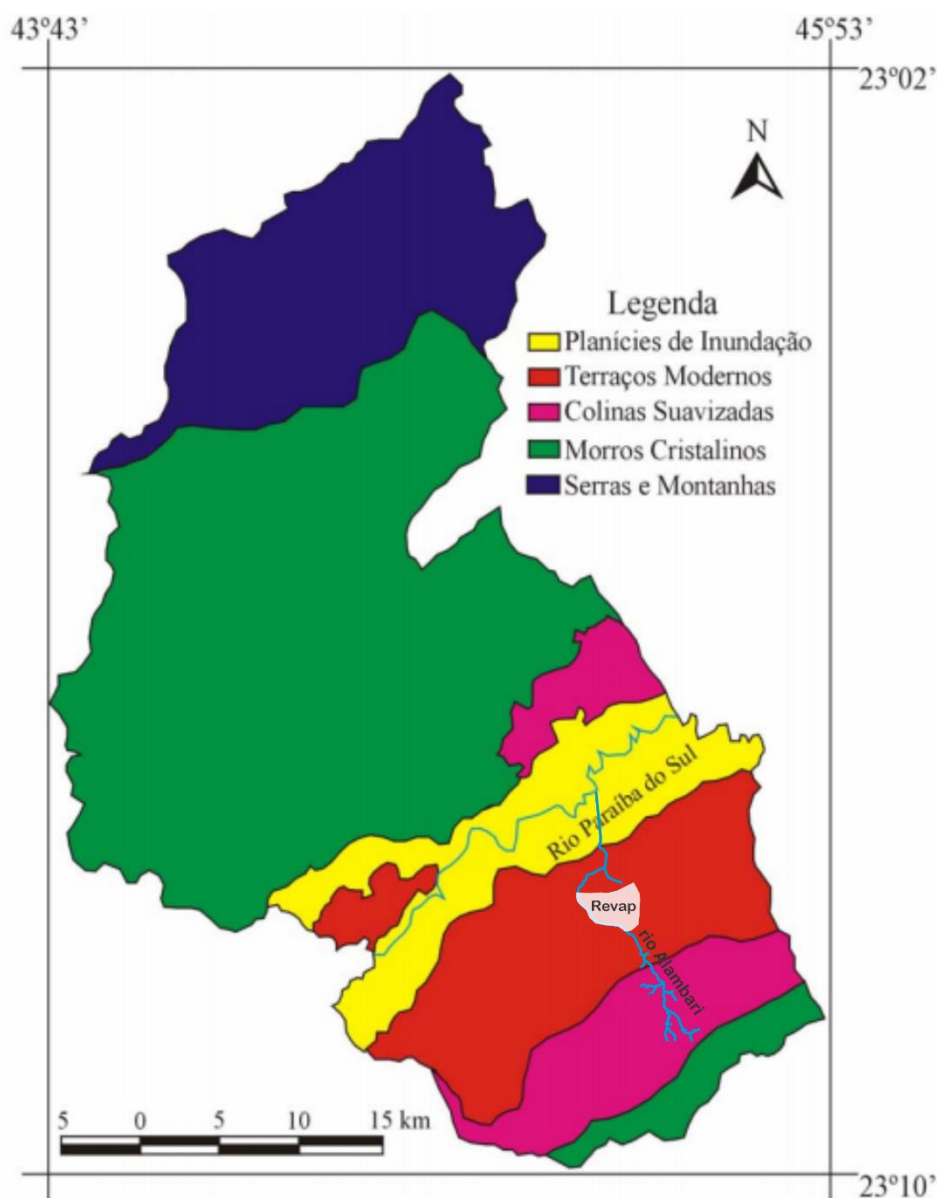


Figura 3.6. Carta geomorfológica do Município de São José dos Campos (adaptada de Nascimento, 2005).

Desta forma, a morfografia determinou o desenvolvimento urbano, a qual se concentrou, inicialmente, nas áreas planas e suavizadas dos terraços e das colinas. Entretanto, o avanço acelerado deste crescimento urbano tem causado problemas estruturais do espaço urbano, como a utilização de encostas e várzeas para fins de urbanização (NASCIMENTO, 2005).

3.3. Hidrografia e Hidrogeologia

A área de estudo está inserida na bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul, o qual se estende por territórios pertencentes a três estados da região sudeste, perfazendo uma rede de drenagem de aproximadamente 57.000 km², sendo 24% dessa área em São Paulo, 36% em Minas Gerais e 40% no Rio de Janeiro.

A Bacia do Rio Paraíba do Sul tem como principal rio o Rio Paraíba do Sul, que é formado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna e banha os três estados que a bacia abrange. Seus principais afluentes são os rios Jaguari, Paraibuna, Pomba e Muriaé, pela margem esquerda, e os rios Piraí, Piabanha e Dois Rios, pela margem direita. Deságua no Oceano Atlântico, em São João da Barra, após ter percorrido 1180 km (AMORIM e FERREIRA, 2000).

Comumente as vazões fluviais apresentam uma alta variabilidade sazonal. Porém, na região do Vale do Paraíba, as vazões apresentam certa regularidade, sofrendo menor efeito da sazonalidade, garantida pelos reservatórios de cabeceira (rios Paraitinga/Paraibuna e Jaguari) (MARENGO e ALVES, 2005).

O rio Paraíba do Sul é responsável pelo abastecimento de cerca de 16,5 milhões de pessoas (AVELLAR, 2015). Considerando o aumento da população e o aumento da concentração da população residente em áreas urbanas, a tendência é que seja ainda mais necessária uma inteligente gestão de recursos hídricos para abastecer novas indústrias e residências urbanas. A população do estado de São Paulo, por exemplo, passou de 25,3 milhões de habitantes em 1980 para 41,2 milhões em 2010 (IBGE, 2010), representando um aumento de 62,8%.

A bacia do Rio Paraíba do Sul é subdividida em quatro sub-bacias, a saber: bacia do Baixo Paraíba Sul, bacia Muriaé/Pomba, bacia Paraibuna e bacia do Alto Paraíba Sul. O rio Alambari, objeto deste estudo, é um afluente do rio Paraíba do Sul e está localizado na sub-bacia do Alto Paraíba do Sul, mais precisamente no município de São José dos Campos.

O rio Alambari possui aproximadamente 15,3 km de extensão, e está localizado entre a rodovia Governador Carvalho Pinto (SP-70) e o Rio Paraíba do Sul (onde deságua). O rio Alambari apresenta trechos que fluem sobre áreas rurais (Figura 3.7), com presença de atividades agrícolas e pecuária, além de percorrer áreas urbanas. Parte do seu comprimento está

localizado no Parque Alambari (Figura 3.8), um parque público implementado pela prefeitura de São José dos Campos em 2008, contendo 11,70 ha de mata nativa preservada e reflorestamento voltado para o lazer contemplativo. O rio Alambari também possui trechos do seu percurso que apresentam áreas exploradas para diversão, com clubes, pesqueiros e intenso represamento (Figura 3.9). O rio flui de sudeste a noroeste na cidade de São José dos Campos e atravessa as dependências da refinaria Revap, além de cruzar a rodovia Presidente Dutra (BR-116).



Figura 3.7. Área de pastagem onde passa o rio Alambari (ponto IL-02).



Figura 3.8. Rio Alambari no Parque Alambari (ponto IL-14).



Figura 3.9. Área onde o rio Alambari encontra-se represado (ponto IL-09).

Existem quatro nascentes em áreas urbanas que possuem o rio Alambari como contribuinte, duas localizadas no bairro Jardim Mariana II (no Parque Alambari), uma no bairro Campos de São José, e outra no bairro Cidade Vista Verde (PMSJC/SEMEA, 2013). Tais nascentes fazem parte do Programa de Revitalização de Nascentes de São José dos Campos (PENIDO, 2013).

Ao longo da maior parte de seu percurso, o rio Alambari tem nível relativamente baixo (Figura 3.10), não ultrapassando profundidades de 1 metro, com exceção das áreas represadas.



Figura 3.10. Rio Alambari com nível d'água relativamente baixo (ponto IL-02).

Com relação as águas subterrâneas da região, os aquíferos da Bacia do Taubaté são em sua maior parte, caracterizados pela interdigitação de arenitos e lamitos e estão sob condições freáticas ou pouco confinadas, onde a pressão só ultrapassa a hidroestática em áreas limitadas (DAEE 1977; VIDAL e CHANG, 2004). O fluxo de água subterrânea acompanha, em geral, as cotas topográficas, em direção a principal drenagem da bacia (Rio Paraíba do Sul) (VIDAL e CHANG, 2004).

Segundo estudos da CETESB (2016), metade do município de São José dos Campos é abastecido com as águas do Sistema Aquífero Taubaté (SATA). O Sistema Aquífero Taubaté é classificado por Carvalho & Hirata (2012) como livre a semiconfinado, granular, com extensão limitada, descontínuo, heterogêneo e anisotrópico. Os mesmos autores trazem as seguintes características para o SATA: área de 2200 km²; vazão média de 107,5 m³/h; porosidade total de 0,12%; espessura saturada de 200m; gradiente hidráulico de 0,02; condutividade hidráulica de 1,5 m/d; porosidade efetiva de 0,12% e; recarga de 350 mm/ano. Estudos hidroquímicos de Vidal & Chang (2004) apontam a maior ocorrência de águas de baixa salinidade no SATA, com mediana dos valores STD (Sólidos Totais Dissolvidos) de 134 mg/L e 75% dos dados com valores inferiores a 214 mg/L.

3.4. Vegetação

A vegetação nativa predominante no município de São José dos Campos é a Mata Atlântica, ocorre principalmente nas encostas, nos esporões e nas posições de cumeeira da Serra da Mantiqueira, principalmente em trechos que acompanham as margens do rio Paraíba do Sul e de seus principais afluentes, nas denominadas matas ciliares. Em determinados pontos, há ocorrência de cerrado na região sul do município.

3.5. Clima

São variados os tipos climáticos presentes na bacia do Rio Paraíba do Sul devido a sua heterogeneidade topográfica e variação latitudinal. Para Hirata (1994), os três principais tipos climáticos da região são: o clima subtropical, típico de áreas de serras e morros, que é representado por temperaturas médias de 18°C e chuvas pouco intensas na faixa de 1000 mm ao ano; o clima tropical, identificado no fundo do vale do rio Paraíba do Sul, representado por temperaturas médias anuais superiores a 18°C e por invernos secos e verões úmidos, bem definidos; e o clima tropical úmido, com temperaturas médias elevadas e maior média pluviométrica dentre os tipos, sendo característico da região da Serra do Mar.

De acordo com Marengo e Alves (2005), a temperatura média anual para a região da bacia hidrográfica do Paraíba do Sul oscila entre 18°C e 24°C. Com base em dados climáticos coletados entre 1992 e 2005, Folhes & Fisch (2006) puderam observar uma média de 21,9°C de temperatura para a região de Taubaté, sendo considerada uma média amena, próxima a normal climatológica.

Com relação ao regime de chuvas, os índices de precipitação variam entre 1200 e 1300 mm/ano no vale do rio Paraíba do Sul (SOARES *et al.*, 2008). Para as regiões da Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar, os índices de precipitação são maiores atingindo valores entre 1300 a 2800 mm/ano (SOARES *et al.*, 2008).

Essa pluviosidade está fortemente controlada pela variação sazonal na região. No verão, ocorrem 44% das chuvas, enquanto que somente 7% ocorrem no inverno. Os 49% restantes são divididos de maneira aproximada entre as estações de outono e primavera (FOLHES & FISCH, 2006).

O período de verão é caracterizado como chuvoso e tem uma precipitação acumulada entre 200 e 250 mm ao mês nos meses de máxima precipitação (dezembro e janeiro), enquanto que no inverno, o intervalo entre os meses de maio a agosto corresponde ao período mais seco do ano, com precipitação acumulada inferior a 50 mm ao mês. (MARENGO e ALVES, 2005)

Hirata (1994) afirma que a atuação do relevo no clima é nítida: o vale situa-se entre duas serras escarpadas de direção preferencial SW-NE, fator que determina a gênese das precipitações do tipo orográfica. Portanto, os índices pluviométricos da bacia apontam para maiores volumes de chuvas nas faces escarpadas voltadas para o oceano e menores quando associadas ao fundo de vale, onde se localiza a cidade de São José dos Campos.

Na região de São José dos Campos, o clima é quente e temperado, e existe uma pluviosidade significativa ao longo do ano. De acordo com a Köppen e Geiger o clima é do tipo Cfa, com 19.4 °C de temperatura média e 1269 mm de pluviosidade média anual (Climate Data, 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi dividido em quatro etapas: revisão bibliográfica, trabalho de campo, análises laboratoriais e tratamento e interpretação de dados. As atividades pertinentes a cada etapa são detalhadas a seguir.

4.1. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica se prolonga do início ao fim do projeto e é pautada na caracterização dos corpos hídricos presentes na região e na determinação do potencial hidrológico da bacia. Tem o propósito de buscar um melhor entendimento acerca de análises hidroquímicas aplicadas à qualidade de águas, de métodos de análises laboratoriais, contaminação de águas superficiais, transporte de contaminantes, radioatividade do radônio, compostos orgânicos BTEX, além de informações mais específicas sobre a área de estudo, como o histórico de contaminação no município de São José dos Campos, principalmente associado a refinaria de petróleo (Revap).

Além disso, a revisão bibliográfica auxiliou na escolha de tipos de técnicas de análises empregadas, na execução do trabalho de campo e nas interpretações dos resultados.

4.2. Trabalho de campo

O trabalho de campo foi dividido em duas etapas de campo, que envolveram a coleta de amostras para análises químicas e ensaios *in situ*.

A primeira etapa de campo ocorreu no final de outubro e início de novembro de 2019 em 32 pontos previamente definidos e regularmente distribuídos ao longo do rio Alambari, por todo o perímetro de interesse, com intervalo de aproximadamente 400 m entre eles. A coleta de água foi realizada de acordo com a localização, acesso e funcionalidade. As coordenadas de todos os pontos de amostragem foram registradas durante o trabalho de campo, bem como seu horário de coleta.

Nesta primeira etapa, a sigla IL foi adotada para identificar os pontos de coleta das amostras. Para a amostragem, foram utilizados recipientes de tereftalato de polietileno devidamente identificados e numerados, os quais foram previamente lavados e enxaguados no momento da coleta com a água a ser amostrada, a fim de evitar contaminação. Inicialmente foram coletados cerca de 5L de água de cada ponto, com o auxílio de um balde amarrado a uma corda (Figura 4.1), facilitando também a coleta em áreas menos acessíveis do rio, como, por exemplo, locais sob pontes ou barrancos (Figura 4.2). As leituras de temperatura foram feitas com um termômetro de precisão de leitura, o mais rápido possível, para evitar alterações em

seu valor. Para a análise dos parâmetros físico-químicos, as amostras foram armazenadas em frascos de polietileno com 2L de volume, com a utilização de um funil.



Figura 4.1. Utilização do balde acoplado a corda para coleta de amostras em áreas de difícil acesso (ponto IL-14).

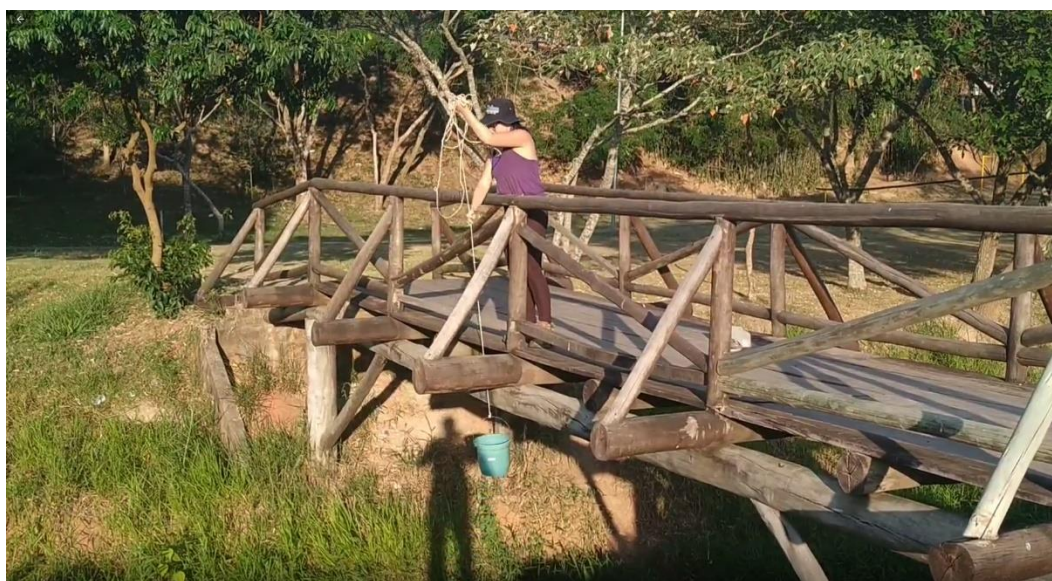


Figura 4.2. Amostragem em trecho do rio sob ponte, com o auxílio do balde amarrado a corda (ponto IL-13).

Durante a primeira etapa de campo foram realizados ensaios *in situ*, nos quais aferiu-se os valores de potencial de hidrogênio (pH), potencial de oxidação-redução (Eh), condutividade elétrica (CE) e alcalinidade para as amostras coletadas. Posteriormente, as amostras foram cuidadosamente manuseadas e encaminhadas ao Laboratório de Isótopos e Hidroquímica LABIDRO do IGCE-UNESP - Campus de Rio Claro, para análise da turbidez e para análise

hidroquímica de sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), sílica (SiO_2), surfactantes e tanino-lignina.

O pH foi aferido com o equipamento digital portátil Digimed, o qual foi acoplado a um eletrodo combinado de vidro, modelo KASVI. A determinação de Eh foi realizada com o mesmo aparelho, porém acoplado a um eletrodo combinado de platina, da marca Digimed, modelo 12L12069, que foi calibrado previamente com solução de Zobell, conforme procedimento descrito por Bonotto (1996). A condutividade elétrica (CE) foi medida com um equipamento digital da marca Analion, modelo C-702. A alcalinidade foi medida por titulação com ácido sulfúrico 0,02 N pelo método Hach 8221 - *Buret Titration*, cujas leituras estão na faixa de concentração entre 0 e $500 \pm 0,2$ mg/L (HACH, 2000).

A segunda etapa de campo foi realizada em dezembro de 2020 e consistiu na coleta de 24 amostras de águas do rio Alambari (Figura 4.3), em locais já previamente amostrados na primeira etapa de campo. A princípio, o intuito era realizar uma amostragem durante o período de seca (entre julho e setembro), porém devido a impossibilidade de realizar análises laboratoriais nesse período, devido a pandemia de covid-19, tal proposta foi inviabilizada.

Nesta segunda etapa, a sigla RN foi utilizada para identificar as amostras coletadas. A coleta, com o objetivo de determinar a concentração de atividade de ^{222}Rn , foi feita em frascos de vidro de 250 mL, evitando-se ao máximo a exposição ao ar atmosférico. Os frascos foram devidamente identificados, numerados e previamente lavados e enxaguados no momento da coleta com a água a ser amostrada, a fim de evitar contaminação. As amostras foram cuidadosamente manipuladas e encaminhadas ao Laboratório de Isótopos e Hidroquímica do LABIDRO-UNESP - Campus Rio Claro, onde procederam as análises.

A Figura 4.3 mostra os 32 pontos de coleta de amostras de água do rio Alambari. Os pontos 1 a 15 encontram-se a montante da refinaria de petróleo Revap e os pontos 28 a 44, a jusante.

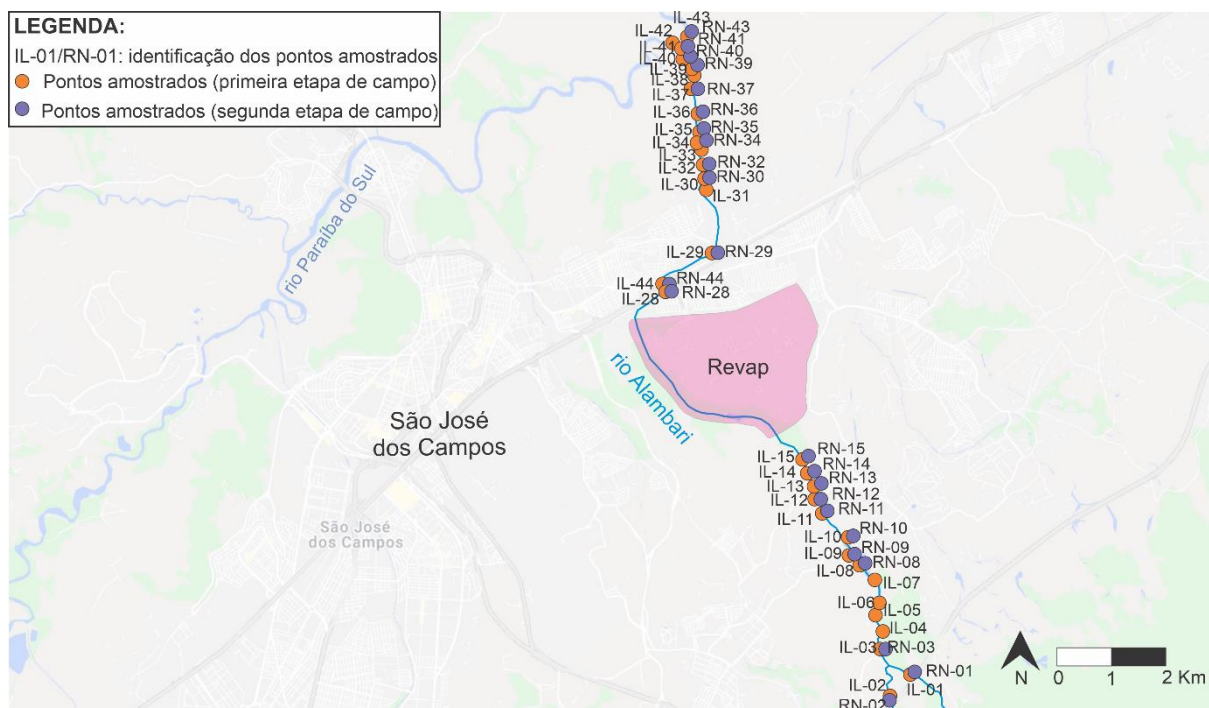


Figura 4.3. Localização dos 32 pontos de coleta de amostras.

(IL: amostras coletadas na primeira etapa de campo; RN: amostras coletadas na segunda etapa de campo).

Também foi coletada uma amostra de 3 litros de água da chuva da área de estudo foi coletada no dia 9 de outubro de 2020, para análise hidroquímica.

O teste *in situ* realizado nessa segunda etapa foi a medição da concentração de oxigênio dissolvido, através de um aparelho digital portátil da marca Hanna - modelo HI 9146, cujas medidas foram realizadas imediatamente após a coleta da água.

Outras duas amostras foram coletadas para análise de compostos orgânicos BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno), sendo uma coletada a montante da refinaria da Revap e outra a jusante, a fim de verificar a influência da refinaria na concentração de componentes orgânicos do rio Alambari. Tais componentes são comumente encontrados nos efluentes resultantes do complexo processo de refino do petróleo, frequentemente liberados em águas superficiais e/ou solos.

Cada amostra foi coletada em dois frascos de 40 ml com septo de teflon/silicone, contendo um conservante para ensaio de BTEX (oito gotas de HCl 50%). As amostras foram coletadas sem bolhas e mantidas refrigeradas em caixa térmica com gelo a uma temperatura entre 0°C e 10°C até serem encaminhadas ao Laboratório Eurofins ASL, em Rio Claro (SP), responsável pela realização do teste.

4.3. Análises laboratoriais

Foram realizadas análises químicas laboratoriais de compostos inorgânicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, rubídio, estrôncio, cloreto, brometo, sulfato, nitrato, sílica, surfactantes, tanino e lignina), metais pesados (ferro, manganês, níquel, cobre, zinco, chumbo, titânio, vanádio, cromo, tório e urânio), a determinação dos sólidos totais dissolvidos (STD), a análise de parâmetros físico-químicos (turbidez), de compostos orgânicos (BTEX) e do elemento radioativo Radônio.

A determinação de sódio e potássio foi feita pelo método de espectrometria de emissão atômica por chama, por meio do fotômetro de chama Benfer, modelo BFC-300. Os dados de cálcio e magnésio foram obtidos pelo método Hach 8030 - *Calmagite Colorimetric*, cloreto pelo método Hach 8113 - *Mercuric Thiocyanate* e sulfato pelo método Hach 8051 - *SulfaVer 4*, todos eles pelo espectrofotômetro Hach DR/2000 (HACH, 2000). O nitrato foi medido pelo método Hach 10020 - *Chromotropic Acid*, em espectrofotômetro Hach DR/2700 (HACH, 2000). A análise de sílica foi realizada utilizando o método Hach 8185 - *Silicomolybdate Method* (HACH, 2000), utilizando o espectrofotômetro modelo Hach DR/2000.

Os surfactantes foram medidos pelo método Hach 8028 - *Crystal Violet* (HACH, 2000), enquanto os dados de tanino-lignina foram obtidos pelo método Hach 8193 - *Tyrosine* (HACH, 2000). Em ambos os casos, o espectrofotômetro de modelo Hach DR/2000 foi utilizado para as leituras.

A soma da concentração dos principais cátions dissolvidos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^-) e sílica nas águas analisadas permitiu calcular STD.

Além disso, para verificar o resultado do STD, estimou-se outro valor de sólidos totais dissolvidos, o STD estimado, por meio da relação teórica entre STD e CE em águas naturais proposta por Hem (1959):

$$\text{STD estimado (em mg/L)} = \text{CE (em } \mu\text{S/cm a } 25^\circ\text{C)} \times A \quad (1)$$

onde: A é um fator que varia de 0,5 a 1,0. No entanto, geralmente A está entre 0,55 e 0,75, exceto para águas que exibem composição incomum. Foi adotado $A = 0,65$, que corresponde à média dos valores de A mais comuns.

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

Para a amostra de água de chuva, foram feitas as seguintes análises: pH, condutividade elétrica, sódio, potássio, cálcio, magnésio, alcalinidade, cloreto, nitrato, sulfato e sílica. Todas essas análises foram conduzidas usando as metodologias já citadas.

A determinação dos elementos metálicos (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb, Ti, V, Cr, Th e U) e do brometo nas águas do rio Alambari foi realizada através do método da Espectroscopia por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*TXRF - Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) através de um espectrômetro da marca Bruker, modelo S2 PICOFOX, pelo método do Ítrio como padrão interno. Este aparelho é um espectrômetro de bancada portátil que permite uma rápida análise multielementar, na faixa de ppb a 100%, em líquidos, suspensões, pós, partículas, metais, entre outros, portanto, é ideal para análise de elementos nos mais diversos tipos de amostras.

Além disso, oferece vantagens em relação aos sistemas de espectroscopia de absorção atômica (AAS - *atomic absorption spectroscopy*) e de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), das quais se destacam: análises simultâneas de vestígios elementares, incluindo halogenados, análise de menores quantidades de massa (na faixa dos nanogramas ou microgramas), quantificação simples com padrão interno, compatível com vários tipos de amostras e aplicações, sistema portátil para análises rápidas em campo, sem efeito de matriz ou memória e baixo custo operacional.

Para o preparo das amostras para leitura no aparelho S2 PICOFOX, primeiramente misturou-se 5 µL do *spike* (Ítrio) com 1 mL da amostra. Depois, efetuou-se agitação no Agitador Vortex Mod. XH-C por 10 segundos e então pipetou-se 5 µL em placa de quartzo (fabricada pela própria Bruker), a qual foi levada a uma chapa quente (modelo 502, Fisatom) por 5 a 10 minutos, a 60°C. Finalmente, o resíduo seco foi levado ao equipamento para leitura pelo tempo de 5 a 15 minutos.

As duas amostras coletadas para as análises de BTEX (componentes orgânicos) foram submetidas ao Laboratório Eurofins ASL, em Rio Claro (São Paulo - Brasil). As amostras foram analisadas por Cromatografia Gasosa (USEPA 8015C) com detector de ionização por chama (modelo GC-FIDHS) e Cromatografia Gasosa (USEPA 8260D) por espectrometria de massa (modelo GCMS-HS).

O radônio (^{222}Rn , meia-vida de 3,82 dias) é um gás nobre pertencente à série de decaimento ^{238}U ($4n + 2$) que é produzido pelo decaimento α do ^{226}Ra e atinge o ^{206}Pb estável (CLAYTON, 1983). Uma fração do ^{222}Rn escapa das rochas e minerais para a fase fluida circundante, como água e ar, cuja proporção depende de fatores como área superficial total dos sólidos e a concentração (e distribuição) de ^{238}U (^{226}Ra) neles (FLÜGGE & ZIMENS, 1939). O radônio dissolvido nas amostras de água do rio Alambari foi analisado usando o detector de partículas alfa RAD7 acoplado ao acessório RADH2O da DurrIDGE Co. O RAD7 utiliza um detector alfa

de estado sólido, composto por um material semicondutor de Si que converte a energia das partículas alfa em um sinal elétrico. O acúmulo de muitos sinais resulta em um espectro que é apresentado em uma escala de energia alfa na faixa de 0 a 10 MeV. Esse intervalo de energia é adequado para leituras de ^{222}Rn , pois a aquisição de dados ocorre entre 6 e 9 MeV (DURRIDGE, 2009a). O espectro é exibido em um conjunto de 200 canais agrupados em oito janelas de diferentes faixas de energia. As janelas A e C fornecem dados de concentração de atividade de ^{222}Rn de decaimentos de ^{218}Po e ^{214}Po , representando “novo” (^{218}Po) e “antigo” (^{214}Po) ^{222}Rn , respectivamente (DURRIDGE, 2009a). O equipamento foi calibrado de fábrica por meio de intercomparação com câmaras de radônio operadas pela U.S.E.P.A e pelo Departamento de Energia dos EUA (DURRIDGE, 2009a).

A unidade acessória RADH2O emprega um sistema de aeração em circuito fechado conectando a amostra, RAD7 e um tubo dessecante contendo *Drierite* para absorção de umidade (DURRIDGE, 2009b). Em seguida, o ar circula pela amostra durante cerca de 10 minutos, extraíndo o radônio até atingir o estado de equilíbrio. O radônio extraído é bombeado para o RAD7, onde sua progênie é detectada. O visor do instrumento registra os dados de concentração de atividade de ^{222}Rn na água em Bq/m³ que foram convertidos para a unidade SI Bq/L. O tempo total de contagem foi de 15 minutos para cada amostra, compreendendo três ciclos de 5 min e o resultado final correspondeu à média das três leituras. O Limite de Detecção (DL) correspondeu a 0,004 Bq/L (DURRIDGE, 2009a). A concentração da atividade foi corrigida do tempo decorrido desde a amostragem até a leitura.

4.4. Tratamento e interpretação dos dados

Esta etapa inclui as conversões necessárias relacionadas às medidas realizadas, confecção dos diagramas (Piper, Schoeller, Kumar e Gibbs), confecção das matrizes de correlação e comparação e análise dos resultados com consequente interpretação.

Os valores de Rn foram medidos nos dois dias seguintes ao dia da coleta, portanto, devido a sua meia-vida curta (132,4 horas), há perda de Rn, sendo necessário corrigi-lo em relação ao tempo decorrido entre a coleta e a medição. Essa correção é feita usando a fórmula:

$$\text{DCF} = e^{-(T/132.4)}$$

Onde: DCF é o fator de correção de decaimento, "e" é a função exponencial, e "T" é o tempo decorrido desde o momento da coleta de amostra até o momento de análise, em horas.

Para realizar a correção, o valor medido no dispositivo RAD 7 foi multiplicado pelo DCF para cada amostra, conforme a equação:

$$V_R = V_L \cdot DCF$$

Onde: V_R é o valor real, V_L é o valor de leitura e DCF é o fator de correção de decaimento.

Os dados de cálcio, magnésio, sódio, potássio, bicarbonato (alcalinidade), cloreto, nitrato, sulfato e sílica foram organizados e permitiram a elaboração dos gráficos e diagramas de Kumar e Gibbs. Além disso, com o auxílio do software QualiGraf 1.1 (disponibilizado pela FUNCEME), foram gerados os diagramas Piper e Schoeller. Vale ressaltar que nos gráficos de comparação água superficial-água da chuva, foi utilizada a média das concentrações de cada elemento, no caso das águas superficiais (rio Alambari), enquanto que no caso da água da chuva o valor obtido nas análises para esta amostra foi o utilizado.

A fim de correlacionar os compostos inorgânicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, sulfato, nitrato, sílica, surfactantes, tanino e lignina) entre si e com o Eh, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, bicarbonato, STD, temperatura, turbidez e Rn-222 foi obtida uma matriz de correlação, com o auxílio do *software* Jamovi 1.6.23, programa de análise estatística de dados. O mesmo foi feito para correlacionar os elementos metálicos (ferro, manganês, níquel, cobre, zinco, rubídio, estrôncio, chumbo, titânio, vanádio, cromo, tório e urânio) e o brometo. Para as correlações significativas obtidas entre os parâmetros, foram confeccionados gráficos de dispersão com a indicação do coeficiente de Pearson.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Principais características hidroquímicas

As Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 mostram os resultados obtidos no trabalho. A temperatura das águas superficiais medida *in situ* variou de 24,6 °C a 32,8 °C (média = 26,4 °C). Os valores de pH indicaram que as águas superficiais são quase neutras (média = 6,8). Os valores de Eh estão entre +260 e +324 mV, exceto para o valor *outlier* da amostra IL-02 (-170 mV).

A concentração estimada de sólidos totais dissolvidos (STD estimado) correlacionou-se significativamente com o STD calculado, STD (obtido através da somatória das concentrações de cátions, ânions e sílica). O STD estimado apresentou uma diferença em relação ao STD ($\Delta\text{STD} = \text{STD} - \text{STD estimado}$) que correspondeu a um valor médio de 9,9 mg/L. Desta forma, para as correlações e dados hidroquímicos discutidos neste trabalho, considerou-se os valores de STD.

Com base nos dados de pH e Eh, as águas do rio Alambari podem ser classificadas como levemente oxidantes, exceto a amostra IL-02 que é redutora, conforme mostrado no diagrama Eh-pH (Figura 5.1) que caracteriza o tipo de ambiente onde a água flui. Os resultados de tanino-lignina e surfactantes confirmam que a amostra IL-02 possui o maior valor desses parâmetros e, portanto, apresenta maior influência de efluentes domésticos e decomposição da matéria orgânica em sua composição.

Tabela 5.1. Parâmetros físico-químicos, tanino-lignina (TL), surfactantes e concentração da atividade

²²²Rn obtidos nas amostras de água analisadas neste estudo.

Amostra	Temp.	Turbidez	pH	Eh	¹ CE	² O ₂	TL	Surfactantes	²²² Rn-222
	(°C)	(FTU)		(mV)	(μS/cm)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(Bq/L)
IL-01/RN-01	32,8	22	7,26	260	112,8	7,87	0,2	0,025	5,93
IL-02/RN-02	29,3	120	6,88	-170	560,0	6,70	2,6	0,302	1,11
IL-03/RN-03	25,7	2	7,07	266	145,0	9,02	0,2	0,016	1,02
IL-04	24,6	4	6,79	275	160,0	nm	0,2	0,031	nm
IL-05	24,6	4	6,98	288	138,9	nm	0,2	0,018	nm
IL-06	26,6	4	6,83	307	86,4	nm	0,2	0,011	nm
IL-07	29,1	2	6,91	303	95,6	nm	0,3	0,012	nm
IL-08/RN-08	29,7	3	7,09	282	91,6	6,32	0,1	0,019	0,56
IL-09/RN-09	30,1	3	7,41	283	92,3	6,46	0,2	0,015	0,09
IL-10/RN-10	25,5	9	7,13	314	92,6	6,49	0,2	0,016	0,72
IL-11/RN-11	25,4	6	6,91	317	72,6	6,32	0,2	0,018	0,65

IL-12/RN-12	25,2	7	6,88	308	72,9	6,37	0,2	0,015	0,90
IL-13/RN-13	25,4	1	6,78	308	74,3	6,71	<0,1	0,015	0,94
IL-14/RN-14	26,4	2	6,63	318	81,9	6,64	0,2	nm	0,67
IL-15/RN-15	26,1	1	6,87	324	80,5	6,24	0,4	nm	0,84
IL-28/RN-28	25,0	4	7,28	308	129,5	4,44	0,1	nm	0,72
IL-29/RN-29	25,5	3	6,53	320	98,0	7,29	0,3	nm	0,58
IL-30/RN-30	25,6	3	6,94	293	88,9	5,68	0,1	nm	0,76
IL-31	26,1	2	6,84	318	92,2	nm	0,5	nm	nm
IL-32/RN-32	25,0	3	7,01	299	84,6	5,57	<0,1	nm	0,09
IL-33	25,1	2	7,04	302	82,1	nm	0,3	nm	nm
IL-34/RN-34	24,8	4	6,98	308	82,6	5,77	0,1	nm	0,08
IL-35/RN-35	27,0	4	6,96	292	80,5	9,12	0,5	nm	0,47
IL-36/RN-36	25,4	3	6,95	296	84,3	4,02	0,2	nm	0,03
IL-37/RN-37	28,9	42	6,84	284	104,6	4,22	0,6	nm	0,24
IL-38	27,6	10	6,36	305	156,8	nm	0,6	nm	nm
IL-39/RN-39	25,5	18	6,16	296	214,0	3,90	0,8	nm	0,26
IL-40/RN-40	25,5	18	6,53	296	188,1	4,46	0,6	nm	0,33
IL-41/RN-41	26,8	2	6,9	305	86,5	6,01	0,1	nm	0,31
IL-42	25,9	19	6,89	272	185,9	nm	0,5	nm	nm
IL-43/RN-43	25,7	2	7,16	302	87,2	6,02	0,2	nm	0,01
IL-44/RN-44	25,2	3	6,66	314	105,8	4,99	0,6	nm	0,74
³ AC	nm	nm	6,20	nm	62,0	nm	nm	nm	nm
Média ⁴ RA	26,4	6,8	6,89	299	108,0	5,90	0,30	0,039	0,75

¹CE = condutividade elétrica; ²O₂ e ²Rn-222: parâmetros medidos nas amostras coletadas na segunda etapa de campo (sigla RN); ³AC = água da chuva; ⁴RA = Rio Alambari; nm = não medido.

Tabela 5.2. Dados hidroquímicos (em mg/L) dos principais constituintes obtidos nas amostras de água analisadas neste estudo.

Amostra	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	¹ Alcalin.	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	² STD
IL-01	7,36	3,55	3,56	0,98	40	1,9	1,3	2	6,2	66,85
IL-02	52,21	10,32	11,4	0,92	108	48,8	25,8	27	15,4	299,85
IL-03	11,96	3,43	0,03	0,65	50	3,2	1,7	<1	7,1	78,07
IL-04	17,25	4,22	3,76	0,90	64	9,9	2,4	<1	7,7	110,13
IL-05	14,49	4,03	3,92	0,69	52	7,3	2,4	1	5,2	91,02
IL-06	9,89	1,99	0,46	0,56	34	2,7	1,5	1	1,1	53,20
IL-07	9,43	4,26	4,04	1,01	34	4,6	0,7	1	0,8	59,84
IL-08	9,66	4,14	3,52	0,99	34	4,6	0,8	<1	1,1	58,81

IL-09	9,43	4,14	3,92	1,00	30	4,3	0,6	<1	2,0	55,39
IL-10	9,20	4,03	4,12	1,66	30	4,9	1,5	1	7,6	64,00
IL-11	7,82	3,05	1,46	1,34	24	3,8	0,8	<1	5,5	47,77
IL-12	7,82	3,01	4,12	1,38	24	3,9	0,9	1	7,8	53,93
IL-13	8,05	2,85	1,52	1,30	24	3,6	1,1	<1	6,8	49,22
IL-14	8,28	3,36	1,50	1,34	26	4,5	1,1	<1	7,3	53,38
IL-15	8,74	2,38	4,84	1,38	30	4,0	2,1	1	9,2	63,64
IL-28	12,19	4,38	1,92	1,06	34	8,4	1,7	1	7,0	71,65
IL-29	12,42	2,46	2,26	0,92	28	6,1	2,1	1	7,6	62,86
IL-30	12,42	2,38	2,34	0,90	22	5,9	1,5	1	5,2	53,64
IL-31	13,11	2,23	2,36	0,94	24	6,4	1,9	1	1,7	53,63
IL-32	12,88	1,99	2,36	0,92	24	5,8	1,4	1	4,4	54,75
IL-33	13,34	1,92	2,38	0,90	22	6,6	1,1	<1	7,3	55,53
IL-34	14,49	1,92	2,40	0,90	22	6,7	1,2	<1	6,8	56,40
IL-35	15,18	1,88	2,46	0,86	24	6,1	1,3	1	6,2	58,97
IL-36	16,79	1,88	2,44	0,90	24	7,0	1,6	<1	6,8	61,40
IL-37	11,73	0,59	5,24	1,64	42	6,8	0,8	1	5,9	75,69
IL-38	27,83	1,41	2,18	0,98	32	29,2	0,5	9	3,0	106,09
IL-39	27,60	6,99	1,80	1,08	38	36,2	0,4	3	5,9	120,97
IL-40	27,60	1,37	1,78	1,12	38	11,6	0,5	1	4,7	87,66
IL-41	11,50	2,03	1,94	0,98	22	4,2	1,1	9	5,9	58,65
IL-42	27,83	1,37	1,86	1,14	40	32,2	0,6	1	3,9	109,89
IL-43	12,65	2,62	2,02	0,98	22	4,7	0,6	9	7,8	62,37
IL-44	11,73	2,38	2,22	0,89	36	6,0	1,7	<1	6,3	67,22
³ AC	5,98	0,74	0,95	0,30	18	0,8	1,0	1	1,5	30,27
Média										
⁴ RA	13,57	2,85	2,60	1,04	32	8,2	1,2	1,5	5,9	68,83

¹Alcalin. = alcalinidade (bicarbonato); ²STD = sólidos totais dissolvidos; ³AC = água de chuva; ⁴RA = rio Alambari; nm = não medido.

Tabela 5.3: Dados hidroquímicos da concentração (em mg/L) dos metais e Br presentes no rio Alambari.

Amostra	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb	Ti	V	Cr	Th	U
IL-01	2,470	0,156	0,002	0,027	0,064	0,028	0,015	0,103	0,004	0,177	<LD ¹	<LD ¹	0,003	<LD ¹
IL-02	2,047	0,181	0,002	0,035	0,065	0,034	0,020	0,084	0,001	0,076	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-03	0,438	0,019	0,002	0,047	0,192	0,049	0,013	0,077	0,002	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	0,001	<LD ¹
IL-04	0,511	0,028	0,003	0,034	0,059	0,055	0,018	0,092	0,003	0,124	<LD ¹	<LD ¹	0,001	<LD ¹

IL-05	0,460	0,017	0,003	0,027	0,054	0,046	0,022	0,087	0,003	0,053	<LD ¹	<LD ¹	0,003	<LD ¹
IL-06	1,177	0,024	0,006	0,052	0,076	0,022	0,010	0,041	0,036	0,152	<LD ¹	0,002	0,001	0,002
IL-07	0,280	0,006	0,000	0,019	0,031	0,017	0,008	0,039	0,004	0,063	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-08	0,390	0,010	0,002	0,049	0,065	0,045	0,019	0,075	0,004	0,070	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	0,002
IL-09	0,325	0,010	0,001	0,055	0,086	0,029	0,017	0,060	0,003	0,047	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	0,004
IL-10	0,762	0,010	0,001	0,019	0,037	0,019	0,008	0,035	0,004	0,068	<LD ¹	<LD ¹	0,001	<LD ¹
IL-11	0,543	0,011	0,001	0,022	0,046	0,031	<LD ¹	0,062	0,002	0,088	<LD ¹	0,003	0,002	<LD ¹
IL-12	1,280	0,009	0,003	0,025	0,099	0,024	0,011	0,035	0,012	0,206	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-13	1,556	0,009	0,001	0,023	0,079	0,018	0,012	0,043	0,006	0,388	0,010	0,037	<LD ¹	0,003
IL-14	0,429	0,016	0,003	0,032	0,075	0,029	0,011	0,064	0,002	0,052	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-15	0,261	0,010	0,001	0,034	0,065	0,019	0,008	0,045	0,009	0,065	<LD ¹	<LD ¹	0,001	<LD ¹
IL-28	0,666	0,010	0,004	0,039	0,098	0,025	0,007	0,045	0,008	0,173	<LD ¹	0,010	0,001	<LD ¹
IL-29	0,336	0,014	0,001	0,016	0,068	0,025	0,010	0,032	0,009	0,065	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	0,004
IL-30	0,336	0,017	0,003	0,051	0,111	0,082	0,023	0,102	0,000	0,059	<LD ¹	<LD ¹	0,003	<LD ¹
IL-31	0,415	0,009	0,001	0,025	0,068	0,022	0,009	0,031	0,006	0,048	<LD ¹	0,004	0,001	0,003
IL-32	0,834	0,008	0,012	0,039	0,213	0,033	0,007	0,037	0,020	0,187	<LD ¹	0,014	0,002	<LD ¹
IL-33	0,349	0,006	0,000	0,019	0,049	0,028	0,012	0,059	0,002	0,054	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	0,003
IL-34	0,486	0,013	0,002	0,032	0,059	0,030	0,007	0,037	0,005	0,067	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-35	0,613	0,005	0,001	0,013	0,092	0,031	0,005	0,031	0,005	0,124	<LD ¹	0,007	<LD ¹	<LD ¹
IL-36	0,668	0,026	0,002	0,040	0,048	0,030	0,006	0,038	0,006	0,209	<LD ¹	<LD ¹	0,001	0,003
IL-37	1,660	0,010	0,002	0,013	0,040	0,031	0,007	0,058	0,005	0,101	<LD ¹	<LD ¹	0,003	0,003
IL-38	0,764	0,015	0,002	0,046	0,132	0,128	0,007	0,065	0,012	0,126	<LD ¹	0,004	0,002	<LD ¹
IL-39	1,052	0,007	0,001	0,025	0,038	0,110	0,005	0,049	0,002	0,037	<LD ¹	<LD ¹	0,001	0,005
IL-40	1,830	0,024	0,002	0,112	0,043	0,133	0,010	0,071	0,007	0,113	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-41	0,370	0,006	0,000	0,017	0,034	0,013	<LD ¹	0,022	0,004	0,104	<LD ¹	0,002	<LD ¹	0,002
IL-42	1,069	0,017	0,005	0,093	0,091	0,150	0,024	0,121	0,005	0,056	<LD ¹	0,002	<LD ¹	<LD ¹
IL-43	0,659	0,041	0,003	0,066	0,081	0,046	0,027	0,129	0,007	0,059	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹
IL-44	0,182	0,008	0,003	0,053	0,092	0,028	0,009	0,064	0,006	<LD ¹	<LD ¹	<LD ¹	0,002	<LD ¹
Média RA ²	0,788	0,024	0,002	0,037	0,077	0,044	0,012	0,060	0,006	0,107	0,010	0,009	0,002	0,003

¹<LD: abaixo do limite de detecção (=0,001 mg/L); ²RA: rio Alambari.

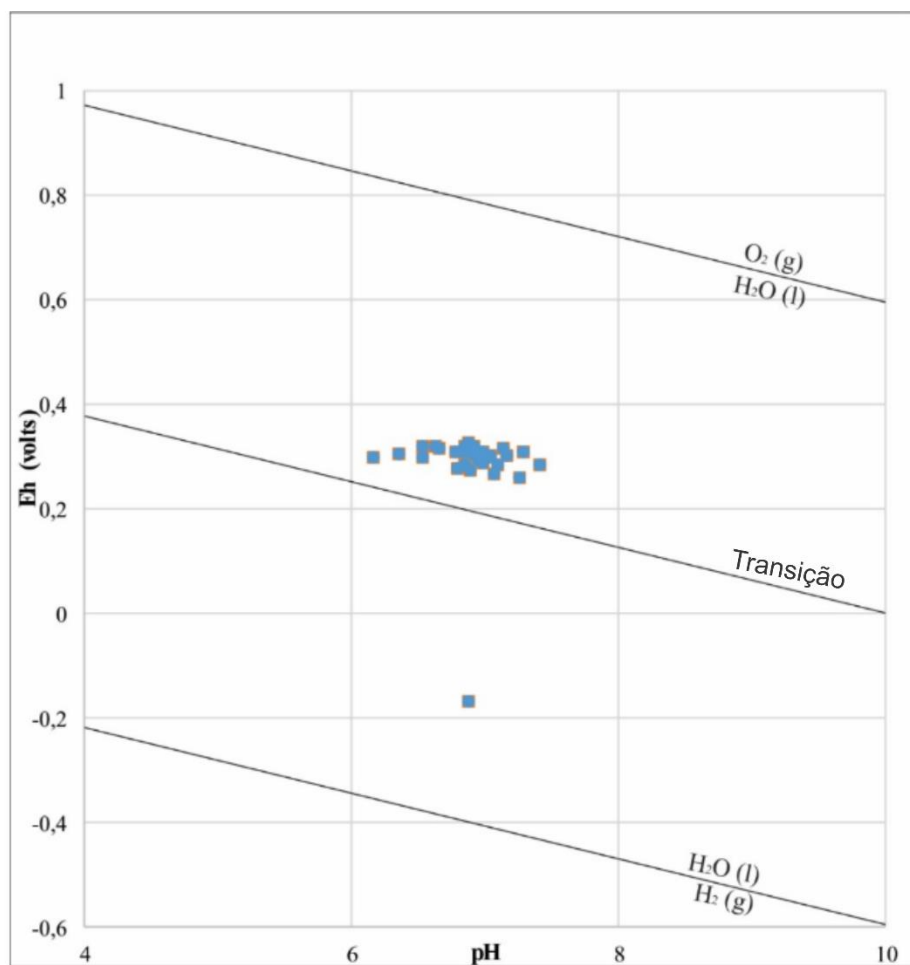


Figura 5.1. Dados obtidos para as águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo inseridos em um diagrama Eh-pH.

A condutividade elétrica das amostras de água superficial variou de 72,6 a 214 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a alcalinidade entre 22 e 64 mg/L de CaCO_3 , a turbidez entre 1 e 42 FTU, e o STD de 47,77 a 120,97 mg/L, exceto para a amostra IL-02, que apresentou valores de 560 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CE), 108 mg/L (alcalinidade), 120 FTU (turbidez) e 299,85 mg/L (STD) (Tabelas 5.1 e 5.2).

Os valores encontrados para a alcalinidade são considerados baixos, revelando um baixo poder de tamponamento, que indica que o rio Alambari é um rio com alta vulnerabilidade a contaminação.

A amostra IL-02 que apresentou valores discrepantes para a maioria dos parâmetros analisados foi coletada em uma propriedade rural (**Figura 3.10**), próxima a um bairro residencial (Jardim Jatobá), no início do percurso do rio Alambari.

Os valores médios dos parâmetros físico químicos das amostras do rio Alambari a montante e a jusante da Revap foram representados na Figura 5.2, desconsiderando-se a amostra *outlier* IL-02.

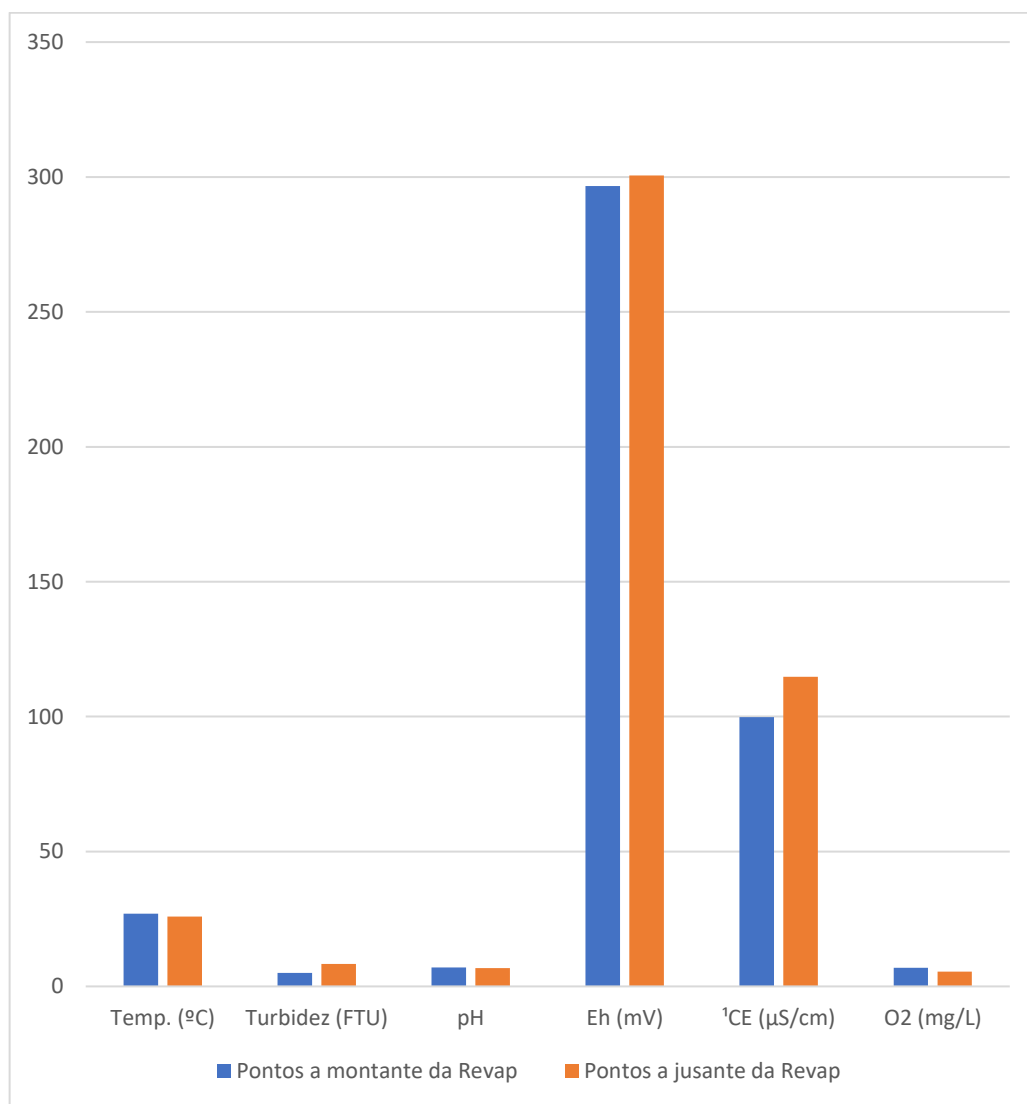


Figura 5.2. Gráfico de barras comparando os valores dos principais parâmetros físico químicos das águas do rio Alambari a montante e a jusante da Revap.

A Figura 5.3 mostra a matriz de correlação elaborada a partir dos dados referentes às Tabelas 5.1 e 5.2. As relações entre os parâmetros que apresentaram valor de $p < 0,05$ (teste de Tukey), ou seja, que possuem significância estatística e alto coeficiente de Pearson (r mais próximo de ± 1), e, portanto, correlação significativa, foram melhor exploradas nos gráficos que seguem.

Correlation Matrix

		Temperatura	Turbidez	pH	Eh	CE	O2	TL	Surfactantes	Rn-222	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	Alcalinidade	Cl-	NO3-	SO42-	SiO2	STD
Temperatura	Pearson's r	—																		
	p-value	—																		
Turbidez	Pearson's r	0.383 *	—																	
	p-value	0.030	—																	
pH	Pearson's r	0.279	-0.081	—																
	p-value	0.122	0.660	—																
Eh	Pearson's r	-0.343	-0.933 ***	-0.053	—															
	p-value	0.054	< .001	0.772	—															
CE	Pearson's r	0.206	0.905 ***	-0.198	-0.925 ***	—														
	p-value	0.259	< .001	0.277	< .001	—														
O2	Pearson's r	0.282	-0.037	0.313	-0.131	-0.029	—													
	p-value	0.183	0.865	0.137	0.542	0.894	—													
TL	Pearson's r	0.244	0.920 ***	-0.276	-0.889 ***	0.922 ***	-0.040	—												
	p-value	0.187	< .001	0.132	< .001	< .001	0.855	—												
Surfactantes	Pearson's r	0.239	0.988 ***	-0.178	-0.993 ***	0.982 ***	-0.079	0.994 ***	—											
	p-value	0.432	< .001	0.560	< .001	< .001	0.840	< .001	—											
Rn-222	Pearson's r	0.611 **	0.161	0.241	-0.141	0.076	0.380	0.007	-0.016	—										
	p-value	0.002	0.452	0.256	0.510	0.724	0.067	0.975	0.967	—										
Na+	Pearson's r	0.054	0.777 ***	-0.380 *	-0.765 ***	0.911 ***	-0.179	0.860 ***	0.977 ***	-0.115	—									
	p-value	0.768	< .001	0.032	< .001	< .001	0.402	< .001	< .001	0.593	—									
K+	Pearson's r	0.242	0.619 ***	0.010	-0.726 ***	0.736 ***	0.065	0.621 ***	0.947 ***	0.147	0.499 **	—								
	p-value	0.182	< .001	0.955	< .001	< .001	0.764	< .001	< .001	0.494	0.004	—								
Ca2+	Pearson's r	0.420 *	0.801 ***	0.140	-0.789 ***	0.679 ***	-0.007	0.731 ***	0.857 ***	0.129	0.502 **	0.611 ***	—							
	p-value	0.017	< .001	0.446	< .001	< .001	0.972	< .001	< .001	0.548	0.003	< .001	—							
Mg2+	Pearson's r	0.040	0.092	-0.066	0.138	-0.133	-0.249	-0.025	-0.106	-0.046	-0.169	-0.071	0.211	—						
	p-value	0.827	0.615	0.722	0.452	0.469	0.241	0.892	0.729	0.831	0.355	0.698	0.247	—						
Alcalinidade	Pearson's r	0.256	0.815 ***	-0.058	-0.856 ***	0.894 ***	0.090	0.775 ***	0.873 ***	0.202	0.707 ***	0.710 ***	0.698 ***	-0.174	—					
	p-value	0.157	< .001	0.753	< .001	< .001	0.677	< .001	< .001	0.343	< .001	< .001	< .001	0.342	—					
Cl-	Pearson's r	0.083	0.714 ***	-0.445 *	-0.667 ***	0.845 ***	-0.227	0.799 ***	0.990 ***	-0.080	0.929 ***	0.545 **	0.449 **	-0.039	0.628 ***	—				
	p-value	0.650	< .001	0.011	< .001	< .001	0.286	< .001	< .001	0.711	< .001	0.001	0.010	0.831	< .001	—				
NO3-	Pearson's r	0.222	0.893 ***	0.011	-0.971 ***	0.891 ***	0.116	0.885 ***	0.997 ***	0.080	0.719 ***	0.721 ***	0.795 ***	-0.124	0.819 ***	0.613 ***	—			
	p-value	0.222	< .001	0.950	< .001	< .001	0.591	< .001	< .001	0.709	< .001	< .001	< .001	0.500	< .001	< .001	—			
SO42-	Pearson's r	0.313	0.796 ***	-0.059	-0.871 ***	0.826 ***	0.108	0.815 ***	1.000 ***	-0.014	0.744 ***	0.640 **	0.677 ***	-0.158	0.738 ***	0.653 **	0.858 ***	—		
	p-value	0.167	< .001	0.801	< .001	< .001	0.702	< .001	< .001	0.961	< .001	0.002	< .001	0.494	< .001	0.001	< .001	—		
SiO2	Pearson's r	-0.176	0.560 ***	-0.017	-0.580 ***	0.530 **	0.138	0.518 **	0.750 **	0.114	0.395 *	0.444 *	0.515 **	0.194	0.482 **	0.321	0.643 ***	0.633 **	—	
	p-value	0.334	< .001	0.924	< .001	0.002	0.519	0.003	0.003	0.597	0.025	0.011	0.003	0.288	0.005	0.073	< .001	0.002	—	
STD	Pearson's r	0.196	0.904 ***	-0.210	-0.921 ***	0.988 ***	-0.026	0.920 ***	0.974 ***	0.061	0.907 ***	0.725 ***	0.721 ***	-0.107	0.904 ***	0.858 ***	0.891 ***	0.850 ***	0.562 ***	—
	p-value	0.282	< .001	0.249	< .001	< .001	0.905	< .001	< .001	0.776	< .001	< .001	< .001	0.559	< .001	< .001	< .001	< .001	< .001	—

Note. * p < .05, ** p < .01, *** p < .001

Figura 5.3. Matriz de correlação dos parâmetros indicados nas tabelas 5.1 e 5.2

Embora observou-se uma variação nos valores de temperatura para as amostras do rio Alambari, os testes estatísticos entre a temperatura e os demais parâmetros analisados não indicaram valores significativos. A variação de temperatura provavelmente está relacionada ao horário e a temperatura do dia da coleta e à profundidade da lâmina d'água.

O monitoramento hidroquímico das águas superficiais indicou relação direta da condutividade elétrica com os sólidos totais dissolvidos (Figura 5.4), com coeficiente de correlação de Pearson $r = 0,99$, como também descrito por (HEM, 1959), entre outros. É frequentemente reconhecido que sódio e cloreto são os dois íons dominantes que justificam a relação CE-STD, como também confirmaram os gráficos mostrados na Figura 5.4 para as relações Na-CE e Cl-CE nos mesmos pontos de amostragem. Para o Na^+ , o coeficiente de Pearson foi $r = 0,91$ (Figura 5.4, canto superior direito), enquanto que para o Cl^- o coeficiente foi $r = 0,84$ (Figura 5.4, inferior). A correlação foi significativa mesmo desconsiderando os valores *outliers* da amostra IL-02, pois foi encontrado $r = 0,82$ para Na^+ (Figura 5.5, a esquerda) e $r = 0,78$ para Cl^- (Figura 5.5, a direita).

Além disso, tanto a condutividade elétrica quanto os sólidos totais dissolvidos também se correlacionaram significativamente com a alcalinidade (bicarbonato) (Figura 5.6). Os gráficos indicam boa correlação dos dados, com coeficientes de Pearson de $r = 0,89$ (Figura 5.6, a esquerda) e $r = 0,90$ (Figura 5.6, a direita), caracterizando alta correlação linear entre esses parâmetros. A dependência linear entre alcalinidade e STD é consequência da relação STD-CE. O bicarbonato (indicado pela alcalinidade) costuma ter um papel importante na composição química das águas superficiais (FAURE, 1991) e é um dos principais constituintes do STD nas águas estudadas, apresentando uma correlação significativa com este parâmetro. Também foi realizada uma análise estatística desconsiderando a amostra *outlier* IL-02, mas mesmo neste caso, a dependência linear ainda existe pois o coeficiente de correlação de Pearson correspondeu a $r = 0,66$ (alcalinidade vs. CE) e $r = 0,70$ (alcalinidade vs. STD).

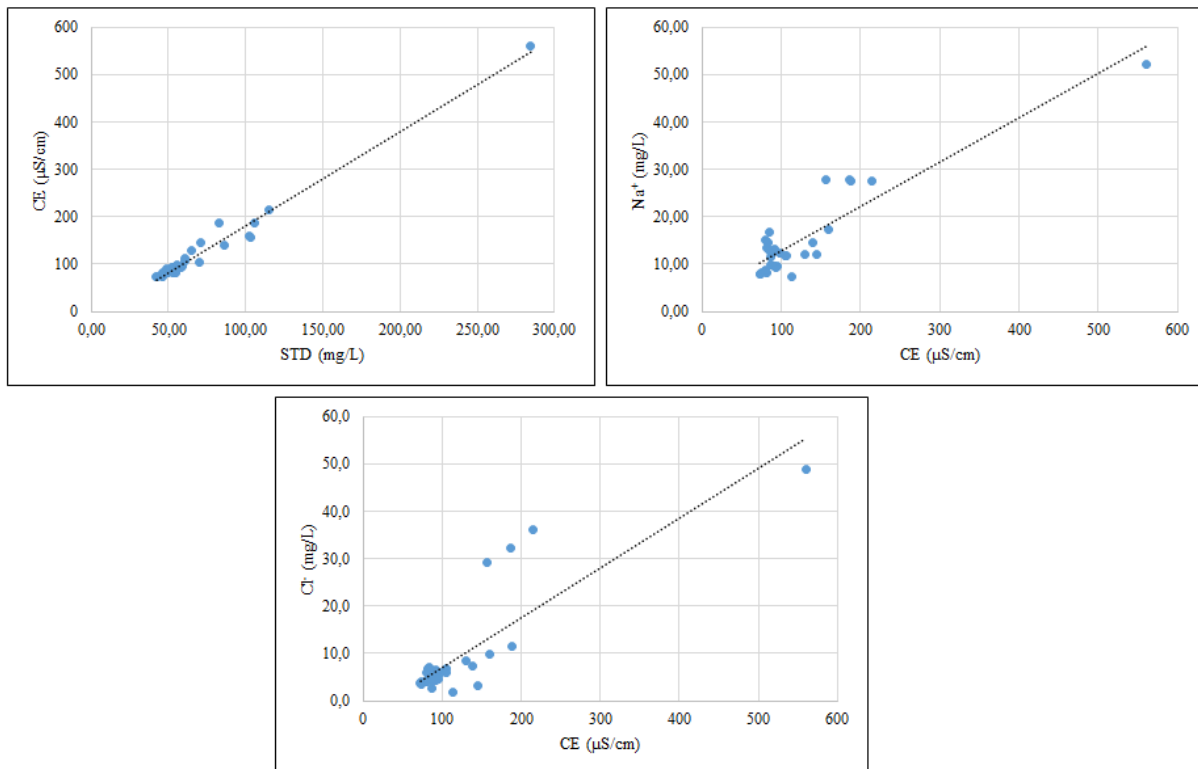


Figura 5.4. As relações CE-STD (canto superior esquerdo), Na-CE (canto superior direito) e Cl-CE (parte inferior) obtidas para todas as amostras de águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo.

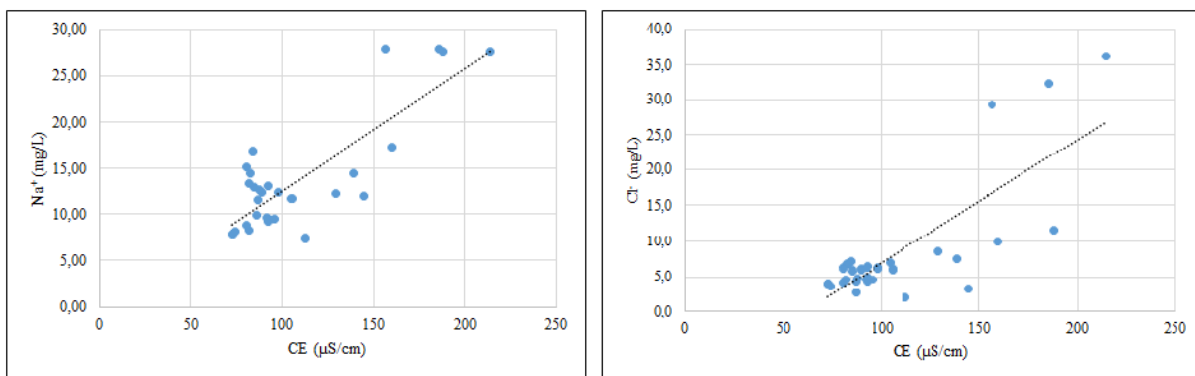


Figura 5.5. Gráfico Na-CE obtido desconsiderando a amostra *outlier* IL-02 (a esquerda) e gráfico Cl-CE obtido desconsiderando a amostra *outlier* IL-02 (a direita).

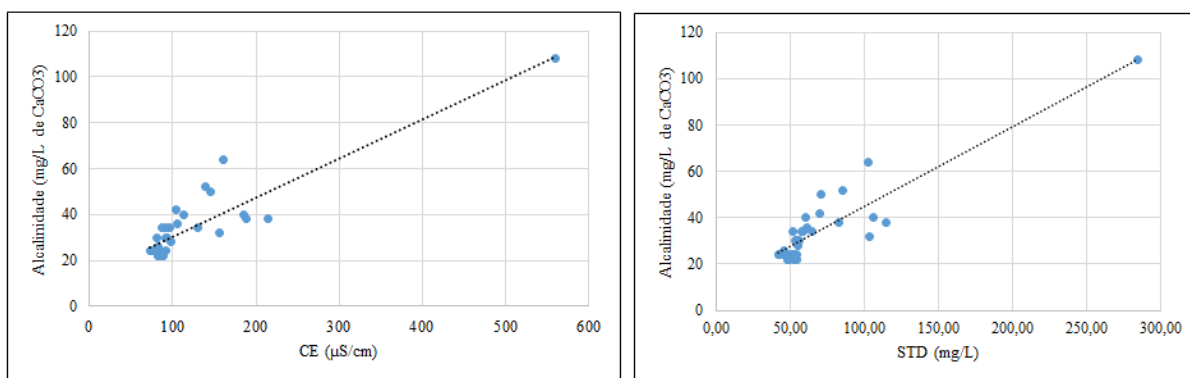


Figura 5.6. As relações de alcalinidade (bicarbonato) com CE (esquerda) e STD (direita) para todas as amostras de águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo.

O pH, por sua vez, praticamente não apresentou dependência linear com CE e alcalinidade (coeficiente de correlação de Pearson de -0,19 e -0,06, respectivamente). A variação de Eh em relação aos valores de pH da área de estudo foi analisada desconsiderando a amostra *outlier* IL-02 (Figura 5.7). A relação entre esses dois parâmetros é inversamente proporcional, como é frequentemente reconhecido na literatura. No caso das águas do rio Alambari, há uma leve tendência dessa relação inversa, conforme indicado pelo coeficiente de correlação de Pearson $r = -0,31$ (Figura 5.7).

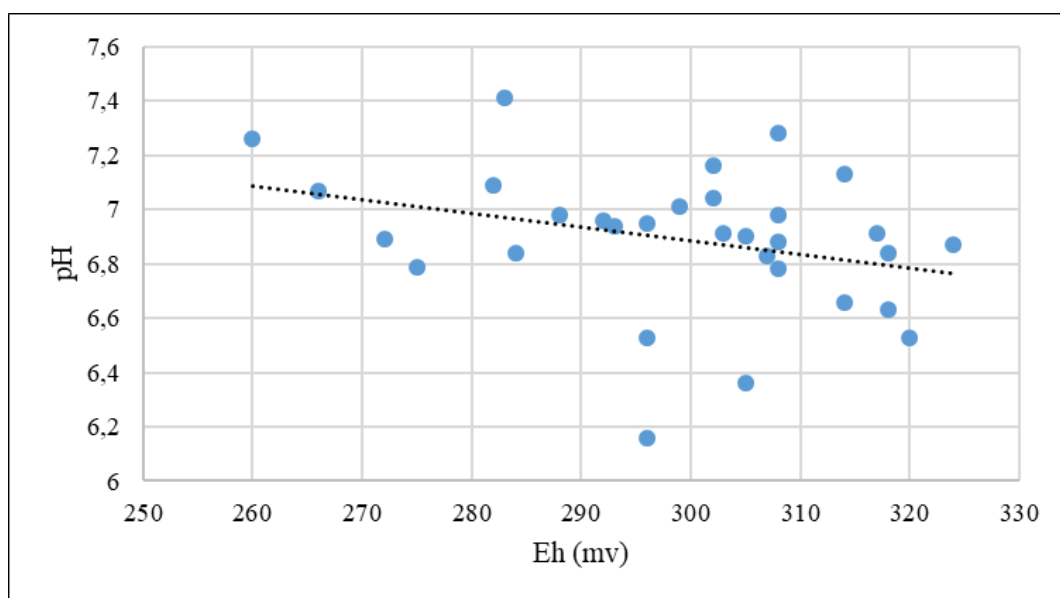


Figura 5.7. Gráfico de pH-Eh obtido desconsiderando a amostra *outlier* IL-02.

Ao analisar a turbidez em relação à concentração de STD, foi encontrada uma dependência linear positiva (coeficiente de correlação de Pearson $r = 0,90$) (Figura 5.8) que é esperada uma vez que a turbidez de um corpo d'água está diretamente associada aos níveis de

sólidos dissolvidos e em suspensão. Esses parâmetros foram novamente submetidos à análise estatística, desconsiderando-se a influência da amostra *outlier* IL-02 e, neste caso, a correlação de Pearson correspondeu a $r = 0,43$, ainda apresentando uma dependência linear moderada entre esses parâmetros.

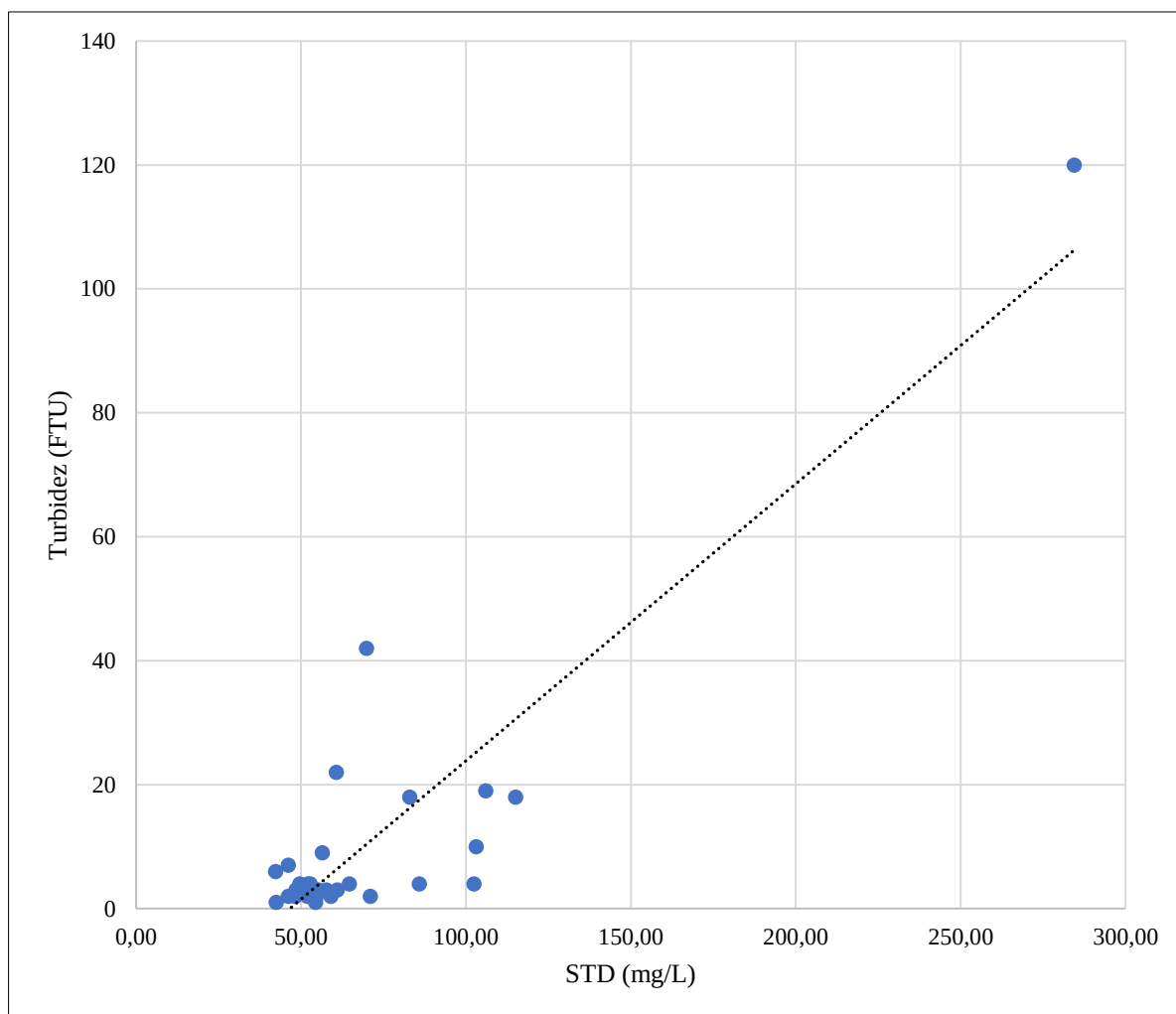


Figura 5.8. Gráfico de turbidez-STD obtido para todas as amostras de água analisadas.

A composição hidroquímica dominante das águas superficiais frequentemente relatada na literatura é bicarbonatada cálcica, mas na área de estudo tende a ser bicarbonatada sódica (Tabela 5.2). As fortes correlações significativas entre CE e alcalinidade (bicarbonato), bem como entre CE e sódio confirmam tal tendência que é vista com mais precisão em um diagrama de Piper (PIPER, 1944) como mostrado na Figura 5.9.

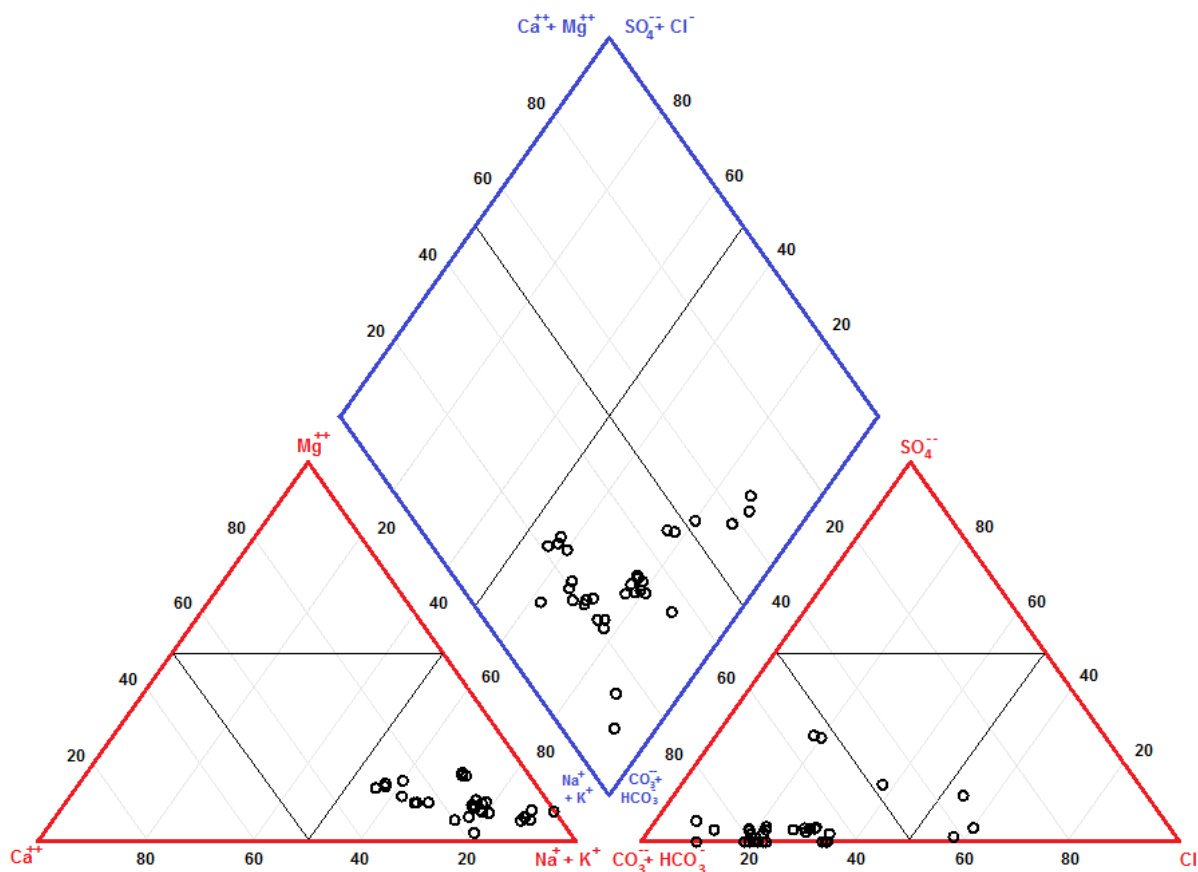


Figura 5.9. Dados químicos das amostras analisadas (círculos) plotados em um diagrama de Piper (PIPER, 1944).

A inserção dos dados químicos das 32 amostras analisadas no diagrama de Piper (1944) (Figura 5.9) indicou que todas elas são classificadas como águas do tipo sódicas, considerando os cátions dissolvidos. Em termos de ânions dissolvidos, 88% estão inseridos no campo das águas do tipo bicarbonatadas e 9% no campo das águas do tipo cloretadas; os 3% restantes correspondem à amostra *outlier* IL-02 que se insere no campo das águas do tipo misto.

Com o intuito de verificar a influência da refinaria sobre os valores de concentração dos principais constituintes nas águas do rio Alambari, os valores médios obtidos para as amostras do rio Alambari a montante e a jusante da Revap foram representados na Figura 5.10, desconsiderando-se a amostra *outlier* IL-02. Os parâmetros que mais variaram em relação a montante foram Na^+ , Cl^- e STD, que mostraram um leve acréscimo em sua concentração, e a alcalinidade, que exibiu um leve decréscimo.

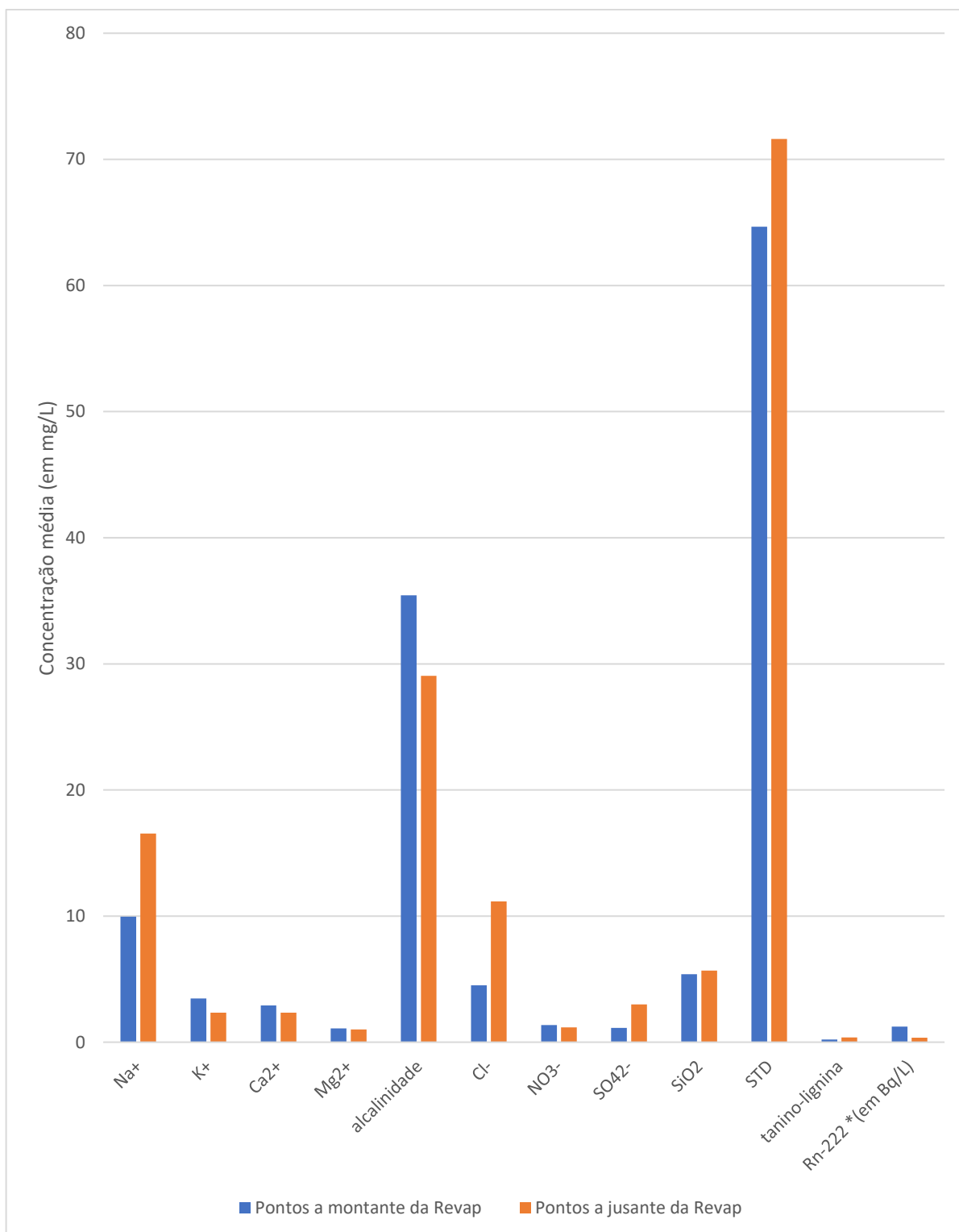


Figura 5.10. Gráfico de barras dos valores médios obtidos para as águas do rio Alambari a montante e a jusante da Revap.

A composição das águas do rio Alambari com relação às concentrações de metais (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb, Ti) e do Br exibem pouca variação para os pontos de coleta a jusante e a montante da Revap (Figura 5.11). Tal relação sugere que o monitoramento realizado não

evidenciou por parte da refinaria a prática de atividades industriais que resultassem na liberação dos elementos mencionados anteriormente para as águas do rio Alambari, já que suas concentrações médias não sofreram incrementos significativos a jusante da refinaria.

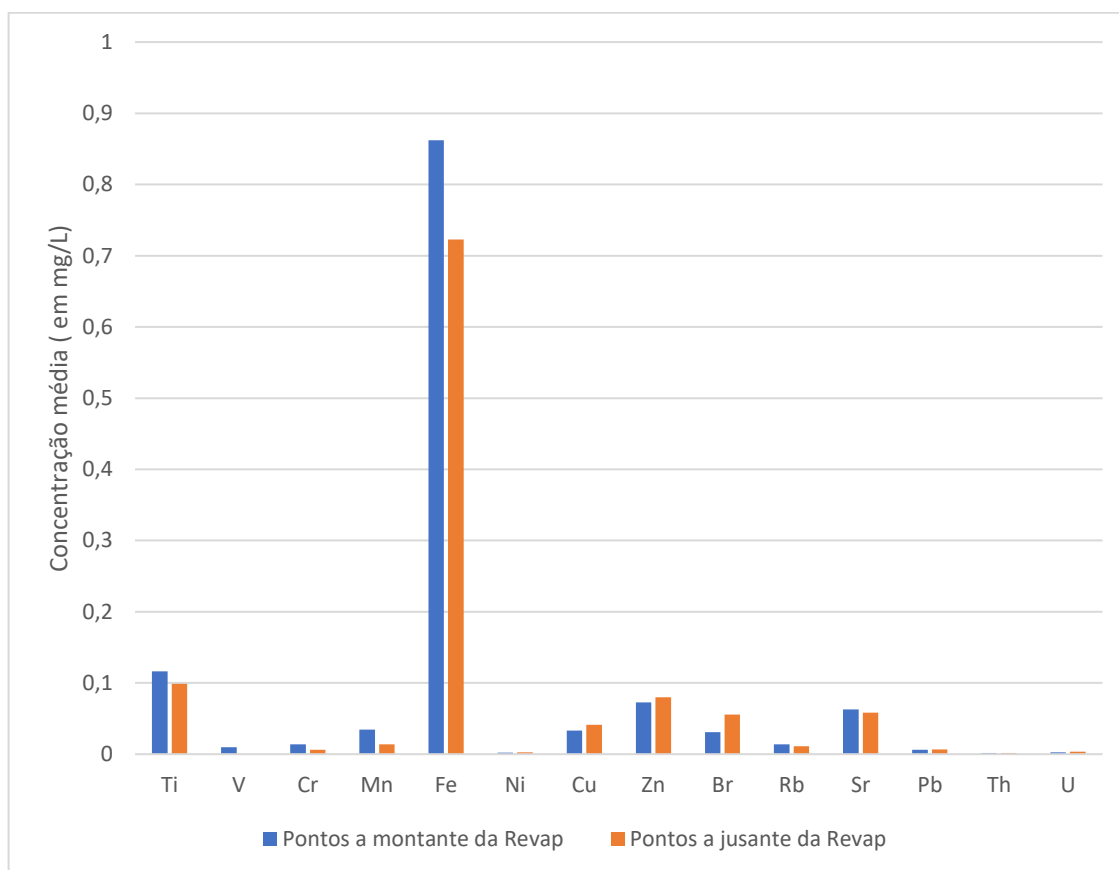


Figura 5.11. Gráfico de barras da média das concentrações dos metais e do Br a montante e a jusante da Revap.

A matriz de correlação das concentrações dos metais (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb, Ti) e do Br é apresentada na Figura 5.12. O ferro se correlacionou positivamente com o manganês (Figura 5.13) e com o titânio (Figura 5.14), com coeficiente de correlação de Pearson $r = 0,668$ e $r = 0,437$, respectivamente.

O ferro na água se origina tanto da dissolução de rochas quanto do despejo de águas residuais de indústrias que produzem minerais e aço e outras atividades (GÁLVIN, 1995).

Os níveis de manganês em águas bem oxigenadas normalmente são baixos porque os compostos de Mn mais solúveis são os divalentes e, em meio de água aerada, a oxidação destes ocorre rapidamente e, conseqüentemente, a precipitação de compostos não solúveis de Mn^{4+} (WHO, 1986). A ocorrência de Mn está geralmente associada à do Fe, sendo originado da dissolução de rochas ou antropogênica, através da entrada de resíduos industriais

principalmente relacionados ao aço. A relação de oxidação dos compostos ferro e manganês explica a sua correlação positiva.

Embora o titânio seja um elemento maior constituinte de rochas, ocorre como elemento traço em águas, devido a sua baixa mobilidade na superfície terrestre (GAILLARDET *et al.*, 2003). Sua presença nas águas do rio Alambari pode estar associada tanto a dissolução de rochas (geogênica), quanto a sua utilização como ligas de ferro-titânio em aeronaves, navios e veículos militares, naves espaciais e mísseis, que também explicaria sua correlação positiva com o ferro.

		Ti	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
Ti	Pearson's r	—									
	p-value	—									
Fe	Pearson's r	0.437 *	—								
	p-value	0.014	—								
Mn	Pearson's r	0.052	0.668 ***	—							
	p-value	0.779	< .001	—							
Ni	Pearson's r	0.225	0.124	0.001	—						
	p-value	0.223	0.492	0.994	—						
Cu	Pearson's r	-0.089	0.151	0.035	0.322	—					
	p-value	0.635	0.402	0.845	0.067	—					
Zn	Pearson's r	0.284	-0.090	-0.068	0.648 ***	0.212	—				
	p-value	0.121	0.617	0.706	< .001	0.237	—				
Br	Pearson's r	-0.199	0.195	-0.036	0.130	0.673 ***	0.127	—			
	p-value	0.282	0.278	0.844	0.470	< .001	0.482	—			
Rb	Pearson's r	-0.238	0.037	0.334	0.079	0.403 *	0.026	0.234	—		
	p-value	0.214	0.844	0.066	0.673	0.025	0.890	0.204	—		
Sr	Pearson's r	-0.234	0.216	0.419 *	0.141	0.536 **	0.104	0.493 **	0.858 ***	—	
	p-value	0.205	0.226	0.015	0.434	0.001	0.565	0.004	< .001	—	
Pb	Pearson's r	0.323	0.132	-0.121	0.591 ***	0.146	0.298	-0.089	-0.265	-0.289	—
	p-value	0.076	0.465	0.501	< .001	0.416	0.092	0.624	0.149	0.103	—

Note. * p < .05, ** p < .01, *** p < .001

Figura 5.12. Matriz de correlação das concentrações (em mg/L) dos metais e do Br nas águas do rio Alambari.

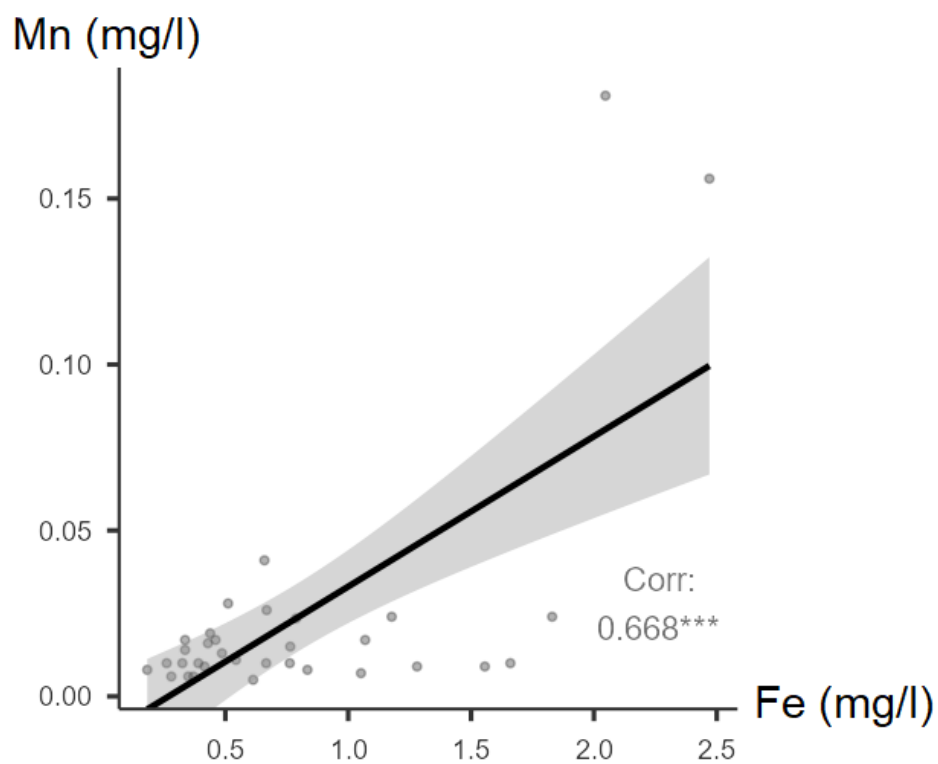


Figura 5.13. Gráfico correlacionando as concentrações de Fe e Mn.

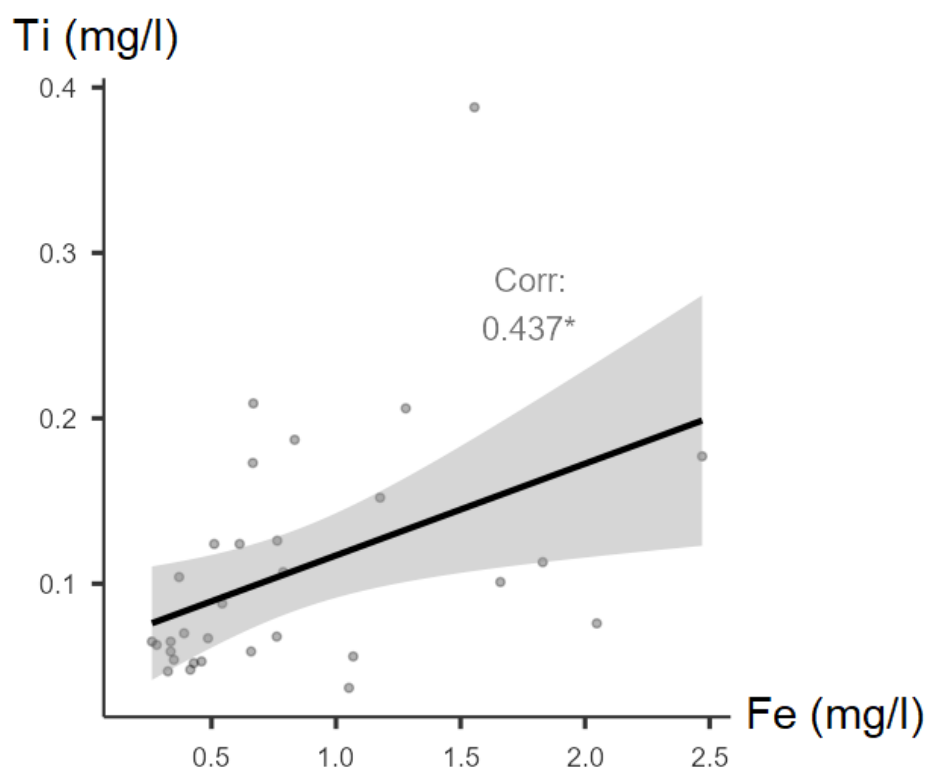


Figura 5.14. Gráfico correlacionando as concentrações de Fe e Ti.

Outros metais que apresentaram boa correlação foram o Ni com o Zn (Figura 5.15) e com o Pb (Figura 5.16). O coeficiente de correlação de Pearson para a relação entre Ni e Zn foi de $r = 0,648$ e para a relação entre Ni e Pb foi de $r = 0,591$.

O níquel pode ter origem natural, a partir da dissolução de rochas contendo arseniato e sulfureto. No entanto, a presença desse metal em águas pode estar associada a atividades antrópicas, sendo utilizado no processo de fusão de ligas metálicas, como catalisador e em pesticidas.

O chumbo é amplamente utilizado como aditivo em combustíveis, produção de baterias, tintas, blindagem anti-radiação e também na composição de pesticidas. Na literatura, a concentração total de Pb em águas naturais não poluídas não excede valores de 0,010 mg/L (MORELL E HERING, 1993). No caso das águas do rio Alambari, a concentração média de Pb de 0,006 mg/L indica que provavelmente os teores de Pb na água são de origem natural. Concentrações mais altas desse metal poderiam indicar poluição da água por águas residuais ou esgotos.

As entradas de zinco nas águas podem ocorrer durante a sua produção consumo e uso, descarte e recuperação. O zinco é amplamente utilizado na indústria, principalmente na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Além disso, o zinco é comumente liberado para o meio ambiente por processos naturais.

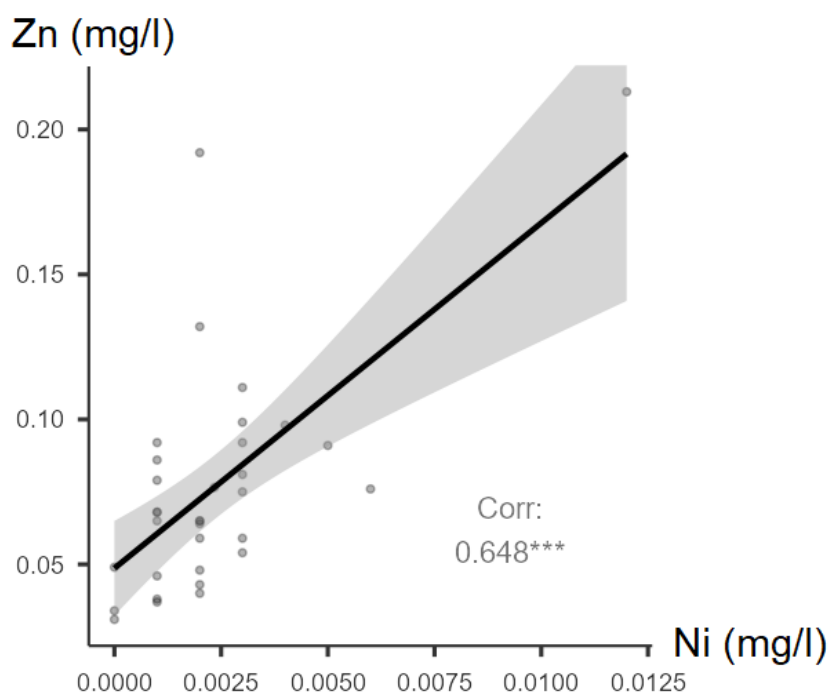


Figura 5.15. Gráfico correlacionando as concentrações de Ni e Zn.

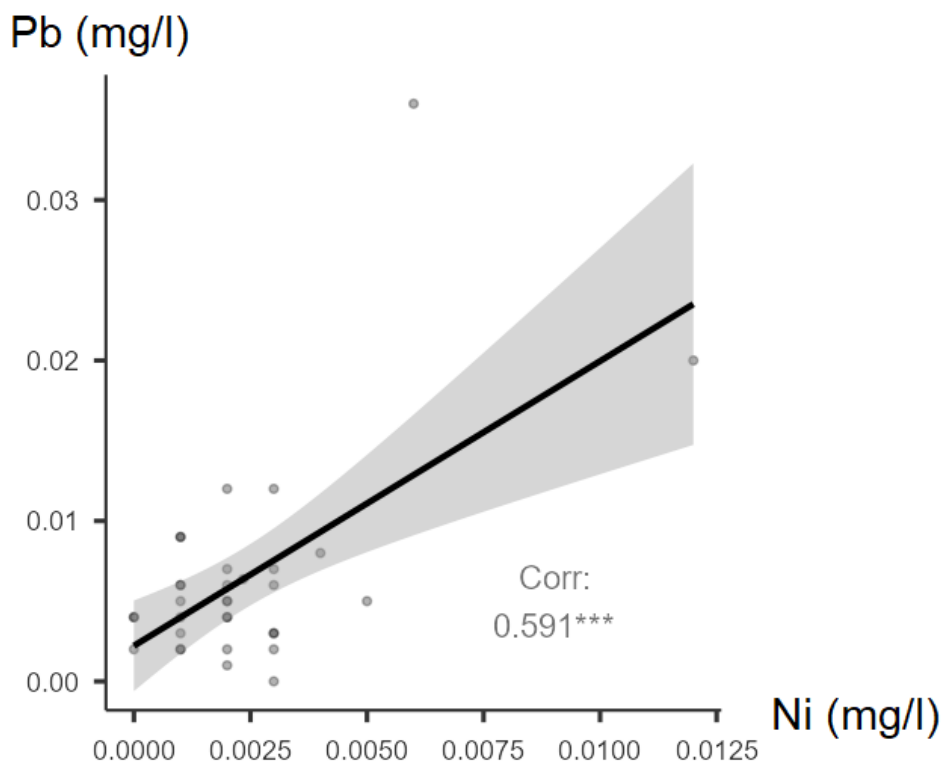


Figura 5.16. Gráfico correlacionando as concentrações de Ni e Pb.

O metal estrôncio se correlacionou positivamente com quatro outros elementos: Mn, Cu, Br e Rb. O coeficiente de correlação de Pearson foi de $r = 0,419$ para as concentrações de Sr e Mn (Figura 5.17), $r = 0,536$ para as concentrações de Sr e Cu (Figura 5.18), $r = 0,493$ para as concentrações de Sr e Br (Figura 5.19) e $r = 0,858$ para as concentrações de Sr e Rb (Figura 5.20). As relações de Sr com Cu e Br implicam na correlação entre Br e Cu (Figura 5.21, $r = 0,673$).

O estrôncio é usado para remover o chumbo de soluções eletrolíticas de zinco e na fabricação de ligas de alumínio utilizadas na indústria aeroespacial e automotiva, setor fortemente ativo na área de estudo, uma vez que São José dos Campos é sede do maior complexo aeroespacial da América Latina, que sugere a entrada desse elemento por origem antrópica. Além disso, o Sr também é empregado em aplicações elétricas e tintas, em dispositivos pirotécnicos e de sinalização por indústrias.

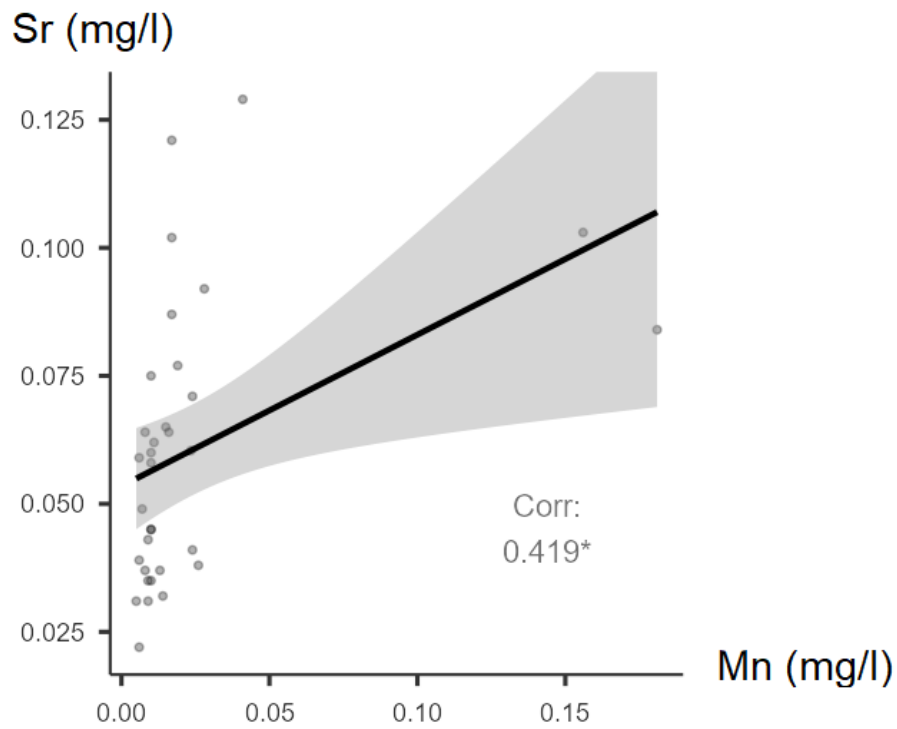


Figura 5.17. Gráfico correlacionando as concentrações de Sr e Mn.

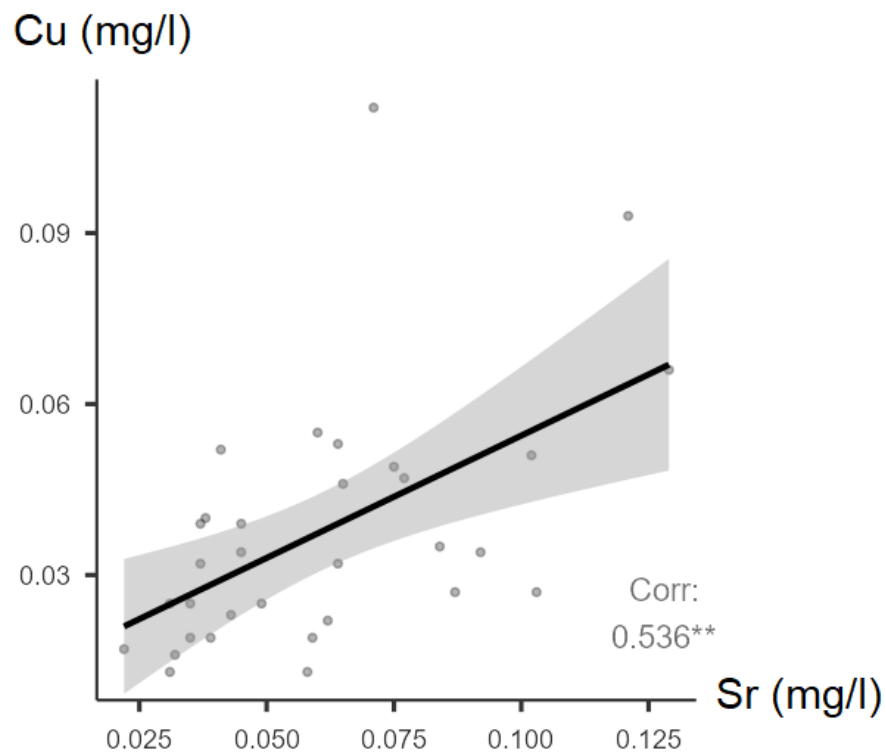


Figura 5.18. Gráfico correlacionando as concentrações de Sr e Cu.

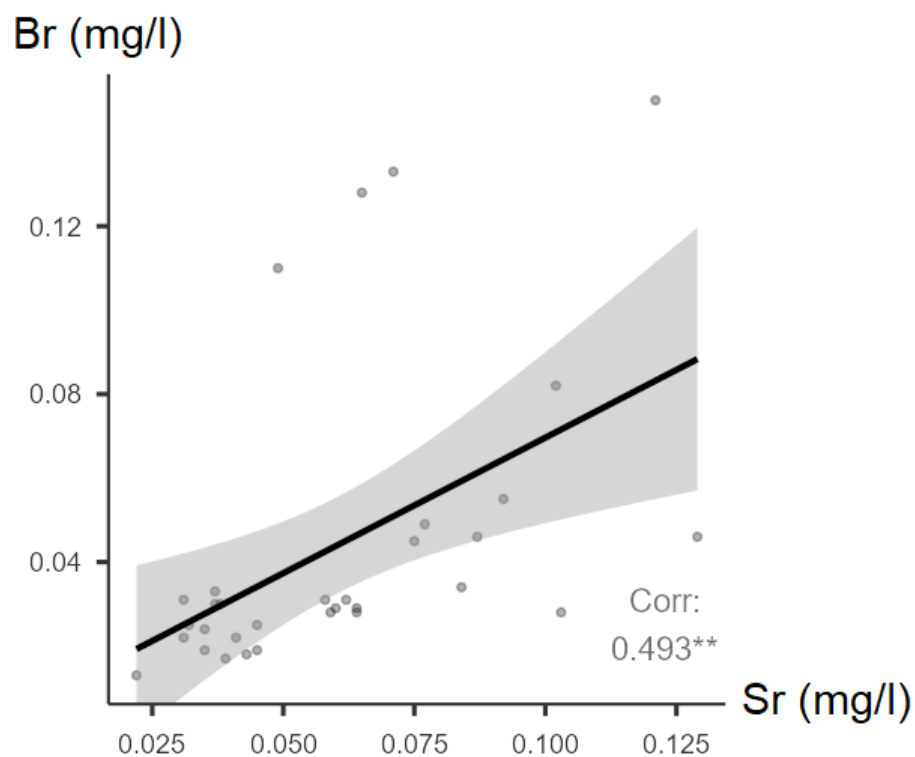


Figura 5.19. Gráfico correlacionando as concentrações de Sr e Br.

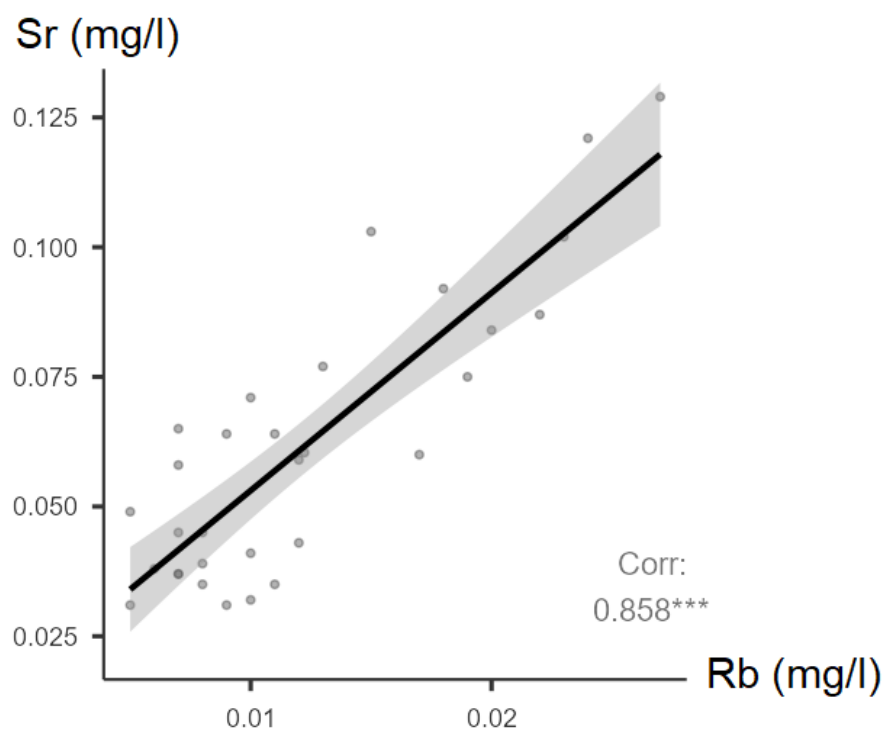


Figura 5.20. Gráfico correlacionando as concentrações de Rb e Sr.

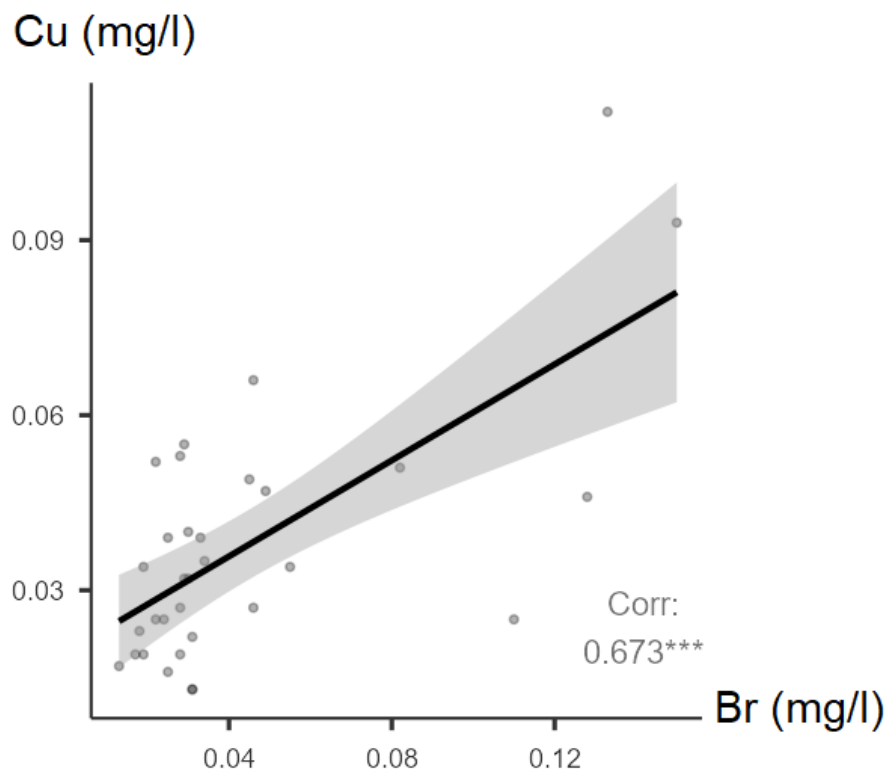


Figura 5.21. Gráfico correlacionando as concentrações de Br e Cu.

Com o propósito de analisar as correlações entre os principais elementos constituintes das águas do rio Alambari (Na, K, Ca, Mg e Cl) com os metais Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb, Ti e com o Br, foi confeccionada a matriz de correlação exibida na Figura 5.22. Destaca-se a relação entre o Br e o Cl (Figura 5.23), apresentando um coeficiente de correlação de Pearson de $r = 0,589$, com alto grau de significância estatística (valor $p < 0,001$). Outro teste também foi conduzido excluindo a amostra IL-02, uma vez que esta apresentou concentração *outlier* de cloreto, e foi observado um coeficiente de correlação de Pearson de $r = 0,825$ (Figura 5.24).

As águas do rio Alambari possuem um valor médio de concentração de 0,044 mg/L de brometo e 8,2 mg/L de cloreto (Tabelas 5.2 e 5.3). A fonte primária natural de tais halogênios em águas superficiais é a entrada pela água de chuva, que por sua vez pode conter constituintes salinos proveniente dos oceanos (TIFFANY *et al.*, 1969). Porém, o brometo pode ser adicionado ao sistema devido a entradas antropogênicas, como, por exemplo, a combustão de gasolina contendo dibrometo de etileno por veículos automotivos ou por práticas industriais que podem liberar efluentes com altas concentrações desse íon, uma vez que é muito usado na indústria como agente anti-combustão.

O alto nível de correlação entre Br e Cl pode representar uma contaminação de origem antrópica, mas isso só seria confirmado caso as concentrações desses elementos fossem bem

maiores na água do rio do que na água de chuva, conforme estudos de Tiffany *et al* (1969). Outra forma de descartar a possibilidade de contaminação de Br e Cl por atividades industriais seria a análise do histórico da concentração desses elementos, uma vez que sua ocorrência natural tende a levar dezenas a centenas de anos para apresentar variações significativas.

O estrôncio é frequentemente encontrado em minerais de cálcio, no entanto, as concentrações dos dois elementos geralmente não são diretamente correlacionadas (CANADÁ, 2018), conforme encontrado nas amostras de água do rio Alambari, que apresentou coeficiente de correlação de Pearson $r = 0,101$, sem grau de significância estatística (Figura 5.22).

		Na+	K+	Ca2+	Mg2+	Cl-	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb	Ti
Na+	Pearson's r	—														
	p-value	—														
K+	Pearson's r	0.499 ^{**}	—													
	p-value	0.004	—													
Ca2+	Pearson's r	0.502 ^{**}	0.611 ^{***}	—												
	p-value	0.003	< .001	—												
Mg2+	Pearson's r	-0.169	-0.071	0.211	—											
	p-value	0.355	0.698	0.247	—											
Cl-	Pearson's r	0.929 ^{***}	0.545 ^{**}	0.449 ^{**}	-0.039	—										
	p-value	< .001	0.001	0.010	0.831	—										
Fe	Pearson's r	0.392 [*]	0.207	0.341	0.215	0.347	—									
	p-value	0.027	0.255	0.056	0.238	0.052	—									
Mn	Pearson's r	0.503 ^{**}	0.561 ^{***}	0.614 ^{***}	-0.145	0.417 [*]	0.668 ^{***}	—								
	p-value	0.003	< .001	< .001	0.429	0.018	< .001	—								
Ni	Pearson's r	0.029	-0.140	-0.136	-0.208	0.019	0.124	0.001	—							
	p-value	0.874	0.446	0.457	0.253	0.917	0.492	0.995	—							
Cu	Pearson's r	0.322	-0.169	-0.201	-0.180	0.214	0.151	0.035	0.322	—						
	p-value	0.072	0.356	0.269	0.323	0.240	0.402	0.845	0.068	—						
Zn	Pearson's r	-0.025	-0.142	-0.255	-0.313	-0.029	-0.090	-0.068	0.648 ^{***}	0.212	—					
	p-value	0.890	0.437	0.159	0.081	0.875	0.617	0.706	< .001	0.237	—					
Br	Pearson's r	0.550 ^{**}	-0.084	-0.182	-0.056	0.589 ^{***}	0.195	-0.036	0.130	0.673 ^{***}	0.127	—				
	p-value	0.001	0.648	0.319	0.760	< .001	0.278	0.844	0.470	< .001	0.482	—				
Rb	Pearson's r	0.164	0.216	0.196	-0.215	0.137	0.037	0.334	0.079	0.403 [*]	0.026	0.234	—			
	p-value	0.386	0.252	0.300	0.253	0.471	0.844	0.066	0.672	0.025	0.890	0.204	—			
Sr	Pearson's r	0.270	0.135	0.101	-0.147	0.263	0.216	0.419 [*]	0.141	0.536 ^{**}	0.104	0.493 ^{**}	0.858 ^{***}	—		
	p-value	0.135	0.461	0.583	0.422	0.146	0.226	0.015	0.434	0.001	0.565	0.004	< .001	—		
Pb	Pearson's r	-0.137	-0.306	-0.251	-0.236	-0.151	0.132	-0.121	0.591 ^{***}	0.146	0.298	-0.089	-0.265	-0.289	—	
	p-value	0.456	0.089	0.165	0.194	0.409	0.465	0.501	< .001	0.416	0.092	0.624	0.150	0.103	—	
Ti	Pearson's r	-0.177	-0.158	-0.164	0.079	-0.206	0.437 [*]	0.052	0.225	-0.089	0.284	-0.199	-0.238	-0.234	0.323	—
	p-value	0.350	0.403	0.386	0.677	0.275	0.014	0.779	0.223	0.635	0.121	0.282	0.214	0.205	0.076	—

Note. * p < .05, ** p < .01, *** p < .001

Figura 5.22. Matriz de correlação dos elementos Na, K, Ca, Mg e Cl com os metais e Br.

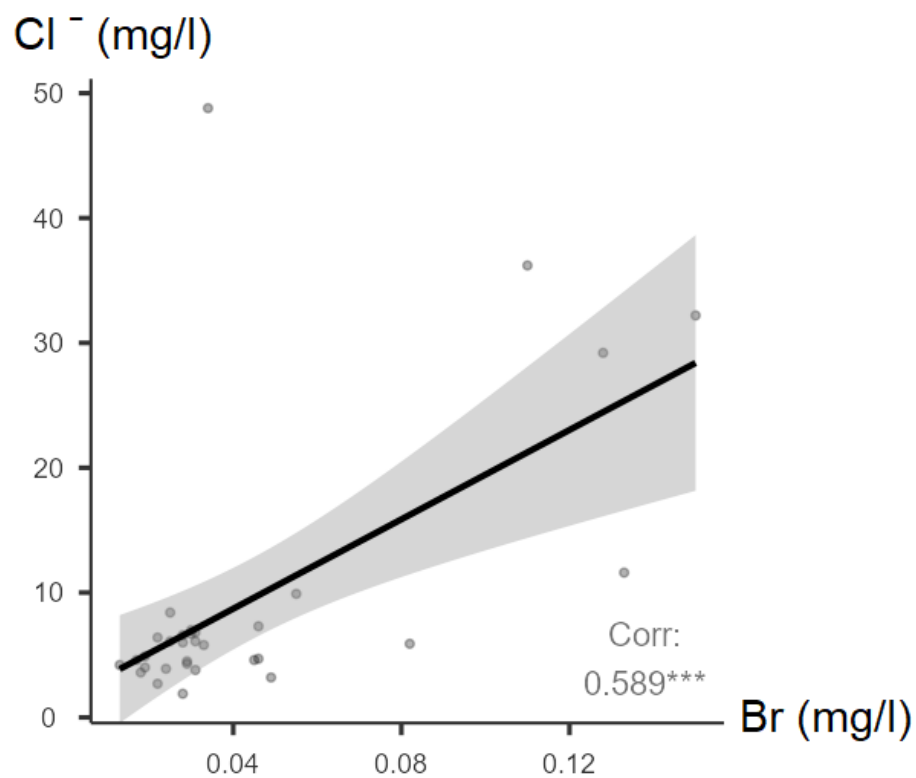


Figura 5.23. Gráfico correlacionando as concentrações de Br e Cl.

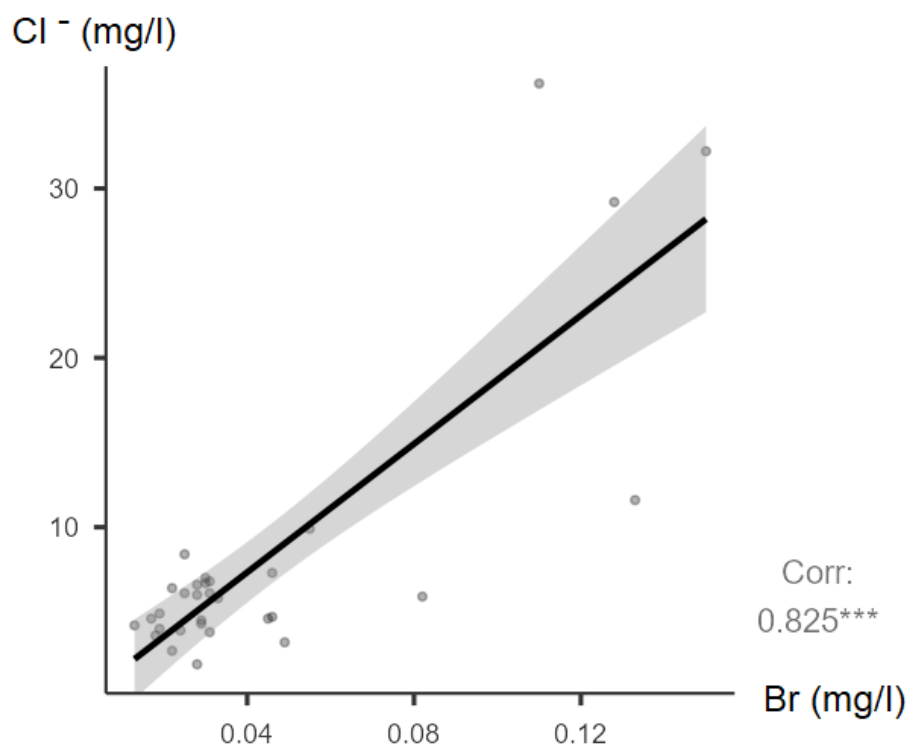


Figura 5.24. Gráfico correlacionando as concentrações de Br e Cl, desconsiderando a amostra *outlier* IL-02.

5.2. Relações entre água superficial e água da chuva

A composição das águas superficiais é enriquecida nos principais constituintes dissolvidos em relação à água da chuva, como frequentemente esperado no ciclo hidrológico (Figuras 5.25 e 5.26). Isso pode ser uma consequência das interações da chuva com as coberturas do solo/superfícies rochosas ou as entradas antrópicas no canal do rio.

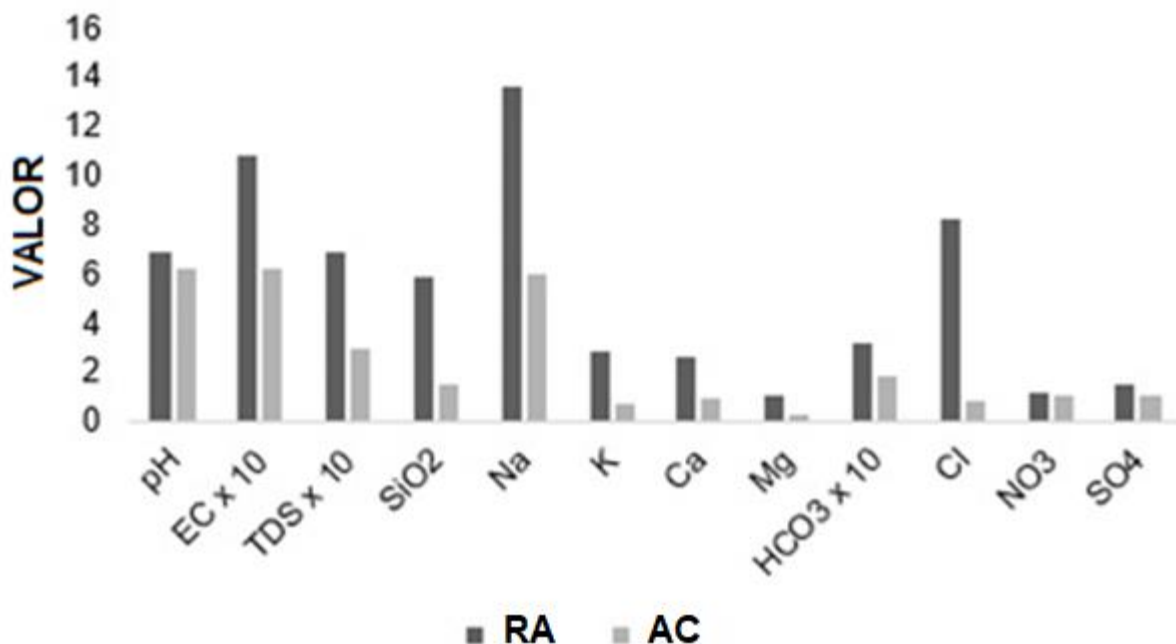


Figura 5.25. Comparação dos dados físico-químicos e dos constituintes principais em águas pluviais e superficiais amostradas na área de estudo. RA = valor médio no rio Alambari; AC = água da chuva. O pH é adimensional, EC em $\mu\text{S}/\text{cm}$ e outros parâmetros em mg/L .

A comparação de todos os dados hidroquímicos obtidos para os principais constituintes revela a influência direta da água da chuva na composição das águas superficiais, conforme mostrado no diagrama de Piper (PIPER, 1944) (Figura 5.27). Este diagrama destaca que a fácies hidroquímica de ambos os tipos de água corresponde à sódica bicarbonatada, como também confirmado pelo diagrama de Schoeller (SCHOELLER, 1962) (Figura 5.26).

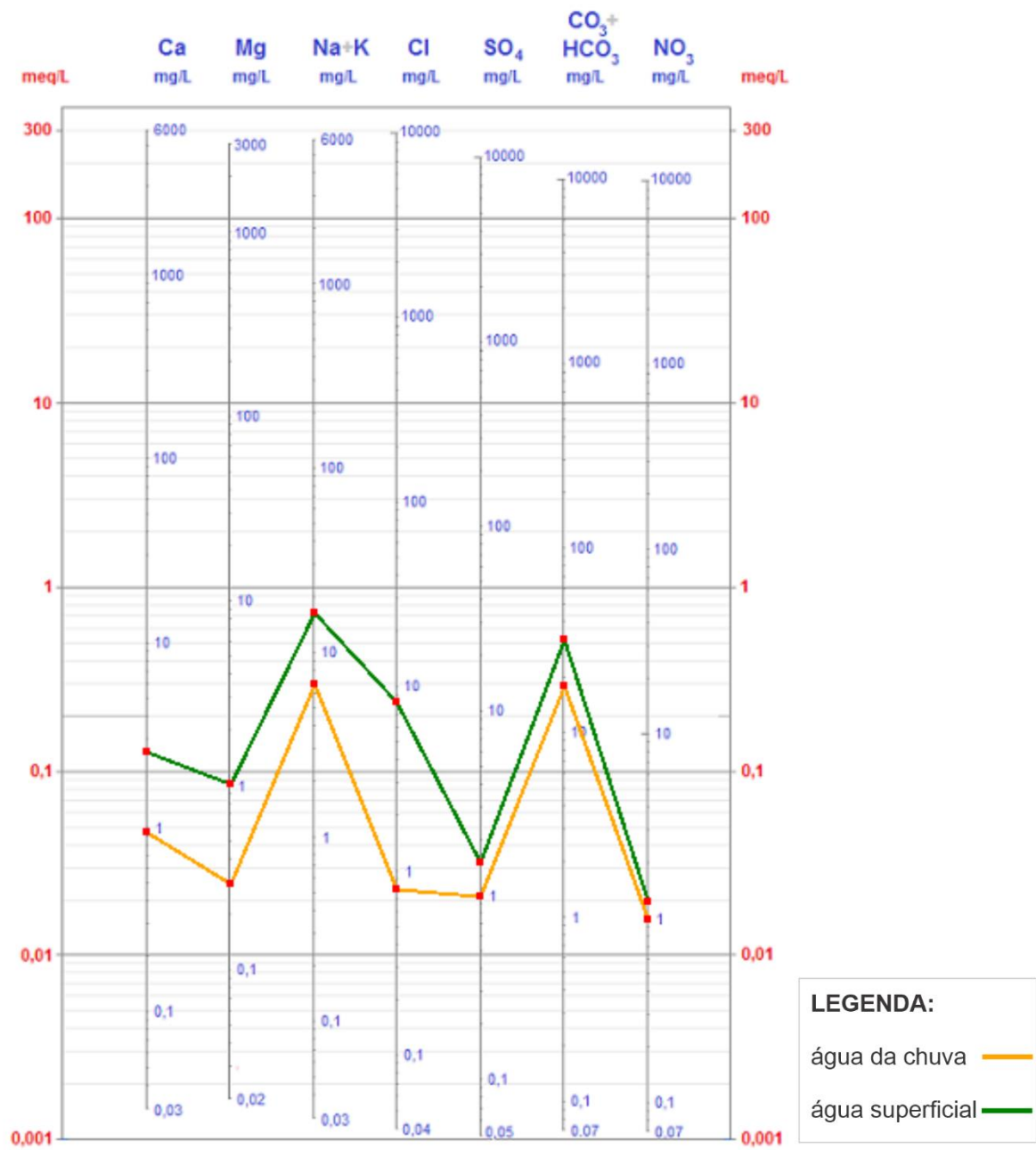


Figura 5.26. Dados para os principais cátions e ânions das águas analisadas neste estudo plotados em um diagrama de Schoeller (SCHOELLER, 1962). A água superficial corresponde ao valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari.

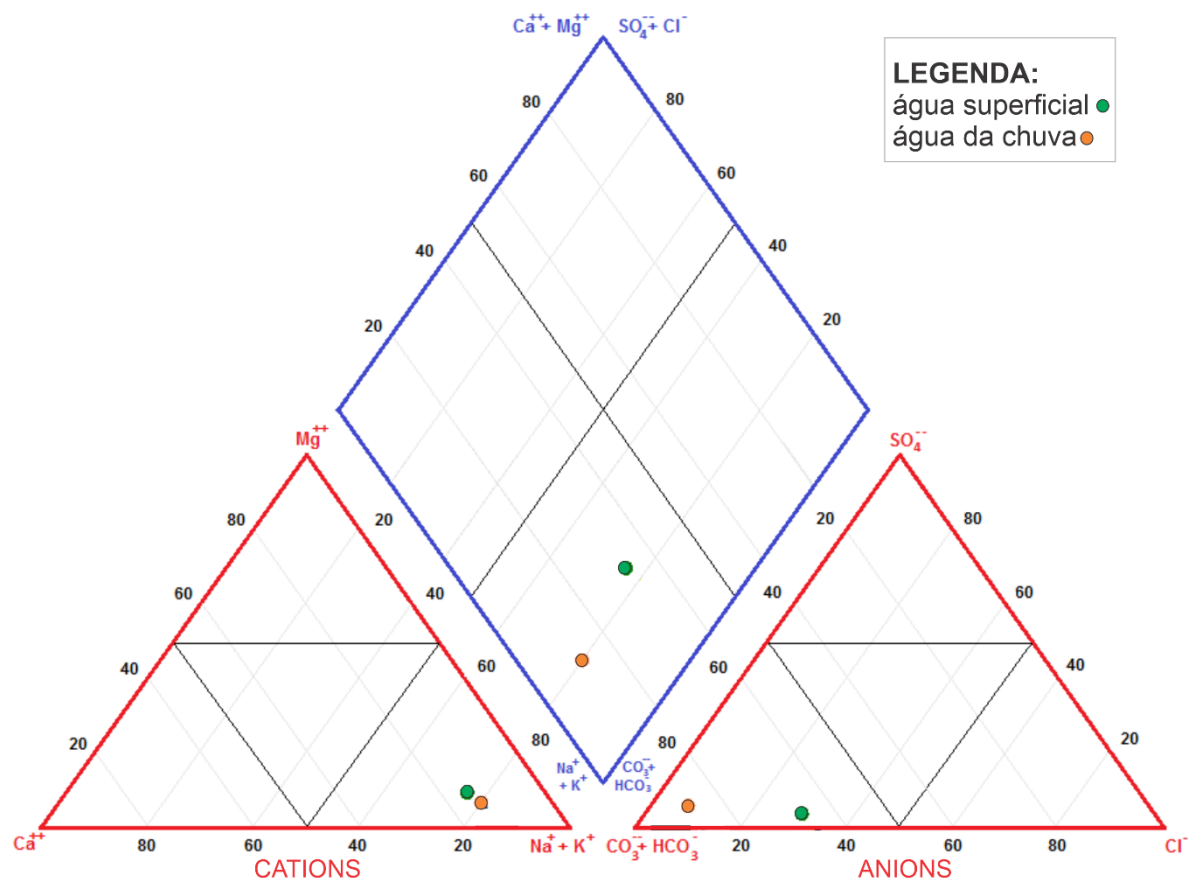


Figura 5.27. Dados para os principais cátions e ânions das águas analisadas neste estudo plotados em um diagrama de Piper (PIPER, 1944). A água superficial corresponde ao valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari.

Gibbs (1970) propôs diagramas para traçar dados hidrogeoquímicos de amostras de águas superficiais levando em consideração os processos de chuva, evaporação e interações água-rochas/solos. A Figura 5.28 mostra os dados analíticos relatados na Tabela 5.2 conforme plotados em ambos os diagramas de bumerangue de Gibbs, que sugerem a influência dominante dos efeitos de diluição pela água da chuva na composição hidroquímica das águas superficiais do rio Alambari.

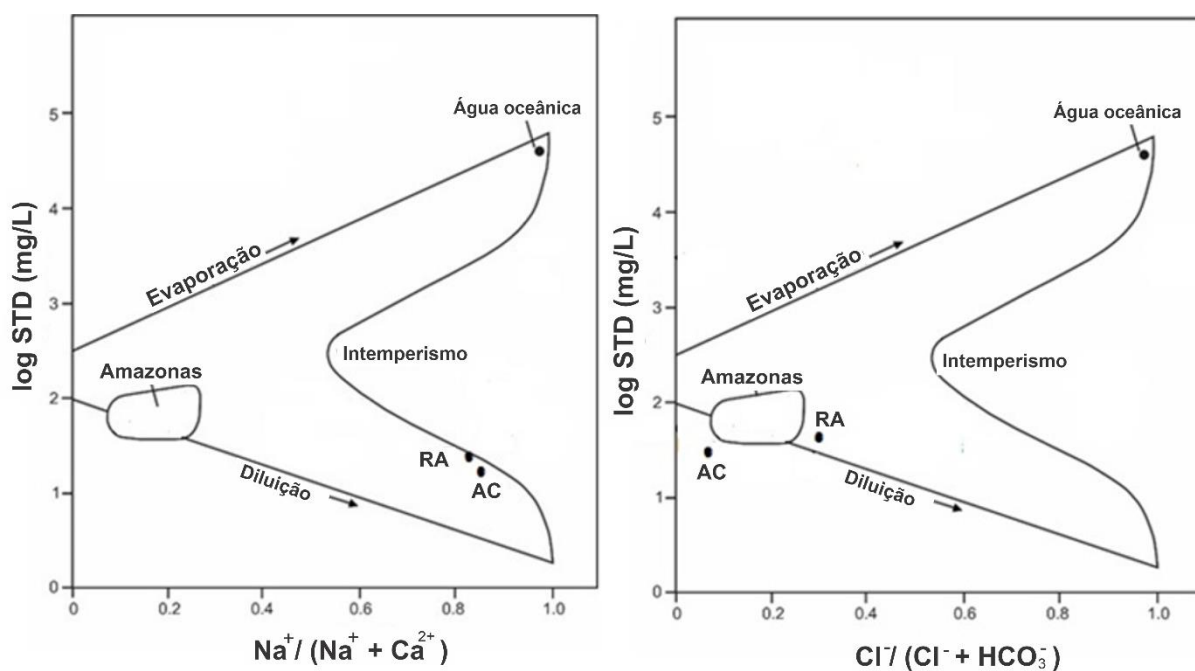


Figura 5.28. Dados hidroquímicos obtidos neste estudo para a composição das águas superficiais do rio Alambari plotados em um diagrama de Gibbs (GIBBS, 1970). O campo Amazonas representa os dados obtidos no rio Amazonas. RA = valor médio obtido nos pontos de monitoramento do rio Alambari. AC = água da chuva.

Em estudos voltados para bacias hidrográficas, Kumar (2014) apontou as dificuldades de um melhor entendimento dos aspectos litológicos devido à ampla gama de fatores envolvidos como intemperismo de silicatos, dissolução de carbonatos e evaporitos, entre outros. Assim, diagramas mais refinados têm sido sugeridos considerando, por exemplo, gráficos envolvendo razões dos íons principais HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (KUMAR, 2014). A Figura 5.29 mostra a inserção dos dados obtidos neste trabalho em tais diagramas para as águas superficiais do rio Alambari. Apesar de sua fácies bicarbonatadas preponderante (Figuras 5.26 e 5.27), os gráficos das relações bicarbonato/sódio vs. cálcio/sódio e magnésio/sódio vs. cálcio/sódio não indicam que a dissolução de carbonatos são os processos dominantes (Figura 5.29). Assim, o intemperismo dos silicatos tem um papel importante no controle do conteúdo de solutos nas águas superficiais do rio Alambari (Figura 5.29).

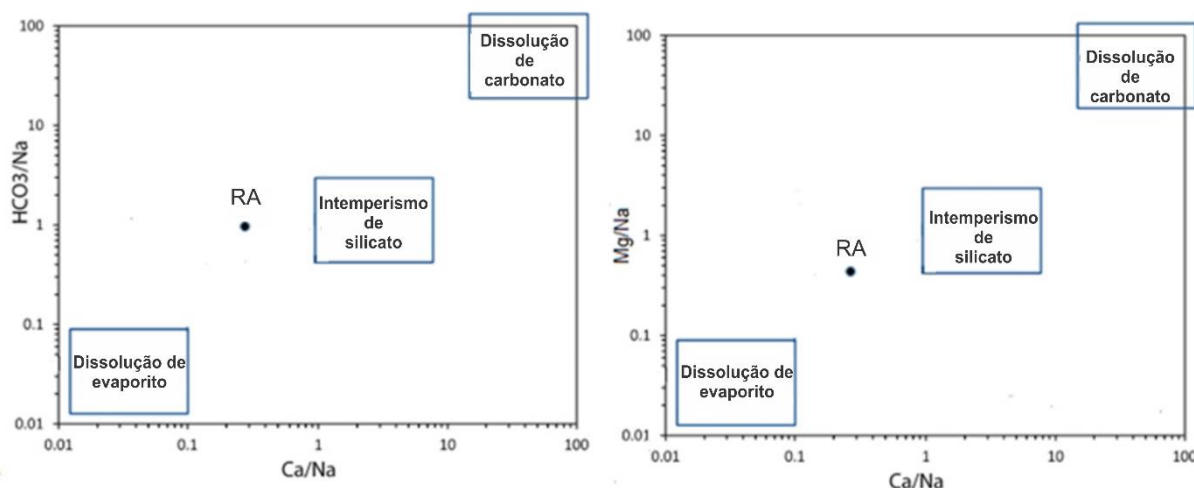


Figura 5.29. Gráfico bivariado (à esquerda) de $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ e gráfico bivariado (à direita) de $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ vs. $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ para identificar processos de intemperismo na área de estudo a partir da composição das águas superficiais do rio Alambari. RA corresponde ao valor médio obtido nos pontos de monitoramento.

5.3. Radioatividade nas águas

A faixa de concentração da atividade de radônio foi de 0,01-5,93 Bq/L (Tabela 5.1). O maior valor foi medido na amostra IL-01 que foi coletada em uma fazenda próxima a uma rodovia, onde o corpo d'água é relativamente estagnado, caracterizando pouca aeração e favorecendo a retenção de radônio. Se a leitura em IL-01 for considerada um valor *outlier* que poderia ser desconsiderado, então, o coeficiente de correlação de Pearson considerando o oxigênio dissolvido restante e os dados de radônio é $r = 0,43$ (Figura 5.30), sugerindo uma relação linear entre esses parâmetros.

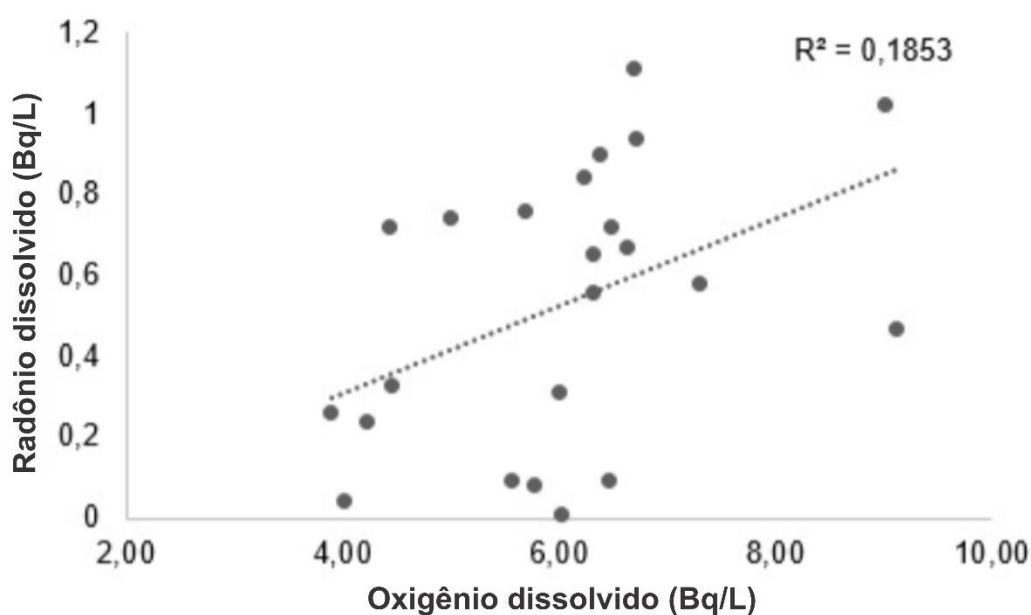


Figura 5.30. As relações de oxigênio dissolvido e radônio para todas as amostras de águas superficiais do rio Alambari analisadas neste estudo.

O teste de significância da hipótese nula por meio do cálculo do valor-p a partir dos coeficientes de correlação de Pearson tem sido tradicionalmente adotado para verificar a confiabilidade dos resultados obtidos (WASSERSTEIN & LAZAR, 2016). O valor p é a probabilidade de obter resultados de teste pelo menos tão extremos quanto os resultados realmente observados, sob a suposição de que a hipótese nula está correta. Um valor p muito pequeno significa que tal resultado extremo observado seria muito improvável sob a hipótese nula. Para o conjunto de dados de oxigênio dissolvido e radônio ($r = 0,43$; $n = 24$), a estimativa do valor p bicaudal é 0,036 e, pelos critérios convencionais, essa diferença é considerada estatisticamente significativa. Portanto, ambos os gases, oxigênio e radônio, seriam dissolvidos congruentemente ao longo do setor investigado do rio Alambari.

5.4. Qualidade das águas

A Tabela 5.4 exibe as concentrações médias dos elementos maiores e dos parâmetros físico-químicos das águas do rio Alambari obtidos nesse estudo (desconsiderando a amostra *outlier* IL-02), em comparação com os limites máximos de concentração estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005).

Tabela 5.4. Concentrações médias dos elementos maiores e dos parâmetros físico-químicos das águas do rio Alambari comparados aos limites máximos de concentração estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005).

Parâmetro	Unidade	Média rio Alambari	Limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro	Limites estabelecidos pelo CONAMA
Turbidez	FTU	10,38	5 FTU	40 FTU
STD ²	mg/L	75,70	500 mg/L	500 mg/L
Ca	mg/L	2,88	500 mg/L	N.E. ¹
Mg	mg/L	1,04	500 mg/L	N.E. ¹
Na	mg/L	14,78	200 mg/L	N.E. ¹
K	mg/L	3,08	N.E. ¹	N.E. ¹
SiO ₂	mg/L	5,85	N.E. ¹	N.E. ¹
Cl ⁻	mg/L	9,43	250 mg/L	250 mg/L
NO ₃ ⁻	mg/L	2,02	10 mg/L	10 mg/L
HCO ₃ ⁻	mg/L	34,31	N.E. ¹	N.E. ¹
SO ₄ ²⁻	mg/L	3,52	250 mg/L	250 mg/L
TL ³	mg/L	0,38	N.E. ¹	N.E. ¹
Surfactantes	mg/L	0,04	0,5 mg/L	N.E. ¹
²²² Rn	Bq/L	0,75	N.E. ¹	N.E. ¹

N.E.¹: não estabelecido; STD²: sólidos totais dissolvidos; TL³: tanino-lignina.

A média dos valores de turbidez (6,84 FTU) ultrapassa os limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021), de 5 FTU, mas está dentro do permitido pelo CONAMA (2005), de 40 FTU. A amostra IL-02 e a amostra IL-37, no entanto, apresentam 120 FTU e 42 FTU de turbidez respectivamente, ultrapassando ambos os limites estabelecidos pelos órgãos. Para o STD, todos os valores estão dentro dos requisitos de consumo do Ministério da Saúde Brasileiro (2021), e do CONAMA (2005), que correspondem a uma concentração de 500 mg/L.

As médias das concentrações de cálcio e magnésio foram, respectivamente, 2,88 e 1,04 mg/L, valores inferiores ao limite máximo permitido para ambos os elementos de acordo com o Ministério da Saúde Brasileiro (2021), que equivale a 500 mg/L. A concentração máxima de sódio na água potável permitida pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) é de 200 mg/L, acima dos valores encontrados para as águas do rio Alambari (média de 14,78 mg/L).

A concentração máxima de nitrato na água potável permitida por ambos Ministério da Saúde Brasileiro e CONAMA é de 10 mg/L (Ministério da Saúde Brasileiro, 2021; CONAMA, 2005), que está acima da faixa de 0,4-2,4 mg/L encontrada neste estudo, exceto para a amostra IL-02 do rio Alambari que ultrapassou os limites de potabilidade (25,8 mg/L). Acredita-se que esse valor discrepante esteja relacionado à contaminação por fossas sépticas e efluentes de esgoto.

Os níveis de cloreto nas águas do rio Alambari estão entre 1,9 e 48,8 mg/L (Tabela 5.2), que são inferiores ao valor de referência da diretriz de 250 mg/L na água potável, de acordo com o Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e com o CONAMA (2005).

A concentração máxima de sulfato na água potável permitida pelo Ministério da Saúde Brasileiro e pelo CONAMA é de 250 mg/L (Ministério da Saúde Brasileiro, 2021; CONAMA, 2005), que está acima dos valores encontrados aqui nas águas do rio Alambari (<1 a 27 mg/L) (Tabela 5.2).

A análise dos surfactantes nas águas do rio Alambari resultou na faixa de 0,011-0,302 mg/L (Tabela 5.1), indicando uma presença acentuada desses compostos na amostra outlier IL-02 próxima ao máximo permitido pelo Ministério da Saúde Brasileiro (0,5 mg/L) (Ministério da Saúde Brasileiro, 2021). O nível de tanino-lignina também foi maior na amostra de água IL-02 (2,6 mg/L; Tabela 5.1), indicando que ali ocorre uma maior influência de decomposição vegetal, porém ambos os órgãos reguladores não estabelecem limites para a concentração de tanino-lignina.

No ponto de monitoramento IL-02, a alta concentração de surfactantes juntamente com os altos teores de cloreto (48,8 mg/L) e nitrato (25,8 mg/L) sugere contaminação por efluentes domésticos, como produtos de limpeza, cosméticos e efluentes de esgoto. A localização deste ponto corrobora tal hipótese, uma vez que o ponto de coleta desta amostra se encontra próximo a uma tubulação de esgoto. É provável que os valores *outliers* dos parâmetros físico-químicos de turbidez (120 FTU), Eh (-170 mV) e EC (560 μ S/cm) (Tabela 5.1) analisados na amostra IL-02 do rio Alambari também estejam relacionados a essas entradas de contaminantes.

As normas brasileiras não incluem diretrizes para concentração de atividade de radônio (^{222}Rn) em água potável, mas o valor de 1 Bq/L e 0,1 Bq/L foram estabelecidos para ^{226}Ra (progenitor do ^{222}Rn) e ^{228}Ra , respectivamente (BRASIL, 2017). A OMS (2011) recomendou valores máximos de alfa e beta bruto em sistemas de abastecimento de água correspondentes a 0,5 Bq/L e 1 Bq/L, respectivamente. O Código Brasileiro de Águas Minerais (CBAM) considerou a presença de radônio dissolvido como critério para classificação das águas minerais, com base na unidade Mache, MU (1 MU = 10,2 Bq/L) (DFPM, 1966). De acordo com as diretrizes do CBAM, valores abaixo de 5 MU por litro indicam que as águas não são radioativas, como é o caso de todas as águas do rio Alambari analisadas neste trabalho.

Os metais analisados nesse trabalho (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb, Ti) e o halogênio Br são tóxicos para o ser humano e seu consumo pode trazer problemas a saúde. Os valores médios das concentrações encontradas para as águas do rio Alambari foram comparados aos limites

estabelecidos por dois órgãos governamentais de saúde e meio ambiente, o Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e o CONAMA (2005), e podem ser vistos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Comparação entre as médias das concentrações dos metais e Br das águas do rio Alambari e os limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005).

Elemento	Média rio Alambari (mg/L)	Limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (mg/L)	Limites estabelecidos pelo CONAMA (mg/L)
Fe	0,788	0,3	0,3
Mn	0,024	0,1	0,1
Ni	0,002	0,07	0,025
Cu	0,037	2	0,009
Zn	0,077	5	0,18
Br	0,044	0,025	N.E. ¹
Rb	0,012	N.E. ¹	N.E. ¹
Sr	0,060	N.E. ¹	N.E. ¹
Pb	0,006	0,01	0,01
Ti	0,107	N.E. ¹	N.E. ¹
Cr	0,009	0,05	0,05
Th	0,002	N.E. ¹	N.E. ¹
U	0,003	0,03	0,02

N.E.¹: não estabelecido.

O ferro apresentou média de concentração (0,788 mg/L) muito mais elevada em relação aos limites de estabelecidos por ambos os órgãos reguladores (0,3 mg/L). A concentração de ferro quase três vezes maior do que o limite superior estabelecido para águas potáveis torna necessário o tratamento da água, com adoção de procedimentos de remoção do teor de Fe.

O manganês apresentou valor de média de concentração (0,024 mg/L) inferior aos limites estabelecidos por ambos os órgãos públicos (0,1 mg/L), se mostrando quatro vezes menor do que o limite superior para águas potáveis.

O níquel tem concentração média de 0,002 mg/L, o que o classifica dentro dos limites de concentração aceitos por ambos os órgãos com uma margem satisfatória, sendo 0,07 mg/L o valor máximo estabelecido para águas potáveis pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e 0,025 mg/L para o CONAMA (2005).

A concentração média de cobre (0,037 mg/L) atende os limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro para águas potáveis, de 2 mg/L, porém, é superior ao limite determinado pelo CONAMA (2005), que corresponde a 0,009 mg/L.

Os metais Zn e Pb exibiram concentrações médias de 0,077 mg/L e 0,006 mg/L, respectivamente, o que os posicionam dentro dos limites aceitos para águas potáveis por ambos

os órgãos governamentais, uma vez que o Ministério da Saúde Brasileiro (2021) determina o limite máximo como 5 mg/L para o Zn e 0,01 para o Pb, e o CONAMA (2005) estabelece o valor máximo como 0,18 mg/L para o Zn e 0,01 para o Pb.

A Resolução do CONAMA (2005) que trata dos elementos químicos nas águas não contempla o brometo. Há, no entanto, um limite máximo para sua presença na água potável, estabelecido pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) de 0,025 mg/L. As águas do rio Alambari apresentaram concentração média de 0,044 mg/L de Br, o que indica que esse valor é superior ao máximo estabelecido para água potável. A União Europeia estabeleceu o valor máximo para o Br na água potável de 0,010 mg/L (UE, 1998), o que reforça que as concentrações de Br do rio Alambari são inapropriadas para o consumo humano sem tratamento adequado.

A concentração média foi de 0,003 mg/L para o urânio, a qual está dentro dos limites estabelecidos de 0,02 mg/L, para o CONAMA (2005) e 0,03 mg/L, para o Ministério da Saúde Brasileiro (2021). O cromo apresentou concentração média de 0,009 mg/L e está dentro dos limites estabelecidos por ambos os órgãos reguladores de (0,05 mg/L).

Os elementos rubídio, estrôncio, titânio e cobre não têm valores máximos permitidos para águas potáveis por ambos os órgãos de saúde e meio ambiente.

A Tabela 5.6 exhibe os resultados das análises de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e outros compostos orgânicos nas amostras coletadas no rio Alambari a montante (amostra 1) e a jusante (amostra 2) da área da Revap, e suas respectivas concentrações máximas permitidas pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005).

Para ambas as amostras, as concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno total e BTEX total foram inferiores a 1 µg/L, indicando que estão dentro dos limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (Ministério da Saúde Brasileiro, 2021), cujos valores máximos permitidos correspondem à 5,0 µg/L (benzeno), 0,17 mg/L (tolueno), 0,3 mg/L (etil-benzeno) e 0,5 mg/L (xilenos totais).

O CONAMA (2005) estabelece limites diferentes para os compostos BTEX em relação àqueles estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro para águas potáveis. O valor máximo permitido, de acordo com o CONAMA, é de 5,0 µg/L para o benzeno, 0,2 µg/L para o tolueno, 90 µg/L para o etil-benzeno e 300 µg/L para os xilenos totais, portanto, as concentrações dos compostos orgânicos das águas do rio Alambari são inferiores aos valores máximos estabelecidos pelo CONAMA (2005).

Para o p-bromofluorbenzeno e o tolueno d8, as concentrações são, respectivamente, 18 e 19,5 µg/L (amostra 1) e 19,2 e 19,3 µg/L (amostra 2). Tanto o Ministério da Saúde Brasileiro

(2021) quanto o CONAMA (2005) não estabelecem um valor máximo permitido para água potável para as concentrações de p-bromofluorbenzeno e tolueno d8.

Desta forma, os dados analíticos não indicaram alterações na concentração de BTEX e outros compostos orgânicos nas águas do rio Alambari devido às atividades industriais desenvolvidas pela Revap. Entretanto, devido à alta volatilidade destes compostos, a possibilidade de encontrá-los em concentrações maiores nos solos e sedimentos não pode ser descartada.

Além disso, a entrada dos compostos BTEX pode ocorrer por meio da contaminação por combustíveis automotivos, uma vez que a rodovia Presidente Dutra atravessa o rio Alambari.

Tabela 5.6. Análise de BTEX e outros compostos orgânicos em amostras coletadas no rio Alambari.

Parâmetro		Amostra 1	Amostra 2	Limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro	Limites estabelecidos pelo CONAMA
benzeno (µg/L)	Valor (µg/L)	< 1	< 1	5,0 µg/L	5,0 µg/L
	Incerteza	0,0671	0,0671		
tolueno (µg/L)	Valor (µg/L)	< 1	< 1	0,03 mg/L	0,2 µg/L
	Incerteza	0,0774	0,0774		
etilbenzeno (µg/L)	Valor (µg/L)	< 1	< 1	0,3 mg/L	90,0 µg/L
	Incerteza	0,0592	0,0592		
o-xileno (µg/L)	Valor (µg/L)	< 1	< 1	N.E. ¹	N.E. ¹
	Incerteza	0,0539	0,0539		
m+p xileno (µg/L)	Valor (µg/L)	< 2	< 2	N.E. ¹	N.E. ¹
	Incerteza	0,1272	0,1272		
xileno total (µg/L)	Valor (µg/L)	< 1	< 1	0,5 mg/L	300 µg/L
	Incerteza	0,0636	0,0636		
BTEX total (µg/L)	Valor (µg/L)	< 1	< 1	N.E. ¹	N.E. ¹
	Incerteza	0,0774	0,0774		
p-bromofluorbenzeno (µg/L)	Valor (µg/L)	18	19,2	N.E. ¹	N.E. ¹
tolueno d8 (µg/L)	Valor (µg/L)	19,5	19,3	N.E. ¹	N.E. ¹

N.E.¹: não estabelecido.

Ao comparar características químicas e físico-químicas do rio Alambari com as do rio Sinos, no Rio Grande do Sul, é possível afirmar que a maioria dos parâmetros do rio Alambari são semelhantes aos do rio Sinos. Conforme Blume et al. (2010), o rio Sinos é considerado um

rio de boa qualidade (entre 70 e 90 pontos de IQA - índice de qualidade de águas) no início de seu curso.

Nesse trecho, o rio Sinos apresenta 2,2 mg/L de valor máximo de nitrato, valores acima de 7 mg/L de oxigênio dissolvido, 100 mg/L como valor máximo de STD, pH médio de 7,3, valores de CE inferiores a 50 μ S/cm, turbidez inferior a 5 FTU, valores inferiores a 5 mg/L de cloreto, e médias de 8,56 mg/L para Ca e Mg, 2,99 mg/L para Na e 0,45 mg/L para Fe (BLUME et al, 2010).

Para os mesmos compostos, o rio Alambari apresenta médias de 1,2 mg/L (nitrato), 5,9 mg/L (oxigênio dissolvido), 68,83 mg/L (STD), 6,89 (pH), 108,0 mg/L (CE), 6,8 FTU (turbidez), 8,2 mg/L (cloreto), 3,64 mg/L (Ca e Mg), 13 mg/L (Na) e 0,79 mg/L (Fe), ou seja, apresentando uma qualidade próxima às águas do rio Sinos.

6. CONCLUSÕES

Amostras de águas provenientes de diversos pontos de monitoramento do rio Alambari foram coletadas, além da coleta de uma amostra de água pluvial da área de estudo para serem analisadas quanto a parâmetros físico-químicos e hidroquímicos com o objetivo de avaliar a eventual liberação de contaminantes para os recursos hidrológicos, a qualidade da água e identificar possíveis impactos ambientais ali ocorridos.

A Revap, por ser uma refinaria de petróleo, pode gerar efluentes contendo contaminantes como hidrocarbonetos, metais pesados, ferro, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, entre outros. Os compostos orgânicos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que são hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos estão normalmente contidos no petróleo e seus derivados, principalmente gasolina e diesel. Portanto, eles são encontrados em concentrações significativas em refinarias, bem como em águas residuais de indústrias químicas e petroquímicas. Segundo Mariano (2005), devido às refinarias consumirem elevadas quantidades de água, geram grande quantidade de despejos líquidos, que é relativamente proporcional à quantidade de óleo refinado.

Nesse cenário, a contaminação dos corpos hídricos pela atividade da Revap, seria indicada pela alta concentração dos compostos acima citados.

Os resultados das análises hidroquímicas dos compostos inorgânicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, bicarbonato, rubídio, estrôncio, cloreto, brometo, sulfato, nitrato, sílica, surfactantes, tanino e lignina), dos metais pesados (ferro, manganês, níquel, cobre, zinco, chumbo, titânio, vanádio, cromo, tório e urânio), dos parâmetros físico-químicos (temperatura, turbidez, pH, Eh, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido), da concentração da atividade do ^{222}Rn e dos compostos orgânicos BTEX não permitiram afirmar que a atividade da refinaria afeta a qualidade das águas do rio Alambari, com relação a estes parâmetros.

Os únicos valores que se mostram discrepantes em relação às demais amostras é o da amostra IL-02, que se encontra a montante da refinaria e, portanto, descarta-se a possibilidade de que esse ponto sofra influência da Revap.

A amostra de água atípica do rio Alambari (IL-02) apresentou valores distintos para a maioria dos parâmetros analisados: turbidez (120 FTU), potencial redox Eh (-170 mV), condutividade elétrica (CE) (560 $\mu\text{S}/\text{cm}$), sódio (52,2 mg/L), potássio (10,3 mg/L), cálcio (11,4 mg/L), bicarbonato (108 mg/L), cloreto (48,8 mg/L), nitrato (25,8 mg/L), sulfato (27 mg/L), sílica (15,4 mg/L), Sólidos Totais Dissolvidos (STD) (299,8 mg/L), surfactantes (0,302 mg/L) e tanino-lignina (2,6 mg/L). Nesse ponto de monitoramento, a composição pode estar relacionada a uma contribuição excessiva de efluentes domésticos evidenciada por seu alto teor

de surfactantes e também por efluentes de esgoto conforme indicado por sua maior concentração de cloreto e nitrato. Isso é corroborado pelo fato de o ponto de coleta da amostra IL-02 estar localizado próximo a uma tubulação de esgoto.

Outra amostra *outlier* de água do rio Alambari (IL-01) foi identificada considerando a concentração de atividade do radônio dissolvido, que correspondeu a 5,9 Bq/L. Tal amostra foi coletada em uma fazenda próxima a uma rodovia, onde o corpo d'água é relativamente estagnado, caracterizando pouca aeração e favorecendo a retenção de radônio.

A análise de BTEX e outros compostos orgânicos nas águas do rio Alambari indicou valores semelhantes para amostras coletadas a montante e a jusante da área da Revap, portanto não é possível afirmar que a refinaria afeta significativamente a concentração de BTEX e outros compostos orgânicos nas águas, no entanto, a alta volatilidade desses compostos prejudica a investigação, podendo estes estarem presentes em maiores quantidades no solo e/ou sedimento. A presença da rodovia Presidente Dutra na área de estudo também pode contribuir pra a contaminação desses compostos, devido à alta circulação de veículos.

Diversas correlações significativas foram obtidas a partir do conjunto de dados adquirido das águas do rio Alambari, por exemplo, entre os seguintes pares de parâmetros: oxigênio dissolvido e radônio ($r = 0,43$), CE e STD ($r = 0,98$), CE e sódio ($r = 0,91$), CE e cloreto ($r = 0,84$), CE e bicarbonato ($r = 0,89$), STD e bicarbonato ($r = 0,90$). Entre os metais e o brometo presentes nas águas do rio Alambari, destacam-se as correlações significativas entre Fe e Mn ($r = 0,67$), Fe e Ti ($r = 0,44$), Ni e Zn ($r = 0,65$), Ni e Pb ($r = 0,59$), Sr e Mn ($r = 0,42$), Sr e Cu ($r = 0,54$), Sr e Br ($r = 0,49$), Sr e Rb ($r = 0,86$), Br e Cu ($r = 0,67$), Br e Cl ($r = 0,59$).

Os diagramas hidrogeoquímicos tradicionais foram úteis para revelar características importantes do sistema hidrológico investigado. O diagrama de Schoeller destacou a composição aprimorada dos principais constituintes dissolvidos nas águas superficiais em comparação com a água da chuva. O diagrama de Piper mostrou fácies hidroquímicas semelhantes de águas pluviais e superficiais, ou seja, sódicas bicarbonatadas, caso de 88% das amostras do rio Alambari. Nas demais amostras, foram classificadas como sódicas cloretadas (9%) e sódicas mistas (3%, referente a amostra outlier IL-02).

Dois diagramas de bumerangue de Gibbs sugeriram que a composição hidroquímica das águas do rio Alambari é influenciada predominantemente pelos efeitos de diluição causados pela água da chuva. Gráficos das relações bicarbonato/sódio, cálcio/sódio e magnésio/sódio indicam que o intemperismo dos silicatos tem um papel importante no controle do conteúdo de solutos nas águas superficiais do rio Alambari.

Em relação à qualidade das águas do rio Alambari, em comparação com os limites máximos estabelecidos pelo Ministério da Saúde Brasileiro (2021) e pelo CONAMA (2005) para águas potáveis, somente os valores médios de turbidez, ferro, cobre e brometo das águas do rio Alambari foram superiores aos estabelecidos. Os demais parâmetros e os compostos orgânicos BTEX têm concentrações dentro dos limites máximos estabelecidos pelos órgãos públicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. Origem e evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, DNPM-DGM, Boletim, 241, 36p. 1967.
- AMORIM, D. D., FERREIRA, M. E. Um estudo sobre a qualidade das águas do Rio Paraíba do Sul no Vale do Paraíba do Sul no período de 1978 a 1994. Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (disponível em CD), Belo Horizonte, MG. 2000.
- AVELLAR, R. G. Rio Paraíba do Sul – Sua Importância como Recurso Hídrico e os Impactos de sua Exploração em Relação aos Usos Múltiplos. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET (RJ). 81 p. 2015.
- BLUME, K. K., MACEDO, J. C., MENEGUZZI, A., SILVA, L. B., QUEVEDO, D. M., RODRIGUES, M. A. S. Water quality assessment of the Sinos River, Southern Brazil. Braz. J. Biol., vol. 70. no. 4, p. 1185-1193. 2010.
- BONOTTO, D.M. Comportamento hidrogeoquímico do ^{222}Rn e isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais. [Post PhD thesis]. Rio Claro (SP): São Paulo State University; 223 p., 1996.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas no Brasil. Diário Oficial da União. 28 dez, 2001.
- CANADÁ. Strontium in Drinking Water - Guideline Technical. Document for Public Consultation. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, Government of Canadá, 68 p. 2018.
- CARNEIRO, C.; NEVES, B. B. B. Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, São Paulo: Ed. Beca. 673p. 2004.
- CARVALHO, A. M. A. D.; VIDAL, A. C.; KIANG, C. H. Delimitação do embasamento da Bacia de Taubaté. Revista do Instituto de Geociências- USP, São Paulo. v.11, n.1, p. 19-32, 2011.
- CARVALHO, A. M., HIRATA, R. Hidrogeologia e os recursos hídricos subterrâneos. In: PORTO, Rubem La Laina. Fundamentos para a gestão da água. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente. Cap.6, p.89-110, 2012.
- CETESB (São Paulo). Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2013-2015 [recurso eletrônico] / CETESB; Execução Rosângela Pacini Modesto; Colaboração Blas Marçal Sanchez. São Paulo: CETESB, 2016.
- CLAYTON, C.G. Nuclear Geophysics. Pergamon, Oxford, 479 pp, 1983.
- CLIMATE DATA: SÃO JOSÉ DOS CAMPOS. Climate data. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/sao-jose-dos-campos-6151/>>. Acesso em: 03 set. 2018.

COGNÉ, N.; COBBOLD, P. R.; RICCOMINI, C.; GALLAGHER, K. Tectonic setting of the Taubaté Basin (southeastern Brazil): Insights from regional seismic profiles and outcrop data. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 42, p. 194-204, 2013.

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.

DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. Estudo de águas subterrâneas. Região Administrativa 3: Vale do Paraíba. São Paulo, 4v. 1977.

DFPM (Division for Supporting the Mineral Production). The mining code, the mineral waters code and how applying research in a mineral deposit, 8th edn., DFPM, Rio de Janeiro. 1996.

DURRIDGE. RAD7 RAD H2O Radon in Water Accessory-Owner's Manual. DurrIDGE Co. Inc., Bedford, MA, USA. 2009a.

DURRIDGE. RAD7 Radon Detector-User Manual. DurrIDGE Co. Inc., Bedford, MA, USA. 2009b.

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

FERNANDES, F. L. & CHANG, H. K. Modelagem gravimétrica da bacia de Taubaté. Valedo rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 19, n. 2, p. 131-144, 2001.

FERNANDES, F. L. & CHANG, H. K. Modelagem gravimétrica da bacia de Taubaté. Valedo rio Paraíba do Sul, leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 19, n. 2, p. 131-144, 2001.

FERNANDES, F.L. & CHANG, H.K. Arcabouço estrutural da Bacia de Taubaté. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 9, Búzios. Boletim de Resumos... Búzios: Sociedade Brasileira de Geologia, 2003, p. 367-370, 2003.

FERNANDES, F.L. Arcabouço estrutural e evolução da Bacia de Taubaté - SP. Ouro Preto. 147 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. 1993.

FLÜGGE, S., ZIMENS K. E. Die bestimmung von korngrossen und diffusionkonstanten aus dem emaniervermogen (Die theorie der emanier-methode). *Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig)* B42, pp 179-220, 1939.

FOLHES, M. T. & FISCH, G. Caracterização climática e estudo de tendências nas séries temporais de temperatura do ar e precipitação em Taubaté (SP). *Revista Ambiente e Água—An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, Taubaté, v 1, n.1, p. 62-70, 2006

GAILLARDET, J., VIERS, J., DUPRÉ, B. Natural Abundances of Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry*. Vol. 5. pp. 225-272. 2003.

GALVIN, R. M. Occurrence of metals in waters: An overview. *Water SA*, Vol. 22 No. 1 January. 1996.

- 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, Y. & ALMEIDA, M. A. Aspectos estruturais na geomorfologia da área pré-cambriana de São Paulo e Paraná. XXX Congr. Bras. Geol., Recife, PE, Anais, 2: 360-367. 1978.
- HASUI, Y. & PONÇANO, W.L. Organização estrutural e evolução da Bacia de Taubaté. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, n. 30, 1978, Recife. Anais... Recife: SBG. v.1, p. 368- 381, 1978.
- HEM, J.D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S.G.S. Water Supply Paper, 1473, pp. 1-269, 1959.
- HIRATA, R. C. A. 1994. Fundamentos e estratégias de proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas: estudo de casos no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Base de dados por municípios das Regiões Geográficas Imediatas e Intermediárias do Brasil, 1996.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo Demográfico de 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.
- 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.
- MANCINI, F. Estratigrafia e aspectos da tectônica deformadora da Formação Pindamonhangaba, Bacia de Taubaté, SP. 1995. Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- MARENGO, J. A.&ALVES, L, M. Tendências hidrológicas da bacia do rio Paraíba do Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia*, São José dos Campos, v. 20, n 2, p. 215-226, 2005.
- MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Interciência, 2005.
- MARQUES, A. Evolução tectono-sedimentar e perspectivas exploratórias da Bacia de Taubaté, São Paulo, Brasil. *Bol. Geoci. PETROBRÁS*, 4(3):253-262. 1990.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE 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.
- MOREL F.M.M., HERING J.G. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry* Wiley and Sons Inc. New York (USA). 1993.
- NASCIMENTO, P. S. R. Aspectos geomorfológicos do município de São José dos Campos (SP): Ênfase na área urbana. 2005. *Revista eletrônica do Curso de Geografia do Campus Avançado de Jataí – GO*. 2005.

OMS (Organização Mundial da Saúde). Diretrizes para a qualidade da água potável, 4th ed., WHO Press, Geneva. 2011.

PADILHA, A. L.; TRIVEDI, N. B.; VITORELLO, Í.; COSTA, J. M. Geophysical constraints on tectonic models of Taubaté Basin, southeastern Brazil. *Tectonophysics*, 196, 157-172, 1991.

PENIDO, A. S. Programa de Revitalização de Nascentes em Ambiente Urbano: Estudo de Caso do Processo de Criação e Consolidação de uma Política Pública em São José dos Campos - SP. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo. 233 p. 2013.

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

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE (PMSJC/SEMEA). Secretaria do Meio Ambiente São José dos Campos - Relatório de Atividades 2005-2012. São José dos Campos, 77 p. 2013.

RICCOMINI, C. & COIMBRA, A. M. Geologia da bacia sedimentar. In: NEGRO JUNIOR, A.; FERREIRA, A. A., ALONSO, U. R.; LUZ, P. A. C. (eds) Solos da Cidade de São Paulo. ABEF/ABMS, p.37-94. 1992.

RICCOMINI, C. O Rift Continental do Sudeste do Brasil. 1989. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo- Instituto de Geociências, São Paulo, 1989.

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L. G.; FERRARI, A. L. Evolução geológica do rift continental do sudeste do Brasil. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELI, A.; CARNEIRO, C.; NEVES, B. B. B. Geologia do continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, São Paulo: Ed. Beca. 673p. 2004.

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

SOARES, P. V.; PEREIRA, S. Y.; SIMÕES, S. J. C.; BERNARDES, G. P.; BARBOSA, S. A. (2008). Mapa de infiltração do alto e médio Vale do Paraíba do Sul com base em elementos do meio físico e na precipitação. *Revista Ambiente e Água– An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, Taubaté, v. 3, n. 1, 2008.

TIFFANY, M.A.; WINCHESTER J.W.; LOUCKS R.H. Natural and Pollution sources of iodine, bromine, and chlorine in the great lakes. *Journal of Water Pollution Control Federation*. Vol. 41, No. 7, pp. 1319-1329, 11 p. Jul. 1969.

UE – UNIÃO EUROPEIA. Directiva 98/83/CE do Conselho. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, Lisboa, Série L, v.330, n.32, 05 dez. 1998.

VIDAL, A. C. & CHANG, H, K. Análise geoestatística da salinidade dos aquíferos da bacia de Taubaté. *Brazilian Journal of Geology*, São Paulo, v. 34, n.1, p. 109-116, 2004.

VIDAL, A. C.; FERNANDES, F. L.; KIANG, C. H. Distribuição dos arenitos na bacia de Taubaté–SP. *Geociências*, São Paulo, 2004.

WASSERSTEIN, R. L., & LAZAR, N. A. The ASA's Statement on p-Values: Context, Process, and Purpose. *The American Statistician*, 70 (2), 129-133. 2016.

WHO (World Health Organization) (1986). Directives de Qualité pour l'eau du Boisson, Vol. I, II y III. Geneve (Switzerland).

WHO (World Health Organization). Environmental Health Criteria; 214. Human exposure assessment. International Programme on Chemical Safety. Geneva: WHO, 2000.

ZALÁN, P. V.; OLIVEIRA, J. A. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. Boletim de Geociências da Petrobras, v.13, n. 2, p. 269-300, 2005.