

WILLIAM CEZAR POLLÔNIO MACHADO

**INDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA HIDROGRÁFICA
DO RIO PATO BRANCO**

CURITIBA

2006

WILLIAM CEZAR POLLÔNIO MACHADO

**INDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA NA BACIA HIDROGRÁFICA
DO RIO PATO BRANCO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, Curso de Pós-Graduação em Geologia, Área de Concentração Geologia Ambiental, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt

Co-orientadores: Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani

Prof. Dr. Ermani Francisco da Rosa Filho

CURITIBA

2006

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Manoel e Hermínia pela possibilidade de aprender.

À minha esposa Nilce e meus filhos Mariana, William e Heloísa pela compreensão da ausência.

“Na natureza não existem prêmios sequer punições.
Apenas conseqüências”.

James Wistler

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Paraná, curso de Pós-Graduação em Geologia pela oportunidade.

Ao corpo docente da Pós-Graduação em Geologia da UFPR e a secretária Sarita Pavin pela atenção e presteza.

Ao Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt pelo apoio e orientação.

A Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos na pessoa de Sandra Mara Queiroz.

Ao Instituto Ambiental do Paraná nas pessoas de Maria Lúcia Biscaia Maranhão, Ana Márcia Nieweglosky, Marilene Tosin Gabardo, Ivonete Coelho, Rosana Baldani, Renato Bunkow, Leda Dias, Luis Zaransky e equipe do laboratório.

Ao Escritório Regional de Toledo nas pessoas de Iria Mattiello “*in memorian*”, Dirce Keper Entler e Valdemar Minosso.

Ao Escritório Regional de Pato Branco nas pessoas de Wilfried Schwarz, Ermes Chioquetta, Gilmar de Franceschi, Leila Zanmaria e Marcos Bertani Gazola.

À Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente nas pessoas de Edson Manassés, Jorge Luiz Vaine, Paulo Mastec, Edson Sakae Nagashima, Paulo Kiehl, Norberto Ramon, Júlio Alberto Habitzreuter Jr. e Nilson A. de Moraes.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus do sudoeste nas pessoas de Julio Tomazoni, Ricardo Hernandez Hernandez, Nadia Sanzovo, Márcia Signhorini, Roberta Roncatti e Cleci Irene Trentin Kruger , e José Chiapin.

Ao amigo Ricardo Germano Kürten Ihlenfeld.

Ao amigo Valter Antonio Becegato.

A Professora Stela Barwinski.

Aos agricultores das estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.

Às colegas Renata Fonseca, Renata , Paulo, Sandro, pela convivência e ajuda.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xix
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	01
CAPITULO I CONTEXTUALIZANDO A PESQUISA	03
1.1 PROBLEMATIZAÇÃO	03
1.2 JUSTIFICATIVA.....	07
1.3 OBJETIVOS	08
1.3.1 Geral	08
1.3.2 Específicos.....	08
1.4 HIPÓTESES E TESES	08
CAPITULO II REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS	10
2.1 BACIAS HIDROGRÁFICAS COMO UNIDADE DE PLANEJAMENTO	10
2.2 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS .	11
2.3 DIMENSÃO DA REDE DE MONITORAMENTO	13
2.4 TIPOS DE MONITORAMENTO.....	14
2.5 PLANEJAMENTO E UTILIZAÇÃO DA REDE	15
2.6 REDE DE MONITORAMENTO	17
2.7 DETERMINAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM	18
2.8 FREQUÊNCIA DA AMOSTRAGEM	20
2.9 ESCOLHA DOS PARÂMETROS A SEREM MEDIDOS	21
2.10 AMOSTRAGEM	27
2.11 A INFLUÊNCIA NO TIPO DE AMOSTRAGEM	29
2.11.1 Coleta simples	30
2.11.2 Contínua.....	30
2.11.3 Integrada.....	31
2.12 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS	31
2.13 FATORES QUE CONTROLAM OS PROCESSOS INTEMPÉRICOS.....	35

2.14	ANÁLISE DOS PARÂMETROS ESCOLHIDOS.....	40
CAPITULO III CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO		48
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	48
3.1.1	Geologia.....	50
3.1.2	Recursos hídricos	54
3.1.3	Geomorfologia	56
3.1.4	Composição florística.....	60
3.1.5	Solo.....	62
3.1.6	Clima	68
3.1.7	Uso e ocupação do solo.....	71
CAPITULO IV MATERIAL E MÉTODOS		76
4.1	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	76
4.1.1	Procedimentos gerais	76
4.1.2	Diagnóstico da bacia do rio Pato Branco	78
4.1.3	Monitoramento hidrológico.....	80
4.1.4	Balanco hídrico.....	83
4.1.5	Monitoramento físico-químico das amostragens manuais mensais na sub-bacia hidrográfica dos rios Pinheiro e Conrado	86
4.1.5.1	Da consistência dos dados das amostras manuais mensais.....	88
4.1.5.2	Representação gráfica dos dados hidroquímicos	90
4.1.5.3	Monitoramento ecológico das amostragens mensais manuais.....	91
4.1.5.3.1	Monitoramento biológico.....	91
4.1.5.3.2	Análise ecotoxicológica	92
4.1.5.3.3	Análise dos macroinvertebrados bentônicos	95
4.1.5.3.4	Análise microbiológica	98
4.1.5.4	Monitoramento de agrotóxicos	99
4.1.5.4.1	Descrição das características dos principais grupos de agrotóxicos	102
4.2	ESTAÇÃO AUTOMÁTICA LOCADA NA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO FAZENDA SANTO ANTONIO (RC 02)	106
4.3	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA.....	110
CAPITULO V RESULTADOS E DISCUSSÕES		114
5.1	DIAGNÓSTICO DA BACIA HIDROGRAFICA DO RIO PATO BRANCO - SUB-BACIA PINHEIRO – CONRADO.....	114
5.2	MONITORAMENTO HIDROLÓGICO	119

5.2.1	Determinação da curva chave	119
5.2.2	Balço hídrico	121
5.3	MONITORAMENTO DAS AMOSTRAS MENSAIS MANUAIS	126
5.3.1	Preparação dos dados	126
5.3.1.1	Avaliação os dados perdidos em relação ao conjunto de dados obtidos para as quatro estações de monitoramento	126
5.3.1.2	Avaliação dos dados atípicos em relação ao conjunto de dados obtidos para as quatro estações de monitoramento	127
5.3.1.3	Avaliação da consistência para o conjunto de dados obtidos para as quatro estações de monitoramento.....	128
5.3.1.4	Classificação geoquímica das águas superficiais do Rio Pinheiro e Conrado para as quatro estações de monitoramento	128
5.4	ANÁLISE DOS INDICADORES FÍSICO-QUÍMICAS DETERMINADOS PARA AS QUATRO ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO	131
5.4.1	Temperatura da água e temperatura do ar	131
5.4.2	Oxigênio dissolvido.....	136
5.4.3	Potencial hidrogeniônico (pH).	138
5.4.4	Indicadores que caracterizam a matéria orgânica.....	141
5.4.4.1	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅).....	141
5.4.4.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	146
5.4.5	Indicadores que caracterizam o processo de eutrofização	150
5.4.5.1	Fósforo total	150
5.4.5.2	Compostos Nitrogenados	155
5.4.5.3	Relação dos indicadores que caracterizam a matéria orgânica com os indicadores que caracterizam o processo de eutrofização	167
5.4.6	Indicadores que caracterizam o balanço mineral	169
5.4.6.1	Condutividade	169
5.4.6.2	Turbidez	174
5.4.6.3	Sílica total.....	176
5.4.6.4	Série de sólidos.....	178
5.4.6.4.1	Sólidos Dissolvidos Totais (SDT).....	179
5.4.6.4.2	Sólidos totais, fixos e voláteis.....	180
5.4.6.5	Dureza total	186
5.4.6.6	Alcalinidade total e ânion bicarbonato.....	188
5.4.6.7	Cloreto	191

5.4.6.8	Sulfato	193
5.4.6.9	Cálcio	197
5.4.6.10	Magnésio	199
5.4.6.11	Sódio.....	201
5.4.6.12	Potássio.....	202
5.4.6.13	Avaliação dos indicadores que caracterizam o balanço mineral.....	205
5.4.7	Indicadores que caracterizam os metais pesados.....	213
5.4.7.1	Cobre e zinco.....	213
5.4.7.2	Ferro total	215
5.4.7.3	Manganês	217
5.4.8	Indicadores ecológicos	219
5.4.8.1	Avaliação ecotoxicológica	219
5.4.8.2	Avaliação dos macroinvertebrados bentônicos.....	223
5.4.8.3	Avaliação microbiológica	225
5.4.9	Avaliação dos agrotóxicos.....	227
5.6	MONITORAMENTO DA ESTAÇÃO AUTOMÁTICA LOCADA NA FAZENDA SANTO ANTONIO.....	251
5.6.1	Problemas na operação da estação automática	251
5.6.2	Oxigênio dissolvido.....	253
5.6.3	Turbidez	255
5.6.4	Vazão	259
5.6.5	Temperaturas da água e do ar	260
5.6.6	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	261
5.6.7	Condutividade.....	263
5.6.8	Potencial redox	265
5.6.9	Nitrato	267
5.6.10	Nitrogênio amoniacal	269
5.7	AVALIAÇÃO DOS INDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA	271
5.8	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA.....	276
5.8.1	Análise da comparação das médias entre estações de monitoramento.....	276
5.8.1.1	Estações de monitoramento do rio Conrado	276
5.8.1.2	Estações de monitoramento do rio Pinheiro	277
5.8.2	Associação entre as variáveis monitoradas – grau de correlação (r)	278

5.8.3	Análise multivariada	281
5.8.3.1	Análise por agrupamentos	281
5.8.3.2	Análise fatorial	284
6.	CONCLUSÕES	290
6.1	BALANÇO HÍDRICO	290
6.2	CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA	290
6.3	MONITORAMENTO DAS AMOSTRAS MENSASIS	290
6.3.1	Análise físico-química	290
6.3.2	Análise biológica	292
6.3.2.1	Análise ecotoxicológica	292
6.3.2.2	Análise microbiológica	293
6.3.2.3	Análise dos macroinvertebrados bentônicos	293
6.3.3	Análise dos agrotóxicos	294
6.4	MONITORAMENTO DA ESTAÇÃO AUTOMÁTICA	295
6.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	297
6.5.1	Análise estatística entre as estações de monitoramento à montante e à jusante dos rios Pinheiro e Conrado	297
6.5.2	Análise estatística – correlações	297
6.5.3	Análise multivariada	298
6.5.3.1	Agrupamentos	298
6.5.3.2	Fatorial	299
7.	RECOMENDAÇÕES	300
8.	REFERÊNCIAS	302
	APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Variação da qualidade das águas sob os aspectos físico-químicos e ecotoxicológico.....	46
Figura 2 -	Imagem da área de contribuição da bacia hidrográfica do rio Pato Branco.....	48
Figura 3 -	Imagem da área de contribuição da sub-bacia hidrográfica do Rio Conrado e Rio Pinheiro	49
Figura 4 -	Localização da área de pesquisa em relação ao Brasil	51
Figura 5 -	Mapa da região sudoeste do estado do Paraná identificando as principais rochas vulcânicas, e os principais rios formadores da bacia do rio Iguaçu, Chopin e Pato Branco, com a sinalização das sub-bacias dos rios Pinheiro e Conrado	53
Figura 6 -	Principais rios formadores da bacia hidrográfica do rio Pato Branco e da sub-bacia do rio Conrado e Pinheiro	55
Figura 7 -	Carta altimétrica do sudoeste do estado do Paraná, identificando a sub-bacia dos rios Conrado e Pinheiro	57
Figura 8 -	Carta altimétrica para a área da bacia hidrográfica dos rios Conrado e Pinheiro, onde os pontos verdes identificaram as estações de monitoramento	59
Figura 9 -	Paisagem típica da região da bacia hidrográfica do rio Pato Branco	61
Figura 10 -	Foto do perfil de um cambissolo composto por solo (parte superior) oriundo da rocha basáltica (parte inferior)	63
Figura 11 -	Perfil de um latossolo típico da região	64
Figura 12 -	Perfil de um nitossolo típico da região	66
Figura 13 -	Tipo de solo na bacia em estudo associado à declividade.....	67
Figura 14 -	Carta de isotermas do sudoeste do estado do Paraná, identificando a sub-bacia dos rios Conrado e Pinheiro	69
Figura 15 -	Temperatura média e insolação para a estação de Pato Branco, referente aos anos de 2004 e 2005.....	70
Figura 16 -	Dados de precipitação, e umidade relativa para a estação de Pato Branco, para os anos de 2004 e 2005	71
Figura 17 -	Mapa do uso e ocupação do solo associado com declividade na área em estudo	73
Figura 18 -	Carta altimétrica das áreas da sub-bacia dos rios Conrado e Pinheiro.....	75

Figura 19 - Fotos das estações de monitoramento Conrado montante (RC 01) e fazenda Santo Antonio (RC 02) a jusante no rio Conrado	82
Figura 20 - Fotos das estações de monitoramento sítio Kravec (RP 01) a montante do rio Pinheiro e sítio São João (RP 02) a jusante do rio Pinheiro.....	82
Figura 21 - Locação espacial das estações de monitoramento nas sub-bacias do rio Conrado e rio Pinheiro, onde as estações estão localizadas em verde	83
Figura 22 - Coleta de MIB na estação de monitoramento RC01	96
Figura 23 - Foto da estação automática do rio Conrado, foto dos sensores da sonda Hydrolab® e do posicionamento da sonda no canal do rio Conrado.....	109
Figura 24 - Situação hídrica para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, para o ano de 2003.....	121
Figura 25 - Situação hídrica para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, para o ano de 2004.....	122
Figura 26 - Situação hídrica para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, para o ano de 2005.....	123
Figura 27 - Balanço hídrico relativo aos meses do ano de 2004, para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco.....	124
Figura 28 - Balanço hídrico relativo aos meses do ano de 2005, para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco.....	125
Figura 29 - Diagrama de Piper de caracterização das águas das estações de monitoramento do rio Conrado.....	129
Figura 30 - Diagrama de Piper de caracterização das águas de monitoramento do rio Pinheiro	131
Figura 31 - Valores obtidos para a temperatura da água, temperatura do ambiente e OD, para as estações de monitoramento RC01 e RC02.....	133
Figura 32 - Valores obtidos para a temperatura da água, temperatura do ambiente e OD, para as estações de monitoramento RP01 e RP02	134
Figura 33 - Valores obtidos para o indicador OD	137
Figura 34 - Valores obtidos a campo para o indicador pH.....	140
Figura 35 - Resultado dos valores obtidos para o indicador DBO ₅	142
Figura 36 - Histogramas do indicador DBO ₅ para as estações de monitoramento RC01 e RC02	144
Figura 37 - Histogramas do indicador DBO ₅ para as estações de monitoramento RP01 e RP02	145
Figura 38 - Gráfico da carga poluidora para o indicador DBO ₅ para as quatro estações de monitoramento.....	145

Figura 39 -	Resultado dos valores obtidos para o indicador DQO.....	147
Figura 40 -	Histogramas do indicador DQO para as estações de monitoramento RC01 e RC02.....	148
Figura 41 -	Histogramas do indicador DQO para as estações de monitoramento RP01 e RP02.....	149
Figura 42 -	Gráfico demonstrando a carga poluidora para o indicador DQO.....	150
Figura 43 -	Resultado dos valores obtidos para o indicador fósforo total.....	151
Figura 44 -	Histogramas do fósforo total para as estações de monitoramento RC01 e RC02.....	154
Figura 45 -	Histogramas do fósforo total para as estações de monitoramento RP01 e RP02.....	154
Figura 46 -	Gráfico demonstrando o fluxo de massa para o indicador fósforo total	155
Figura 47 -	Histogramas do indicador nitrito para as estações de monitoramento RC01 e RC02	159
Figura 48 -	Histogramas do indicador nitrito para as estações de monitoramento RP01 e RP02	160
Figura 49 -	Histogramas do indicador nitrato para as estações de monitoramento RC01 e RC02	161
Figura 50 -	Histogramas do indicador nitrato para as estações de monitoramento RP01 e RP02	162
Figura 51 -	Histogramas do indicador nitrogênio amoniacal para as estações de monitoramento RC01 e RC02	163
Figura 52 -	Histogramas do indicador nitrogênio amoniacal para as estações de monitoramento RP01 e RP02	163
Figura 53 -	Histogramas do indicador nitrogênio total Kjeldhal para as estações de monitoramento RC01 e RC02.....	164
Figura 54 -	Histogramas do indicador nitrogênio total Kjeldhal para as estações de monitoramento RP01 e RP02	165
Figura 55 -	Gráficos do fluxo de massa dos compostos nitrogenados pra as quatro estações de monitoramento	166
Figura 56 -	Relação da DBO ₅ /DQO para as estações de monitoramento	168
Figura 57 -	Resultado dos valores obtidos para o indicador condutividade elétrica.....	172
Figura 58 -	Resultado dos valores obtidos para o indicador turbidez	175
Figura 59 -	Gráfico temporal mostrando o fluxo de massa do material particulado	176
Figura 60 -	Resultado dos valores obtidos para o indicador sílica total.....	178

Figura 61 - Gráfico do fluxo de massa da sílica total.....	178
Figura 62 - Resultado dos valores obtidos para o indicador SDT.....	179
Figura 63 - Resultado dos valores obtidos para os indicadores sólidos totais, fixos e voláteis	181
Figura 64 - Histogramas do indicador turbidez para as estações de monitoramento RP01 e RP02	185
Figura 65 - Histogramas do indicador turbidez para as estações de monitoramento RC01 e RC02	185
Figura 66 - Histogramas do indicador sólidos totais para as estações de monitoramento RC01 e RC02	186
Figura 67 - Histogramas do indicador sólidos totais para as estações de monitoramento RP01 e RP02	186
Figura 68 - Resultados obtidos para o indicador dureza total.....	187
Figura 69 - Resultados dos valores obtidos para os indicadores alcalinidade total e bicarbonato.....	190
Figura 70 - Resultados dos valores obtidos para o indicador cloreto.....	192
Figura 71 - Fluxo de massa do indicador cloreto	192
Figura 72 - Resultados dos valores obtidos para o indicador sulfato.....	193
Figura 73 - Fluxo de massa do indicador sulfato	194
Figura 74 - Histogramas do indicador sulfato para as estações de monitoramento RC01 e RC02	196
Figura 75 - Histogramas do indicador sulfato para as estações de monitoramento RP01 e RP02	197
Figura 76 - Resultados dos valores obtidos para o indicador cálcio	199
Figura 77 - Resultados dos valores obtidos para o indicador magnésio	201
Figura 78 - Resultados dos valores obtidos para o indicador sódio.....	202
Figura 79 - Resultados dos valores obtidos para o indicador potássio.....	204
Figura 80 - Fluxo de massa dos elementos cálcio, magnésio, potássio e sódio	212
Figura 81 - Resultados dos valores obtidos para o indicador ferro total.....	216
Figura 82 - Resultados dos valores obtidos para o indicador manganês.....	217
Figura 83 - Resultados dos valores obtidos para <i>Daphnia magna</i> e <i>Vibrio fischeri</i>	221
Figura 84 - Resultados dos valores obtidos para o indicador <i>E. coli</i>	225
Figura 85 - Resultado dos valores para o indicador coliformes termotolerantes	226

Figura 86 - Gráfico demonstrando a variação da DBO ₅ e da DQO em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.....	236
Figura 87 - Gráfico demonstrando a variação da DBO ₅ e da DQO em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.....	237
Figura 88 - Variação dos compostos nitrogenados em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado	238
Figura 89 - Variação dos compostos nitrogenados em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro	239
Figura 90 - Gráfico demonstrando a variação do fósforo total em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado	240
Figura 91 - Gráfico demonstrando a variação do fósforo total em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.....	241
Figura 92 - Gráfico demonstrando a variação da condutividade elétrica em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado	242
Figura 93 - Gráfico demonstrando a variação da condutividade elétrica em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro	243
Figura 94 - Gráfico demonstrando a variação do cálcio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.....	244
Figura 95 - Gráfico demonstrando a variação do magnésio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.....	245
Figura 96 - Gráfico demonstrando a variação do magnésio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.....	246
Figura 97 - Gráfico demonstrando a variação do sódio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.....	247
Figura 98 - Gráfico demonstrando a variação do potássio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.....	248
Figura 99 - Gráfico demonstrando a variação do potássio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.....	249

Figura 100 - Gráfico demonstrando a variação do ferro e manganês em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.	250
Figura 101 - Acúmulo de sedimentos na sonda de medição	252
Figura 102 - Comportamento do sensor de oxigênio dissolvido e temperatura da água, bem como as datas de manutenção no sensor e perda de sinal	253
Figura 103 - Sensor de turbidez, quando em período de manutenção e calibração, coberto com material argiloso.....	256
Figura 104 - Comportamento do sensor da turbidez e vazão bem como as datas de manutenção	258
Figura 105 - Fluxo de massa da turbidez	258
Figura 106 - Gráfico do registro da vazão.....	259
Figura 107 - Gráfico do registro da temperatura do ar e da água.....	260
Figura 108 - Sensor de pH.....	261
Figura 109 - Gráfico dos valores para o indicador pH	262
Figura 110 - Gráfico mostrando a relação da vazão com o pH na estação automática fazenda Santo Antônio (RC02).....	263
Figura 111 - Gráfico mostrando o comportamento do indicador condutividade elétrica em relação a variável vazão	264
Figura 112 - Foto do sensor de potencial redox	266
Figura 113 - Gráfico demonstrando a relação do indicador potencial redox e a vazão	266
Figura 114 - Gráfico do indicadorl nitrato, da precipitação, bem como a carga do nitrato	268
Figura 115 - Gráfico do indicador nitrogênio amoniacal e precipitação.....	270
Figura 116 - IQA para as estações de monitoramento do rio Conrado	272
Figura 117 - IQA para as estações de monitoramento do rio Pinheiro	273
Figura 118 - Gráfico demonstrando variação temporal do AIQA	274
Figura 119 - Dendograma para a estação de monitoramento RC01	282

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade mínima de redes climatológicas recomendadas em zonas rurais	19
Tabela 2 - Densidade mínima de redes hidrométricas recomendadas em zonas tropicais.....	19
Tabela 3 - Impurezas mais freqüentes encontradas nas águas naturais	26
Tabela 4 - Tipos de amostragem em função do objetivo do monitoramento	29
Tabela 5 - Composição química da água da chuva.....	32
Tabela 6 - Composição média das águas	32
Tabela 7 - Dados dos rios da região sudoeste (dados de concentração média em mg.L ⁻¹).....	33
Tabela 8 - Relação da qualidade das águas e os campos científicos de estudo	35
Tabela 9 - Indicadores utilizados nos diferentes índices de qualidade das águas	44
Tabela 10 - Dados das estações climatológicas existentes no sudoeste do Paraná	68
Tabela 11 - Estações de amostragem do projeto de monitoramento quali-5quantitativo dos rios Conrado e Pinheiro	81
Tabela 12 - Dados fisiográficos dos rios Pinheiro e Conrado	82
Tabela 13 - Indicadores monitorados, e limites individuais para os parâmetros físico-químicos	87
Tabela 14 - Principais atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica e suas variáveis representativas levando-se em consideração os seus principais usos	88
Tabela 15 - Critérios para a avaliação de DBI.....	89
Tabela 16 - Resumo das aplicações dos métodos biológicos	92
Tabela 17 - Organismos utilizados para os testes de ecotoxicidade.....	95
Tabela 18 - Classe de qualidade e significado dos valores de BMWP adaptado, e suas respectivas cores nas representações cartográficas.....	97
Tabela 19 - Indicadores microbiológicos analisados.....	99
Tabela 20 - Ingredientes ativos de agrotóxicos monitorados nas estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02, para as amostras mensais	101
Tabela 21 - Principais características dos sensores dos indicadores utilizados na sonda Hydrolab.....	108

Tabela 22 - Vantagens e desvantagens do uso de sistemas de coleta automática de informações	110
Tabela 23 - Diagnóstico da sub-bacia do rio Pinheiro e Conrado, citando os principais problemas encontrados	114
Tabela 24 - Análise ambiental das atividades desenvolvidas na bacia do rio Pato Branco.....	118
Tabela 25 - Percentual dos indicadores que tiveram dados perdidos	127
Tabela 26 - Percentagem dos indicadores que apresentaram dados atípicos.....	127
Tabela 27 - Valores de consistência das análises obtidas para as quatro estações de monitoramento, utilizando como indicador o balanço iônico (%) ...	128
Tabela 28 - Parâmetros estatísticos para a temperatura da água e temperatura ambiente.....	135
Tabela 29 - Parâmetros estatísticos para o indicador OD	138
Tabela 30 - Parâmetros estatísticos para o indicador pH.....	141
Tabela 31 - Parâmetros estatísticos para o indicador DBO ₅	143
Tabela 32 - Parâmetros estatísticos para o indicador DQO	148
Tabela 33 - Parâmetros estatístico para o indicador fósforo total	153
Tabela 34 - Resultados das análises da qualidade da água e resumo dos parâmetros estatísticos das estações de monitoramento do rio Conrado (valores em mg.L ⁻¹ de N)	156
Tabela 35 - Resultados das análises da qualidade da água e resumo dos parâmetros estatísticos das estações de monitoramento do rio Conrado (valores em mg.L ⁻¹ de N)	157
Tabela 36 - Relações entre: DBO ₅ , DQO, nitrogênio total Kjeldhal (NTK) e fósforo total nas estações de monitoramento do rio Conrado	169
Tabela 37 - Fator de condutividade para alguns íons em mg.l ⁻¹	172
Tabela 38 - Parâmetros estatísticos para os indicadores condutividade elétrica, turbidez, sílica total, sólidos totais dissolvidos, sólidos totais, fixos e voláteis	183
Tabela 39 - Parâmetros estatísticos para os indicadores alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, cloreto e sulfato.....	195
Tabela 40 - Parâmetros estatísticos para os indicadores cálcio, magnésio, sódio e potássio	204
Tabela 41 - Classificação de elementos migrantes	210
Tabela 42 - Parâmetros estatísticos para os indicadores ferro total e manganês	218
Tabela 43 - Classificação BMWP das águas do rio Conrado e Pinheiro.....	224
Tabela 44- Parâmetros estatísticos para os indicadores microbiológicos.....	227

Tabela 45 - Teores de resíduo do agrotóxico organoclorado endrin e endosulfan II, pluviosidade na bacia do rio Pato Branco - PR nas estações RC02 e RP01, comparados com o limite da resolução CONAMA 357/2005	230
Tabela 46 - Análise da estatística descritiva dos indicadores para a estação automática.....	271
Tabela 47 - Comparativo das médias mediante o teste t de Student, ao nível de significância 5%, para as estações de monitoramento RC01 e RC02 ...	276
Tabela 48 - Comparativo das médias mediante o teste t de Student, ao nível de significância 5%, para as estações de monitoramento RP01 e RP 02 ...	278
Tabela 49 - Variáveis correlacionadas com $r > 0,70$ para as quatro estações de monitoramento	279
Tabela 50 - Análise fatorial com rotação varimax dos conjuntos de dados para a estação RC01	285
Tabela 51 - Análise fatorial com rotação varimax para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC02.....	286
Tabela 52 - Análise fatorial com rotação varimax para o conjunto de dados para a estação de monitoramento RP01.....	288
Tabela 53 - Análise fatorial com rotação varimax para o conjunto de dados da estação de monitoramento RP02	289

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ALT	- Armazenamento da alteração
ANEEL	- Agência Nacional de Energia Elétrica
BMWP	- Biological Monitoring Working Party-Score
BPC	- Bacia do Paraná Central
BPN	- Bacia do Paraná do Norte
BPS	- Bacia do Paraná Meridional
CETESB	- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPEL	- Companhia Paranaense de Energia Elétrica
DBI	- Diferença de balanço iônico
DBO	- Demanda bioquímica de oxigênio
DEF	- Deficiência de água
ESALQ-USP	- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade Estadual de São Paulo
ETP	- Evapotranspiração potencial
ETR	- Evapotranspiração real
EXC	- Excesso
FUNPAR	- Fundação da Universidade Federal do Paraná
GPS	- Global Positioning System
IAP	- Instituto Ambiental do Paraná
IQA	- Índice da qualidade da água
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
NGG-ACUM	- Negativo acumulado
NNO	- Nor-nordeste
OD	- Oxigênio dissolvido
pH	- Potencial hidrogeniônico
PNMA	- Política Nacional do Meio Ambiente
RC	- Rio Conrado

- RP - Rio Pinheiro
- SAD - Ferramentas de suporte à decisão para a avaliação de impactos de suinocultura sobre o meio ambiente
- SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
- SUDERHSA - Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
- USDA - United State Departamento of Agriculture
- UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *campus* de Pato Branco

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi o de obter indicadores que apresentassem resposta, em termos de alteração da qualidade das águas superficiais, do rio Pinheiro e rio Conrado, para compor um método ou modelo de avaliação de qualidade de água para bacias rurais, visando o monitoramento e a gestão de recursos hídricos. Para a avaliação do comportamento dos indicadores, foram coletadas amostras em dois ciclos hidrológicos, e implantadas estações de monitoramento a montante e a jusante, nos dois rios. A metodologia adotada para a avaliação das variáveis foram amostras coletadas sem a influencia das chuvas (amostras manuais mensais), amostras com eventos das chuvas (amostras mecânicas, através de coletores ascendentes, e não realizadas por falta de eventos de chuvas) e a implantação de uma estação automática, na estação a jusante do rio Conrado (RC02). Com relação às amostras mensais, as quais foram coletadas nas quatro estações de monitoramento, foram determinadas 33 variáveis físico-químicas, 2 variáveis microbiológicas e 2 variáveis ecotoxicológicas, 2 campanhas de MIB, e 45 princípios ativos de agroquímicos. O conjunto de dados foi submetido a análise estatística descritiva e análise multivariada (análise de agrupamentos e fatorial), sendo selecionado as seguintes variáveis: pH, OD, temperatura da água, DBO₅ e DQO, fósforo total, nitrato, nitrogênio total, nitrito e nitrogênio amoniacal, turbidez, condutividade elétrica, sólidos totais, alcalinidade total, dureza total, sulfato, potássio e sódio, *E. coli* e coliformes termotolerantes, *D. magna* e *V. fischeri*. Ainda, as variáveis DBO₅, fósforo total, *E. coli*, coliformes termotolerantes, e as variáveis ecotoxicológica, *D. magna* e *V. fischeri*, ultrapassaram os limites da resolução do CONAMA 357/05. Com relação aos agrotóxicos ocorreram 3 violações do grupo organoclorados com relação aos limites da resolução acima citada. A análise de correlação de Pearson mostrou que em 90% das correlações obtidas entre as variáveis foram menores que $r < 0,70$. Também não foram verificadas diferenças estatística entre as variáveis para as estações de monitoramento do rio Pinheiro. A estação automática avaliou as seguintes variáveis: pH, OD, condutividade elétrica, potencial redox, temperatura da água e do ar, nitrato e nitrogênio amoniacal. No funcionamento da estação automática, os sensores mostraram-se consistentes no envio dos sinais e as variáveis que mais apresentaram variações foram: nitrogênio amoniacal, condutividade elétrica, OD, turbidez, nitrato. Com relação ao balanço mineral, as águas foram classificadas, geoquimicamente, como bicarbonatadas cálcica-magnesianas. Ainda, foi verificado o seguinte comportamento, em relação à mobilidade dos cátions, para cada estação de monitoramento: K>Na>Mg=Ca>SiO₂>Mn>Fe (RC01); K>Na>Ca>Mg>SiO₂>Mn>Fe (RC02), Na>Mg>Ca>K>SiO₂>Mn>Fe (RP01) e Na>K>Mg>Ca>SiO₂>Mn>Fe (RP02). Ainda para o conjunto de dados, foi calculado o IQA, que mostrou que, em mais de 50% dos períodos de avaliação, as águas foram consideradas boas. Também foi avaliado o índice de avaliação integrada da qualidade das águas (AIQA), que apresentou o seguinte resultado, em termos de classificação da água, para as estações de monitoramento: 13,66% a água como água muito boa; 59,09% como boa; 4,54% como pouco poluída; 22,72% como medianamente poluída (RC01); 4,54% como muito boa; 50% como boa; 31,82% como pouca poluída; 9,1% como medianamente poluída e

4,54% poluída (RC02); 9,01% muito boa; 50% boa; 18,18% pouco poluída; 4,54% medianamente poluída e 18,18% poluída (RP01); 18,81% muito boa; 36,36% boa; 31,8% pouco poluída, 4,54% medianamente poluída e 4,54% poluída (RP02).

Palavras chaves: monitoramento, qualidade de água, recursos hídricos, índices de qualidade da água.

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain variables that indicate alterations in the quality of the superficial waters of Pinheiro River and Conrado River, to compound an evaluation model of the water quality for rural basins, searching the monitoring and managing of this rivers. For the evaluation of the variables behavior, samples were collected in two hydrologic cycles and monitoring upstream and downstream stations were implanted into the two rivers. The adopted methodology for the evaluation of the variables were collected samples without the raining influence (monthly manual samples), samples with raining events (mechanical samples, through ascendant collectors, and samples that weren't carried out because of the rain lack) and the implantation of the automatic station, in the downstream station of Conrado River (RC02). In relation to the monthly samples, which were collected from the four monitoring stations, 33 physical-chemical variables were determined, two microbiological variables and 2 echo toxicological variables, 2 MIB campaigns and 45 active principles of agrochemicals. The data set was submitted to the statistic descriptive analysis and multi varied analysis (analysis of groupings and factorial), being selected the following variables: pH, OD, temperature of the water, DBO5 and DQO, total phosphorus, nitrate, total nitrogen, nitrite and ammoniac nitrogen, turbidity, electrical conductivity, total solids, total alkalinity, total hardness, sulphate, potassium and sodium, And *E. coli* and thermotolerant coliforms, *D. magna* and *V. fischeri*. Also, the variables DBO5, total phosphorus. *E. coli*, thermotolerant coliforms and the echo toxicological variables, *D. magna* e *V. Fischeri*, violated the limits of the CONAMA n. 357/05 resolution. About the agrotocics 3 violations of the organochlorated group occurred in relation to the above cited resolution. The analyses of Pearson's correlation showed that in 90% of the obtained correlations among the variables were less then $r < 0,70$. The automatic station evaluated the following variables: pH, OD, electrical conductivity, redox potential, water and air temperature, nitrate and ammoniac nitrogen. It still determined the level and the precipitation. In the working of the automatic station, the sensors showed to be consistent in the signal sending and the variables that more presented variations were: ammoniac nitrogen, electrical conductivity, OD, turbidity, nitrate. In relation to the mineral rate, the waters were classified geochemically as calcic-magnesian bicarbonated waters. It was still verified the following behavior in relation to the cation mobility for each monitoring station: K>Na>Mg=Ca>SiO₂>Mn>Fe (RC01); K>Na>Ca>Mg>SiO₂>Mn>Fe (RC02), Na>Mg>Ca>K>SiO₂>Mn>Fe (RP01) e Na>K>Mg>Ca>SiO₂>Mn>Fe (RP02). The evaluation of the IQA showed that in more than 50% of the evaluation periods, the waters were considered good. It was also evaluated the integrated evaluation index of the water quality (AIQA), which presented the following result, in terms of the water classification, for the monitoring stations: 13,66% very good; 59,09% as good ; 4,54% as little polluted; 22,72% as medium polluted (RC01); 4,54% as very good; 50% as good; 31,82% as little polluted; 9,1% as medium polluted and 4,54% polluted (RC02); 9,01% very good; 50% good; 18,18% little polluted:

4,54% medium polluted and 18,18% polluted (RP01); 18,81% very good. 36,36% good; 31,8% little polluted; 4,54% medium polluted and 4,54% polluted (RP02).

Key words: monitoring, water quality, hydric resources, water quality indexes.

1 INTRODUÇÃO

A definição de meio ambiente, compreendida como “o ciclo de todos os componentes naturais e suas condições, leis, influências e interações de ordem física, química, biológica e social, que possibilitam, abrigam, suportam a vida em todas as suas formas” (Lei Estadual nº. 7109/79, PARANÁ, 1996), direciona para a compreensão do que, efetivamente, seja um sistema ambiental. Para esta compreensão, devem ser consideradas as interações entre os fatores naturais e os fatores antrópicos, sob o ponto de vista do aproveitamento destes recursos naturais para o bem-estar social.

Desta forma, para a análise de sistema ambiental, cabe inicialmente definir qual é o ambiente referencial, passando desde o natural — organizado e especializado há milhões e milhões de anos por meio de processos espontâneos gerados pelo próprio mecanismo do planeta, como a comunidade de uma floresta —, bem como o ambiente artificial — entendido como modificado e direcionado, segundo os interesses dos homens, como as cidades e os campos agrícolas.

Há de se considerar, ainda, que o meio ambiente pode apresentar-se sob diversas dimensões, formas, significados que evolui através do tempo. Esse ambiente sofre influências vitais ultrapassando os limites da Terra, Lua e demais planetas, o que contribui, assim, na evolução dos processos ocorridos no ambiente terrestre. Observa-se, então, que não há limites definidos quando se consideram as forças e influências externas.

No entanto, quando a consideração para análise envolve a dimensão das ações antrópicas, e seu entorno, há um ambiente social significando as relações de indivíduos dentro da mesma comunidade. É a partir dessas relações e das necessidades das comunidades que é gerado um maior interesse na exploração dos recursos naturais, cada vez mais sustentado por processos tecnológicos mais modernos, numa velocidade de extração mais rápida, e utilizando maior quantidade de energia.

Essa evolução conduz, então, para maior exploração dos recursos naturais, que, sem o devido gerenciamento, produz a degradação, e, inclusive, conduz a efeitos irreversíveis nos ciclos naturais e, entre esses, o ciclo hidrológico.

Nesse aspecto, os recursos hídricos assumem um papel de fator limitante, economicamente dotado de um valor de uso atual, para de uso futuro, dito valor de opção e de existência, variável ainda de difícil mensuração e alto grau de subjetividade.

Desta forma, o recurso hídrico assume relevante importância, para os grandes centros urbanos, sob o ponto de vista de suprir a necessidade do abastecimento das populações, passando então, a ter um papel fundamental na discussão do sistema ambiental.

Sob esta perspectiva, surge a necessidade de se incrementar o conhecimento sobre as bacias hidrográficas, considerando o seu uso atual, bem como a sua capacidade máxima de uso, dadas todas atividades existentes na sua área de contribuição, de modo a contemplar um controle em termos de qualidade da água, e que possa ser aplicado para bacias similares.

Um outro fator fundamental no modelo de estudo das bacias hidrográficas é identificar os indicadores ambientais que realmente representem a situação real de uso, e assim propor uma forma de controle com os indicadores ambientais mais significativos.

Para se identificar quais seriam essas variáveis, mister é analisar a dinâmica externa da Terra, ou seja, o ciclo geoquímico menor, por meio dos processos intempéricos e, também, as ações de artificialização promovidas pelo homem.

Convergindo, então, para essa análise, propõe-se um modelo, cujo objeto de estudo é a sub-bacia hidrográfica do rio Pinheiro e Conrado, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Pato Branco, localizada no Terceiro Planalto Paranaense, por ser capaz de representar algumas bacias hidrográficas similares do Sudoeste do Paraná, principalmente em termos de uso e ocupação e geomorfologia. Além do que essa bacia é responsável pelo abastecimento de água potável para a população da cidade de Pato Branco, hoje em torno de 70.000 habitantes.

CAPITULO I

CONTEXTUALIZANDO A PESQUISA

1.1 PROBLEMATIZAÇÃO

Com a publicação, em 1997, da Lei Federal nº 93433/97, denominada de Política Nacional de Recursos Hídricos, cujo objetivo maior, é assegurar às futuras gerações a disponibilidade de recursos hídricos, através do seu uso de forma racional, e com padrões de qualidade adequados aos respectivos usos, definindo conceitualmente, como unidade territorial de planejamento, a bacia hidrográfica. A mesma lei ainda citou como principais diretrizes, a gestão sistemática dos recursos hídricos sem a dissociação dos aspectos de qualidade e quantidade, bem como a sua adequação às diversidades físicas, bióticas, demográficas, econômicas, sociais e culturais das diversas regiões. Ainda apresentou, como diretrizes, a integração da gestão de recursos hídricos com a gestão ambiental e, finalmente a articulação com o uso e ocupação do solo, usuários e os planejamentos regionais, estaduais e nacionais.

Esta legislação também disponibilizou os instrumentos jurídico-político-administrativos, com a abertura de espaço para a participação direta da sociedade, tais como: elaboração do plano de recursos hídricos, enquadramento dos corpos de águas em classes, outorga do direito de uso da água, cobrança pelo uso de recursos hídricos e o sistema de informações sobre os recursos hídricos, cujos princípios básicos seriam a descentralização da obtenção e produção de dados e informações, coordenação unificada do sistema e acesso a tais dados e informações garantidas para toda a sociedade (PARANÁ, 2002).

Na seqüência desta lei maior, os estados começaram a estruturar as suas próprias leis visando a implantação de um plano de gerenciamento para os recursos hídricos. No estado do Paraná, foi elaborada a Lei Estadual nº 12726, sendo aprovada e sancionada pelo governo, na data de 26/11/99, a qual segue as linhas gerais da lei federal anteriormente citada.

Com o avanço da implantação deste novo ordenamento jurídico-administrativo, as normativas existentes se alteraram, como foi o caso da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20, de 1986, mencionando a classificação dos corpos hídricos, inclusive fornecendo diretrizes para o devido enquadramento destes, bem como estabelecendo as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos. Com isto, em 2005, foi redigida a nova resolução, a qual foi denominada de Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), tendo como princípio fundamental, os usos e funções do capital natural água, tais como: a inserção da água relacionada às preocupações do desenvolvimento sustentável, a sua função ecológica, o seu valor intrínseco e que o bem estar do homem e o equilíbrio ecológico, não devem ser prejudicados pela deterioração da qualidade destas águas (BRASIL, 2005).

Após a publicação deste arcabouço jurídico-administrativo, iniciou-se, no Brasil, uma busca sobre a situação da qualidade das águas, e por extensão das bacias hidrográficas. No entanto, a realidade encontrada foi, em geral, a inexistência de dados disponíveis, ou até mesmo de projetos para responder e apresentar um quadro atual da qualidade das águas superficiais, ou até mesmo a existência de uma estratégia de planejamento para uma avaliação espacial e temporal deste capital natural.

Portanto um dos objetivos desta pesquisa foi o de fazer o diagnóstico da sub-bacia hidrográfica do rio Conrado e Pinheiro, pertencentes a bacia hidrográfica do rio Pato Branco.

Desta forma, a Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005) classificou os corpos hídricos em águas doces, salobras e salinas, as quais integram 13 classes de uso, referenciadas aos seus padrões de qualidade. No caso das águas doces, estas foram divididas em cinco classes, relacionadas aos seus principais usos, conforme Brasil (2005):

- Classe Especial – destinada ao abastecimento para consumo humano com desinfecção, preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, preservação do equilíbrio natural em unidades de conservação de proteção integral;
- Classe 1 – podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado, proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças consumidas cruas e à proteção de comunidades aquáticas em áreas indígenas;
- Classe 2 - podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano

- após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças, frutíferas, parques e jardins e a aquíicultura ou atividade pesqueira;
- Classe 3 – podem ser destinada ao abastecimento para consumo humano após tratamento avançado, à irrigação culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e dessedentação de animais;
 - Classe 4 - pode ser destinada à navegação e à harmonia paisagística.

Portanto, para cada classe acima mencionada, existem padrões com relação aos compostos químicos orgânicos e inorgânicos, e inclusive introduzindo, para o controle do monitoramento das bacias hidrográficas, a avaliação ecotoxicológica. Ainda pode-se dizer que estes padrões estabelecidos permitem a investigação de substâncias não listadas, conforme o artigo 7 (BRASIL, 2005), estabelecendo que:

- eventuais interações entre as substâncias, especificadas ou não na Resolução 357/2005, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração no comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, bem como de restringir os usos preponderantes previstos;
- devem ser monitorados indicadores não estabelecidos para os quais haja suspeita de contaminação;
- a qualidade dos ambientes aquáticos pode ser avaliada por indicadores biológicos;
- as possíveis interações entre os contaminantes não listados na Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos devem ser investigados utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos ou outros métodos cientificamente reconhecidos.

No Estado do Paraná, a Portaria nº 10 de 10/09/91 (PARANÁ, 1996), da antiga Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente, tinha enquadrados os rios que compõem a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, como rios de classe 2, e manteve esta classificação, embora tivesse ocorrido a revisão da Resolução do CONAMA 20/86.

Historicamente, em nosso Estado, a avaliação dos corpos hídricos, surgiu com a estruturação dos órgãos oficiais. No entanto, a maior dificuldade neste processo foi como a avaliação e interpretação dos dados analíticos obtidos dos parâmetros analisados em monitoramento, poderiam ser entendidas pelo conjunto da sociedade. Com isto, procurou-se buscar índices que sintetizavam os resultados obtidos mediante as variáveis ambientais, expressar uma mensuração em termos de qualidade, e que fosse compreendido pela população em geral. Assim sendo, foi

procurado a elaboração ou a busca por índices que demonstrasse como estaria a qualidade de uma água. A partir do início dos anos oitenta, através da Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, iniciou-se a utilização dos índices, sendo que um dos modelos foi o Índice de Qualidade das Águas (IQA). Este índice foi desenvolvido pela National Sanitation Foundation dos Estados Unidos da América. Ele procura atribuir notas à qualidade da água estabelecendo uma amplitude de escala que varia de 0 a 100 (PARANÁ, 1998). Para a sua composição final, ele utiliza para o cálculo, valores dos seguintes parâmetros: oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica do oxigênio 5 dias (DBO_5), coliformes termotolerantes, temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais e turbidez. Portanto, o IQA foi determinado pelo produtório ponderado das qualidades estabelecidas para cada parâmetro, conforme a expressão apresentada abaixo (onde i –ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva “curva média de variação de qualidade”, em função de sua concentração ou medida; e w – peso correspondente ao i -ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da sua importância para a conformação global de qualidade):

$$IQA = \prod_{i=1}^n q_i^{w_i} \quad (1)$$

A crítica que se faz aos usos dos índices, ou de indicadores de qualidade de água, é com relação à preocupação da existência de uma demanda por uma escala de valores diferenciada, em função do uso desta água, que entendidos de uma forma estanque, podem homogeneizar critérios, qualificando os corpos hídricos para um determinado uso e deixando de fora para outros usos (BOLLMANN; MOTTA; MARQUES, 2000). Os mesmos autores discutem as formas de estruturação dos indicadores de qualidade de água, indicando instrumentos passíveis de utilização para a interpretação dos resultados de monitoramento. Os autores ainda observaram que a diversidade de informações numa função multivariada dos aspectos físicos, químicos, climatológicos, geomorfológicos, geológico e de artificialização do meio ambiente,

entre outros, devem ser analisados de maneira agregada, buscando uma interpretação e a visualização de tendências ao longo do tempo.

1.2 JUSTIFICATIVA

Observadas as ponderações acima exaradas, deve-se buscar um melhor entendimento de como se processaram as relações entre as atividades desenvolvidas no capital natural solo, bem como os efeitos do ciclo geoquímico menor, e qual foi a resposta em termos de alteração na qualidade das águas superficiais, entendendo-se, assim, que os índices de qualidade de água não poderiam expressar a totalidade dos seus usos.

Sob este ponto de vista, o estudo desta bacia hidrográfica foi agregado ao Projeto da Política Nacional do Meio Ambiente, fase 2 (PNMA-2), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), associado ao projeto SAD (Ferramentas de Suporte à Decisão para a Avaliação de Impactos de Suinocultura sobre o Meio Ambiente), cujo objetivo principal, foi a avaliação de bacias rurais, em função de sua dinâmica, procurando desse modo avaliar as fontes pontuais de aporte de matéria e energia, bem como as fontes difusas, relacionadas às várias atividades, sendo que, no caso do projeto, com maior ênfase à atividade de suinoculturas.

A inserção da bacia hidrográfica do rio Pato Branco dentro deste projeto, deveu-se à atividade de suinocultura que fora considerada de subsistência, além de outros usos. Com isto, em novembro de 2003, foram iniciadas as avaliações da qualidade da água, nas sub-bacias do rio Pinheiro e rio Conrado, estando estas, inseridas na Bacia do Rio Pato Branco, visando buscar uma forma de interpretação da situação da qualidade das águas superficiais para as bacias rurais, procurando estender este conceito, para outras bacias com as mesmas características, o que seria próprio para a região Sudoeste do Estado do Paraná. Portanto, a grande questão que foi levantada seria se índices, como o IQA, poderiam expressar a qualidade das águas superficiais levando-se em consideração todos os usos desenvolvidos na bacia em pauta.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Geral

Estabelecer os principais indicadores ambientais para o estabelecimento de um modelo de monitoramento de bacias hidrográficas, tendo como objeto de estudo a bacia do rio Pato Branco, nas sub-bacias dos rios Pinheiro e Conrado, por meio da análise das ações intempéricas e antrópicas, utilizando-se a hidroquímica.

1.3.2 Específicos

- 1) Realizar o diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Pato Branco;
- 2) Avaliar o uso e ocupação do solo relativo aos elementos hidrogeoambientais;
- 3) Caracterizar os aspectos geomorfológicos;
- 4) Avaliar os processos intempéricos e sua relação com a hidroquímica;
- 5) Estabelecer o Balanço hídrico da bacia;
- 6) Avaliar a distribuição dos elementos químicos ao longo da rede hidrológica;
- 7) Determinar os principais indicadores ambientais representativos para o modelo de monitoramento; ou seja, os físico-químicos, os biológicos e os agrotóxicos.

1.4 HIPÓTESES E TESES

Partindo do pressuposto de que, na bacia hidrográfica do rio Pato Branco, estão ocorrendo dois processos simultâneos relacionados à estrutura geológica, em que estas transformações poderiam ser identificadas nas alterações da qualidade dos corpos hídricos existentes na bacia, levanta-se, então, a hipótese de que, mediante a escolha de determinadas variáveis ambientais, pode-se interpretar a dinâmica desses corpos hídricos.

Inicialmente, o primeiro processo a ser analisado é o intemperismo químico, regido pela dinâmica externa da terra, muito embora seja necessário um tempo de avaliação muito longo, para que se obtivesse uma resposta expressa nas alterações da qualidade da água superficial.

O segundo processo a ser analisado é o efeito das ações antrópicas, mediante o uso e ocupação do solo, em relação às atividades desenvolvidas nessa área em períodos distintos do ano, que, também, podem ser identificadas tendo como base de avaliação as alterações nos corpos hídricos. Essa análise pode ser feita num período de tempo mais curto que os do primeiro processo.

Desta forma, desde que escolhidos os parâmetros com maiores probabilidades de representar as atividades desenvolvidas, e ter uma resposta na alteração da qualidade da água dos corpos hídricos, podem então, monitorá-la espacialmente e temporalmente para buscar essas respostas.

Após a avaliação dessas respostas, podem-se escolher os indicadores ambientais mais significativos para explicar as alterações nos processos geoquímicos.

Logo, com a seleção dessas variáveis, pode-se compor uma nova forma de se avaliarem essas mudanças, e aplicá-la no monitoramento de bacias hidrográficas.

CAPITULO II

REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

2.1 BACIAS HIDROGRÁFICAS COMO UNIDADE DE PLANEJAMENTO

Entendida como uma unidade básica de planejamento, em que existe a necessidade de se estudarem as intervenções desenvolvidas em sua área, principalmente com relação ao recurso natural água, de forma holística, a bacia hidrográfica pode ser definida, segundo Cristofolletti (1980), como uma área drenada por um determinado rio ou por um sistema fluvial, funcionando como um sistema aberto, onde os elementos presentes no sistema, matérias e energias, apresentam funções próprias, independentes e estão estruturados e relacionados entre si (BRAGA & CARVALHO, 2003), e separadas de outra bacia em função das partes mais elevadas do relevo.

Nessa inter-relação entre matéria e energia, tudo o que ocorrer entre elas será representado, seja diretamente ou indiretamente, na qualidade e quantidade das águas superficiais (LEAL, 1998).

Odum (1988), também, considerou a bacia hidrográfica como um sistema aberto, cujo funcionamento e estabilidade relativa refletem as taxas de influxo, bem como os ciclos de energia da água e materiais ao longo do tempo. Afirmou, ainda, que possíveis modificações na qualidade das águas, de um corpo hídrico superficial, devem ser respondidas pelo uso e ocupação da bacia hidrográfica.

Para Cunha & Guerra (2004), as bacias hidrográficas permitem uma visão conjunta das condições naturais (capital natural), e das atividades antrópicas, as quais conduzem à artificialização do meio, caracterizando demandas ou insumos. Sob este ponto de vista deve-se, então, abordar todos os elementos que compõem a bacia hidrográfica, procurando compreendê-la na sua totalidade, por meio de um sistema dinâmico composto pelas inter-relações entre os elementos naturais e sociais, materializado pelas atividades desenvolvidas nesse meio, conduzindo então para modificações na qualidade das águas (BRAGA & CARVALHO, 2003).

Marques & Souza (2005) consideraram a bacia hidrográfica como um compartimento geográfico natural delimitado por divisores de água, onde esta drena para um curso de água principal e seus afluentes, e onde cada bacia hidrográfica interligaria com outra bacia de ordem superior, constituindo-se, à última, uma sub-bacia. Desta forma, e sob esses pontos de vista, a bacia hidrográfica pode ser um elemento de escala de análise ambiental, pois representa a ligação entre a escala correspondente ao monitoramento no local e a escala correspondente à paisagem, à região.

2.2 MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Segundo Chapman (1996), os sistemas fluviais representam o escoamento gerado da drenagem da bacia hidrográfica, existindo as inter-relações entre o escoamento superficial, infiltração em relação ao perfil, os quais influenciam a qualidade das águas.

Assim, para se obter uma boa informação sobre a qualidade de água e projetar um sistema de informações, é necessário um conjunto de procedimentos com ênfase nos seguintes pontos:

- definição das informações necessárias ao planejamento e gerenciamento;
- projeto da rede de monitoramento, definição e frequência temporal e seleções das variáveis a serem monitoradas;
- definição dos procedimentos e documentação para a coleta de dados; e
- geração das informações (WARD, 1999).

Soares (2000) defendeu que esses dados devem ser comparados com as exigências ditadas nos ordenamentos jurídico-administrativos que compõem as normas disciplinadoras elencadas na legislação ambiental.

No Brasil, esse ordenamento jurídico-administrativo foi exarado no Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e na Política Nacional de Recursos Hídricos, ou seja, na Lei 9.433/97.

Desta forma, para definir a que classe pertence um corpo hídrico, faz-se necessário avaliar através de monitoramento seja nas dimensões espaciais ou temporais, compondo um sistema de informações de recursos hídricos.

Porto (2000) mencionou que esses dados deverão ser fornecidos através da estruturação de uma rede de monitoramento das tendências da qualidade da água. Por outro lado, Coimbra (1991) declarou que o monitoramento qualitativo e quantitativo das águas se constitui num instrumento poderoso que avalia a oferta dos recursos hídricos visando a avaliar os impactos no meio ambiente e, por extensão, o capital natural, água.

Destarte, as atividades desenvolvidas na área da bacia, podem ser avaliadas como aquelas que, provavelmente, geram maior gama de impactos, tanto em termos de qualidade, quanto de quantidade dos recursos hídricos disponíveis para os vários usos.

A grande questão que se apresenta, então, é: como possibilitar um monitoramento adequado, econômico e compatível com a realidade, seguindo diretrizes universalmente consagradas na avaliação do monitoramento da qualidade da água, em países ou estados em que, muitas vezes, não existem dados gerados, ou até mesmo as condições econômicas não permitem altos investimentos para esse estudo?

Então, faz-se necessário um estudo mais detalhado quando da decisão de se estabelecer pontos a serem analisados em uma bacia hidrográfica, visando otimizar a um custo econômico compatível com a realidade, bem como expressar esses resultados numa avaliação correta, em termos de qualidade de água, e definir um cenário que possibilite um acompanhamento contínuo, por meio da implantação de rede de monitoramento.

Na realidade, não existe um método definido, inclusive com critérios gerais, em função da complexidade da avaliação da qualidade da água superficial (CHAPMAN, 1996). Logo, na bacia hidrográfica estudada, optou-se pela avaliação dos resultados obtidos e assim, classificar os corpos hídricos em relação ao ordenamento jurídico-administrativo legal, e nas tendências da qualidade e quantidade das águas superficiais em relação às atividades desenvolvidas na área da bacia, com o objetivo futuro de implantar um modelo de gestão de recursos hídricos, sob este ponto de vista.

2.3 DIMENSÃO DA REDE DE MONITORAMENTO

Monitoramento da qualidade da água pode ser definido como o esforço de se obterem informações quantitativas das características físicas, químicas e biológicas das águas superficiais, através de amostragem estatística; informações desejadas são determinadas em função dos objetivos propostos — os quais podem variar desde a verificação da conformidade em relação aos padrões estabelecidos em legislação até na determinação das tendências temporais da qualidade da água.

Já Harmamcioglu; Ozkul; Alpaslan (1998) definiram monitoramento da qualidade da água como todas as atividades, desde a coleta ao processamento de dados com o objetivo de obter informações sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas da água, bem como o processamento dos dados e a conseqüente análise e interpretação desses dados.

Por outro lado, Ward (1999) definiu um sistema de monitoramento mediante localização dos pontos de coleta, escolha dos parâmetros, determinação da frequência e do tipo de amostragem estatística, análise laboratorial, manuseio de dados, preparação de relatórios e utilização de dados obtidos, ou seja, configuração de um sistema de informações de qualidade de água.

Valle (1995) acrescentou, além das considerações descritas anteriormente, que o monitoramento ambiental também deveria documentar os impactos, sobretudo os adversos não previstos, para que fossem previstos alertas ou até mesmo tendências previamente observadas para um indicador analisado, quando este apresentasse um valor próximo àqueles de referência, descritos nos ordenamentos jurídico-administrativo. Com isto, poderiam ser tomadas medidas corretivas para a modificação e ajuste desses valores.

Por conseguinte, pode-se definir uma rede de monitoramento quanto à localização espacial dos pontos de amostragem, da frequência temporal, duração da amostragem e seleção dos parâmetros a serem medidos (SANDERS et al., 1983).

Considerando os conceitos acima exarados, pode-se concluir que um monitoramento de águas superficiais deve avaliar o estado atual de uma bacia hidrográfica em relação a um estado desejável (indicadores de condição), bem como

para monitorar possíveis mudanças ao longo do tempo (indicadores de tendência). Desta forma, considerando a discussão acima, e levando em consideração o corpo hídrico principal, a bacia hidrográfica estudada foi dividida em cinco subunidades a saber: Pato Branco, Panela, Mangueirinha, Lamedor e Pinheiro/Conrado. A pesquisa foi desenvolvida na sub-bacia dos rios Pinheiro e Conrado.

2.4 TIPOS DE MONITORAMENTO

De acordo com o objetivo a ser atingido, o monitoramento da qualidade da água pode ter as seguintes finalidades: monitoramento para a verificação das tendências, monitoramento biológico, monitoramento ecológico e monitoramento para a fiscalização (CHAPMAN, 1996).

Por outro lado, a United State Department of Agriculture (USDA) 1996, classificou o monitoramento nos seguintes: análise de tendências, determinação do transporte e destino de poluentes, definição de áreas críticas, fiscalização e avaliação do cumprimento aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental. Arrolou, ainda: a avaliação da eficácia das práticas conservacionistas em áreas isoladas ou bacias hidrográficas, alocação de cargas de efluentes municipais ou industriais, avaliação e calibração de modelos de qualidade da água, assim como pesquisa e definição de problemas relacionados à qualidade da água.

Além desses, de acordo com os objetivos a serem propostos, há de se considerar os de gerenciamento — relacionados com o funcionamento de um sistema ambiental que está sendo avaliado —, para que, posteriormente, se possa tomar decisão quanto à gestão dos recursos hídricos, e o objetivo de monitoramento, que se refere diretamente ao conhecimento do sistema (SOARES, 2000).

Chapman (1996); Benetti & Bidone (1993) estabeleceram que, para o caso de rios, deve ser adotado o monitoramento com os seguintes objetivos:

- avaliar a qualidade da água para determinar a sua adequabilidade para os usos propostos, tais quais, para o consumo humano, irrigação, dessedentação de animais, e industriais entre outros;

- acompanhar a evolução a curto, médio, e longo prazo da qualidade e quantidade da água ao longo do tempo, avaliando as conseqüências do uso e ocupação do solo na bacia, medidas de controle de poluição adotadas, variações demográficas, variações climáticas mudanças com relação aos usos, intervenções de gerenciamento com a finalidade de proteção da qualidade da água;
- avaliar globalmente o ambiente aquático, considerando a água, sedimentos e material biológico; e
- determinar a qualidade da água necessária à manutenção e otimização de seu uso.

Assim sendo, e tendo em vista que há anos esta bacia hidrográfica vem sendo utilizada para o abastecimento de água potável para a cidade de Pato Branco, foi definido este uso como o principal. Um outro fator levado em consideração, foi o da existência um grande número de pequenas propriedades agrícolas, onde estas desenvolvem vários processos de produção, sendo que, alguns destes processos têm a ênfase de subsistência financeira da família, ou para a complementação da renda familiar.

2.5 PLANEJAMENTO E UTILIZAÇÃO DA REDE

Após a definição do objetivo, a estruturação de uma rede de monitoramento deve voltar-se para o atendimento desse objetivo. Soares (1999) informou que uma das mais simples redes de monitoramento que pode ser implantada envolveria: seleção dos parâmetros a monitorar; definições dos locais de amostragem e definição da frequência de amostragem. Ainda, definiu uma seqüência para estabelecer um programa de informação sobre a qualidade de água, incluindo a rede de monitoramento, quais sejam:

- a) identificar a necessidade de obter informação para o planejamento, tomada de decisões e atendimento às leis e regulamentos;
- b) pesquisar as características dos locais onde será implantada a rede de monitoramento;

- c) determinar qual o parâmetro de qualidade de água precisa ser monitorada para atender as metas definidas nas etapas a e b;
- d) selecionar as técnicas estatísticas que poderiam ser aplicadas nos passos c, e, f e i;
- e) determinar a localização de estações de monitoramento e qualidade de água;
- f) determinar a frequência da amostragem;
- g) determinar as operações e procedimentos de campo e de laboratório, métodos de análise, armazenamento e sistema de recuperação de dados que serão utilizados;
- h) determinar os procedimentos de preservação da amostras e transporte do campo ao laboratório, quando for o caso;
- i) especificar o *hardware* e *software* necessário para a análise dos dados e formato e a frequência dos relatórios a serem expedidos;
- j) computar o custo do programa de monitoramento e análise de eficiência e de custo;
- k) em função da análise feita em j, devem-se fazer as mudanças necessárias no programa de monitoramento de qualidade de água.

Se a rede for bem planejada e operada, ela é capaz de registrar as alterações ambientais provenientes da hidrologia, hidráulica, geologia e do uso e ocupação do solo, mediante a artificialização do meio, produzidas nas condições físicas, químicas e biológicas das águas superficiais, evidentemente atendendo aos objetivos propostos.

Desta forma, as informações obtidas com a rede, deverão ser analisadas e conduzidas para uma revisão de propósitos e emissão de relatórios, visando, assim, a um fluxo contínuo de informações para apontar possíveis decisões de alterações de objetivos, ou qualquer outro critério em função do resultado de modo a minimizar erros, que podem comprometer os objetivos. No capítulo IV, Material e Métodos, serão descritas todas as considerações com relação ao planejamento da rede, bem como do tipo de monitoramento desenvolvido, embora tivesse ocorrido um período de estiagem prolongado durante o desenvolvimento desta pesquisa.

2.6 REDE DE MONITORAMENTO

De acordo com Soares (2000), as principais deficiências, em relação ao funcionamento das redes de monitoramento foram:

- falta de diretrizes universalmente aceitas e consagradas para o projeto e avaliação da rede de monitoramento;
- definição superficial e precária dos objetivos e expectativas da rede de monitoramento;
- dificuldade na definição da frequência espacial (macrolocalização na bacia hidrográfica);
- dificuldade na definição da frequência temporal;
- dificuldade na definição do conjunto das variáveis a serem monitoradas;
- dificuldade na definição da duração de monitoramento e dificuldade na definição dos benefícios do monitoramento em termos quantitativos ou financeiros.

Já com relação a problemas encontrados nos dados de qualidade de água, foram relacionados os seguintes:

- erros de medida, sejam os erros fixos ou randômicos;
- dados próximos ou abaixo do limite de detecção dos aparelhos utilizados para a medida ou análise;
- dados perdidos ou suspeitos;
- padrões e tendências complexas no nível de concentração média com relação à distribuição no tempo e no espaço;
- relações complexas de causa e efeito;
- coletas malfeitas, necessidade freqüente de medida de mais de uma variável por vez;
- distribuição de frequência assimétrica (SOARES, 2000).

Todos estes fatores dificultariam a análise estatística.

Segundo o mesmo autor, espera-se que as redes revelem três características estatísticas básicas da qualidade da água: médias, valores extremos e alterações na

qualidade da água, o que identifica tendências, tendo em vista que o dimensionamento de uma rede de alta densidade espacial e temporal é caro.

Logo, deve-se dar preferência à implantação de redes de médias e tendências, sendo que, no caso de bacias hidrográficas, uma rede de monitoramento deve ter como objetivo a avaliação das tendências na qualidade de águas superficiais.

Essas considerações se aproximam, muitas vezes, da realidade das formas de avaliação da qualidade das águas, para a qual quase sempre ocorre a geração de dados dispersos, de frequência fragmentada, que, no conjunto de análise, não tem muita utilidade, ou melhor, “consistência na discussão”.

2.7 DETERMINAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Assim que é determinado o objetivo do monitoramento ambiental na bacia, a localização dos pontos de amostragem torna-se a etapa mais importante do projeto da rede de monitoramento, porque influenciará as etapas subsequentes do projeto. Conforme foi apontado anteriormente, os objetivos podem ser diversos, dependendo da situação, e assim o local da amostragem pode ser escolhido em função de algum fator que não seja o técnico exclusivamente. Este é um dos motivos por que não existe um procedimento padrão aceito universalmente para a locação de uma estação de monitoramento.

Já com relação à localização dos pontos de monitoramento, usualmente recaem em locais de fácil acesso, sem nenhum critério para essa escolha. Em geral, utilizam-se os seguintes critérios para a escolha dos locais:

- próximos à fonte poluidora;
- facilidade de acesso;
- representatividade do ponto escolhido;
- presença de estações medidoras de nível e vazão;
- disponibilidade de pessoal e infraestrutura, tais como: equipamentos, laboratório e recursos humanos qualificados.

Desta forma, foram desenvolvidos alguns métodos para determinar a locação dos pontos de amostragem, segundo a rede de drenagem, área de drenagem da bacia hidrográfica e/ ou outras características de vazão.

Wmo (1981 apud MAGALHÃES JR, 2000), apresentou um método para o dimensionamento do número mínimo de estações de monitoramento hidrológico, levando-se em consideração a área de drenagem, para redes climatológicas e hidrométricas (fluviométricas, qualidade da água e sedimentos), conforme demonstrado nas Tabelas 01 e 02.

Tabela 01- Densidade mínima de redes climatológicas recomendadas em zonas rurais

Tipo de Região	Área por estação (km ²)	Área por estação (km ²) tolerada em condições excepcionais
Relevo suave	600-900	900-3000
Montanhosas	100-250	20-1000
Zonas áridas	1500-10000	

FONTE: MAGALHÃES (2000).

Tabela 02 - Densidade mínima de redes hidrométricas recomendadas em zonas tropicais

Tipo de Região	Área por estação (km ²)	Área por estação tolerada em condições excepcionais (km ²)
Relevo suave	1000-2500	3000-10000
Montanhosas	300-1000	1000-5000
Zonas áridas	5000-2000	

FONTE: MAGALHÃES (2000).

Pomeroy & Orlub (1967) determinaram que, em função da área de drenagem, da declividade e da vazão da bacia hidrográfica, deve ser dimensionado o número mínimo de estações.

Outros trabalhos, Horton (1945); Sharp (1971) e Strahler (1957) apud Melton (1959), estabeleceram como critério de localização das estações de monitoramento, a ordenação de canais da rede de drenagem, embora os critérios dos primeiros sejam um pouco diferentes do último. Sharp (1970) utilizou um método, para a determinação dos pontos de amostragem, em função da localização de fontes poluidoras através da incerteza da fonte a amostrar e a intensidade da amostragem.

Ainda, nesse trabalho, apresentou os conceitos de determinação dos pontos de amostragem em duas etapas: a macrolocalização e a microlocalização. Entendeu-se, segundo esse autor, como macrolocalização o trecho do rio determinado, onde será monitorada a qualidade da água na bacia hidrográfica. Como microlocalização, entendeu-se o trecho ou o ponto na secção transversal do rio onde será coletada a

amostra. Esse ponto foi escolhido levando-se em consideração as características de escoamento para que a amostra seja representativa.

Clarkson (1979) informou que a macrolocalização pode ser escolhida em função do número de tributários contribuintes, do número de afluentes poluentes e a carga orgânica determinada, em termos da demanda bioquímica de oxigênio.

Desta forma, a proposta que mais se adaptou à realidade de nossa pesquisa, em função da ausência de dados de qualidade da água, e baseado nas características de drenagem da bacia hidrográfica, foi o modelo de Sanders (1974). No entanto, como ele abordou três critérios diferentes, ou seja, drenagem da bacia, fontes pontuais de poluentes e cargas orgânicas, o produto da aplicação desses critérios em uma bacia hidrográfica pode conduzir a dimensionamentos diferentes da rede de monitoramento. Acrescentou ainda, a esses critérios, um outro fator que poderia condicionar a escolha dos locais, no caso os condicionantes geológicos. (MOREL & HERING, 1993; STUMM & MORGAN, 1996).

2.8 FREQUÊNCIA DA AMOSTRAGEM

Uma vez definida a rede de monitoramento, deve-se dimensionar a frequência da amostragem, tendo em vista estar diretamente relacionada aos custos de operação da rede.

Trabalhos, como os de Lachance; Bobée; Haemmerli (1989); Ward; Loftis; McBrid (1981); Loftis (1990), apresentaram um método de otimização temporal, no caso de redes de monitoramento, para análise de tendências. Outro fator importante, apontado pelos autores anteriormente citados, foi a intensidade de frequência, ou seja, se a amostragem for realizada com muita frequência, o custo da informação gerada será caro, talvez resultando algum dado redundante.

Por outro lado, se a frequência de amostragem for muito reduzida, poderá ocorrer perda de alguma informação. Desta forma, a determinação da frequência da amostragem passa a ser significativa, não só pelo fato do custo da operação da rede, mas também pela utilidade ou não das informações geradas (QUIMPO & YANG, 1970 apud HARMAMCIOGLU; OZKUL; ALPASLAN, 1998).

Segundo Soares (2000), poderia dividir os métodos da determinação da frequência em: julgamento (baseando-se na quantidade de verba disponível, tempo restante para a execução do monitoramento e disponibilidade de pessoal técnico), períodos de interesse (períodos de vazão mais baixa onde a concentração dos poluentes poderia ser maior), características de drenagem e regime hidrológico, estatístico (fornecem critérios quantitativos para a definição da frequência de amostragem), análise de tendências, teoria da decisão baseiana, métodos de otimização, e conceito de entropia. Pode-se dizer que a escolha da frequência de amostragem decidida para este estudo foi baseada na avaliação das características de drenagem, regime hidrológico e análise das tendências.

2.9 ESCOLHA DOS PARÂMETROS A SEREM MEDIDOS

Geralmente a escolha dos parâmetros a serem monitorados dá-se em função do objetivo, do tipo de estudo, dos valores financeiros disponíveis para a implantação da rede de monitoramento. Sob este ponto de vista, não existem ainda critérios definidos e aceitos para que se possa afirmar ser de uso geral. Harmancioglu; Alpaslan; Sing, (1994) apresentaram as diretrizes básicas para a seleção dos parâmetros a serem determinados, como o objetivo, investimentos, utilizando as técnicas de análise de regressão e análise multivariada para reduzir as análises a serem monitoradas.

Sanders et al. (1983) afirmaram que a seleção dos parâmetros a serem monitorados deve ser conduzida considerando os fatores que poderiam afetar essa seleção, a categorização das variáveis e as técnicas estatísticas. Com relação aos fatores que poderiam afetar a seleção listou: processos físicos naturais, processos analíticos de determinação da qualidade da água, aspectos institucionais, custos, quantidade de dados produzidos, controle de qualidade, medidas efetuadas, e técnicas estatísticas a serem utilizadas.

Desta forma, procedeu-se a escolha dos parâmetros baseando-se nas atividades desenvolvidas na área da bacia hidrográfica estudada, bem como um determinado grupo de qualidade da água, onde foram considerados àqueles que representam as medidas físicas, medidas químicas inorgânicas e orgânicas, medidas de

eutrofização, oxigênio dissolvido, qualidade sanitária da água, medidas biológicas, e de toxicidade.

Já com relação às técnicas estatísticas, são necessários: as análises de tendências, a regionalização de informação e os índices de qualidade da água (SOARES, 2000). Esse autor apresenta, ainda, uma sugestão para as técnicas de seleção de variáveis, a saber:

- a) seleção baseada no uso da água (CHAPMAN, 1996);
- b) segundo a ação antrópica (regiões impactadas e não impactadas) (CHAPMAN, 1996);
- c) segundo as fontes de poluição industrial (CHAPMAN, 1996);
- d) intensidade de monitoramento, com diferentes grupos de variáveis em cada nível (USDA, 1996);
- e) técnicas de estatística (análise de regressão), (SANDERS et al., 1983);
- e) simulação matemático-computacional (LO; KUO; WANG, 1996);
- f) estatística multivariada — análise de componentes principais, fator de máxima vizinhança, escalonamento multidimensional e análise de grupos (SANDERS et al. 1983; YEUNG, 1999; YEVJEVICH, 1972; MORRISON, 1976; EVERITT, 1987);
- g) baseada nas características da bacia hidrográfica e características locais (HARMAMCIOGLU; OZKUL; ALPASLAN, 1998);
- h) conceito de entropia (HARMAMCIOGLU; OZKUL; ALPASLAN, 1998).

Buscou-se neste trabalho, escolher os parâmetros selecionados para o monitoramento da qualidade das águas superficiais, aqueles baseados segundo a ação antrópica das atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica em estudo, e ainda, aqueles baseados nas características da bacia hidrográfica do rio Pato Branco. Já com relação à avaliação estatística decidiu-se avaliar, inicialmente, o comportamento da estatística descritiva dos resultados obtido, e ainda, o emprego da análise multivariada de agrupamentos e análise fatorial.

Com relação às redes de monitoramento pode-se citar a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), sendo que esta possui estações fluviométricas de

monitoramento de qualidade da água em todo o território nacional. Nessas estações, são monitorados cinco parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (OD), condutividade, temperatura e turbidez.

Segundo Araújo (2000), a ANEEL contempla ainda, para o monitoramento estratégico da qualidade da água, na rede hidrogeoquímica, os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), turbidez, temperatura, sólidos, perfil de descarga líquida (para a caracterização do transporte de sedimentos).

No estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) possui uma rede de amostragem com 124 pontos, onde são determinados 33 parâmetros. Destes, nove (09) compõem o índice de qualidade da água (IQA): oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), coliformes totais e fecais, temperatura da água, pH, nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais, e turbidez.

O estado do Paraná, por sua vez, possui uma rede de 32 estações, administradas pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP) e a Superintendência de Desenvolvimento Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (SUDERHSA), onde, na sua maioria, são analisados a precipitação e o nível das águas. Atualmente, estão instaladas três (03) estações automáticas, sendo duas (02) no rio Toledo, e uma (01) no rio Conrado-Pinheiro, sub-bacia do rio Pato Branco onde foi desenvolvida esta pesquisa. As estações medem os seguintes parâmetros: OD, nitrato, nitrogênio amoniacal, turbidez, pH, temperatura da água, temperatura do ambiente, nível da água, precipitação, salinidade, condutividade elétrica.

A entrada de elementos provenientes da artificialização do meio nas águas superficiais não se dá de forma imediata, mas, sim, em função das condições hidráulicas do curso hídrico, o que permite que ocorra uma mistura desses elementos com as águas.

Quando há um curso hídrico com um gradiente altimétrico elevado e com muitas corredeiras e quedas d'água, essa mistura ocorre de forma rápida. O entendimento da área em que a mistura é completa, segue as leis da mecânica dos fluidos, segundo as quais, o comprimento de mistura pode ser comparado a um sistema reservatório-tubo, ou seja, a distância necessária, a partir do início, no qual o perfil de

velocidade não se modifica mais com o aumento da distância ao longo do tubo. Entendendo a idéia acima, como ocorre a mistura completa, subentende-se que esta compreenda toda a secção transversal do curso hídrico (FOX & MCDONALD, 2001). A partir desta definição, pode-se avaliar qual é o melhor tipo de composição de amostragem, para que a amostra se torne mais representativa, e qual é o melhor ponto para a implantação da rede de monitoramento.

Além disso, deve-se entender qual é o mecanismo de transporte dos fluidos em movimento que carregam mais materiais diferentes ou caracterizados por propriedades de estado diversas de um local para o outro. Existem dois mecanismos de transporte: a advecção e a difusão ou condução. No primeiro é um processo direto através do qual o fluido transporta porque se move, ou seja, é o transporte do constituinte pelo campo de velocidade do meio fluido que o contém. No segundo caso, o processo de transferência se dá por meio do meio fluido em movimento ou em repouso no sentido decrescente da concentração da propriedade transferida, causada pela própria existência da diferença de concentração (SOARES, 2000; GIORGETTI, 1980).

Assim sendo, pode-se considerar que os escoamentos em rios são unidimensionais, ocorrem apenas variações longitudinais da nuvem dos poluentes, bidimensionais, quando a concentração do poluente se uniformiza na vertical, e tridimensionais, quando ocupa o espaço (CHAPRA, 1997).

Tucci (1978) afirmou que, em rios onde a velocidade é alta, predomina o transporte por advecção. Chapra (1997) informou que, no caso de rios, deve-se considerar dois regimes de misturas. A primeira é denominada de mistura longitudinal, e pode ser caracterizado quando o constituinte lançado flui na direção do escoamento principal. A segunda, denominada de mistura transversal, ocorre quando um despejo é lançado perpendicularmente ao escoamento principal.

Desta forma, há de se escolher o ponto da amostragem representativo onde ocorra completa homogeneização das variáveis que está se pesquisando, ou seja, na secção transversal. Segundo Soares (2000), essa microlocalização pode ser representativa do ponto de vista espacial, em função da velocidade média de escoamento; da localização da fonte pontual (na margem ou em algum ponto

específico da secção transversal); do posicionamento da fonte pontual (no sentido do escoamento ou perpendicular a ele); e do coeficiente de difusão turbulenta lateral e vertical.

Ainda, segundo o mesmo autor, na análise temporal deve ser levada em consideração a variabilidade particular do fenômeno observado, para que a amostra seja representativa.

Chapman (1996) demonstrou que a variação temporal dos constituintes químicos dos cursos hídricos pode ser descrita através do estudo da concentração de cargas, no caso de rios, através da determinação das taxas de sedimentação, biodegradação ou transporte. A autora definiu a variabilidade temporal em cinco tipos principais, sendo:

- 1) minuto a minuto ou dia-após-dia, que é o resultado da mistura introduzida por fontes contribuintes ao corpo d'água, ou flutuações na própria fonte. Essas flutuações são provenientes da variação nas condições meteorológicas ou hidrológicas;
- 2) diária, ou seja, período de 24 horas em ciclos biológicos, influenciados pela insolação, como o oxigênio dissolvido, nutrientes e pH, e despejos domésticos;
- 3) com duração de dias a meses, relacionada a fatores climáticos e das fontes de poluição, como a poluição industrial ou agrícola, agropecuária;
- 4) sazonal, hidrológica e biológica, relacionadas a fatores climáticos;
- 5) ano a ano, em função da influência humana na bacia hidrográfica.

A mesma autora ainda recomendou, com relação à amostragem, que a cada 10 amostras realizadas, uma seja de controle, sendo denominada “em branco”, com a finalidade de observar possíveis erros durante esta etapa. Citou ainda, como os principais erros, a contaminação do frasco da amostragem, operações de campo, transporte e armazenamento, e laboratório.

Ainda, segundo Chapman (1996), a tomada de amostras deve ser replicada, para se ter certeza de sua representatividade. Este procedimento seria importante para confirmar a variabilidade temporal (em um determinado ponto do curso hídrico em intervalo de tempo previamente definido), e também para verificar a variabilidade

espacial (coletando-se águas em pontos distintos do curso hídrico de forma simultânea). Por conseguinte, pode-se considerar o monitoramento de qualidade das águas superficiais como uma correlação de causa-efeito necessária entre diferentes atributos e impactos sobre a qualidade da água, a quantidade de água (deflúvio), o regime de vazão — fatores importantes para determinar a sustentabilidade da bacia.

Conforme informou Jolly et al. (1996), a qualidade das águas superficiais e subsuperficiais são bons indicadores de tendências e de condição (estado atual) de uma bacia hidrográfica. Citaram ainda que um componente importante na avaliação dessa qualidade é a variação do volume temporalmente e espacialmente, cujas concentrações de sais, sedimentos, nutrientes e outros indicadores são dependentes da variação da vazão. Portanto, o aporte deste componente altera a qualidade natural das águas, sendo considerado como impurezas. O termo impureza foi apresentado no sentido de adicionar outras substâncias a uma água caracterizada próxima da sua composição pura. A Tabela 03 apresenta as impurezas mais freqüentes encontradas nas águas naturais.

Tabela 03 - Impurezas mais freqüentes encontradas nas águas naturais

Origem	Impurezas dissolvidas	Coloidais	Em suspensão	Gases
Contato da água com minerais, solos e rochas.	Cálcio, bicarbonato, ferro, carbonato, magnésio, cloreto, manganês, nitrato, potássio, fosfato, sódio, sílica, zinco e sulfato.	Argila, sílica e óxido de ferro.	Argila, silte e areia.	Gás carbônico.
Atmosfera e chuvas.	Hidrogênio, bicarbonato, cloreto e sulfato.		Poeira e pólen.	Gás carbônico, nitrogênio, oxigênio e dióxido de enxofre.
Decomposição da matéria orgânica.	Amônia, cloreto, hidrogênio, nitrito, sódio, nitrato, sulfato e radicais orgânicos.			
Organismos vivos.		Bactérias, algas e vírus.	Algas, zooplâncton e peixes.	Amônia, gás carbônico e metano.
Fontes antropogênicas.	Íons inorgânicos, metais pesados, moléculas orgânicas e cor.	Organoclorado Corantes Bactérias e vírus.	Sólidos inorgânicos Compostos orgânicos óleos e graxas.	Cloro e dióxido de Enxofre.

FONTE: PORTO (1998 apud TOMAZONI, 2003)

Desta forma, quando se quis ter uma visão do conjunto de qualidade de água, foi necessária a implantação de um esquema de amostragem que tenha abrangência em vários pontos, e que o número de amostras seja representativo para os objetivos pretendidos. Com isto, obteve-se uma rede de pontos chaves, que procuraram refletir a realidade ambiental da bacia, considerando as atividades preponderantes que podem interferir na qualidade da água.

Chapman (1996) informou que os rios são caracterizados por correntes unidirecionais com velocidade média variando entre 0,1 a 1 m/s. Esse escoamento é variável no tempo, sendo função das condições climáticas e da rede de drenagem da bacia hidrográfica. E, em geral, os constituintes se misturam completamente, no componente vertical, em função das correntes d'água e da turbulência.

Assim, as distribuições das concentrações dos constituintes podem ser determinadas com baixa frequência de monitoramento por um longo período de tempo ou por uma alta frequência de monitoramento por um espaço mínimo de um ano, procurando representar as variações sazonais em termos de uso e ocupação. Nesta pesquisa foi utilizado um período de frequência de dois anos.

2.10 AMOSTRAGEM

Velz (1950 apud HANEY & SHIMITD, 1958), em razão da dinâmica dos rios e dos processos biológicos que nele são desenvolvidos, apresentaram alguns aspectos de uma amostragem representativa, com relação a variáveis de qualidade da água e o escoamento:

- 1) amostrar considerando a variação diária do escoamento;
- 2) considerar as fontes poluentes dos tributários com relação à definição do comprimento da mistura. Diferenças de temperatura ou densidade na confluência de dois rios podem provocar a estratificação vertical;
- 3) considerar as características físicas do curso d'água como barragens e a geometria da secção transversal que possam alterar a representatividade da amostragem;

- 4) considerar as descargas de esgoto no curso hídrico, pois elas podem ter flutuações horárias, diurnas, semanais ou sazonais;
- 5) considerar anormalidades na autodepuração dos cursos d'água.

Foi observado que, para alguns dos itens acima mencionados, não se aplicaria à situação dos corpos hídricos em análise, em que estes são caracterizados como “rios de laje” e de grande gradiente altimétrico com uma boa velocidade e oxigenação de suas águas. Mesmo assim, os pontos escolhidos para as estações de monitoramento consideraram estes critérios. Ainda, optou-se por três tipos de amostragem; manuais mensais (no mínimo três dias sem chuvas), coletores ascendentes (não foi possível a sua avaliação em função da situação de estiagem), e estação automática coletando informações diárias.

2.11 A INFLUÊNCIA NO TIPO DE AMOSTRAGEM

Considerando que a qualidade da água varia temporal e espacialmente, a forma de amostragem influencia na representatividade da amostra. A USDA (1996) apresentou, conforme a Tabela 04, indicações do tipo deste tipo.

Tabela 04 - Tipos de amostragem em função do objetivo do monitoramento

Objetivo do monitoramento	Tipo de amostragem		
	Simples	Integrada ou composta	Contínua
Verificação de áreas impactadas	X	X	
Análise de tendências	X	X	
Transporte e destino de constituintes		X	X
Definição de problemas	X	X	
Estudo das áreas críticas	X	X	
Fiscalização	X	X	
Avaliar a eficácia de praticas conservacionistas		X	
Avaliar programas de controle de poluição		X	
Verificar a alocação de cargas de esgoto		X	
Avaliação de modelos matemáticos		X	
Pesquisa		X	X

FONTE: USDA (1996).

Canadá (1999); British Columbia (1998) listaram uma série de recomendações, relativos aos cuidados na hora da coleta, citando como principais os seguintes:

- tomar o posicionamento geográfico da estação com GPS (Global

Positioning System), garante que a coleta ocorra sempre no mesmo ponto;

- para pequenos rios, as amostras devem ser tomadas na seção do rio onde a água está bem misturada;
- as medições passíveis de serem feitas em campo devem ser feitas “*in-situ*”;
- os frascos para acondicionamento das amostras devem apresentar as características específicas requisitadas para o parâmetro (vidro, vidro âmbar, plástico, etc.) e lavados de acordo com as especificações dos métodos analíticos e; serem usados apenas para coleta de água;
- os preservantes de amostras (ácidos ou bases) devem estar dentro da validade, ter preparação recente e estar acondicionados em frascos apropriados;
- os métodos de preservação devem ser seguidos à risca;
- a possibilidade de uso de preservantes equivocados, ou de contaminar as soluções estoque, pode ser minimizada pela preservação de todas as amostras para um determinado parâmetro em uma única operação;
- frascos estéreis para análises microbiológicas precisam ser mantidos dessa forma até a amostra ser coletada;
- a condutividade elétrica deve ser medida antes da determinação do pH;
- as amostras não devem ficar sob a luz solar. Devem ser mantidas em lugar refrigerado e escuro;
- as amostras devem ser enviadas ao laboratório o mais rápido possível, respeitando-se os prazos para o início das análises;
- amostras em duplicata devem ser tomadas para testar a reprodutibilidade dos resultados, a pureza dos agentes preservantes, avaliar a contaminação dos frascos de coleta e outros materiais utilizados e, dessa forma, determinar os erros sistemáticos e aleatórios

que possam ocorrer;

- aproximadamente a cada 10 frascos de coleta utilizados, um frasco deve ser preparado preenchendo-os com água destilada, preservando-os e submetendo-os à análise dos mesmos indicadores da coleta. Este procedimento visa detectar contaminações causadas pelo processo de lavagem, ou das atividades no campo.

Na seqüência foram descritas as principais características dos tipos de amostragem apresentados na Tabela 04.

2.11.1 Coleta simples

Define-se como uma amostragem simples a tomada em um ponto específico no tempo. Geralmente, os volumes coletados dos cursos hídricos podem ser retirados manualmente ou automaticamente por um amostrador.

Levando-se em consideração que a qualidade da água varia com o tempo, uma amostra simples não pode representar a variabilidade temporal. No entanto, é pertinente quando se deseja caracterizar a qualidade da água em um tempo particular, fornecer informações sobre máximos e mínimos e permitir a coleta de volume variável (HUIBREGTSE & MOSER, 1976).

Este tipo de amostragem foi feita para a obtenção dos resultados das amostras manuais mensais.

2.11.2 Contínua

A amostragem contínua é um tipo quando se quer caracterizar continuamente no tempo a qualidade da água, normalmente para fins de pesquisa. Por meio do monitoramento, pode-se avaliar a real variabilidade temporal dos constituintes de interesse no corpo d'água estudado.

Segundo a USDA (1996), esse tipo de amostragem pode ser utilizado para qualquer variável que pode ser medida, utilizando-se métodos eletrométricos, como amônia, cloretos, condutividade, cianetos, oxigênio dissolvido, fluoretos, compostos

inorgânicos não metálicos, nitrato, pH, salinidade e temperatura. No entanto, os eletrodos são dependentes, na sua maioria, da temperatura e das altas velocidades do escoamento, possuindo limites de funcionamento em função destas duas variáveis.

Este tipo de medição foi implantado na estação de monitoramento fazenda Santo Antonio, através da estação automática.

2.11.3 Integrada

A amostragem integrada não foi utilizada neste trabalho. Ela é necessária quando se quer obter uma estimativa de um valor médio, de uma determinada variável, em posições diferentes de um escoamento, ou seja, na direção vertical, horizontal ou na secção transversal. Tem a sua aplicação voltada quando há a necessidade de se obter uma amostra integrada para o cálculo da velocidade média do escoamento, ou quando se pretende obter, valores médios de variáveis afetadas por fenômenos de estratificação. Ainda, pode ser utilizadas, quando se quer obter, amostras em corpos hídricos, onde a mistura ainda não foi completada (SOARES, 2000).

2.12 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

Em função da precipitação, a água próxima da sua composição química, precisamente no estado de vapor, inicia o seu processo de incorporação de elementos e substâncias gasosas, alterando, assim, a sua composição química. Ao chegar ao solo, novamente incorpora novos elementos, por meio de uma série de reações químicas e assim segue o seu caminho, em função do contato litológico, hidrogeológico e geomorfológico da bacia hidrográfica em questão.

Desta forma, a agregação das impurezas à água depende de alguns fatores naturais, sendo o principal a regularidade da distribuição das chuvas, da temperatura e dos regimes de ventos, os quais são elementos importantes que conduzem o processo de meteorização das rochas, e seu conseqüente transporte, ditando, assim, uma composição diferente das águas naturais.

Na Tabela 05, apresenta-se a composição média da água da chuva, de acordo com Berner & Berner (apud ESTEVES, 1998).

Tabela 05 - Composição química da água da chuva

Parâmetro	Continental (mgL ⁻¹)	Marinha (mg/L ⁻¹)
Na ⁺ _(aq.)	0,2 - 1,0	1,0 - 5,0
Mg ²⁺ _(aq.)	0,05 - 0,5	0,4 - 1,5
K ⁺ _(aq.)	0,1 - 0,5	0,2 - 0,6
Ca ²⁺ _(aq.)	0,2 - 4,0	0,2 - 1,5
NH ₄ ⁺ _(aq.)	0,1 - 0,5	0,01 - 0,05
pH	4,0 - 6,0	5,0 - 6,0
Cl ⁻ _(aq.)	0,2 - 2,0	1,0 - 10,0
SO ₄ ²⁻ _(aq.)	1,0 - 3,0	1,0 - 3,0
NO ₃ ⁻ _(aq.)	0,4 - 1,3	0,1 - 0,5

FONTE: BERNER & BERNER, (apud ESTEVES, 1998)

Por outro lado, a ação do clima, associado ao tipo da composição florística predominante, também pode conduzir a alterações na qualidade da água, favorecendo variações nas concentrações dos sólidos e da matéria orgânica. Destarte, a movimentação dos sólidos nas águas superficiais é que conecta o fluxo de elementos entre a litosfera e hidrosfera.

White et al. (1992) afirmaram que, em termos da química das águas superficiais, e possíveis alterações na composição e concentração em relação à água da chuva original, as alterações mais significativas são provocadas pela adição de sólidos dissolvidos e suspensos, com origem na meteorização das rochas da litosfera.

Na Tabela 06, apresenta-se uma composição média das águas do planeta, de acordo com Drever (1998).

Tabela 06 - Composição média das águas

Espécie	Concentração média em mgL ⁻¹		
	Oceanos	Rios da Terra	Rios de Basalto BITTENCOURT (1978)
Cl ⁻ _(aq.)	18,98	7,8	1,35
Na ⁺ _(aq.)	10,54	6,3	1,92
SO ₄ ²⁻ _(aq.)	2,46	11,2	>1
Mg ²⁺ _(aq.)	1,27	4,1	2,2
K ⁺ _(aq.)	0,38	2,3	1,14
HCO ₃ ⁻ _(aq.)	0,02	-x-	
SiO ₂	-x-	13,1	15,17
Fe ²⁺ _(aq.)	-x-	0,67	-
Ca ²⁺ _(aq.)	0,4	15	2,19
Al ³⁺ _(aq.)			0,02 -0,09
NO ₃ ⁻ _(aq.)			2,19

FONTE: DREVER, 1998

Por esse princípio, as características das águas superficiais dependem dos tipos de minerais presentes nas rochas existentes na composição geológica.

Especificamente, na área regional em estudo, Tomazoni (2003), apresentou os resultados de alguns indicadores ambientais, relativos a algumas bacias do Sudoeste do Estado, tendo como base de dados os resultados da concessionária de água estadual ao longo dos anos, sendo que uma das avaliadas foi a bacia do rio Pato Branco. Na Tabela 07 estão apresentados esses dados.

Tabela 07 - Dados dos rios da região sudoeste (dados de concentração média em mgL^{-1})

Variáveis/Local	Rio Cedro	Rio Lontra	Rio Marrecas	Rio Siemens	Rio Pato Branco
T ág.°C	22,0	18,0	16,0	25,0	17,00
T amb.°C	30,0	28,0	25,0	24,0	
pH	7,0	7,35	7,5	7,6	7,05
HCO_3^- (aq.)	35,38	30,48	50,02	78,08	34,16
CO_2	5,62	1,95	2,54	3,07	4,31
Cl^- (aq.)	1,0	1,5	0,5	3,5	15,0
SO_4^{2-} (aq.)	1,5	0,05	2,00	2,50	1,0
NO_3^- (aq.)	5,31	5,31		2,12	0,66
SiO_2	14,0	28,0	10,0	27,0	14,00
Fé total	1,9		0,37	0,47	0,54
Ca^{2+} (aq.)	9,4	5,85	8,72	14,9	5,88
Mg^{2+} (aq.)	3,21	3,55	3,08	4,91	1,72
Na^+ (aq.)	2,86	1,75	2,19	3,92	2,36
K^+ (aq.)	1,3	1,05	1,27	2,08	1,55

FONTE: SANEPAR, organizado por TOMAZONI, 2003.

No entanto, atualmente, a artificialização do meio, principalmente nessas bacias hidrográficas, mediante o uso e ocupação do solo, associado à ocupação urbana, com a ausência do saneamento básico, sobretudo no tratamento dos esgotos, bem como os processos industriais, são os maiores responsáveis pela mudança na qualidade das águas superficiais.

Essas mudanças se inserem em curto tempo, e em concentrações superiores à capacidade de depuração dos corpos hídricos, eliminando assim, a possibilidade de que ocorra a sua recuperação, o que prejudicando os diversos usos dessas águas.

Sob uma ótica física, as soluções aquosas superficiais apresentam dois grupos de materiais, os denominados em suspensão e os materiais dissolvidos, tanto na forma de dissolução iônica como molecular, na forma de solução verdadeira. Entende-se como material em suspensão, aquelas partículas sólidas inorgânicas que se mantêm na forma de solução coloidal, partículas sólidas orgânicas em suspensão e microorganismos vivos.

Por outro lado, entende-se como materiais dissolvidos, aqueles que, após serem filtrados em membrana semipermeável, são constituídos por moléculas ou espécies neutras, incluindo os gases e as espécies iônicas, ou seja, os cátions ou anions.

Além das influências citadas acima, pode-se ter alteração na qualidade da água em função da composição e estrutura da biota aquática que compõe o ecossistema aquático. Assim, a qualidade dos corpos hídricos sofre variações temporais e espaciais em função do aporte de elementos dos processos externos e, também, de processos internos (MEYBECK & HELMER, apud CHAPMAN, 1996).

De acordo como informou Branco (1991), o termo “qualidade de água” refere-se a um padrão próximo da naturalidade dos corpos hídricos, tendo como referência as nascentes, ou quando estas estão mais distantes da ação do homem.

Desta forma, a interpretação dos dados, bem como a quantidade de dados gerados, traz uma difícil interpretação da qualidade dos corpos hídricos, quando se tem por objetivo identificar uma causa principal dessa alteração. Na Tabela 08 é apresentado a relação da qualidade da água e os campos científicos de estudo relacionando à discussão anterior.

Historicamente, a interpretação e avaliação das análises químicas das águas iniciaram-se com o estudo do Lago Léman, em 1808, através de Tingray (apud RODRÍGUEZ, 2001). Após, Forel (apud RODRÍGUEZ, 2001), estudando as variações químicas do Rodone Alpino, mostrou a importância da variável tempo nessas análises.

Em 1924, Clarke's (apud RODRÍGUEZ, 2001), através do compêndio de Geoquímica, introduziu em escala mundial a era moderna da química das águas (MEYBECK, 1996; RODRÍGUEZ, 2001). Nesse processo de evolução, o estudo da qualidade das águas relacionou-se com as geociências, as biociências e as ciências da engenharia, conforme aponta na Tabela 08.

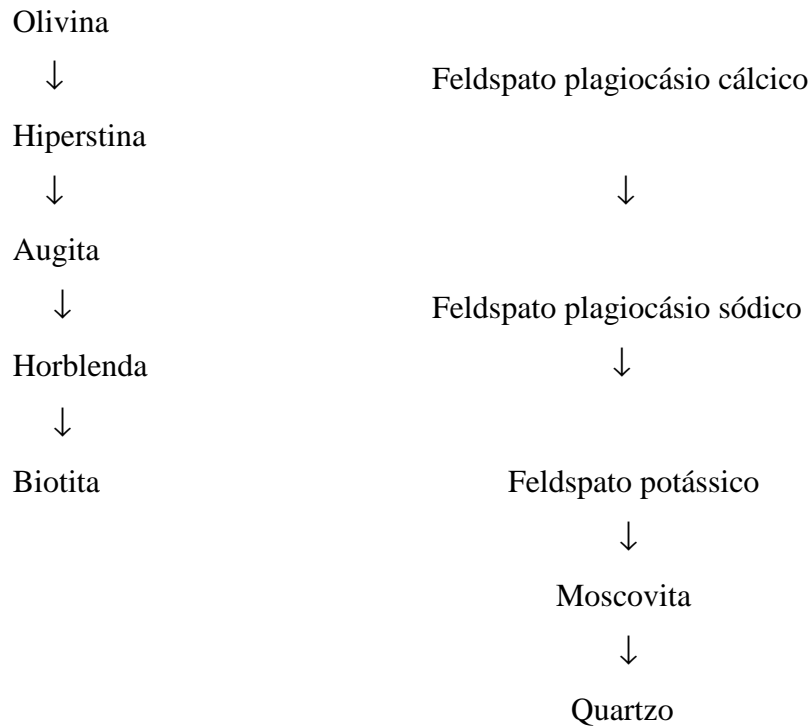
Tabela 08 - Relação da qualidade das águas e os campos científicos de estudo

	Campo	Tópico	Ponto de Convergência
G E O C I Ê N C I A S	Geoquímica	Origens/Processos	Influências do pH e do potencial redox Especiação de compostos traços Dissolvido vs. Particulado
	Geografia	Taxas de transporte	Variações de elementos maiores; Fluxos anuais, Distribuição espacial
	Física	Erosão Química vs. Mecânica	
	Hidrologia	Decomposição hidrográfica	Variações no regime de transporte de traços químicos
	Oceanografia	Entrada aos oceanos e mares	Nutrientes; contaminantes; matéria Orgânica; fluxos regional e global
	Biogeoquímica	Ciclagem de nutrientes Interação biológica	Entradas de C, N, P, Si Deterioração da matéria orgânica Ciclos do Fe, Mn e S
	Hidrobiologia	Qualidade do ambiente Qualidade extrema	Faixas de concentrações Estrutura: tempo/espacial
	Ecotoxicologia	Bioacumulação Biomagnificação	Contaminantes; entradas e especiações; Concentrações extremas.
	Engenharia Ambiental	Padrões de Qualidade da água	Estrutura tempo/espacial.
	E N G E N H A R I A	Engenharia Hidráulica	Inventário de poluentes Tendências
Taxa de recuperação			Perfis longitudinais.
Erosão em leitos de rios Assoreamento de reservatórios			Níveis de SST. Fluxos e regimes.

FONTE: MEYBECK (1996).

2.13 FATORES QUE CONTROLAM OS PROCESSOS INTEMPÉRICOS

A estabilidade dos minerais e sua relação com a resistência ao intemperismo na superfície da terra, foi demonstrada por Goldich (1938 apud FORTESCUE, 1980) onde segue a seguinte tendência:



Analisando os processos intempéricos de rochas básicas, como o basalto, observou-se que o $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ e o $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$ são completamente perdidos nos primeiros estágios deste processo. Na realidade, uma ordem precisa de perda de elementos durante o processo, depende da composição mineralógica da rocha e de sua textura, das condições climáticas, e do controle biológico. Também, alguns complexos orgânicos podem afetar a seqüência do intemperismo (HENDERSON, 1982). Se fosse possível analisar os elementos que resistem mais a estes processos, poderia então, elaborar elementos referência para classificar qual seria o nível de profundidade dos processos intempéricos. Como o elemento alumínio é considerado o menos móvel, tendo em vista a sua baixa solubilidade do Al_2O_3 no intervalo de unidades de pH de 5 a 8 considerou-se a sua perda como desprezível no processo. Então, utilizaria a concentração de alumina como em vários locais de produtos que sofreram o intemperismo, como referência de ganho ou perda de outros elementos. De maneira geral, para rochas silicatadas, a concentração dos seguintes elementos são modificados: a SiO_2 tem alguma perda, Fe_2O_3 aumenta significativamente, FeO totalmente removido e oxidado a Fe_2O_3 , MgO diminui significativamente, CaO e Na_2O são completamente removido, K_2O diminui e H_2O geralmente aumenta (HENDERSON, 1982).

Alguns pesquisadores como Ruxton (1968 apud HENDERSON, 1982) sugeriu que como o conteúdo de alumina é constante ou desprezível durante o processo de intemperismo, poderia ser definido como uma escala de alteração das rochas, através da razão molar da sílica para a alumina. Chesworth (1973 apud HENDERSON, 1982), baseado nos elementos insolúveis resultante do processo, que a SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e H_2O , poderiam ser usados como indicadores de um sistema residual do processo, sobretudo para rochas silicatadas. A relação dos fatores acima descritos, condicionaram a possibilidade da predominância do tipo de intemperismo, com relação à paisagem.

Assim sendo, inicialmente, deve-se verificar quais seriam as condições existentes na área de estudo, em função das condições existentes na bacia. Na região de estudo, conforme descrito no Capítulo III – Caracterização da Área de Estudo, item 3.1.6 Clima, a mesma é classificada como região sub-tropical com o domínio de tipos de clima mesotérmico úmido, portanto de alta umidade, haja vista a umidade relativa do meio apresentar os valores médios de 60 % a 80%, nos dois anos para a pesquisa, a qual combinada com as variações de temperatura, elevadas no verão e amenas no inverno, conduz para a predominância do intemperismo químico. Desta forma, as rochas sob estas condições, são alteradas de forma intensa, e de acordo com as suas características geológicas e climáticas, ocorre o predomínio da reação de hidrólise, gerando como produto final óxidos e hidróxidos de ferro, óxidos de alumínio e argilominerais, sendo predominante a caulinita e secundariamente a ilita e montmorilonita.

Bigarella; Becker; Santos (1994); Tomazoni (2003) apresentaram uma descrição do processo intempérico em desenvolvimento no sudoeste do Estado do Paraná, composto por rochas ígneas básicas, ditando uma seqüência das alterações como as que se seguem:

Considerando a rocha na base dos perfis de alterações, iniciam-se as transformações iniciais, ou seja, as de primeiro grau, mediante uma hidroxilação dos retículos cristalinos primários, sem provocar mudanças na dureza e permeabilidade da rocha, gerando minerais da família dos epídotos, anfibólios e cloritas. Com relação aos piroxênios e anfibólios primários alterados, estes apresentam pseudomorfoses

cloritosas, parciais ou totais. Os piroxênios podem ser substituídos localmente por hornblendas verdes, sendo estas evoluídas para cloritas, e que também podem se transformar em anfibólios fribosos (tremontinas) ou em serpentinas de pequeno tamanho. Ainda encontramos na massa de minerais secundários, pontos de hidróxidos, óxidos e sulfetos.

Já com relação aos plagioclásios cálcicos, estes sofrem albitinização relativa, evoluindo para plagioclásios sódicos com progressiva destruição da fase anortita. Paralelamente, surgem inclusões de epídotos, às custas dos plagioclásios sódicos. Nessa evolução química, ocorre uma exportação muito fraca de íons magnésio e sódico. No entanto, elementos que sofreram mobilização parcial ficam retidos nos minerais secundários que se formam no interior dos silicatos primários ou nas fissuras das rochas, como por exemplo, o cálcio que fica retido na forma da calcita, a sílica que se precipita na forma de quartzo ou calcedônia e do ferro que, se não for incorporado aos silicatos secundários, se integra aos óxidos, hidróxidos e sulfetos.

As pressões e temperaturas mais elevadas, do que as existentes na superfície das rochas, ocorrem transformações que afetam os minerais primários destas. Assim nas fácies verdes, a partir do piroxênios, são formados a hornblenda verde ou tremolita (cloritização), e a partir de piroxênios, anfibólios e micas, as cloritas (cloritização), e a partir de plagioclásio os epídotos (saussoritização), acompanhado de neogenese de quartzo, calcedônia, calcita e sulfetos. No entanto, em nível de superfície, pode ocorrer o desenvolvimento da hornblenda quando em contato com o aquífero livre. Nestes, quando de drenagem lenta, são ricos em sílica e cátions básicos, em função das condições do ambiente confinado de potencial óxido-redutor fraco, onde fica difícil distinguir se a liberação desses elementos seria em função das águas meteóricas ou de origem retrometamórfica.

Num segundo momento, temos que, acima da rocha ligeiramente alterada, depósitos de “arena”, produto da alteração das rochas básica, apresentando diferenças significativas na base e no topo do perfil da rocha. Logo, na base das “arenas”, ocorre a substituição dos minerais ferromagnesianos primários ou secundários pelos filossilicatos interstratificados, de composição de estruturas montmorilloníticas misturados com um mineral do tipo vermiculita. No entanto, nas zonas oxidadas, as quais apresentam

grande porosidade, os minerais ferromagnesianos são substituídos pseudomorficamente pela goethita (hidróxidos de ferro). Os plagioclásios não saussuritizados, isto é, não transformados em epídotos, são albitizados de forma intensa, marcada pela obliterização dos planos da macla e pelo aparecimento de um hábito esponjoso e vesicular. Ocorre ainda, a substituição de numerosos cristais de plagioclásios por massas de epídoto de pequeno tamanho. No local, formam inclusões de vermiculitas e montmorillonitas, com alteração dos piroxênios em anfibólios, sendo que os feldspatos alcalinos são resistentes. Todas as transformações exaradas acima são acompanhadas de neoformação de sílica anidra (quartzo ou calcedônia) e hidratada. O elemento cálcio, gerado a partir da calcita na primeira fase e liberado nesta pela hidrólise dos silicatos é lixiviado da porção basal da “arena”. Ocorre ainda a substituição dos minerais ferromagnesianos por um material rico em vermiculita e quartzo. Fica então, no lugar dos plagioclásios, uma massa de epídotos e quartzo e de alguns remanescentes de cristais originais de grande tamanho.

Já na parte superior da “arena”, ocorre a substituição dos silicatos residuais e os produtos secundários formado anteriormente, por filossilicatos e hidróxidos finamente granulados, senão argila e silte. Então, em função da drenagem do perfil e a ação do aquífero livre, podemos ter a seguinte evolução: para drenagem do perfil moderada e a “arena” é impregnada pelo freático; ocorre que os retículos cristalinos das vermiculitas e epídotos originam filossilicatos tumefatos, como a montmorillonita e beidellita, acompanhados por nódulos de calcareo, podendo ainda formar esmectitas diretamente de silicatos não alterados. No entanto, quando ocorre a infiltração das águas de maneira rápida, tanto os minerais filitosos e epídotos anteriormente formados e os silicatos residuais, são transformados em caulinita e em hidróxidos de ferro e óxidos de ferro hidratados. Por outro lado, se a drenagem é moderada e a ação do freático não é contínua, as estruturas fibrosas, do tipo vermiculita-montmorillonita evoluem para formar estruturas do tipo sericita.

Logo, com relação às “arenas”, os elementos que a compõem e que têm maior facilidade de serem removidos estão: cálcio, cobre, magnésio, molibdato, sílica, sódio enxofre e estrôncio. Destes, o cálcio e cobre, em partes, ficam retidos na calcita ou concreções ferruginosas. Já o silício é um dos principais constituintes dos silicatos

neoformados, também sendo parcialmente retido na forma de quartzo e de sílica hidratada secundária. No entanto, o magnésio, sódio e estrôncio não se integram aos minerais secundários, sendo então drenados.

O alumínio, cromo, ferro e titânio, apresentam pouca mobilidade e, assim, na remoção das “arenas”, acabam pois sendo removidos na forma de suspensão em águas percolantes.

2.14 ANÁLISE DOS PARÂMETROS ESCOLHIDOS

Considerando as águas superficiais como um capital natural, o seu uso deve estar relacionado a uma determinada qualidade. Isto possibilita a visão dos usos múltiplos deste recurso natural, atendendo simultaneamente a vários requisitos de qualidade. Para disciplinar estes usos e requisitos de qualidade, existe um ordenamento jurídico-administrativo, dispondo de uma classificação dos corpos hídricos, bem como o seu enquadramento, e o estabelecimento de padrões de qualidade. Estes requisitos estão exarados na Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005).

Para a situação em estudo, os rios foram classificados como de classe 2. Conforme a mesma resolução, os rios de classe 2 podem ser destinados aos seguintes usos: abastecimento humano desde que antecedido por um sistema de tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; a irrigação de plantas, jardins, frutíferas, ou qualquer atividade que seja por contato direto ao público; a aquicultura e à atividade de pesca.

Nos rios em estudo, foram verificados todos os usos citados para esta classe, mas com um adendo do uso de diluição de aporte de matéria e energia. Este aporte seria a entrada dos processos de escoamento superficial, e no caso do rio Conrado, a finalidade de diluição dos efluentes de atividade agropecuária e de comércio e serviços.

Uma outra questão a ser definida seria o significado do termo qualidade de água, o qual pode ser definido como:

a - segundo a presença de substâncias orgânicas e inorgânicas em diferentes concentrações e especiações;

b - segundo a composição e a estrutura da biota aquática presente no corpo hídrico;

c - segundo as variações espaciais e temporais, em função de processos internos e externos dos corpos hídricos (MEYBECK & HELMER, apud CHAPMAN, 1996).

d - segundo a litologia da região, da composição florística em vários estágios, bem como do tipo de solo, e das atividades desenvolvidas na região em análise, e da interferência das atividades humanas.

Portanto, deve-se avaliar qual a qualidade desejada para o capital natural água, levando-se em consideração todas as atividades desenvolvidas em uma bacia hidrográfica rural. Dentro deste enfoque, pode-se utilizar a determinação da qualidade mediante:

- determinações quantitativas de variáveis físico-químicas, ou testes bioquímico-biológicos, tais como medida da DBO_5 , e testes de toxicidade;
- medidas semiquantitativas e quantitativas como índices bióticos, aspectos visuais e inventário de espécies.

As avaliações contínuas destas determinações geraram um conjunto de dados, sendo que estes, por sua vez devem ser traduzidos em informações, e assim expressar uma dada qualidade da água resultante no momento daquela amostragem. Essas informações deveriam ser expressas em um modelo de qualidade da água. Para se construir um modelo seria necessário a avaliação da água em todas as suas condições de cheias, eventos de chuvas e em períodos de estiagem. O segundo passo seria a formatação, calibração, validação, disponibilidades de dados e na capacidade de previsão (SOMLYÓDY et al.1998 apud PEREIRA, 2004).

Toledo & Nicoletta (2002) manifestaram que os sistemas lóticos possuem características próprias, o que tornaria difícil estabelecer uma única variável como indicador padrão para qualquer sistema hídrico. Desta forma, o primeiro passo seria a geração de um conjunto de variáveis a ser determinada em função dos usos das águas. Entretanto já surge a primeira questão, com relação à confiabilidade das variáveis geradas, sobretudo como estas variáveis influenciariam a sua qualidade, quando determinadas simultaneamente (LI (1962) apud PEREIRA, 2004).

Como os rios são caracterizados como sistemas complexos naturais das áreas de drenagem adjacentes, as quais formam as bacias hídricas, a interação da geologia, associada ao uso e ocupação do solo, além das condições climáticas locais, conduzem para um complexo sistema de interação física, química e biológica resultando em uma determinada qualidade da água no momento da sua avaliação.

Além desta questão, tem-se a entrada das fontes difusas aportando matéria, sendo estas dependentes de eventos de chuvas, que variam aleatoriamente, o que vem dificultar ainda mais a calibração do modelo (REICHERT et al., 2000 apud PEREIRA, 2004). Ainda, quando se avalia uma bacia hidrográfica rural, tem-se a dificuldade de se estabelecerem procedimentos de avaliação de impactos ambientais, com o intuito de avaliar e estabelecer padrões (SIMS et al., 1998; PARRY, 1998 apud TOLEDO & NICOLELLA, 2002). E finalmente, mais uma questão posta seria a ocorrência de alterações significativas nas cargas de matéria aportada nos corpos hídricos, seja em função da sazonalidade de processos industriais, como na ampliação da sua capacidade produtiva (PEREIRA, 2004) ou até mesmo alterações na quantidade da água disponível, seja através de barramento ou retirada para alguma atividade produtiva. Assim, quando se coleta uma amostra de água tem-se uma representação das interações dos parâmetros escolhidos, o que constituirá um ponto de partida para a avaliação da qualidade daquele corpo hídrico, onde estas interações representariam uma distribuição amostral no tempo do sistema estudado (HERMANCIOGLU; OZKUL; ALPASLAN, 1998). Para que isto seja traduzido em uma interpretação ecológica da qualidade da água, ou até mesmo para estabelecer um sistema de monitoramento, faz-se necessária a utilização de métodos simples, onde estes forneceriam informações objetivas e interpretáveis, considerando as características próprias do corpo hídrico em estudo (PINEDA & SCHÄFER, 1987). Desta forma, pode-se acompanhar, mediante um conjunto de informações resumidas, possíveis alterações na qualidade da água de um determinado corpo hídrico.

Portanto, todos os índices possuem um determinado grau de subjetividade, pois o seu produto foi em função da escolha de variáveis que explicariam as principais alterações da qualidade das águas. Para reduzir o grau de subjetividade, procura-se escolher os parâmetros baseados em técnicas estatísticas, favorecendo indicadores

mais característicos do corpo hídrico em estudo, o que lhe daria uma característica própria. (HASSE et al., 1989, apud TOLEDO & NICOLELLA, 2002).

Assim sendo, uma das alternativas seria a geração de índices de qualidade das águas e repassar estas informações para que a população compreendesse a situação dos corpos hídricos, e até ter uma idéia da tendência da qualidade da água para que se pudesse tomar alguma atitude para o gerenciamento do recurso natural. Ainda, estas informações também poderiam ser utilizadas como informações básicas para atividades educativas formais, e não formais, para o planejamento e ou gerenciamento ambiental de bacias hidrográficas ou áreas no entorno destas.

A seguir, tem-se uma descrição histórica da evolução da geração dos índices para a avaliação da qualidade das águas. Canadá (1994) informou que os primeiros estudos sobre a qualidade da água foi relacionado a um questão de saúde pública, em 1840, como objetivo de entender as causas que originaram as epidemias de febre tifóide e cólera. Os autores afirmam ainda que, por volta de 1910, surgiram as primeiras pesquisas relacionadas à disposição de efluentes industriais, saúde humana e recursos pesqueiros. Streeter & Phelps (apud PEREIRA 2004) apresentaram um dos primeiros modelos de qualidade de água relacionando à quantidade de oxigênio em lagos e rios com o lançamento de esgotos domésticos. No início dos anos 50, surgiram as primeiras normas para a proteção de ambientes aquáticos. O 'Connor (1960, 1967) desenvolveu um modelo para o cálculo do balanço de oxigênio dissolvido em estado estacionário, em estuário e para rios em regime transiente.

Na década de 70, iniciaram-se os estudos sobre os problemas de eutrofização, nos quais foi reconhecido que os nutrientes, na forma de fósforo e nitrogênio poderia estimular o crescimento exagerado de fitoplâncton gerando então os processos de eutrofização. Então, na metade do século XX começaram a ser propostos índices de qualidade da água associados a um determinado uso, considerando, um conjunto de dados semelhantes de variáveis físico-químicas e variáveis biológicas, sendo que a principal diferença seria na forma estatística de integrar e interpretar as variáveis do conjunto de dados obtidos. Uma das técnicas mais utilizadas foi a adaptação de índice de qualidade de água utilizada pela National Sanitation Foudation Institution (OLIVEIRA, 1993; OREA 1998), e outros índices foram desenvolvidos

baseados nas características físico-químicas da água, como os índices de Liebmann, Harquins, além daqueles baseados em características biológicas, comumente associados ao estado trófico dos rios (TOLEDO & NICOLELLA, 2002). Outros pesquisadores geraram índices levando em consideração apenas o componente biológico (PELAEZ-RODRIGUEZ, et al., 2002). Em seu trabalho, a autora acima citada, elaborou na Tabela 09 onde resumiu as principais variáveis utilizadas nos diferentes índices de qualidade de água.

Tabela 09 – Indicadores utilizados nos diferentes índices de qualidade das águas

Autor	Indicadores/Características
Wright e Tidd	Utiliza a densidade de Oligochaeta para determinar o grau de poluição
Horton (1965)	pH, Oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, coliformes, cloreto, alcalinidade, substâncias extraídas com clorofórmio.
Tuffery e Verneaux (1968)	A aplicação dest índice dispensa a identificação de insetos em nível e especies. São consideradas unidades taxonômicas (UTO'S); o grau de sensibilidade de ordens de famílias e o numero total de unidades sistemáticas presentes na amostras.
Brown (1970)	pH, oxigênio dissolvido, coliformes fecais, DBO ₅ , nitrato, fosfato, temperatura, turbidez e sólidos totais.
Cairns e Dickson (1971)	Não requer a identificação de espécies. É baseado na seqüência em que se sucedem organismos de aspecto semelhante ou não.
Prati <i>et al.</i> (1971)	pH, oxigênio dissolvido, carbono orgânico dissolvido, sólidos em suspensão, amônia, nitrato, cloreto, ferro, manganês e surfactantes.
Ross (1977)	Oxigênio dissolvido, DBO ₅ , N-amoniacal, sólidos em suspensão.
Hilsenhoff (1977)	A aplicação deste índice dispensa a identificação de insetos em nível de espécie. O índice é obtido por meio de abundancia relativa e analise de tolerância de cada grupo (escore")
Bolton et al. (1978)	pH, oxigênio dissolvido, N-amoniacal, N-total, coliformes, sólidos em suspensão, fosfato, temperatura, condutividade elétrica.
BMWP –Armitage et al.(1983)	Este índice trabalha em nível taxonômico de família, as quais são atribuídos valores de tolerância.
House e Ellis (1987)	pH, oxigênio dissolvido, DBO ₅ , N-amoniacal, nitrato, coliformes, sólidos em suspensão, metais, temperatura, cloreto, hidrocarboneto, pesticidas, fenóis, cianetos.
Smith (1989)	pH, oxigênio dissolvido, coliformes, DBO ₅ , temperatura, turbidez, amonia.
Tyson e House (1990)	pH, oxigênio dissolvido, DBO ₅ , amonia, nitrato, sólidos em suspensão, cloretos.
Smith (1990)	pH, oxigênio dissolvido, coliformes, DBO ₅ , resíduo total, sólidos em suspensão, temperatura, turbidez.
IQA – Cetesb (1993)	pH, oxigênio dissolvido, coliformes, DBO ₅ , resíduo total, temperatura, turbidez, N-total, P-total.
IVA – Cetesb (Zagatto <i>et al.</i> , 1999)	pH, oxigênio dissolvido, teste de toxicidade, metais, fenóis, surfactantes, fosforo, clorofila-a.

FONTE: PELAEZ-RODRIGUEZ, et al. 2002.

No estado do Paraná, a qualidade das águas superficiais é apresentada à população na forma de um índice de qualidade de água, denominado IQA, anteriormente citado.

Este índice leva em consideração os seguintes parâmetros: pH, OD, *E. coli*, DBO₅, nitrogênio total, fósforo total, turbidez e temperatura da água.

No entanto, são necessários alguns questionamentos. A Resolução do CONAMA N° 357/05,(BRASIL, 2005) manifestou que, para águas de classe 2, uma das condições de qualidade seria a não verificação do efeito tóxico crônico a organismos, mediante ensaio ecotoxicológico, padronizado ou com o método científico reconhecido. Portanto, o IQA, por ser proveniente de uma legislação americana, não levou em consideração a questão ecotoxicológica na sua avaliação, embora a sua utilização fosse anterior a nova legislação, e assim não poderia expressar ou informar sobre a qualidade das águas.

Paraná (2005) quando da publicação do resultado do monitoramento das águas dos rios da região metropolitana de Curitiba, no período de 1992 a 2005, utilizou um método denominado da avaliação integrada da qualidade das águas (AIQA), objetivando resolver a dúvida apresentada na discussão acima. Este índice procurou integrar as variáveis físico-química, bacteriológica e ecotoxicológica. Para a composição deste índice foram selecionados os seguintes parâmetros: para avaliar a qualidade físico-química: turbidez, temperatura, OD, saturação de oxigênio, pH, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, nitrogênio Kjehldhal, fosfato total, sólidos totais. Por outro lado, para avaliar a qualidade das variáveis microbiológicas foram escolhidas *E.coli*, coliformes totais e coliformes fecais; e para avaliar a qualidade ecotoxicológica, toxicidade aguda com a *D. magna*. A expressão da qualidade da água é manifestada pela construção de um gráfico, onde a água é classificada baseada na distância do ponto L ao ponto inferior E, conforme a Figura 01.

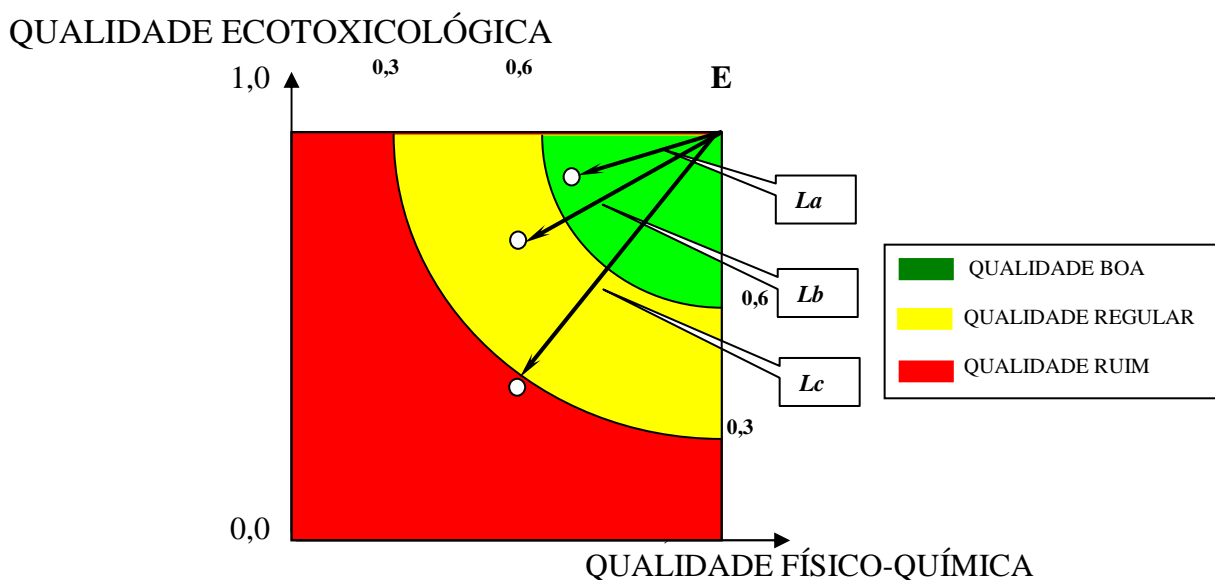


Figura 01-Variação da qualidade das águas sob os aspectos físico-químicos e ecotoxicológico.

Fonte: Paraná, 2005.

Legenda: La= vetor que demonstra a distância da amostra a em relação ao ponto ideal E.

Lb= vetor que demonstra a distância da amostra b em relação ao ponto ideal E.

Lc= vetor que demonstra a distância da amostra c em relação ao ponto ideal E.

Segundo Paraná (2005) uma das razões da escolha deste método, seria a premissa de que se possa comparar o ponto representativo do estado de qualidade das águas de um ponto ou mais, em relação a um ponto ideal E, considerado uma solução ideal. Portanto, na Figura 01, o ponto A possui melhor qualidade geral, para a água, em ambos aspectos, e por situar-se a uma distância menor ao ponto E que os pontos B e C. Com isto, apesar dos pontos B e C apresentarem semelhanças físico-químicas, o ponto C apresenta pior desempenho ecotoxicológico. Assim sendo, se a distância L for inferior a 0,2 a classificação da qualidade da água é muito boa, se a distância ficar entre 0,2 e 0,4 a qualidade é boa, se ficar entre 0,4 e 0,6 é pouco poluída, e se ficar entre 0,6 e 0,8, medianamente poluída, se de 0,8 a 1,0 poluída, se de 1,0 a 1,2 muito poluída e maior que 1,2 extremamente poluída.

Assim sendo, foi aplicado este método para a série temporal nas quatro estações de monitoramento, onde foi utilizado o resultado dos parâmetros analisados e considerados os parâmetros não determinados como valor 0, ou seja, sem ser computado na qualidade da água.

Provencer & Lamontagne (1979) discutindo o estabelecimento de índice de qualidade das águas para vários usos, apresentaram os parâmetros que seriam

utilizados para vários tipos de processos. Com o objetivo de aprofundar a discussão dos índices, e baseados no trabalho dos autores acima, listamos os selecionados por eles, em função de uma determinada qualidade de água e seu respectivo uso. Logo, para as indústrias alimentícias na área de estudo, podem ser selecionados: cor, odor, turbidez, coliformes fecais, alcalinidade total, cloreto, ferro, dureza, pH, e sulfato. No caso, para a avaliação do uso, como qualidade geral das águas, os autores apresentaram 8 parâmetros, sendo eles: sólidos totais, turbidez, coliformes fecais, DBO, OD, pH, fósforo inorgânico, nitrogênio inorgânico. Complementarmente citou, ainda, amônia, cobre, cianeto, níquel, zinco, detergentes, fenóis, cloro residual. Na seqüência, para a utilização das águas superficiais para a potabilidade foram escolhidos: cor, sólidos dissolvidos, turbidez, coliformes fecais, coliformes totais, sólidos totais, alcalinidade, cloreto, dureza, nitrato, OD, pH, sulfato. Para o uso de recreação, os autores citaram: turbidez, temperatura, coliformes fecais e pH. E, considerando a proteção da vida aquática, citaram 6 parâmetros, sendo: sólidos suspensos, turbidez, temperatura, alcalinidade, OD, pH.

CAPITULO III

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do rio Pato Branco está localizada no Terceiro Planalto Paranaense, com uma área de contribuição de 130,43 Km², sendo que a área citada compreende a considerada como de manancial de abastecimento público da cidade de Pato Branco.

A Figura 02 mostra uma foto de satélite da área, onde a área delimitada em amarelo corresponde à área da bacia hidrográfica do rio Pato Branco.

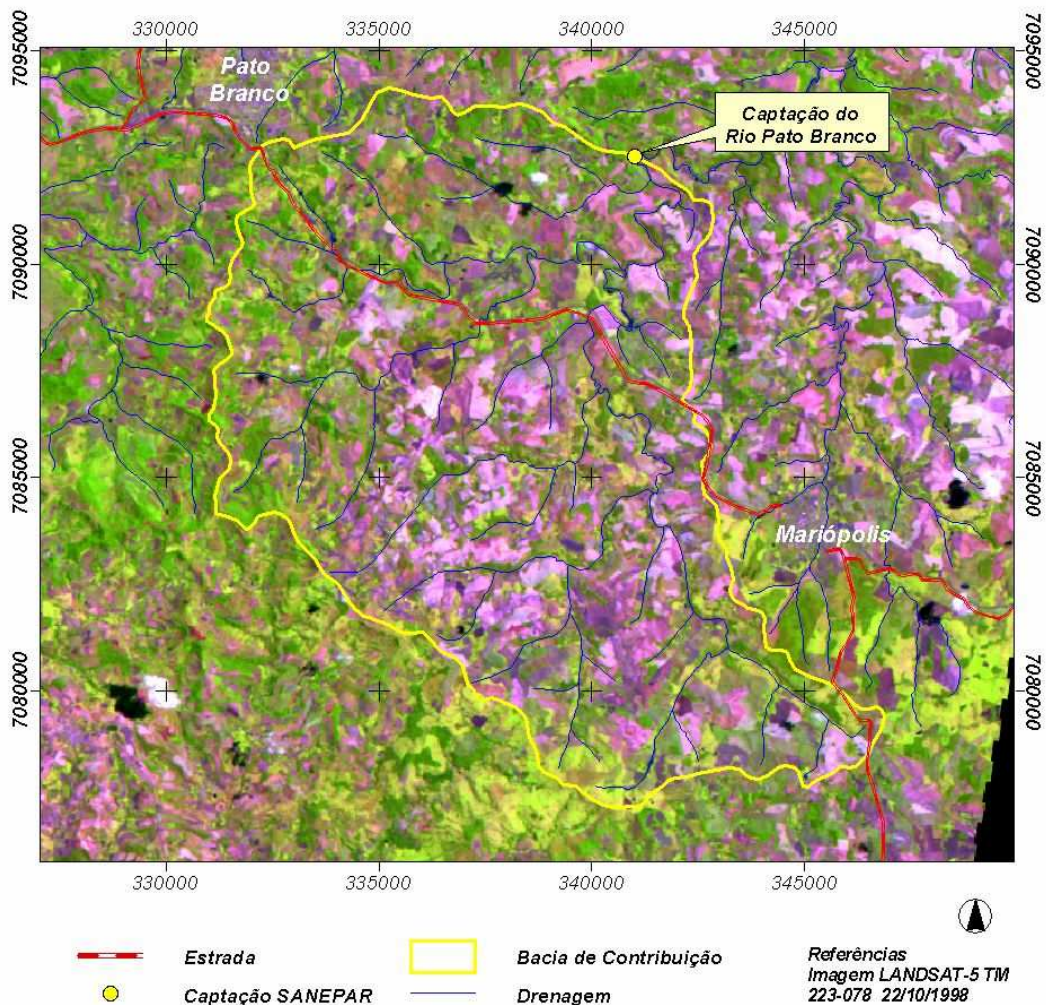


Figura 02 – Imagem da área de contribuição da bacia hidrográfica do rio Pato Branco.
FONTE: BRASIL-2, 2002.

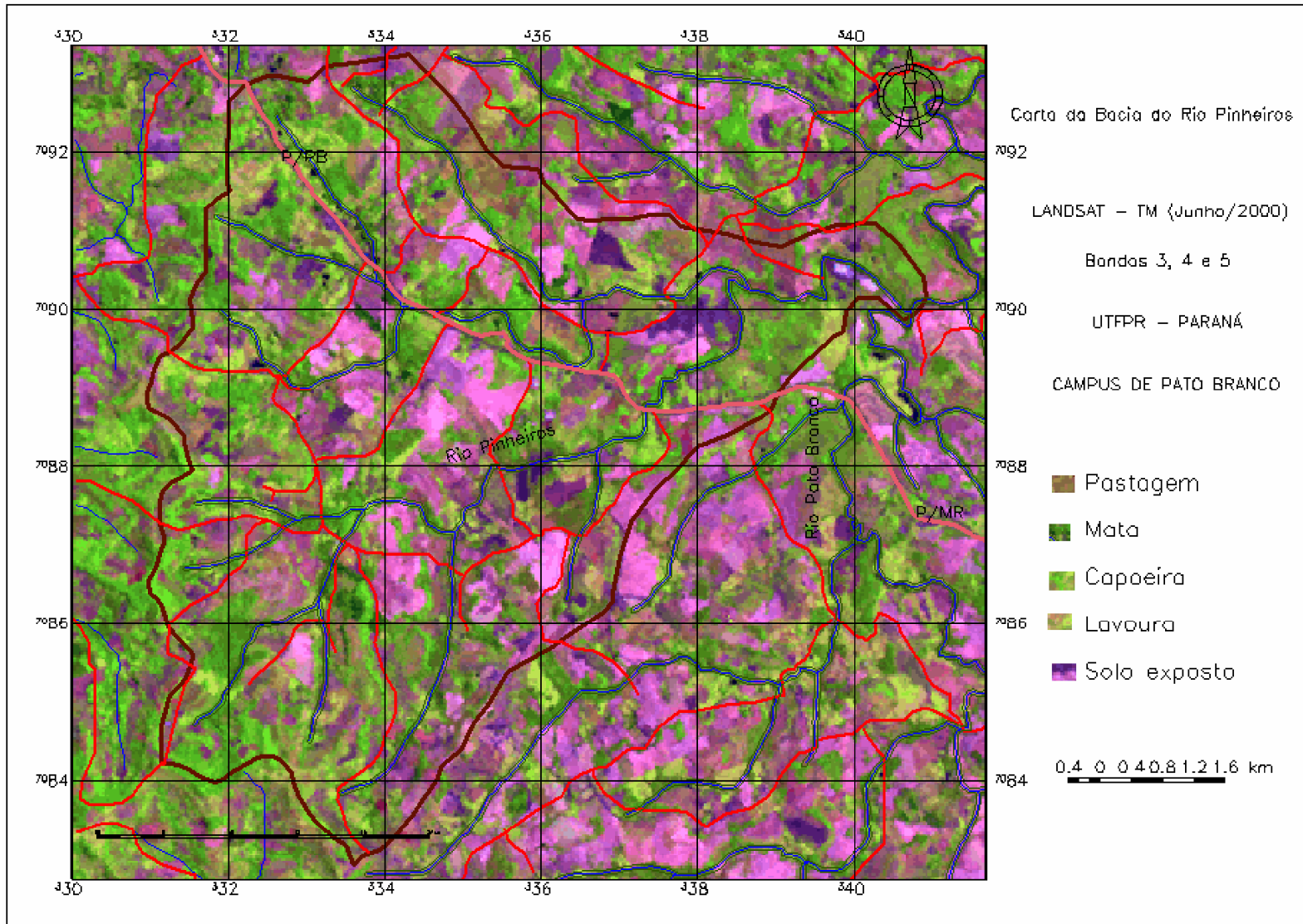


Figura 3 – Imagem da área de contribuição da sub-bacia hidrográfica do Rio Conrado e Pinheiro.
 Fonte: BRASIL-2,2002

Tendo em vista a otimização dos recursos financeiros foi decidido desenvolver a pesquisa para avaliar uma das sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Pato Branco, no caso a sub-bacia do Rio Conrado e Pinheiro. A área desta sub-bacia é apresentada na Figura 3, onde mostra o uso e ocupação do solo da área em estudo, e com a identificação da escolha dos pontos de monitoramento nos rios acima citados.

3.1.1 Geologia

A grande bacia sedimentar Paraná possui uma área de aproximadamente 1.600.000 km², na sua totalidade. Na América do Sul, a sua distribuição apresenta a seguinte divisão, com relação à área total: 1.000.000 km² localiza-se no Brasil, 66.500 km² na Argentina, 96.500 km² no Uruguai e 132.000 km² no Paraguai (CRPM, 1996 apud COPEL, 2001). Esta bacia apresenta ainda, uma dimensão norte-sul, atingindo quase 2.000 km no território nacional, seguindo uma orientação NNW (Nor-nordeste) no seu eixo principal (SCHOBENHAUS et al., 1984, MILANI et al., 1994). Ainda, 75% desta área são cobertos por rochas vulcânicas, e a sua descrição estratigráfica é a que representa as bacias hídricas do estado, inclusive a bacia do rio Pato Branco onde foi desenvolvida esta tese.

Conforme Piccirilo & Melfi (1988); Peate & Hawkesport (1988); Fulfaro et al. (1988); Almeida (1988 apud PICCIRILO & MELFI, 1988), a deposição pré-vulcânica atingiu uma espessura máxima de 4.000 metros, sendo que no sudoeste do estado do Paraná foi encontrada uma variação desde 2.200 metros, no extremo sudeste, a 3.400 metros no noroeste. Na Bacia do Rio Pato Branco, a profundidade do embasamento cristalino ficou entre -3.500 metros a -3.000 metros.

Bellieni et al. em Piccirilo & Melfi (1988) estimaram que o volume total calculado de vulcanismo, levando-se em consideração uma espessura média de lava 660 m, seria de 790.000 km³.

Por outro lado, em termos de petrologia, a Bacia do Paraná foi dividida em três partes: a Bacia do Paraná Meridional (BPS), correspondente ao lineamento do sul do rio Uruguai; a Bacia do Paraná Central (BPC), abrangendo os lineamentos do rio

Urugui e rio Piquiri; e a Bacia do Paraná do Norte (BPN), correspondente aos lineamentos ao norte do rio Piquiri (PICCIRILO & MELFI, 1988).

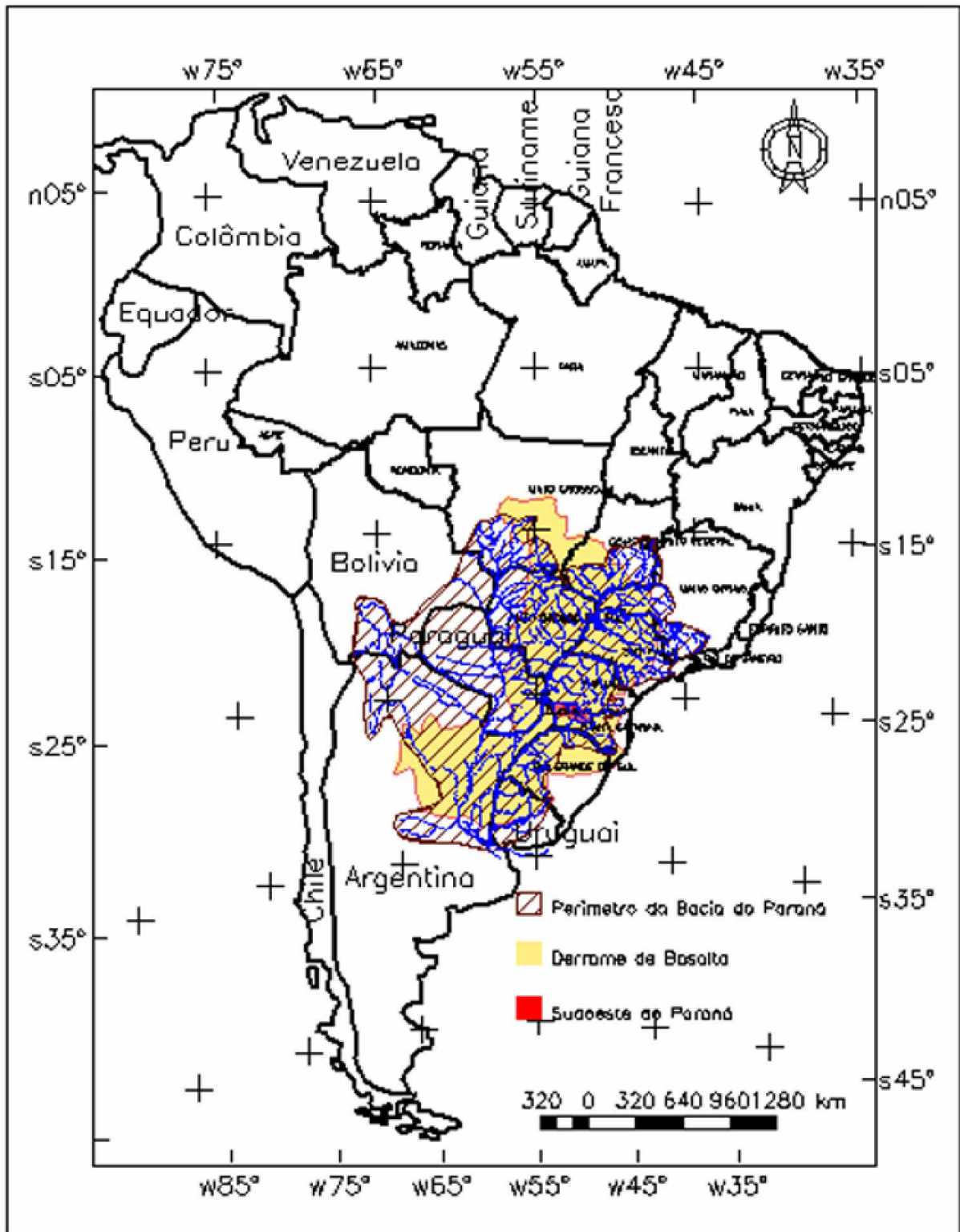


Figura 04 – Localização da área da pesquisa em relação ao Brasil.

A bacia hidrográfica do rio Pato Branco faz parte da BPC, onde esta é caracterizada por 98% do vulcanismo básico em volume, e 0,9% do vulcanismo ácido tipo Palmas e 1,1 % do vulcanismo ácido do tipo Chapecó. Segundo os mesmos autores, os apartamentos vulcânicos são representados por basaltos toleíticos, andesíticos e latibasaltos, coberto por fluxos de riodacito e riolito Palmas e Chapecó. Muito embora os basaltos do Paraná sejam representados por apenas dois tipos de basaltos toleíticos, existem diferenças na composição química, em função dos teores do óxido de titânio, (contraste baixo < 2% e contraste alto > 2%) e elementos compatíveis. Na BPS predominam, por sua vez, os basaltos de baixos teores de óxido de titânio, enquanto que na BPN predominam os altos teores (COMIN-CHIARAMONTE et al.; BELLINI et al. apud PICCIRILO & MELFI, 1988).

Entretanto, o Mapa Geológico do Brasil apresentou que a geologia da região sudoeste do estado do Paraná, foi enquadrada como do tipo rochas basálticas do Grupo São Bento, Formação Serra Geral. Os basaltos são do tipo toleítico, com intercalação de arenito, ou são vulcânicas ácidas, ambas intercaladas por diques e sills de diabásio. Em termos de minerais que compõem o basalto, foram citados os feldspatos alcali-cálcicos e os piroxênios, totalizando 70% a 80% do volume da rocha. Ocorreram ainda, a presença dos feldspatos potássicos e os plagiocásios, sendo que estes constituíram cerca de 10% do volume da rocha. Com relação aos piroxênios, destacaram-se as pigeonitas e os clinopiroxênios subcálcicos, sendo que as augitas e ferroaugitas estão nos equivalentes intrusivos. Também poderia ocorrer a existência de basaltos amigdalóides, às vezes preenchidos por quartzo, variedade microcristalinas, ou hidratadas por sílica, calcitas e zeolitas. Segundo citado por Tomazoni (2003) poderia ainda ocorrer à presença da magnetita. A Figura 05 mostra os principais tipos de rochas vulcânicas encontradas na região sudoeste do estado do Paraná, bem como os principais rios formadores desta bacia.

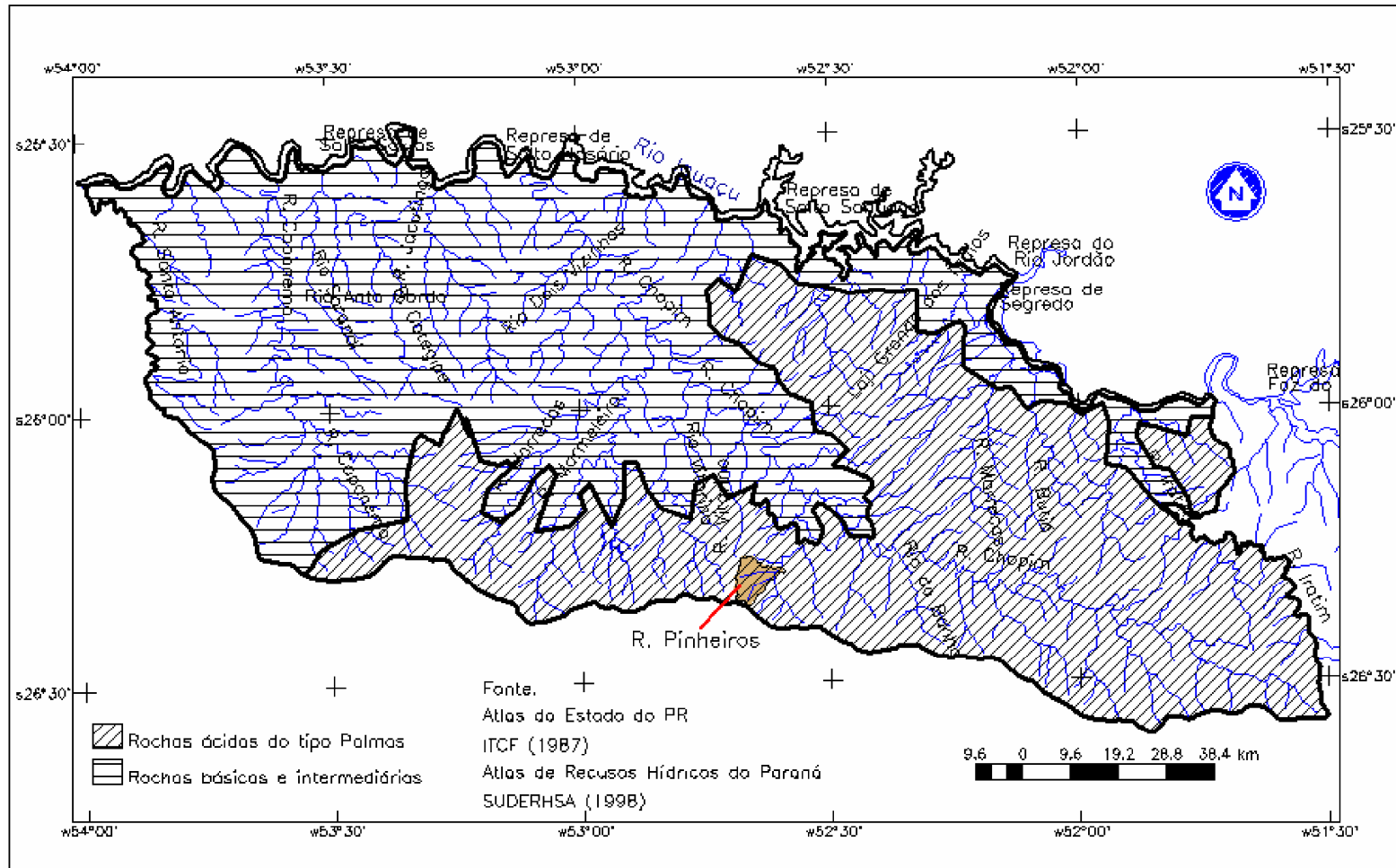


Figura 05 – Mapa da região sudoeste do Estado do Paraná identificando as principais rochas vulcânicas, e os principais rios formadores da bacia do rio Iguaçu, Chopim e Pato Branco, com a sinalização das sub-bacias dos rios Pinheiro e Conrado.

3.1.2 Recursos hídricos

Com relação aos recursos hídricos, o Paraná foi subdividido em duas principais bacias de desaguamento, sendo: os rios que pertencem ao grande sistema de captação do rio Paraná e o complexo de rios que pertencem à bacia de drenagem do Atlântico. Por sua vez, os principais rios que contribuem para a bacia hidrográfica do Paraná são Paranapanema, Tibagi, Ivaí, Piquiri, e Iguaçu, formadores de um complexo hidrográfico com enorme potencial energético. A bacia hidrográfica do rio Iguaçu possui uma área total de 69.373 km², sendo que, no estado do Paraná, apresenta uma área de 55.048 km². Possui ainda uma característica especial de que as suas nascentes ocorrem em território paranaense, na porção ocidental da Serra do Mar (Primeiro Planalto), até a foz no rio Paraná, situado na região oeste, sendo esta região pertencente ao Terceiro Planalto.

O rio Iguaçu representa um rio antecedente, geologicamente antigo, que cruza duas escarpas em vales de ruptura (*durchbruchs-taeler*, boqueirões), primeiro a escarpa devoniana no limite do Primeiro com o Segundo Planalto e na Serra Geral, que forma a escarpa mesozóica do Terceiro Planalto. A Figura 03 mostra a região sudoeste do estado do Paraná, bem como os principais rios dessa região.

Portanto, dentro deste contexto da regionalidade, bem como dos aspectos locais da área em estudo, ou seja, a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, flui também para a bacia hidrográfica do rio Chopim e na seqüência para a bacia hidrográfica do rio Iguaçu. Esta bacia apresenta como principais rios formadores os seguintes: Mangueirinha, Pato Branco, Lambedor, Conrado e Pinheiro, conforme apresentado na Figura 06, inclusive com a delimitação das áreas compreendidas em cada sub-bacia, e com a localização das estações de monitoramento nos dois rios assinaladas como um ponto verde.

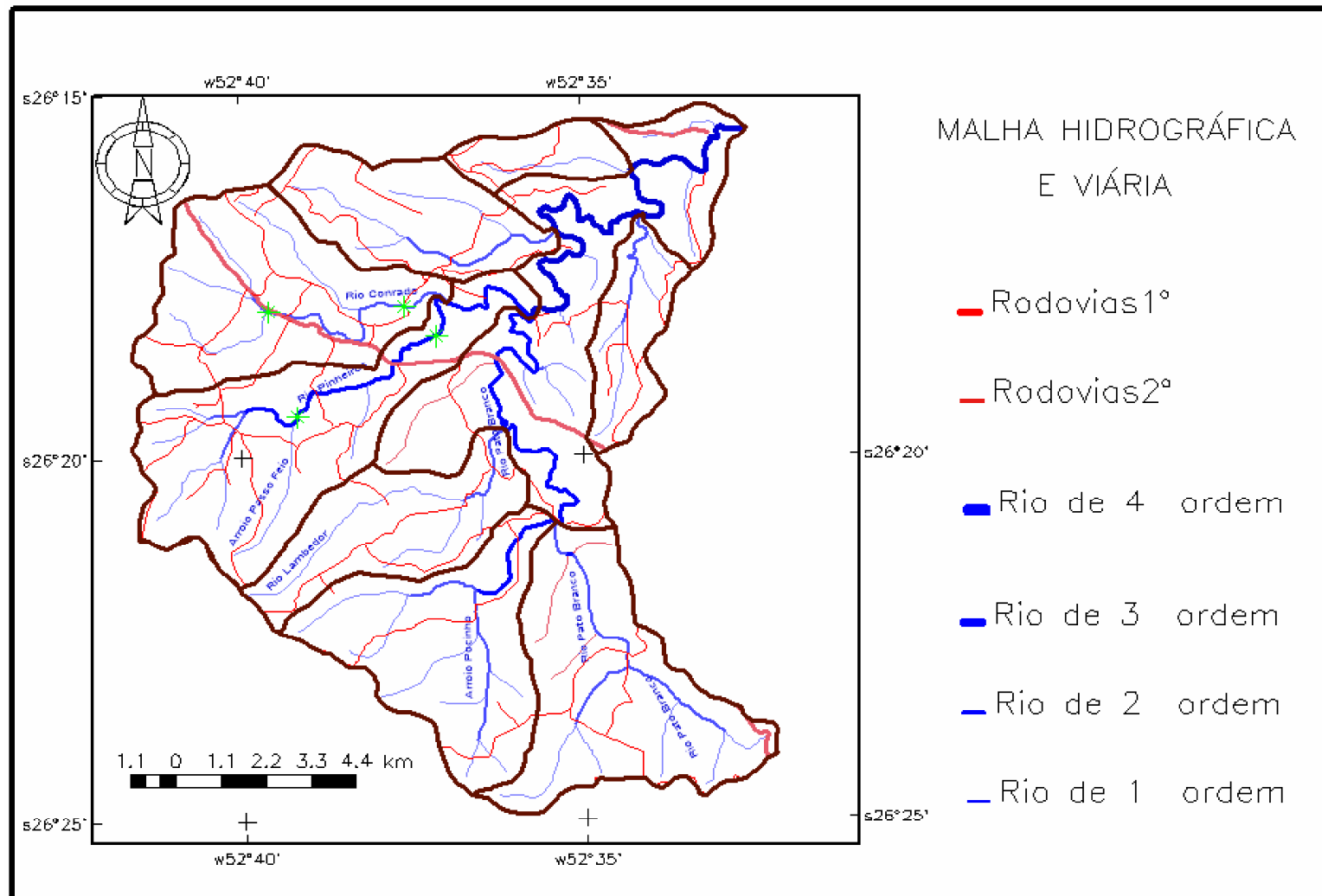


Figura 06 – Principais rios formadores da bacia hidrográfica do rio Pato Branco, e da sub-bacia do rio Conrado e Pinheiro.

No entanto, não foram encontrados dados regionais disponíveis para a caracterização das sub-bacias do rio Chopim e Pato Branco. Os poucos dados disponíveis foram referenciados através dos estudos de impactos ambientais das usinas que foram construídas na região e as que estão planejadas para serem construídas. Citamos como exemplo os estudos de impacto ambiental das Usinas Hidroelétricas de São João e Cachoerinha, os quais apresentaram alguns dados em termos de recursos hídricos (PARANÁ, 2001a). Estes estudos informaram que a densidade de drenagem da bacia do rio Chopim, possui um valor igual a $0,3 \text{ km/km}^2$, o que significa uma drenagem pobre, e ainda, apresentou um outro dado o fator de forma, cujo valor foi igual a 0,39. Este valor está relacionado para a relação entre a largura média e o comprimento da bacia, o que neste caso, caracteriza uma bacia menos susceptível a enchentes. Já com relação ao coeficiente de capacidade, que é a relação entre o perímetro da bacia e a circunferência de um círculo de área igual à da bacia, demonstrou ser esta uma bacia regular, portanto, também com menos possibilidade de enchentes (PARANÁ, 2001a). Outros dados foram encontrados no Atlas de Recursos Hídricos do Estado do Paraná (PARANÁ, 1998), em que se informa uma estimativa, em termos de vazões, sendo a vazão média com um intervalo de valores de 26 a 28 L/s/Km².

3.1.3 Geomorfologia

Em função da geomorfologia, o estado do Paraná foi dividido em cinco zonas naturais de paisagem, ou seja, litoral, Serra do Mar, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto.

Assim sendo, a Bacia do rio Pato Branco está situada integralmente no Terceiro Planalto Paranaense tendo apresentado como um grande plano inclinado para oeste, limitado a leste pela Serra da Boa Esperança, onde atinge altitudes de 1.100 a 1.250 m, descendo então a oeste, a 300 m no vale do rio Paraná. A Figura 07 apresenta a carta de relevo para a região do Sudoeste do Estado do Paraná, onde está identificado a subbacia do rio Pinheiro e Conrado, inserida na bacia hidrográfica do rio Pato Branco.

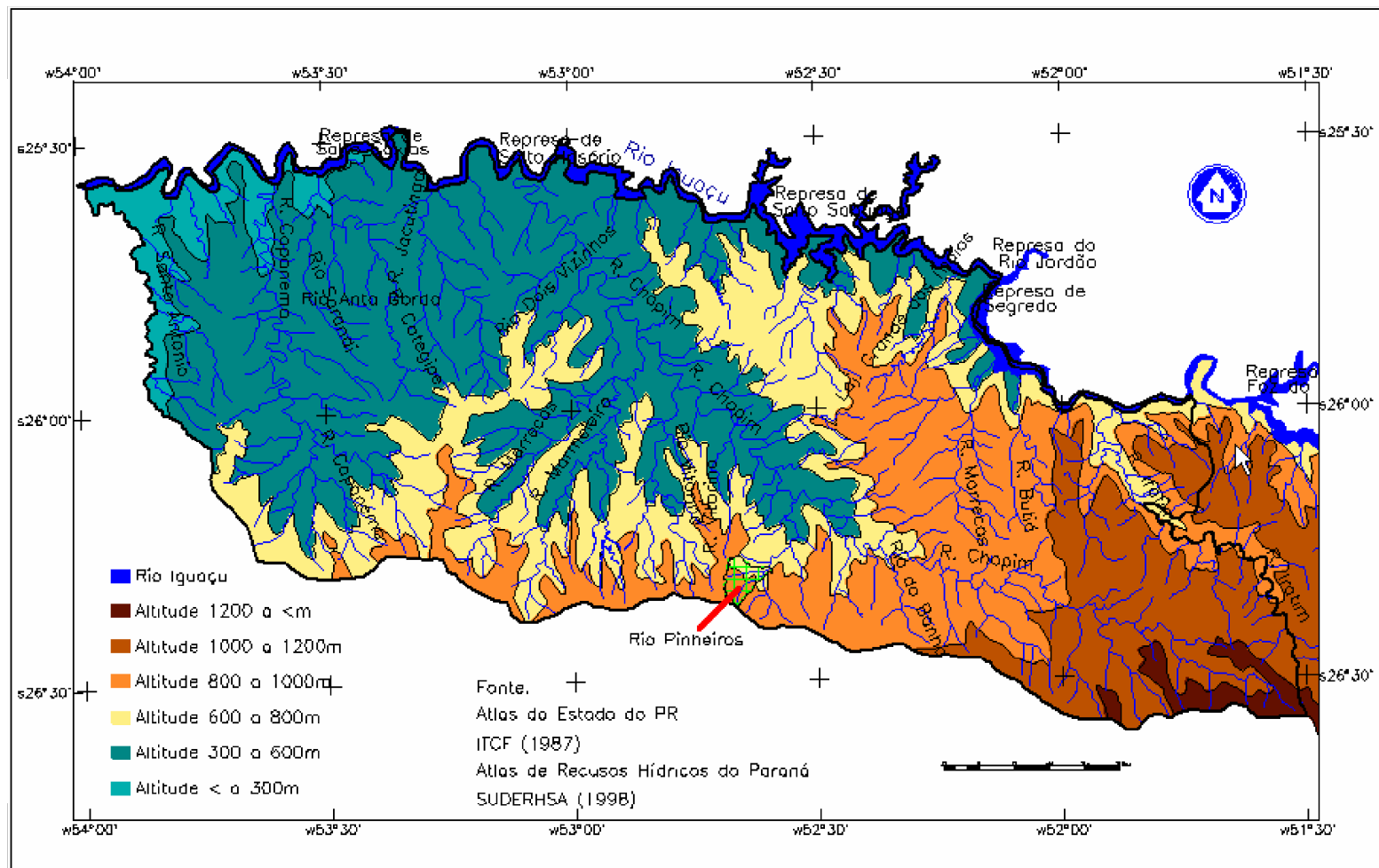


Figura 07 – Carta altimétrica do sudoeste do Estado do Paraná, identificando a sub-bacia dos rios Conrado e Pinheiro.
 FONTE: TOMAZONI, 2003.

A feição dominante é a de uma série de patamares, devido à sucessão de derrames basálticos, à erosão diferencial e ao desnível dos blocos falhados. As encostas muitas vezes apresentam uma série de degraus correspondentes a diferentes derrames ou a variações na estrutura das rochas. Os rios esculpam, na região, vales ora mais abertos, formando lajeados e dando origem a corredeiras, saltos e cachoeiras, ora mais fechados, formando “canyons” (PROMON (1976) apud PARANÁ, 2001a). Como podemos observar na Figura 07, a região em estudo possui o relevo caracterizado por regiões de altitude de 800 a 1000 metros, com formas mais predominantes as suaves onduladas, onduladas e forte onduladas (TEIXEIRA et al., 2000). A Figura 08 apresenta a carta altimétrica para a bacia hidrográfica do rio Conrado e rio Pinheiro, área de estudo da etapa preliminar do projeto, onde deve-se observar que os pontos escolhidos a montante nos rios Conrado e Pinheiro possuem um gradiente altimétrico da ordem de 100 a 150 metros, e as estações a jusante apresentam um gradiente altimétrico, em relação ao divisor da bacia do rio Iguaçu – Uruguai, da ordem de 100 a 250 metros.

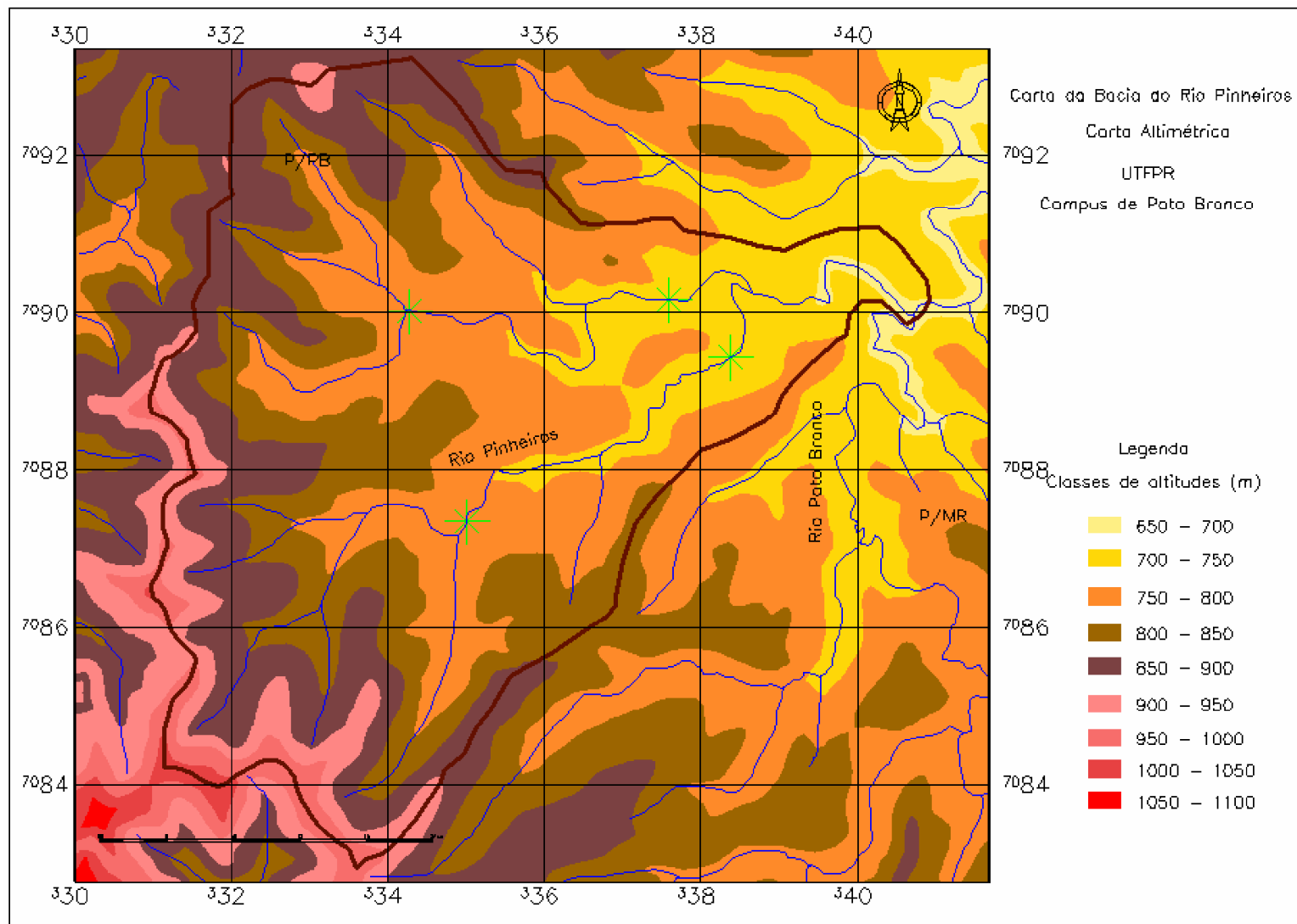


Figura 08 – Carta altimétrica para a área da bacia hidrográfica dos rios Conrado e Pinheiro, onde os pontos verdes identificam as estações de monitoramento.

3.1.4 Composição florística

A porção meridional do Terceiro Planalto Paranaense, originalmente, era recoberta por vegetação natural da Floresta Estacional Semidecidual, Floresta Ombrófila Mista e Estepe Gramíneo-lenhosa (IBGE, 1994), que variavam regionalmente de acordo com as condições pluviométricas e características geomorfológicas apresentadas ao longo dos terrenos.

De acordo com Paraná (2001a) nesta região, a mata pluvial-tropical transforma-se gradativamente em subtropical, sem limite climático ou biológico nítido. Nas zonas mais elevadas da porção leste, próxima à borda da escarpa da Serra da Esperança, encontram-se formações predominantemente campestres, com vegetação típica florestal em núcleos espalhados pela paisagem e ao longo dos cursos de água, formando pseudomatas de galeria e capões dos chamados Campos de Guarapuava e Laranjeiras do Sul. Nestas condições, na associação entre ambientes de campo e de floresta, encontram-se entre as espécies arbóreas, principalmente os elementos da Floresta Ombrófila Mista. Esta tipologia forma florestas contínuas ao longo do planalto até a cota em torno de 500 metros sobre o nível do mar (s.n.m.), encontrando-se este patamar em uma região de contato entre esta formação florestal e a Floresta Estacional Semidecidual, onde os principais elementos como *Winteraceae*, *Podocarpaceae* e *Araucariaceae* vão diminuindo em importância fitofisionômica em direção ao vale do rio Paraná.

A bacia hidrográfica do rio Pato Branco, pertencente territorialmente ao município de Mariópolis e Pato Branco, sudoeste do estado do Paraná, encontrando-se na zona de ocorrência de *Araucaria angustifolia*, região do domínio vegetacional da Floresta Ombrófila Mista Montana, também conhecida como Floresta com Araucária, ou Mata de Araucária, ou ainda pinheiral, que originalmente formava matas contínuas por estas plagas, e foi intensamente explorada no final do século XIX. Segundo Klein & Leite (1990) essa é uma área onde se contempla a coexistência de representantes das floras tropical afro-brasileira e temperada austro-brasileira, definida pela área de dispersão natural da *Araucaria angustifolia*, espécie gregária de alto valor econômico e paisagístico. Característicos deste tipo de vegetação, gêneros primitivos como

Drimys, Podocarpus e a própria Araucaria, sugerem, em face da altitude e da latitude deste planalto, uma ocupação recente, a partir de refúgios altomontanos; apresentando quatro formações diferentes: aluvial, submontana, montana e altomontana (PARANÁ, 2001a).

Outras espécies arbóreas típicas desta formação, além do pinheiro (*A. angustifolia*), ocorrem associadas, como a imbuia (*Ocotea porosa*), o pinho-bravo (*Podocarpus lambertii*), a sapopema (*Sloanea lasiocoma*), o cedro (*Cedrela fissilis*), o pessegueiro-bravo (*Prunus brasiliensis*), a erva-mate (*Ilex paraguariensis*), a pimenteira (*Capsicodendron dinisii*), a canela-guaicá (*Ocotea puberula*), a pitangueira (*Eugenia uniflora*), a aroeira (*Schinus terebinthifolius*), o angico (*Parapiptadenia rigida*), o ipê (*Tabebuia sp.*), entre inúmeras outras.

Na formação desta paisagem, tem-se a existência de campos limpos, também conhecidos por Estepe ombrófila e Estepe gramíneo-lenhosa. Estas formações constituem um aspecto singular, caracterizando-se por extensas áreas de gramíneas baixas desprovidas de arbustos. A mesma diversidade de gêneros de gramíneas que compõe os campos cerrados também ocorrem neste ecossistema. Portanto, assinalam-se espécies de *Andropogon*, *Aristida*, *Paspalum*, *Panicum*, *Eragrostis* e outras. Entre as gramíneas crescem ervas, semi-arbustos e arbustos isolados ou em grupos, pertencentes às famílias botânicas *Asteraceae*, *Mimosaceae*, *Fabaceae*, *Melastomataceae*, *Myrtaceae*, *Malvaceae* e *Rubiaceae*, sendo inúmeras as espécies. A Figura 09 apresenta uma paisagem típica da região da bacia do rio Pato Branco.



Figura 09 - Paisagem típica da região da bacia hidrográfica do rio Pato Branco.

No entanto, o que se observa atualmente no Estado do Paraná, é uma situação bastante diversificada da original, estando à vegetação primária natural completamente descaracterizada em diversas situações e submetida a diferentes usos e alterações antrópicas, aonde agem os sistemas de sucessão secundária das formações vegetais que ocorriam em cada zona.

A sucessão vegetal obedece a um ritmo natural, ao tentar reestruturar o solo degradado, buscando o equilíbrio do sistema em relação ao clímax regional. As perdas da matéria orgânica pelas queimadas e a dos nutrientes do solo, por erosão e lixiviação provocada pelas águas das chuvas, empobrecem rapidamente os solos tropicais, que custam a se recuperar naturalmente.

Dentro desta evolução, a vegetação presente nas zonas ripárias, e áreas ribeirinhas, desempenha importante função ecológica ao longo das bacias hidrográficas, funcionando como corredores de fauna e dispersão vegetal ao longo da paisagem, fontes de sementes para o processo de regeneração natural, além da sua ação direta em uma série de processos hidrológicos importantes para a estabilidade da microbacia, para a manutenção da qualidade e da quantidade de água, assim como para a manutenção do próprio ecossistema aquático.

Considerando-se toda a área de abrangência de uma bacia, ou microbacia hidrográfica, e tanto em termos hidrológicos, como ecológicos e geomorfológicos, as várzeas e matas ciliares ocupam as áreas mais dinâmicas da paisagem (LIMA, 1996).

3.1.5 Solo

A área de estudo apresenta intensa ação antrópica, devido a sua localização estratégica para o desenvolvimento inicial do município, e por se tratar do ponto de chegada dos colonizadores nas décadas de 1950 e 1960, e ainda ser o caminho de passagem dos mesmos, que imigraram do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.

A região de estudo inicia-se no divisor das bacias hidrográficas do Iguaçu e Uruguai, em direção a foz dos rios formadores da bacia hidrográfica do rio Pato Branco. Ocorre uma interação em termos de topossequência do tipo 2 e 3, caracterizando nos divisores, o afloramento de rochas com a presença dos seguintes

solos: Cambissolos Háplicos Tb (distroférico típico) e Cambissolos Háplicos (eutroférico típico). São oriundos de rochas do derrame de Trapp, possuem certo grau de evolução, porém não o suficiente para intemperizar completamente minerais primários de mais fácil intemperização, como feldspato, mica, hornblenda, augita e outros.

A Figura 10 apresenta um exemplo do tipo de solo encontrado próximo ao divisor topográfico.



Figura 10 - Foto do perfil de um cambissolo composto por solo (parte superior) oriundo da rocha basáltica (parte inferior).

Os solos são pouco evoluídos, possivelmente devido à topografia acidentada, ou às superfícies geomórficas jovens, nas quais o tempo de atuação dos processos pedogenéticos não foi suficiente para uma intemperização mais profunda do solo. Como a região caracteriza-se por clima frio (Cfb), precipitações abundantes e bem distribuídas, essas condições favorecem o acúmulo de matéria orgânica na camada superficial, imprimindo à mesma uma tonalidade escura (EMBRAPA, 1984).

Na seqüência em direção à foz, ocorre o tipo Neossolo, onde em áreas de intensos processos erosivos, estes podem ser substituídos por típicos, em função de perdas do horizonte A. Nas partes mais baixas, ocorre a presença do Neossolo Flúvico Tb distrófico típico. Nas áreas mais planas, ocorre ainda a presença do Latossolo Vermelho distroférico típico, geralmente em altitudes inferiores a 800 metros, sendo que, nas partes mais elevadas que esta ocorre a presença do Latossolo Bruno Distroférico típico.

A associação dos solos pouco profundos que, devido ao gradiente altimétrico e ao uso intensivo destas áreas para a utilização como pastagens, favorecem o escoamento superficial das águas pluviais, dificultando a infiltração das mesmas nos perfis. Em geral, nas análises de solos dos agricultores com propriedades nestas áreas, mostram um maior predomínio do cátion $H^+_{(aq)}$ em relação ao cálcio e magnésio na capacidade de troca de cátions dos solos

Com relação aos Latossolos, esta classe é constituída por minerais, não hidromórficos, com horizonte B Latossólico, formados a partir de rochas eruptivas básicas. Profundos com mais de 3 metros, não sendo rara a ocorrência de solos entre 5 até 10 metros. Possuem cor bastante uniforme ao longo do perfil, especialmente em áreas de clima mais quente, onde a cor está compreendida entre o vermelho-escuro acinzentando e o bruno-avermelhado-escuro (PRADO, 2001).

A Figura 11 apresenta uma foto deste tipo de solo encontrado na bacia em estudo.

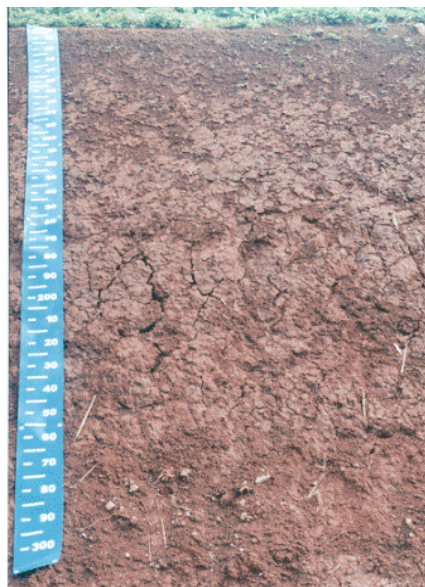


Figura 11 - Perfil de um latossolo típico da região.

São porosos, friáveis, acentuadamente drenados, com argila de baixa capacidade de troca de cátions, com seqüências de horizontes A, B e C. O grau de consistência ao longo do perfil é macio quando seco, muito friável ou friável quando úmido e plástico pegajoso com o solo molhado. Apesar da grande estabilidade da estrutura, o grau que une os agregados nos horizontes inferiores do perfil é muito

fraco, mesmo em solo seco, transformando os torrões com muita facilidade em material pulverulento denominado “pó de café”.

Na seqüência, descendo em direção a foz dos corpos hídricos formadores da bacia ocorrem de Nitossolo vermelho a Latossolos vermelhos sendo estes caracterizados como solos minerais não hidromórficos, com horizonte diagnóstico B Latossólico de cor vermelha, geralmente profundos e homogêneos .

Esta região encontra-se normalmente associados a áreas de relevo pouco movimentado, constituído por colinas amplas e em topos aplainados de colinas médias. Nessas condições de relevo, sua formação está associada a processos de lixiviação acentuada que propiciam o aprofundamento do perfil por drenagem interna vertical dominante e o enriquecimento relativo em sesquióxidos de ferro e/ou alumínio, argila caulínica e grãos de quartzo tanto na fração silte como na fração argila (residual). Nestas áreas, as análises de solo dos agricultores apresentaram uma maior tendência de troca de cátions do cálcio em relação ao cátion hidrogênio.

Os Nitossolos são solos oriundos da decomposição de rochas eruptivas básicas. São aptos para agricultura, possuindo alta fertilidade natural, em função da alta reserva de minerais ferro-magnesianos, moderadamente ácidos e praticamente sem alumínio. Devido à pequena variação de cor e de textura ao longo do perfil, a cor é bastante uniforme, especialmente nas áreas de clima tropical, estando compreendida entre o vermelho-escuro-acinzentado e o bruno-escuro nos horizontes inferiores. À medida que o clima se torna mais úmido e frio, a cor do horizonte superficial passa a ser mais escura, cuja profundidade varia de 1,30 a 2,50 metros (EMBRAPA, 1984).

A textura do horizonte A é argilosa ou muito argilosa, enquanto que no horizonte B é muito argilosa. A estrutura do horizonte A é do tipo granular, moderada e fortemente desenvolvida e a do B é prismática, composta por blocos subangulares com os elementos estruturais recobertos com cerosidade forte e abundante. Os valores para a percentagem de saturação de bases apresentam uma amplitude de variação muito grande, fato esse que propiciou a separação das variedades eutróficas, com saturação de bases superior a 50%, das variedades distróficas e álicas, as quais expressam uma mais intensa lixiviação de bases. Na Figura 12 é apresentado um tipo de solo com as características acima citada.

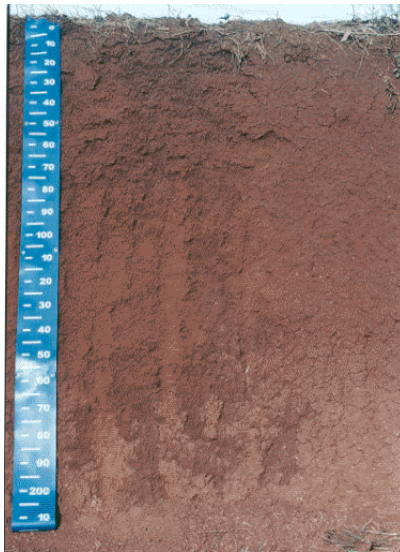


Figura 12 – Perfil de um nitosolo típico da região.

Por estarem inseridos na paisagem em relevo ondulado, constituído por elevações de topos arredondados, vertentes média e levemente convexas, com declives variando entre 8 a 20%, são susceptíveis à erosão, quando desprovidos de cobertura vegetal. Em áreas agrícolas mecanizadas, devem-se adotar métodos de contenção de perdas de solos, como terraços e plantio direto.

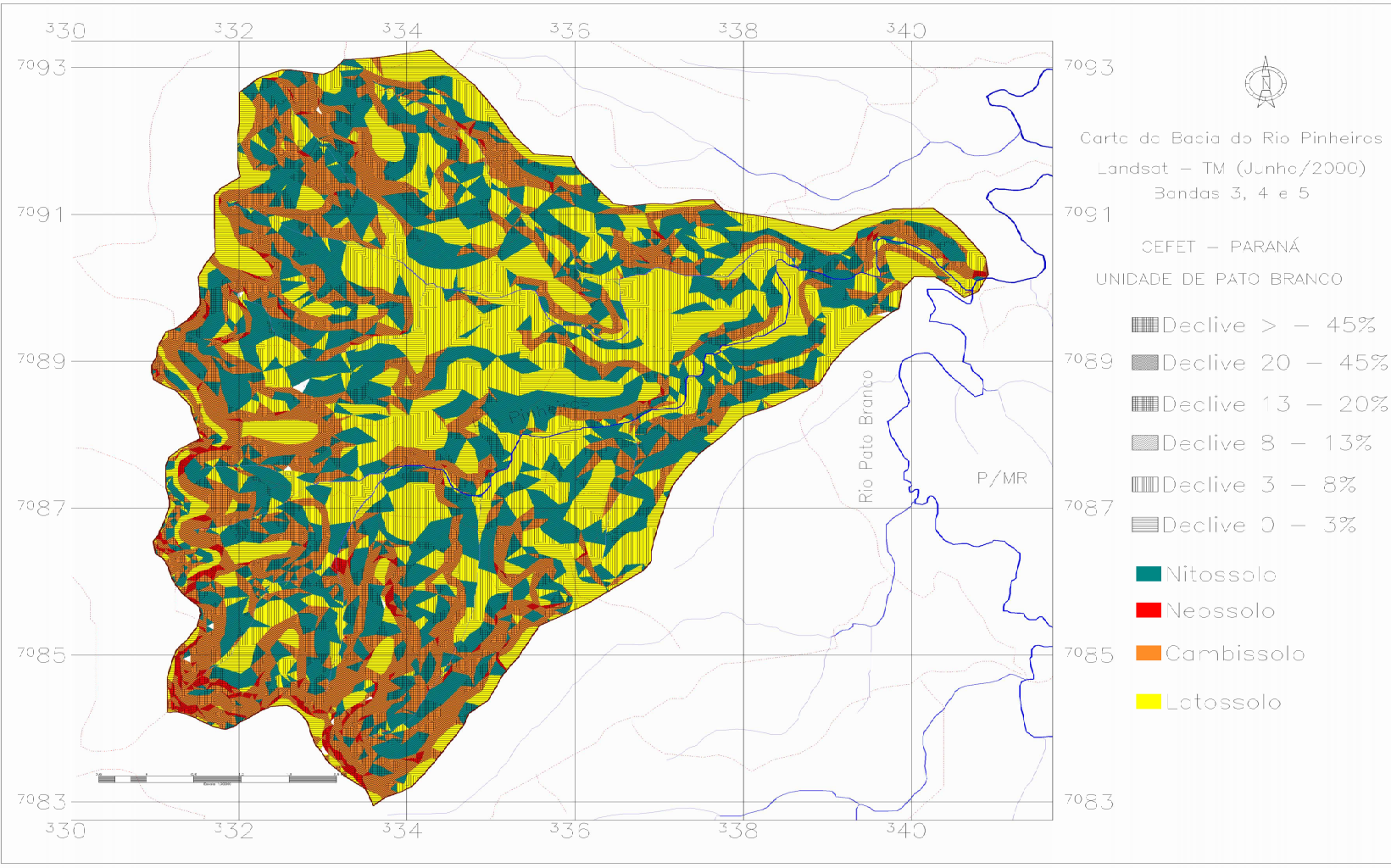


Figura 13 – Tipo de solo na bacia em estudo associado a declividade.

3.1.6 Clima

Os dados climáticos são referenciados para a estação de climatológica de Pato Branco. A Tabela 10 apresenta as estações climáticas locadas no sudoeste do estado do Paraná.

Tabela 10 - Dados das estações climatológicas existentes no sudoeste do Paraná

Estação Meteorológica	Código ANEEL	Latitude S	Longitude O	Altitude m	Clima
Clevelândia	2652003	26° 25' 00",12	52° 21' 00"	930	Cfb
Francisco Beltrão	2653012	26° 04' 59",88	53° 03' 00"	650	Cfa
Palmas	2651043	26° 28' 59",88	51° 58' 59",88	1110	Cfb
Pato Branco	2652035	26° 07' 00",12	52° 40' 59",88	700	Cfb
Planalto	2553015	25° 42' 00"	53°46' 00",12	400	Cfa

FONTE: PARANÁ (1994).

O sudoeste do Paraná está totalmente situado na região de clima subtropical onde dominam temperaturas amenas e precipitações abundantes o ano todo.

As temperaturas médias mais elevadas, em torno de 19 a 20°C (graus centígrados), estão na região noroeste e coincidem com as menores altitudes, enquanto que as menores temperaturas médias anuais, 17 a < 15°C, estão no sudeste, na região de Palmas, onde estão as maiores altitudes.

Em termos de clima, segundo Koppen, enquadra-se no tipo climático Cfb, apresentando a temperatura média no mês mais frio inferior a 18° C, com verões frescos, e temperatura média do mês mais quente acima de 22° C, sem estação de seca definida (PARANÁ, 1994.). Segundo a simbologia Cfb, a letra C indica um clima pluvial temperado (mesotérmico) com temperaturas no mês mais frio de -3 °C a 18°C, e a letra f caracteriza um clima sempre úmido, com chuvas durante todos os meses do ano, e com uma precipitação média anual de 1000 mm (milímetros), e finalmente, a letra b indica que a temperatura do mês mais quente, geralmente, fica em torno de 21°C. A Figura 14 mostra o comportamento das temperaturas na região (MAACK, 1981).

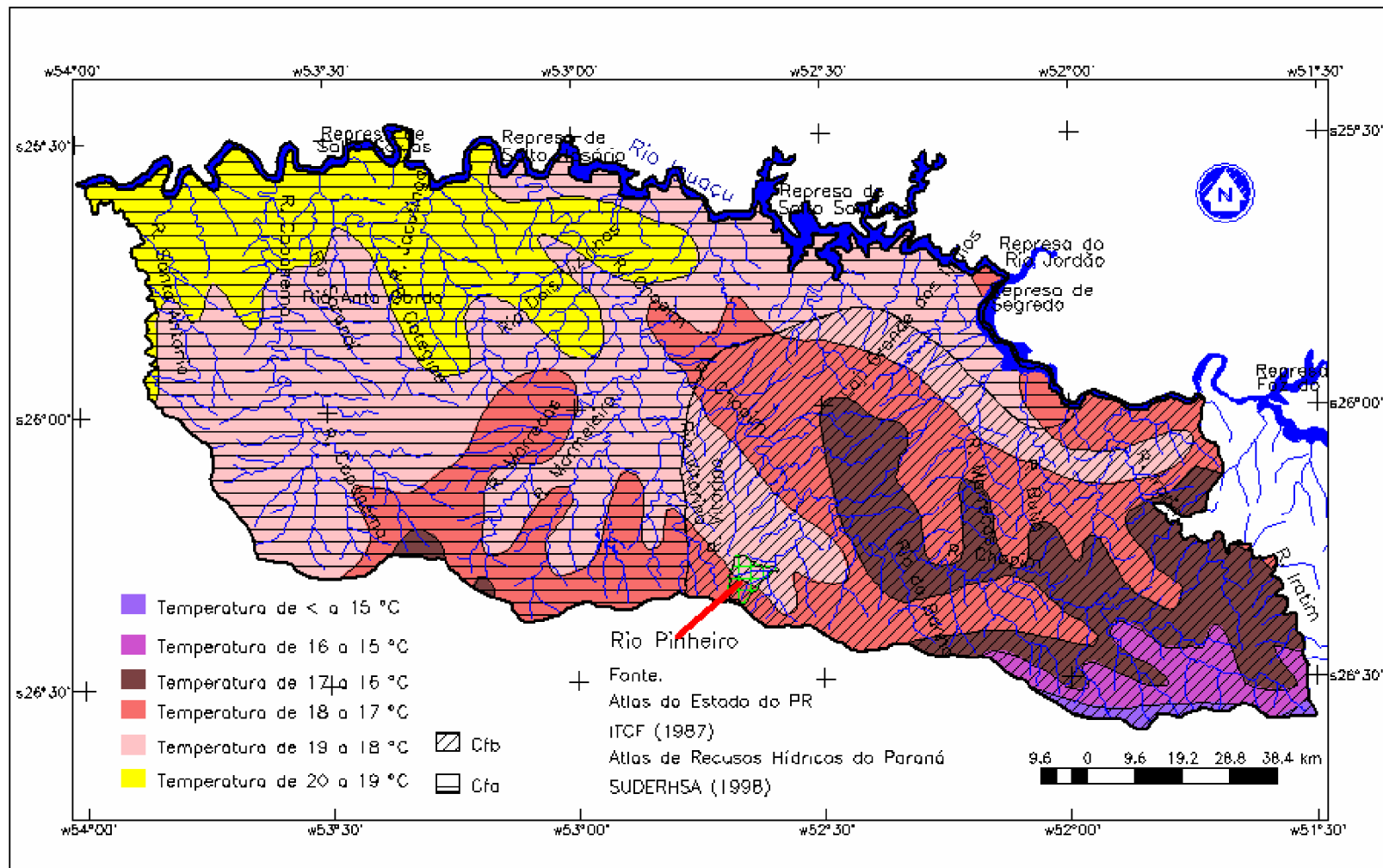


Figura 14 – Carta de isotermas do sudoeste do Estado do Paraná, identificando a sub-bacia dos rios Conrado e Pinheiro.
FONTE: TOMAZONI, 2003

Já os níveis de precipitação média variam de 1980 a 2100 mm ano⁻¹. A taxa de evaporação real, medida pelo modelo de Morton apresenta um valor médio de 1288 mm/ano, e a Evapotranspiração Real é de 1048 mm ano⁻¹. Por outro lado, a evaporação líquida é de 240 mm ano⁻¹ (PARANÁ, 2001a.). Com relação às observações de vento medidas a uma altura de 10 metros, na mesma referência acima citada, as médias anuais variam de 2,8 m s⁻¹ a 4,1 m s⁻¹, e a umidade relativa do ar apresenta os valores médios de 68,7 % a 82,1%. O valor médio da insolação resultou em 6,6 horas diárias (PARANÁ, 2001a.).

As Figuras 15 e 16, mostram respectivamente, o comportamento das temperaturas e insolação, e a precipitação e umidade relativa, na região de estudo, durante o período de coleta nas estações de monitoramento.

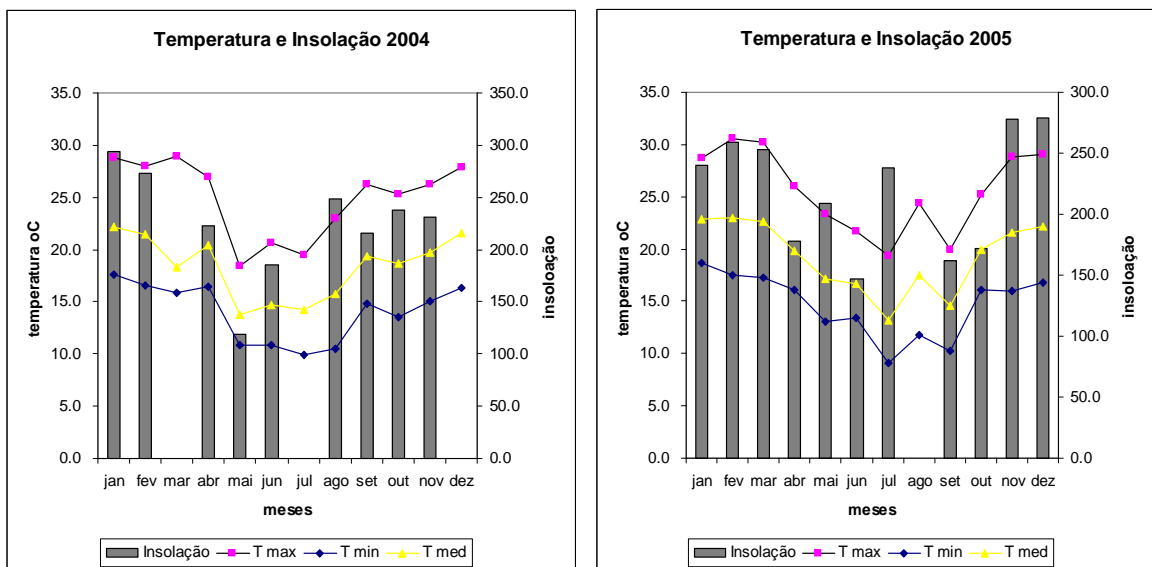


Figura 15 - Temperatura média e insolação para a estação de Pato Branco, referente aos anos de 2004 e 2005.

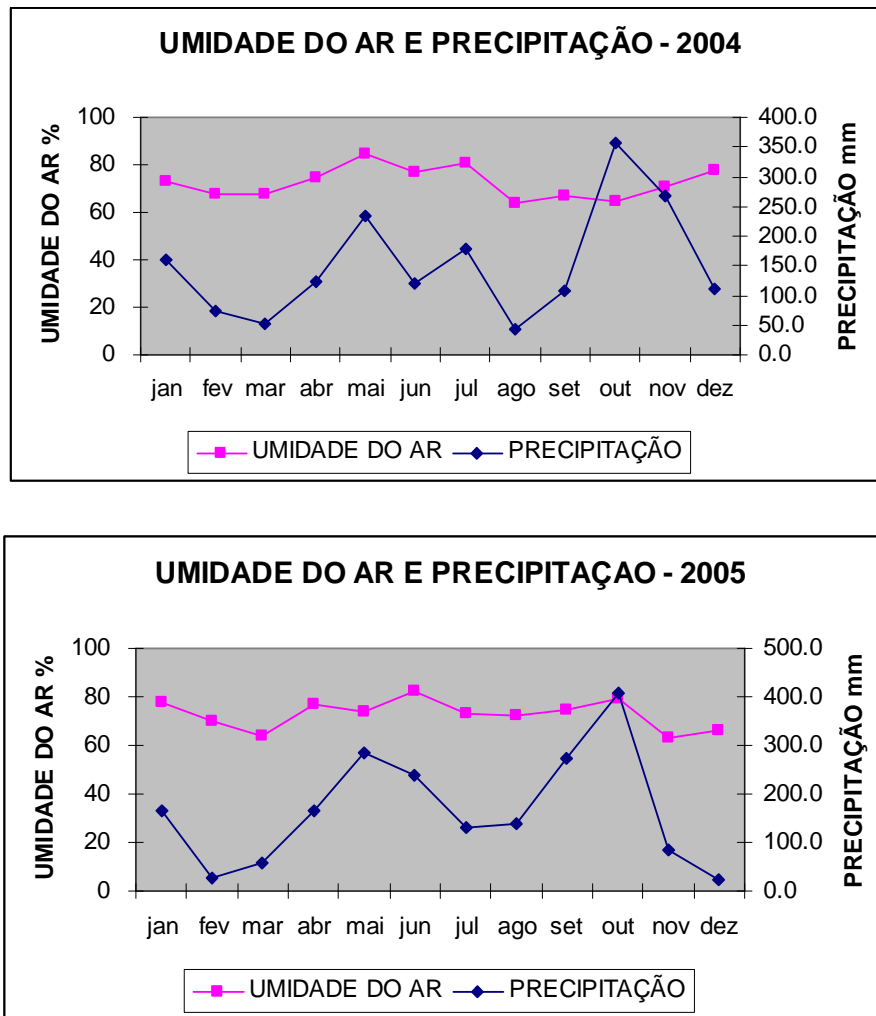


Figura 16 - Dados de precipitação, e umidade relativa para a estação de Pato Branco, para os anos de 2004 e 2005.

3.1.7 Uso e ocupação do solo

A área de estudo possui interferências, entre a qualidade das águas de seu corpo hídrico, com as seguintes atividades: abastecimento público para a cidade de Pato Branco, dessedentação de animais, atividades de lazer e recreação, tanto de contato indireto como de contato direto, e diluição de efluentes industriais, serviços e atividades rurais. Com relação às atividades industriais, estas são caracterizadas por geração de efluentes industriais de atividade de pequeno porte, sendo presente a montante da estação de monitoramento RC01, um laticínio e um frigorífico de aves e suínos, de pequeno porte. Também, temos como presença a montante da mesma estação, atividades de serviços, tais como: postos de combustíveis, oficinas mecânicas, de máquinas pesadas, pintura e funilaria. Por outro lado, caracterizando como

atividades rurais, têm-se na área, atividades de rotação de culturas, aplicação de fertilizantes inorgânicos e orgânicos em solos e pastagens, e criação de animais, seja em confinamento ou no sistema livre. Todas estas atividades foram consideradas quando da escolha das variáveis a serem medidas.

Pode-se entender os efeitos da atividade agropecuária, como dejetos de animais dispostos em solo e pastagens, e os aspectos de erosão superficial, quando de eventos de chuvas, foi inferido que as variáveis que representam estas, foram contemplados nas citações acima.

Finalmente, com relação à ocupação do solo, a bacia caracteriza-se por pequenas e médias propriedades, onde se pratica a rotação de culturas, principalmente milho, soja e feijão, com um grande consumo de agrotóxicos, áreas de pastagens, para gado de corte e produção de leite, sendo que estas áreas ocupam até próximo às margens dos rios. Observamos ainda, que o sistema de conservação de solos e águas, implantados nos anos oitenta e noventa, foram desmanchadas para a prática do plantio direto, o que vem acentuando o aparecimento de processo erosivo superficial. Na figura 17 é apresentado o mapa de uso e ocupação.

Um outro fator a ser abordado são as condições em que estas atividades se desenvolvem na bacia hidrográfica com relação à declividade destas áreas. A Figura 18 mostra a carta de declividade para a bacia hidrográfica do rio Pinheiro e rio Conrado.

Nos divisores da bacia hidrográfica Iguaçu – Uruguai, ocorre o predomínio das atividades de criação de gado e algumas culturas. Assim sendo, pode-se observar que no rio Pinheiro a declividade predominante no divisor é de 20 – 45% na maioria destas áreas, embora ocorram a presença de algumas áreas com declividade acima dos 45%. Na direção da foz do rio Pinheiro a declividade apresenta uma faixa de predominância de 8 a 15%.

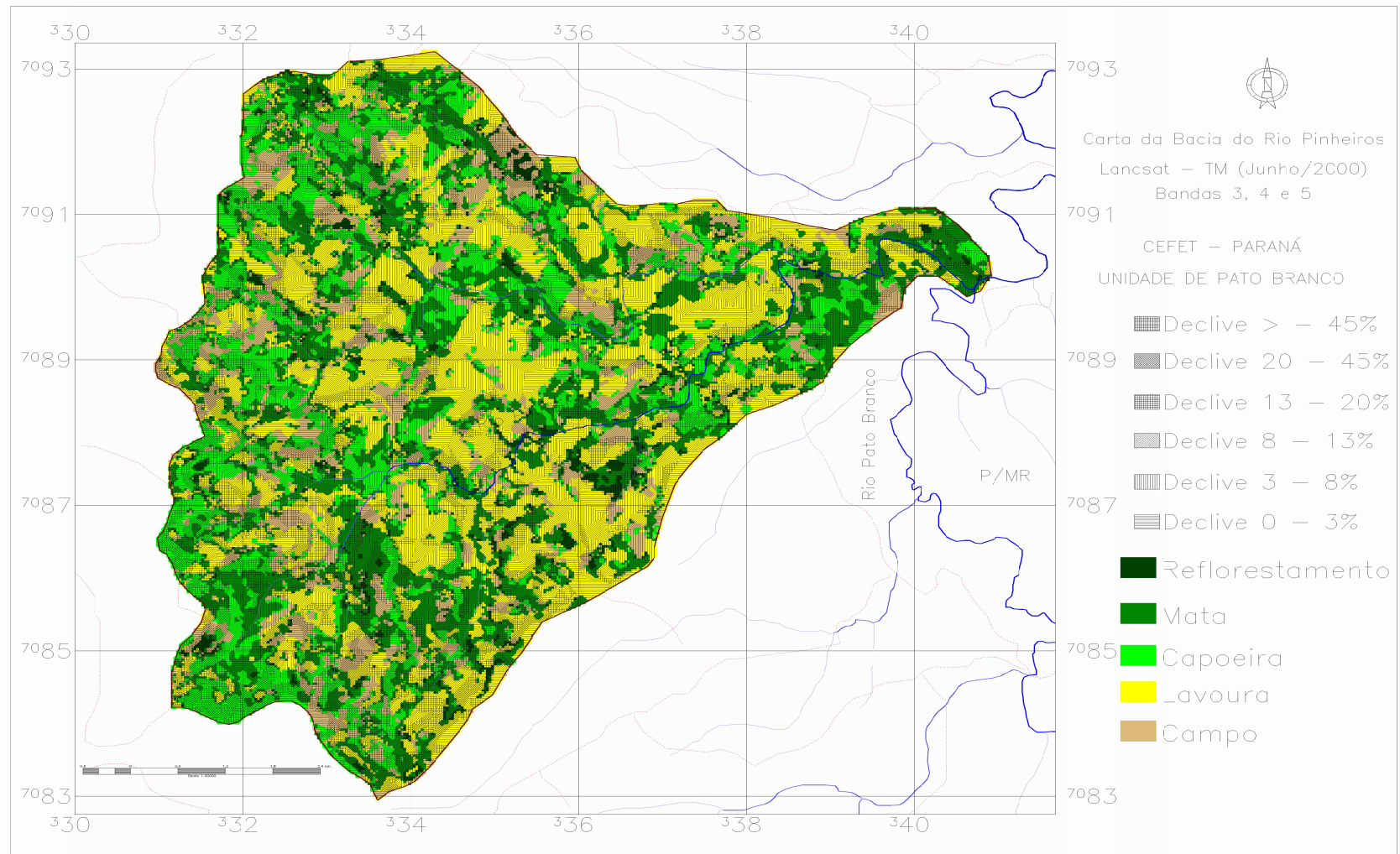


Figura 17 – Mapa do uso e ocupação do solo associado com declividade na área em estudo.

Esta é a caracterização em termos de declividade da estação de monitoramento do rio Pinheiro a montante (RP01). A segunda estação, a RP02 apresenta uma declividade na faixa de 0 -15%, com o predomínio nas áreas próximas aos corpos hídricos de pastagens e uma intensificação na rotação de culturas. Com relação ao rio Conrado, a situação no divisor é de menor declividade com um predomínio da faixa de 8 a 15% e 0 a 8%. Esta é a caracterização da estação de monitoramento a montante do rio Conrado (RC01) e que se mantém até a estação de monitoramento à jusante (RC02), seguindo a mesma tendência da utilização das áreas próximas ao corpo hídrico para a criação de animais.

A área de estudo possui interferências entre a qualidade das águas de seu corpo hídrico, pelas seguintes atividades: abastecimento público para a cidade de Pato Branco, dessedentação de animais, atividades de lazer e recreação, tanto de contato indireto como de contato direto, e diluição de efluentes industriais, serviços e atividades rurais. Um outro fator que deve ser abordado seriam as condições em que estas atividades se desenvolvem na bacia hidrográfica com relação à declividade destas áreas. A Figura 18 mostra a carta de declividade para a bacia hidrográfica do rio Pinheiro e rio Conrado.

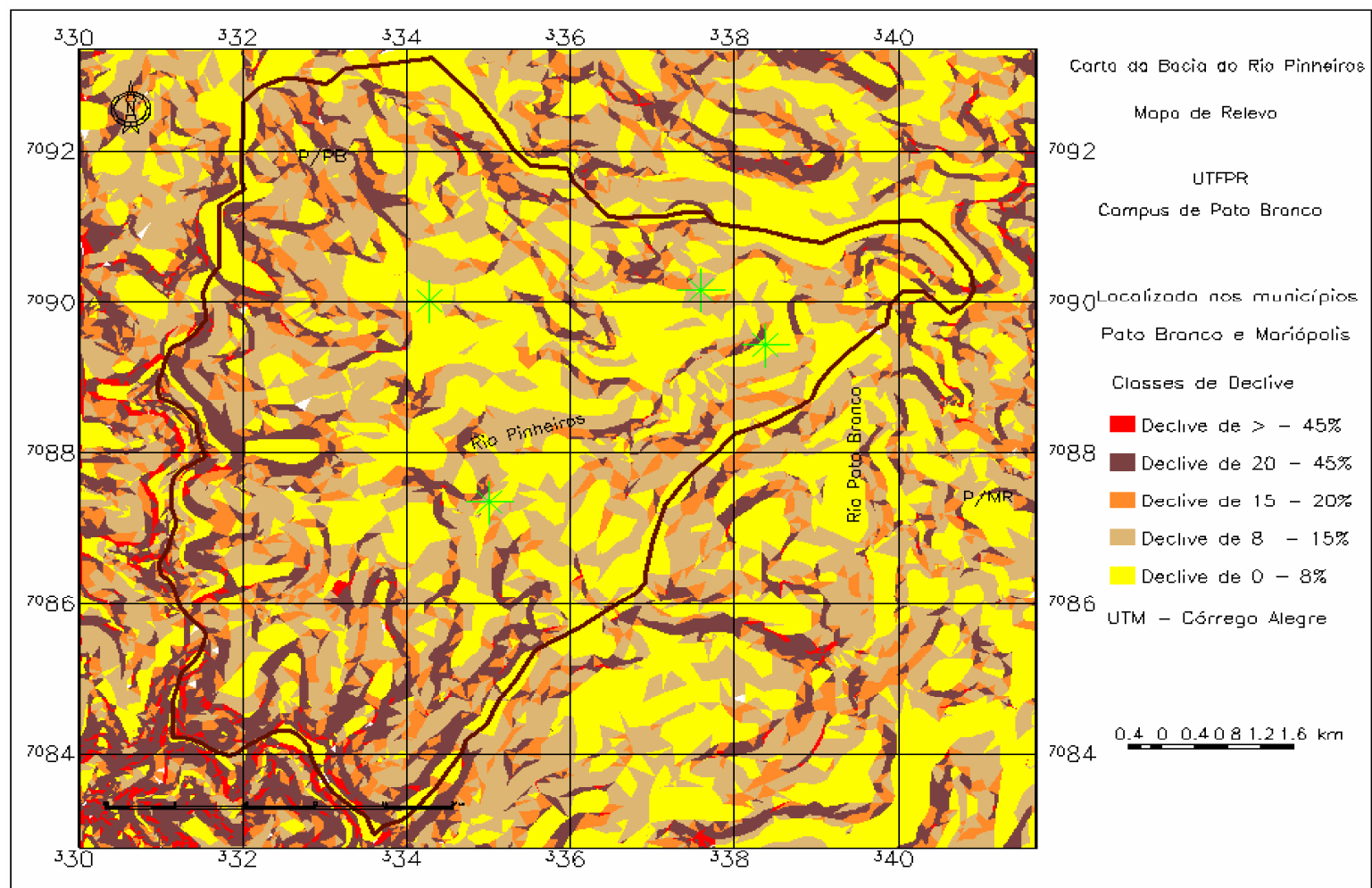


Figura 18 – Carta altimétrica da área das sub-bacias dos rios Conrado e Pinheiro.

CAPITULO IV

MATERIAL E METODOS

4.1 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1.1 Procedimentos gerais

Diante dos altos custos de análise e da geração de dados, decidiu-se dividir a bacia hidrográfica do rio Pato Branco em quatro unidades, a saber: 1) Pinheiro e Conrado, 2) Lambedor, 3) Mangueirinha, 4) Panela e Pato Branco. Assim a idéia foi iniciar as avaliações em uma dessas sub-bacias. A escolhida foi a bacia do rio Conrado e Pinheiros. Decidiu-se, também, após um período de avaliação de dois ciclos hidrológicos, e estender a avaliação para as demais sub-bacias, mediante a escolha dos indicadores ambientais mais significativos.

Para o desenvolvimento do trabalho proposto, foi, preliminarmente, desenvolvido o diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Pato Branco, bem como uma descrição dos dados geológicos, hidrogeológicos, climáticos, pedológicos, geomorfológicos, para se determinar os indicadores ambientais a serem monitoradas, de acordo com o uso e ocupação do solo e com as atividades desenvolvidas na área da bacia.

Outras variáveis também foram escolhidas para que se pudesse avaliar a resposta dos processos intempéricos. Também, buscou-se um método para dimensionar a rede de amostragem, visando a otimizar os custos e ter um resultado que possibilitasse chegar à escolha das variáveis para a determinação do modelo.

Para a determinação do monitoramento da qualidade de águas superficiais, levando-se em consideração os “aspectos de locação” envolvendo uma bacia rural, consideraram-se alguns aspectos para a locação dos pontos de amostragem nesses dois corpos hídricos. Os aspectos considerados no BRASIL (2002) foram os seguintes:

- a) as peculiaridades do comportamento da água em relação ao uso, manejo e cobertura do solo. Nessas peculiaridades, a presença de práticas de

conservação de solos altera (ameniza) o comportamento do escoamento superficial;

- b) a existência de diversas fontes de poluentes orgânicos, pontuais e difusas, entre outras a suinocultura, bovinocultura, preparo de solo, decomposição de restos vegetais, que possuem dinâmicas de poluição diferenciadas em relação às bacias urbanas densamente ocupadas e produtoras de altas cargas de poluentes;
- c) a sazonalidade das atividades agrícolas e do desenvolvimento biológico, característicos e inerentes a cada bacia;
- d) as características dos poluentes orgânicos e seu transporte nas fases de encostas e canais, dependentes de diversos fatores como: exposição às águas pluviais, relevo, volume, manejo etc.;

Desta forma, e em função dessa difusividade, buscou-se um método que permitisse avaliar as alterações produzidas na qualidade dos corpos hídricos, durante alguns períodos críticos, quais sejam:

- decorrentes da contribuição de efluentes gerada pelo excesso ou perdas de água na produção, e;
- decorrentes dos eventos de chuva.

Diante disso, adotou-se a estratégia de coleta de amostras em períodos regulares (sem chuva) e períodos de chuva. As coletas em períodos sem chuva foram feitas mensalmente e as mecânicas, ou semi-automáticas, representam as amostragens realizadas por meio de conjuntos de garrafas que têm seu enchimento toda vez que ocorrer uma chuva na bacia e o conseqüente aumento do nível das águas.

De maneira geral, a estratégia adotada possibilitou análises temporais qualitativas das águas em cada ponto de amostragem e análises espaciais, já que foram adotados 2 pontos de amostragem na bacia do rio Conrado e 2 pontos de amostragem na bacia do rio Pinheiro, sendo um intermediário à montante, e outro no exutório da bacia.

Os critérios básicos para a escolha dos pontos de coleta foram: (a) a existência de características físicas locais que possibilitam o estabelecimento de curvas-chave regulares (menor dispersão dos dados); (b) calhas bem definidas; e (c)

produtores rurais disponíveis para realização de leituras e coletas de amostras (mecânicas).

Nas estações de monitoramento foram disponibilizadas as seguintes estruturas:

- a) réguas limnimétricas para 2 leituras diárias de cotas e no momento de coletas de amostras mensais. Nestes pontos serão levantadas as seções transversais e velocidade da água, visando a calibração das curvas-chave de cada seção de controle, possibilitando estabelecer as vazões para as quatro estações de amostragens nos rios Pinheiro e Conrado;
- b) suporte com bateria de garrafas para coleta de amostras mecânicas nos enxutórios dos rios Pinheiro e Conrado. As garrafas foram fixadas em distâncias regulares e com níveis correspondentes às réguas, obtendo-se assim, o intervalo de cota correspondente a cada evento ou amostragem.

Após, submetidos os dados a um trabalho estatístico, análise multivariada, com a finalidade de verificar o comportamento dos indicadores ambientais nas estações de amostragem, foram escolhidos os indicadores que mais representavam as alterações na qualidade da água, e, então, determinadas as estações de amostragem nas demais sub-bacias.

4.1.2 Diagnóstico da bacia do rio Pato Branco

Mediante do preenchimento de um formulário previamente elaborado, procurou-se diagnosticar, nas sub-bacias dos rios Pinheiro e Conrado, os seguintes itens: tipo da pente nas margens do córrego, sistema de conservação de solo, largura do leito do rio, aspectos da mata ciliar, manejo de dejetos de animais, destino das embalagens de agrotóxicos. As informações coletadas, para o preenchimento destes formulários, foram fornecidas pelos proprietários dos imóveis visitados.

Também, foi realizada uma leitura da paisagem percorrendo-se as margens dos rios formadores da bacia. A partir de cada rio, foram realizadas observações em pontos distanciados entre si de mais ou menos 1000 metros, e que eram registrados no formulário. Ainda recorreu-se como recursos, a fotografias aéreas do ano de 1980, do

projeto Paraná, na escala 1:25.000, folha SG.22Y-A-III, do Instituto de Terras e Cartografia, mapas e cartas topográficas do Ministério do Exército, Diretoria de Serviços Geográficos, folhas denominadas de Pato Branco, folha 22 –Y- A – III/ MI – 2862/2 escala 1:25.000 do ano de 1981, e Mariopólis, folha 22 – Y – A – III – 2/ MI – 2862/4, também escala 1:25.000 do ano de 1981, de propriedade do Instituto Ambiental do Paraná, como auxílio de uma análise evolutiva dos indicadores acima mencionados. Abaixo relacionam-se as justificativas para os principais indicadores analisados no diagnóstico.

1. Tipo da pendente

A importância deste indicador está relacionada, principalmente à susceptibilidade de erosão, muito embora não apenas a declividade de uma determinada área seja a determinante com relação ao potencial erosivo do solo, pois podemos verificar que, em áreas de pouca declividade, ocorre também este problema.

2. Uso do solo

O tipo de manejo do solo, bem como o seu uso, é determinante para a sustentabilidade do potencial hidrológico de uma bacia hidrográfica. Desta forma, o uso e a intensidade do solo teriam uma maior ou menor influência no processo de erosão superficial.

3. Área de preservação permanente

Em função da largura do leito do rio, determina-se a área de preservação permanente e assim, aspectos que auxiliam nos processos que poderiam alterar a qualidade das águas.

4. Manejo e dejetos de animais

Como, principalmente, a criação de bovinos no divisor topográfico e, espalhada na bacia a criação de suínos, onde a maioria é de pequenos lotes, ou de sobrevivência.

5. Disposição inadequada de resíduos

Avaliação da disposição de resíduos sólidos na aplicação de agrotóxicos, de atividades industriais e de residências rurais, bem como de animais descartados de forma inadequada.

4.1.3 Monitoramento hidrológico

Para a elaboração do modelo, fez-se necessária a determinação da curva-chave, com o objetivo de quantificar as cargas poluidoras, cujas campanhas foram realizadas nos períodos de 11/03; 03/04; 06/04; 09/04.

Desta forma, foram tomadas as seguintes medidas:

- Implantação das réguas limnimétricas, padrão ANA/DENAE, em média 04 lances por seção de controle nas 04 bacias. As réguas foram implantadas, conforme mostram as Figuras 19 e 20, para identificar as estações de monitoramento, respectivamente do rio Conrado e rio Pinheiro.
- Medição de vazão: molinete hidrométrico, eixo horizontal, marca IH. As datas da determinação da Seção Transversal e da medição da vazão foram feitas nos dias 26 a 28/03/2004;
- Determinação da curva-chave: ajuste de curvas (log-log).
- Construção dos hidrogramas ($Q(m^3/s)/dias$) dados leitura de régua.

Essas leituras foram feitas por observadores em campo, geralmente agricultores que moram perto das estações, com duas leituras diárias, às 9 horas e às 15 horas, sendo que até hoje continuam a repassar os dados para o Setor de Informações Hidrológicas da SUDERHSA.

As cargas (Q) foram obtidas a partir da relação: Concentração (C) das variáveis determinadas x Vazão (Q) do rio no momento da coleta, resultando em: $Q = C \times Q$

A Tabela 11 mostra a identificação das estações de amostragem que foram implantadas nas estações de monitoramento.

Tabela 11 – Estações de amostragem do projeto de monitoramento quali-quantitativo dos rios Conrado e Pinheiro

ESTAÇÃO	COD IAP	COD ANA	TIPO	COORDENADAS UTM	CORPO HÍDRICO	BACIA
Br 280 (Conrado Mont)	RC 01	65925775	FDQ	334.286/ - 7.090.028	Rio Conrado	Iguaçu
Fazenda Santo Antônio	RC 02	65925780	PRFRDQR	337.622/ - 7.090.056	Rio Conrado	Iguaçu
Sítio Kravec	RP 01	65925765	FDQ	335.036/ - 7.087.336	Rio Pinheiro	Iguaçu
Sítio São João	RP 02	65925770	FDQ	338.435/ - 7.089.323	Rio Pinheiro	Iguaçu

FONTE: BRASIL, 2002

NOTAS : Legendas utilizadas:

1. F – fluviometria;
- 2.D – vazão;
- 3.Q – qualidade;
- 4.PRFRDQR – Estações automáticas, com medições de chuva vazão e qualidade.

As fotos apresentadas nas Figuras 19 e 20 mostram a localização das estações de monitoramento mensais.

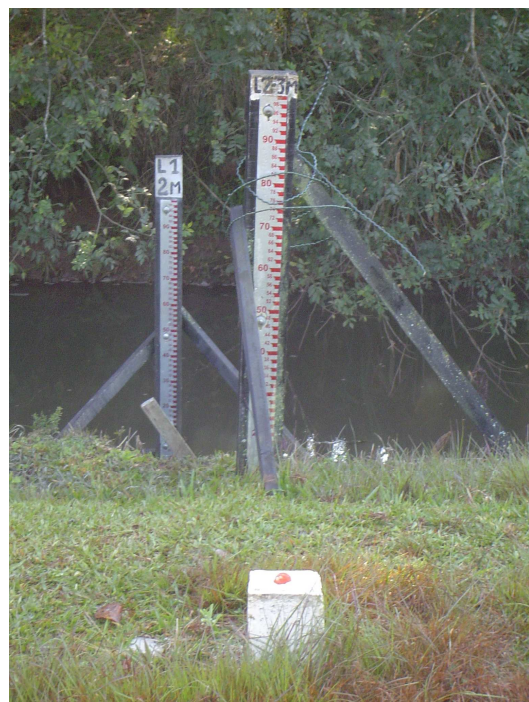


Figura 19 - Fotos das estações de monitoramento Conrado montante (RC 01) e fazenda Santo Antonio (RC 02) a jusante no rio Conrado.



Figura 20 - Fotos das estações de monitoramento sítio Kravec (RP 01) a montante do rio Pinheiro e sítio São João (RP 02) a jusante do rio Pinheiro.

Os dados fisiográficos e hidrológicos dos rios em que foram implantados as estações de monitoramento, foram descritos na Tabela 12.

Tabela 12 – Dados fisiográficos dos rios Pinheiro e Conrado

Sub-bacias hidrográficas	Dados Básicos				
	Área (km ²)	Comprimento (m)	Desnível	Declividade (m/km)	Tempo de concentração (min)
Rio Pinheiro	29,11	9.735	170	17,463	110
Rio Conrado	26,69	9.130	170	18,620	102

FONTE: PARANÁ, 1998.

A Figura 21 abaixo mostra a localização espacial das estações de monitoramento na área em estudo.

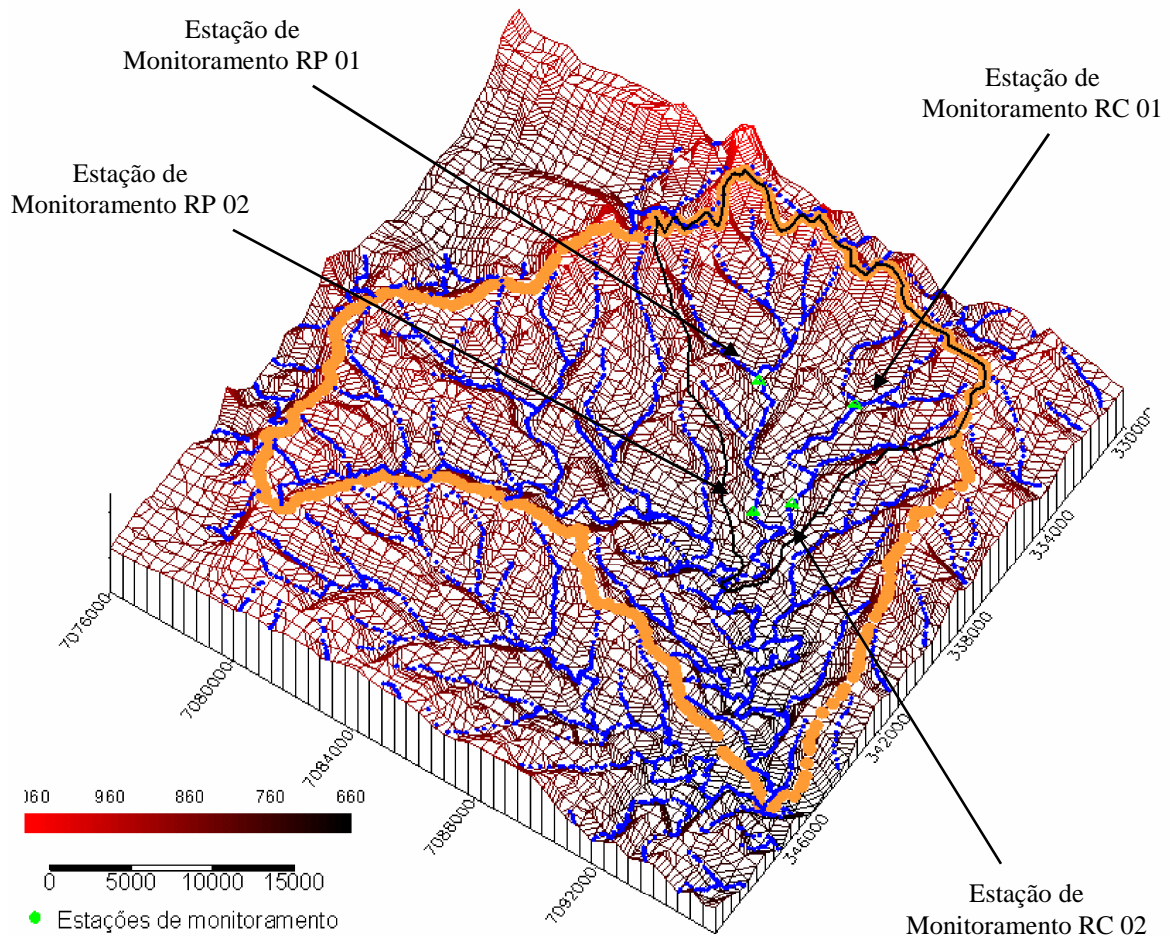


Figura 21 – Localização espacial das estações de monitoramento nas sub-bacias do rio Conrado e rio Pinheiro, onde as estações estão locadas em verde.

4.1.4 Balanço hídrico

Para a obtenção do balanço hídrico para a bacia hidrográfica em estudo, foi utilizado uma planilha gerada por Rolim e Sentelhas do Departamento de Física e Meteorologia da ESALQ-USP (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade Estadual de São Paulo (apud FERREIRA, 2000). Esta planilha foi baseada no método de Thornthwaite e Mather (1955 apud VIANELLO & ALVES, 2000), sendo que os dados para o cálculo do balanço hídrico foram obtidos da estação meteorológica de Pato Branco (estação nº 24), estação esta pertencente ao Instituto

Agrônomo do Paraná, cujas coordenadas foram mencionadas no Capítulo III- Caracterização da área de estudo, item 3.17 Clima, na Tabela 10.

Para calcular o balanço hídrico utilizou-se as médias mensais da precipitação (P em milímetros), da temperatura, do número de horas e insolação (sendo este um índice que varia de local para local), e a evapotranspiração potencial (ETP em milímetros). Os dados da ETP foram obtidos em função da temperatura do ar e da duração do dia, sendo então, definido como um índice térmico (VIANELLO & ALVES, 2000). Este conceito foi definido por Thornthwaite (1948). Um outro conceito, definido pelo mesmo autor, foi a consideração de que o solo possuía uma capacidade de armazenamento da água como uma lâmina da altura de 100 milímetros. Penman (1956 apud VIANELLO & ALVES, 2000) define a ETP como a quantidade de água evapotranspirada na unidade de tempo por uma cultura verde de pequeno porte, geralmente gramíneas, cobrindo totalmente o solo com uma altura uniforme e não submetida à falta de água. Ou seja, pode ser definida como a máxima perda de água que uma superfície vegetada pode ter (OMETTO, 1981). Portanto, ele compara a ETP com a P, obtendo assim, um índice de umidade (VIANELLO & ALVES, 2000). Com isto, montou-se uma tabela, calculando a diferença P-ETP, e a partir desta outras colunas como: do negativo acumulado (NEG.ACUM.), do armazenamento, da alteração (ALT), do cálculo da evapotranspiração real (ETR), da deficiência de água (DEF.) e a coluna excesso (EXC.).

Este método foi denominado de método meteorológico, o qual leva em consideração o método de umidade dos solos, tendo em vista a sua simplicidade de medida e razoável precisão dos resultados e baixo custo de equipamentos. Outro fator de sua escolha foi à existência de estação meteorológica próxima à área de estudo. Esta escolha também, foi direcionada em função de possibilitar um estudo e planejamento, a longo prazo, tendo como objetivo a utilização dos recursos hídricos. Isto, dentro da visão de que a bacia hidrográfica seria um caminho para que se estruturasse um planejamento destes, visando a sustentabilidade do uso das águas para o abastecimento público, sendo este hoje o uso prioritário da bacia hidrográfica do rio Pato Branco (MOTA, 1983). Esta técnica ainda, pode ser utilizada para o estudo de fluxo de corrente de água, como para a previsão de cheias, e também para a

classificação climática e ainda, para estudos da bacia como reservatório de águas superficiais (OMETTO, 1981).

Portanto, este método levou em consideração a definição da capacidade de campo, a qual foi definida como o total de água que o solo poderia reter, e que seria drenado depois de um excesso de água, em razão do movimento descendente desta, após três dias da chuva ou irrigação (MOTA, 1983). Este fator pode ser afetado pela textura de solo, estrutura do solo, conteúdo da matéria orgânica no solo e profundidade do solo. Neste caso, o escoamento de superfície e a percolação profunda são agrupados juntos como excedente. Este excedente pode dar uma idéia da indicação dos processos erosivos, bem como da intensidade do lixiviamento dos nutrientes químicos no solo (MOTA, 1983). Um outro conceito é o do ponto de murcha permanente, sendo este uma característica do solo, que indica a capacidade de esgotamento da umidade do mesmo denotando uma deficiência em água neste solo.

Balanço pode determinar a deficiência de umidade, a umidade armazenada na zona das raízes, o excedente de água sujeito a percolação e a evapotranspiração real (perda da água mediante o processo de evapotranspiração que ocorrerá abaixo de sua taxa potencial) (VIANELLO & ALVES, 2000).

Geralmente, o resultado deste balanço é apresentado na forma de gráfico. A leitura do gráfico é simples, e sempre que a P for menor que a ETP, ocorreu a utilização da água do solo, ou seja, a água é retirada do solo, até que se esgotem os 100 mm de água disponível. Então quando se esgota esta água disponível temos o que denominamos de deficiência de água que se prolonga até que a curva de P sobrepassa a ETP. Novamente, quando a curva de P sobrepassa a curva de ETP começará a reposição da água no solo até que se completem os 100 mm base da análise do método.

Vianello & Alves (2000) informaram que algumas pesquisas desaconselham a utilização deste método em função de que a temperatura não seria um bom indicador da energia disponível para a evapotranspiração visto que pode ocorrer uma defasagem entre a evolução da temperatura e a radiação, não leva em consideração os efeitos do vento, e os efeitos da advecção do ar frio ou quente.

4.1.5 Monitoramento físico-químico das amostragens manuais mensais na sub-bacia hidrográfica dos rios Pinheiro e Conrado

O projeto de monitoramento quali-quantitativo da água na bacia hidrográfica dos rios Pinheiros e Conrado, teve suas atividades iniciadas no mês de outubro do ano de 2003, com coletas manuais nas 4 estações, com uma frequência mensal, respeitando-se um período na data de coleta de, no mínimo, três dias sem chuva. O objetivo foi de verificar a tendência do escoamento de base dos rios acima citados, bem como procurar estabelecer uma caracterização das águas próxima da sua constituição natural. O tempo de coleta das amostras mensais foi de dois anos. As amostras foram enviadas para o laboratório do IAP em Curitiba e da UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus de Pato Branco), levando-se em consideração todos os requisitos para a coleta (recipiente de inox), preservação da amostra no campo (gelo), e transporte (dentro do período de 24 horas). Em campo, foram determinadas "*in-situ*" os seguintes indicadores: pH (pHmetro – exatidão $\pm 0,01\text{mV}$), temperatura da água e do ambiente (termômetro de mercúrio), condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, turbidez, oxigênio dissolvido (exatidão $\pm 0,4\text{mgL}^{-1}$), e teor de oxigênio no ar, e para o O_2 do ar (exatidão de $\pm 0,7\%$). Os demais parâmetros foram determinados no laboratório.

A Tabela 13 abaixo apresenta os indicadores analisados, para as coletas manuais e mecânicas.

Tabela 13 – Indicadores monitorados, e limites individuais para os parâmetros físico químicos

Indicador	Unidade	Método	Limites Resolução (CONAMA 357/05*)
1. OD	mgL ⁻¹	Winkler iodométrico ou Oxímetro de campo	Mínimo de 5,0 mgL ⁻¹ de O ₂
2. pH	Unidades de pH	Eletrométrico em campo	6,0 a 9,0
3. Condutividade elétrica	μScm ⁻¹	Eletrométrico em campo	Não aplicável
4. Temperatura do ar	°C	Termométrico em campo	Não aplicável
5. Temperatura da água	°C	Termométrico em campo	Não aplicável
6. N amoniacal	mgL ⁻¹	Método do fenato	2,0
7. Nitrato	mgL ⁻¹	Redução com cádmio	10
8. Nitrito	mgL ⁻¹	Reação com N (1-Naftil)-Etilenodiamino.	1,0
9. N Total (Kjedhal)	mgL ⁻¹	Método do fenato	Não aplicável
10. Fósforo Total	mgL ⁻¹	Ácido Ascórbico	0,03
11. DBO ₅	mgL ⁻¹ O ₂	Incubação (20± 1° C) 5 dias	5
12. DQO	mgL ⁻¹ de O ₂	Câmara de refluxo aberto	Não aplicável
13. Cobre	mgL ⁻¹	Espectrofotometria de absorção atômica de chama	0,009
14. Zinco	mgL ⁻¹	Espectrofotometria de absorção atômica de chama	0,18
15. Sólidos Totais	mgL ⁻¹	Gravimétrico (p/V)	Não aplicável
16 Sólidos Fixos	mgL ⁻¹	Gravimétrico (p/V)	Não aplicável
17 Sólidos Voláteis	mgL ⁻¹	Gravimétrico (p/V)	Não aplicável
18. SólidosTotais Dissolv.	mgL ⁻¹	Eletrométrico em campo	500
19. Turbidez	NTU	Nefelométrico	100
20. Alcalinidade	mgL ⁻¹ de CaCO ₃	Titulométrico	Não aplicável
21. Bicarbonato	mgL ⁻¹ de HCO ₃ ⁻	Titulométrico	Não aplicável
22. Dureza total	mgL ⁻¹ de CaCO ₃	Titulométrico	Não aplicável
23. Sulfato	mgL ⁻¹ de SO ₄ ⁻ (aq)	Turbidímetro	250
24. Cálcio	mgL ⁻¹ de Ca ²⁺ (aq)	Titulométrico	Não aplicável
25. Magnésio	mgL ⁻¹ de Mg ²⁺ (aq)	Titulométrico	Não aplicável
26. Sódio	mgL ⁻¹ de Na ⁺ (aq)	Fotômetro de chama	Não aplicável
27.Potássio	mgL ⁻¹ de K ⁺ (aq)	Fotômetro de chama	Não aplicável
28.Ferro total	mgL ⁻¹ de Ferro total	Espectrofotometria de absorção atômica de chama	0,3
29.Cloreto	mgL ⁻¹ de Cl ⁻ (aq)	Titulométrico	250
30. Manganês	mgL ⁻¹ de Mn	Espectrofotometria de absorção atômica de chama	0,1
31 Sílica	mgL ⁻¹ SiO ₂	Espectrocolorimetria	Não aplicável

NOTA:

(*) Os valores numéricos considerados para as amostras do rio Pinheiro e Conrado, são referentes àqueles determinados para a classe 2 da Resolução do CONAMA 357/05, e relativo ao enquadramento proposto para o manancial, segundo a Portaria SUREHMA n° 10 de 10/09/91 (PARANÁ, 1996).

Estes indicadores foram escolhidas em função dos vários usos do capital natural desenvolvidos na área da bacia hidrográfica, e que poderiam representar ou mostrar alterações na qualidade da água. A Tabela 14 apresenta os principais usos, bem como as variáveis escolhidas para cada um deles.

Tabela 14 - Principais atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica e suas variáveis representativas levando-se em consideração os seus principais usos

Atividades desenvolvidas	Indicadores relacionados com o uso	Período de atividade (meses)
Rotação de culturas.	Turbidez, cor e sólidos totais.	Janeiro a julho. Setembro a outubro.
Fertilização dos solos.	Séries nitrogenadas, fósforo total, DBO, DQO, OD, cobre, zinco, pH, série de sólidos, coliformes totais e fecais.	Fevereiro a agosto. Outubro a novembro.
Aplicação de agroquímicos.	Análise dos clorados, organofosforado, carbamato.	Janeiro a fevereiro. Julho a agosto. Dezembro.
Criação de bovinos.	Séries nitrogenadas, fósforo total, DBO, DQO, OD, cobre, zinco, pH, série de sólidos, coliformes totais e fecais.	Durante todo o ano.
Áreas florestadas.	DBO, DQO, OD, pH, coliformes fecais e totais.	Durante todo o ano.
Residências e indústrias.	DBO, DQO, OD, pH, cloreto, nitrato, alcalinidade total, dureza total, sólidos totais e coliformes fecais e totais.	Durante todo o ano.
Processos desenvolvidos no ciclo geoquímico menor.	Cálcio, magnésio, potássio, sódio, alcalinidade total, dureza total, bicarbonato, cloreto, sulfato, ferro, manganês, sólidos totais dissolvidos, série de sólidos, sílica.	Durante todo o ano.

4.1.5.1 Da consistência dos dados das dmostras manuais mensais

Para procedermos à interpretação dos dados analisados, e também em função da necessidade de se dotar de confiabilidade os resultados obtidos nas campanhas executadas, também em função de se obter uma caracterização da qualidade das águas sob o ponto de vista geoquímico e de níveis de poluição, deve-se então, buscar alguns indicadores que nos mostrem a consistência do resultado físico-químico, sendo os mais utilizados, entre outros, o balanço iônico, relação do potencial hidrogeniônico, carbonato e bicarbonato, sólidos totais dissolvidos e condutividade. No caso presente, escolhemos o balanço iônico, utilizado processando-se os dados no software Aquachem®. Também foi estabelecida a classificação geoquímica das águas, para cada uma das estações de monitoramento. Segundo Bittencourt & Hindi (2000), a diferença de balanço iônico (DBI) corresponde à porcentagem da diferença em

equivalentes por litro entre a somatória dos cátions e aniões, calculada pela seguinte fórmula:

$$DBI = \frac{\sum \text{cátions} - \sum \text{aniões}}{\sum \text{cátions} + \sum \text{aniões}} \times 100 \quad (2)$$

Pelo fato das águas serem eletricamente neutras, o somatório entre os cátions e aniões devem ser próximas. Espera-se que, em análises boas e completas que o balanço iônico apresente diferenças inferiores a 2%. Tem-se como limite aceitável, para o balanço iônico, um valor de 10%, segundo os autores mencionados, mas Bittencourt (2004 apud CNEC, 2004) nos trabalhos de avaliação da qualidade das águas superficiais do rio Tibagi, nos estudos de impacto ambiental da Usina Hidroelétrica Mauá, admitiram valores de até 15%.

A possível explicação das diferenças acima deste valor, seriam os indicativos de erros analíticos ou águas anômalas, em que podem ocorrer concentrações apreciáveis de um ou mais elementos não usualmente analisados.

Nas determinações práticas desenvolvidas no laboratório, procedimentos descritos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 1992), são os mais utilizados e ainda com critérios mais rigorosos segundo a Tabela 15 . Em função de que a metodologia utilizada para os ânions ainda é a titulometria e colorimetria, a probabilidade de erro ainda é maior, já que para os cátions o método mais empregado atualmente seria a espectrometria de absorção atômica simples, portanto mais precisas (NAKANDAKARE, 2002).

Tabela 15 – Critérios para a avaliação de DBI

Soma dos Aniões (meqL ⁻¹)	Diferença Aceitável (%)
0,0 – 3,0	0,2
3,0 – 10,0	2
20,0 - 800	2 – 5

O cálculo da DBI somente é aplicável quando os seguintes íons majoritários são analisados, cálcio, magnésio, sódio, potássio, e os aniões bicarbonato, carbonato, cloreto, sulfato, e nitrato, o que foi contemplado neste estudo.

4.1.5.2 Representação gráfica dos dados hidroquímicos

Uma das formas de se representarem os dados hidroquímicos produzidos nas estações de monitoramento estudadas, foi mediante o uso de representação gráfica, onde esta possibilitou uma melhor avaliação do total do conjunto de dados, sob o ponto de vista da análise do quimismo destas águas. Assim sendo, foram gerados os diagramas hidroquímicos para cada estação de monitoramento, procurando interpretar a composição química destas águas. Esta caracterização química foi fruto da interação das rochas que compõem a estrutura geológica da bacia em estudo com as águas. No caso das águas que por sua vez, trouxeram para esta interação todos os efeitos possíveis do aporte de matéria e energia, bem como o resultado das atividades desenvolvidas na bacia em estudo, durante o período de amostragem. O contexto acima mencionado possibilitou então, naquele momento, gerar uma classificação hidroquímica das águas superficiais das estações de monitoramento.

Portanto, para possibilitar esta classificação foi utilizado o método dos diagramas triangulares compostos, mais precisamente o modelo de diagrama de Piper (1945 apud BITTENCOURT & HINDI, 2000). A estruturação deste diagrama foi a utilização de dois diagramas triangulares simples, sendo que um foi utilizados para ser plotado nos vértices, os dados dos indicadores catiônicas, a saber: cálcio, magnésio, sódio + potássio. No outro diagrama triangular foram plotados nos vértices os dados dos indicadores aniônicas, a saber: bicarbonato, cloreto + nitrato e sulfato. Logo, a posição marcada por um ponto no diagrama corresponde a uma determinada composição química da amostra analisada, sendo a concentração expressada em miliequivalentes por litro de solução.

Na seqüência, foram projetados os pontos plotados nos dois diagramas triangulares simples para uma figura geométrica complementar, no caso, um losango, em que a projeção do ponto de convergência destes, caracterizou o ambiente químico destas águas, ou seja, identificando a composição química e a sua classificação em relação a interação água-rocha (BITTENCOURT & HINDI, 2000).

4.1.5.3 Monitoramento ecológico das amostragens mensais manuais

4.1.5.3.1 Monitoramento biológico

As alterações a serem produzidas sobre o ecossistema aquático, podem ter origem em uma grande variedade de efeitos, sendo estes em função do aporte de substâncias nocivas nos corpos hídricos. Algumas vezes, os efeitos fornecem resposta através da morte de algumas espécies com maior sensibilidade a estas alterações, ou até mesmo, podem favorecer a migração de espécies menos adaptadas às estas alterações. Como os organismos aquático também fazem parte do ambiente de um corpo hídrico, eles também podem ser utilizados como indicadores da qualidade da água. Portanto, dentro da visão de análise de tendências, eles podem auxiliar a interpretação da qualidade da água juntamente com os indicadores físico-químico. Muito embora, continue a existir restrições de inferências, pois estes organismos são avaliados com relação um determinado local, não podendo ser inferido que o resultado deste local possa responder por toda a extensão de um corpo hídrico ou de uma bacia hidrográfica.

Desta forma, os indicadores biológicos podem e devem ser utilizados no monitoramento de bacias hidrográficas, conjuntamente com os indicadores físico-químico, ampliando assim a visão de análise de um corpo hídrico, sob o ponto de vista da análise da tendência da qualidade ambiental deste.

Neste estudo, escolhemos, dentre os métodos biológicos, os métodos ecológicos, métodos microbiológicos e o método de testes de toxicidade (FRIEDRICH; CHAPMAN & BEIN em CHAPMAN, 1996). No método ecológico, escolhido foi o método de identificação dos níveis das famílias dos organismos, denominado de biological monitoring working party-score (BMWP). Já para o método microbiológico, foi escolhido o método de indicadores de contaminação por organismos patogênicos. E, finalmente, para o método de toxicidade foi escolhido o método de toxicidade aguda para os organismos *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. A Tabela 16 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens de cada método escolhido.

Tabela 16 - Resumo das aplicações dos métodos biológicos

	Métodos ecológicos	Métodos microbiológicos	Testes de toxicidade e bioassay
Principais organismos usados	Invertebrados	Bactéria	Invertebrados e peixes
Usos maior na avaliação	Pesquisa básica; Monitoramento de tendências.	Pesquisa de impacto; Supervisão operacional.	Supervisão/ operacional . Monitoramento inicial de advertência fontes de impacto.
Fontes de poluição apropriado ou efeitos	Poluição por matéria orgânica, resíduos tóxicos e enriquecimento de nutrientes.	Poluição por matéria orgânica e riscos para a saúde humana.	Resíduos tóxicos, poluição por pesticidas e poluição por matéria orgânica
Vantagens	Simples para a execução e relativamente barato; Não requer equipamentos especiais; Mínimo requerimentos de conhecimentos biológicos	Relevante para a saúde humana; Simples execução; Relativamente barato; Requer pouco equipamento especial.	Maioria dos métodos são de simples execução; Não requer equipamentos especiais; Resultados rápidos relativamente barato. possibilidade de monitoramento contínuo.
Desvantagens	Relevância de qualquer método para um sistema aquático não testado; Susceptível para mudanças no ambiente aquático.	Organismo facilmente transportado, portanto pode dar resultado positivo falso longe da fonte.	Os teste são baseados em laboratório e mem sempre são indicativos das condições de campo.

FONTE: adaptado DE FRIERICH; CHAPMAN E BEIM, IN CHAPMAN, 1996

4.1.5.3.2 Análise ecotoxicológica

A Resolução do CONAMA nº 20/86 considerava apenas os variáveis físico-químicas e bacteriológicas como critério de qualidade de água. No entanto, com a edição da Resolução Nº. do CONAMA 357/05(BRASIL, 2005), passou-se a considerar as investigações ecotoxicológicas como um dos critérios de avaliação da

qualidade da água, sob a ótica de determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos nos organismos aquáticos. Desta forma, esse critério também foi considerado neste trabalho para avaliação nas quatro estações de monitoramento, buscando respostas no uso dos testes crônicos e agudos como uma ferramenta no monitoramento das águas superficiais dos corpos hídricos. A resolução acima citada informa que, para a classe de rios 1 e 2, não devem ser observados efeitos tóxicos crônicos aos organismos aquáticos em testes padronizados (BRASIL, 2005).

Conceitualmente, a ecotoxicologia estuda, mediante ensaios em laboratório, as relações dos efeitos agudos ou crônicos gerados nos organismos vivos, através de espécies químicas existentes no corpo hídrico. Em Brasil (2005), foi definido o que seria o efeito tóxico agudo e o que seria o efeito tóxico crônico. No primeiro caso, estes efeitos poderiam conduzir, aos organismos vivos, a letalidade ou alguma manifestação em curto período de exposição. Já no segundo caso, os efeitos deletérios afetariam uma ou várias funções biológicas dos organismos, em períodos de exposição que poderiam abranger ou não a totalidade de seu ciclo de vida.

Como essa análise é uma avaliação a longo prazo, não reflete a rapidez na resposta como uma variável físico-química (KNIE & LOPES, 2004). A introdução da ecotoxicologia, como um dos critérios na determinação da qualidade da água, trouxe uma mudança de paradigma que propiciou a busca por critérios e padrões de qualidade, ou até mesmo a sua alteração, baseada nas características biológicas dos ecossistemas — estes acessados mediante os indicadores biológicos.

Neste caso, os testes de toxicidade aguda ou testes de toxicidade crônica são métodos aplicáveis na avaliação de amostras ambientais em laboratórios, os quais provavelmente podem não reproduzir nas condições ambientais de origem da amostra. Além do que, esses testes indicam os efeitos na biota local, mas não necessariamente podem refletir o estado geral do ecossistema (PARANÁ, 2005).

Nieweglowski et al. (1999) afirmou que não existe organismo ou biocenose que possa ser usada, de forma uniforme, para identificar todos os efeitos possíveis das substâncias tóxicas sobre os ecossistemas em suas estruturas bióticas e abióticas. Assim sendo, novamente são apresentados indicadores toxicológicos, o qual expõe o risco potencial das substâncias tóxicas para os organismos e as biocenoses. Estes

indicadores poderiam ser a Concentração Efetiva (CE), Concentração Letal (CL) e o Fator de Toxicidade (FT) determinados em condições estipuladas para os experimentos de laboratório. Neste caso do estudo da bacia hidrográfica do rio Pato Branco foi utilizado como indicador o FT.

Uma outra questão a ser abordada é a de que devemos escolher a utilização de organismos-teste pertencentes a mais de um nível trófico, tendo por finalidade a garantia de que todos os efeitos dos agentes tóxicos presentes na amostra sejam detectados mediante a sensibilidade dos diferentes organismos em relação às substâncias (NIEWEGLOWSKI et al., 1999). Para a pesquisa realizada, foi utilizado os testes de toxicidade aguda para o microcrustáceo *Daphnia magna* e a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*.

Através deste, teste é possível em um período de 30 minutos a 72 horas detectar a presença de agentes tóxicos em uma amostra. No caso do microcrustáceo *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea), popularmente conhecido como pulga d'água, é um organismo plantônico de água doce, com tamanho médio de 5 a 6 mm, ocupando uma posição na cadeia alimentar de consumidor primário entre o grupo dos metazoários. A sua alimentação é feita por filtração de material orgânico em partículas e algas unicelulares. Assim, o teste é conduzido a um período de exposição de 24 ou 48 horas, de jovens de 24 horas de idade, a diferentes diluição no teste. O efeito tóxico foi observado pela perda da mobilidade dos organismos-teste (KNIE & LOPES, 2004; NIEWEGLOWSKI et al, 1997).

No segundo caso, a bactéria *Vibrio fischeri* é marinha, luminescente, gram-negativa e aeróbia facultativa. Em condições ambientais favoráveis, concentração de oxigênio acima de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$, emitem luz. Desta forma, a redução da emissão da intensidade da luz, ou a inibição da emissão da luz detectada seria a manifestação do efeito tóxico.

Desta forma, por meio da análise periódica dos corpos hídricos, buscou-se a identificação dos organismos indicadores da qualidade ambiental da água — o que é denominado de biomonitoramento. No entanto, os resultados são determinados a longo prazo, e permitem uma avaliação tóxica do potencial das substâncias aportadas, e a partir desta avaliação, inferir os possíveis riscos para o ecossistema e para o homem.

A Tabela 17 apresenta os organismos que foram utilizados para teste. Os testes foram desenvolvidos no laboratório do IAP em Curitiba, acompanhando as 22 campanhas.

Tabela 17 - Organismos utilizados para os testes de ecotoxicidade

Organismos utilizados - Ecotoxicidade	Método	Limites da Resolução CONAMA 357/05*
Toxicidade Aguda para <i>D. magna</i>	FTd	Ausência de toxicidade
Toxicidade Aguda para <i>V. fischeri</i>	FTbl	Ausência de toxicidade

4.1.5.3.3 Análise dos macroinvertebrados bentônicos

Somente nos últimos anos tem-se procurado desenvolver a classificação dos corpos hídricos, bem como um determinado padrão de qualidade, em função de organismos indicadores. Desta maneira, o estudo da comunidade de macroinvertebrados bentônicos (MIB) é considerado como um indicador para o monitoramento da qualidade da água, conforme o desenvolvido, desde o início dos anos 80, nos países do Primeiro Mundo (WEEKS, 1981; JUNQUEIRA et al., 2000).

Em função do suporte ambiental existente, cada organismo se desenvolve em uma determinada condição, sendo condicionante para o seu desenvolvimento a qualidade física, química, e estrutural do meio, muitas vezes convivendo com outros organismos, ou espécies, que também ocupam o mesmo capital natural, ou seja, o habitat.

Essa área em que o organismo se desenvolve é denominada de nicho. Por isso, alterações promovidas por ação antrópica, ou até mesmo naturalmente, provocam efeitos nas modificações na qualidade desses habitats, e em função do nível do efeito gerado, pode conduzir a prejuízos para esses organismos. Mesmo que momentâneo, pode conduzir à eliminação das espécies, ou a sua retirada para outros nichos mais adequados.

Assim, resistindo a essas alterações, naturalmente, são selecionadas espécies mais resistentes a essas mudanças, sendo catalogadas como referências, ou indicadoras da qualidade daquele capital natural.

A estes organismos resistentes às alterações, ou que permanecem no meio alterado, são denominados de tolerantes. Assim sendo, o MIB constitui-se um dos melhores indicadores de qualidade de água em ambientes lóticos, em função de suas características sésseis, ao seu ciclo de vida relativamente longo e à fácil visualização (JUNQUEIRA, 2000). Esses organismos habitam o substrato de fundo (sedimentos, detritos, troncos, macrófitas aquáticas, algas filamentosas entre outras) de rios e lagos.

A Figura 22 abaixo demonstra os procedimentos adotados na coleta dos macroinvertebrados bentônicos.



Figura 22 - Coleta de MIB na estação de monitoramento RC01.

Por conseguinte, em função de um nível de poluição, se tem um grupo de organismos aquáticos que se adaptam àquela situação. As situações mais presentes são: a falta de oxigênio, mesmo que parcial ou total; a condução dos organismos para o fundo ou o seu soterramento em função do material particulado em suspensão, que inclusive pode conduzir à redução da intensidade de luz nos corpos hídricos; e a presença de compostos químicos produtores de um nível de toxicidade.

Se for considerado que o nível de poluição varia em função da intensidade dos despejos nos corpos hídricos, pode-se relacionar a qualidade desses corpos hídricos em muito, médio e pouco poluído (PARANÁ, 2005; KNIE & LOPES, 2004).

Desse modo, para se avaliar a intensidade da poluição orgânica por meio dos organismos, apresenta-se três tipos principais de medidas: a determinação de Índices comunitários (diversidade; riqueza, etc.); aplicação de Índices bióticos (Sapróbio, BMWP (Biological Monitoring Working Party System) , etc); e aplicação de Índices de similaridade (Jaccard, Sorensen, Psc, etc) (RODRÍGUEZ, 2001).

No Paraná, o início da inserção dos macroinvertebrados bentônicos para o biomonitoramento foi desenvolvido pelo IAP, quando do monitoramento de qualidade de água dos afluentes da margem esquerda do reservatório de Itaipu. Na região sudoeste do estado é o primeiro trabalho a ser desenvolvido integrado com a análise físico-química.

Loyola (2000) ordena nesse índice as famílias dos MIB em nove grupos, sendo que as famílias pertencentes ao mesmo grupo se atribuem o mesmo grau de tolerância à poluição. A amplitude de avaliação varia de 1 a 10, sendo do nível 1 as famílias mais tolerantes à poluição, por conseguinte menos sensíveis à alteração na qualidade da água, e ao grau 10, as famílias menos tolerantes, ou seja, mais sensíveis. Esse índice pode ser aplicado tanto para as comunidades aquáticas quanto para as comunidades bentônicas.

Assim o IAP e Loyola (2000) geraram a seguinte avaliação da qualidade da água, conforme demonstra a Tabela 18.

Tabela 18 - Classe de qualidade e significado dos valores de BMWP adaptado, e suas respectivas cores nas representações cartográficas

Classe	Qualidade	Valor	Significado	Cor
I	Boa	> 120	Água muito limpa	Lilás
		101-120	Água não alterada de modo sensível	
II	Aceitável	61-100	São evidentes alguns efeitos de contaminação	Azul
III	Duvidosa	36-60	Água contaminada	Verde
IV	Crítica	16-35	Água muito contaminada	
V	Muito Crítica	<15	Água fortemente contaminada	Vermelho

FONTE: LOYOLA, 2000.

Assim, agrupam-se as famílias no trecho do corpo hídrico em questão, e estabelece-se a pontuação para a Tabela acima.

4.1.5.3.4 Análise microbiológica

A análise microbiológica pode ser um indicador que se refere à possibilidade de os corpos hídricos terem o aporte de microorganismos causadores de contaminação das águas e, assim, gerar doenças de veiculação hídrica. Portanto, uma forma de se prever a estimativa do grau de contaminação bacteriana em um corpo hídrico foi mediante a determinação da presença do grupo coliforme. Com isto, temos uma estimativa do grau de contaminação fecal, através de fezes humanas, de animais, e de outras bactérias presentes no solo e na vegetação (BRITISH COLUMBIA, 1999). Assim sendo, o objetivo da utilização do grupo coliforme, foi no sentido de ter-se uma noção da existência, bem como da ordem de grandeza, de uma população bacteriana na águas de um corpo hídrico. A forma de expressar esta grandeza foi determinando uma concentração estatisticamente provável de coliformes em um determinado volume de amostra, o qual foi denominado de número mais provável de coliformes (NMPmL^{-1}).

Bolmann (2005) apresentou uma discussão, pautada na nova Resolução do CONAMA 357/05 em Brasil (2005) em que foi proposta a substituição do termo coliformes totais por coliformes termotolerantes. Na Resolução do CONAMA nº 20/86 (PARANÁ, 1996), a definição de coliformes totais era um indicador que representaria vários gêneros de bactérias pertencentes à família Enterobacteriaceae, determinadas pelo método da fermentação da Lactose em tubos, compreendendo assim todos os gêneros das bactérias anaeróbicas facultativas gram-negativas e não formadoras de esporos, capazes de multiplicar-se no Caldo Lactosado em temperatura de 35 °C, com produção em 48 horas de ácidos e gases (APHA, 1992).

Portanto, a substituição do termo coliformes totais por coliformes termotolerantes, foi baseada na definição de que estes últimos seriam um grupo de bactérias gram-negativas, em forma de bacilos, oxidase negativas, caracterizadas pela enzima β -galactosidase, fermentando a lactose em temperaturas de 44 a 45 °C, com

produção de ácido, gás e aldeído. Este grupo de bactérias ocorre nas fezes humanas e de animais homeotérmicos, em solos, plantas e outras matrizes ambientais que não tenham sido contaminados por material fecal (BOLMANN, 2005).

Na antiga resolução, a definição de coliformes fecais era relacionada ao grupo de bactérias que poderia ser utilizado para fornecer uma idéia de investigação de uma possível poluição por conteúdo fecal em corpos hídricos. Assim sendo, a medida da densidade bacteriana serviria como um indicador da poluição fecal, inferindo-se a presença de bactérias patogênicas (BOLMANN, 2005). Desta forma, quanto maior o Numero Mais Provável (NMP) de Coliformes Fecais, maior seria a contaminação. A resolução do CONAMA nº 375/05 (BRASIL, 2005) também substituiu o termo coliformes fecais, pela *Escherichia coli*, sendo este organismo um indicador da presença do material fecal proveniente de animais de sangue quente. Portanto, dentro do grupo de coliformes termotolerantes, a *E. coli* é a única espécie cujo habitat exclusivo é o intestino humano, e de animais homeotérmicos, onde ocorre em grande densidade. Logo, a grande vantagem é que, pelo fato desses organismos habitarem o intestino de homens e animais, podemos determinar facilmente a sua entrada nos corpos hídricos, e assim avaliar o índice de contaminação.

A sua simples presença já caracteriza a água como imprópria para o consumo humano, e também passa a ser um indicador de sua qualidade.

Na Tabela 19 estão descritas os principais microorganismos indicadores da contaminação da águas para o estudo da bacia do rio Pato Branco.

Tabela 19 - Indicadores microbiológicos analisados.

Indicador microbiológicos	Unidades	Método	Limites da resolução do CONAMA 357/05.
<i>Escherichia coli</i>	NMP/100ML	Técnica dos tubos múltiplos	Não aplicável
Coliformes Termotolerantes	NMP/100ML	Técnica dos tubos múltiplos	1000

4.1.5.4 Monitoramento de agrotóxicos

Com relação às atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica do rio Pato Branco, as que poderiam ser a origem do aporte de agrotóxicos para as águas

superficiais, foram os produtos aplicados nas culturas desenvolvidas em várias estações do ano, seja pela pulverização no controle das doenças das culturas, ou pelo escoamento das áreas cultivadas, e até mesmo, mediante os processos erosivos. Ainda, poderia ter ocorrido o aporte pelo processo de lixiviação profunda, atingindo neste caso o aquífero livre; e pelo manejo e limpeza de equipamentos e disposição inadequada de embalagens dos agrotóxicos; e através ainda, dos efluentes industriais e domésticos, e, finalmente, por meio de subprodutos, originários da degradação desses compostos, quando presentes no ambiente.

A entrada destes compostos, nos corpos hídricos, se dá nas seguintes formas: dissolvido, e/ou incorporados aos materiais particulados e depositados nos sedimentos. O caminho percorrido por esses compostos no ecossistema aquático é controlado por um conjunto de dois parâmetros. Um está relacionado à estrutura química do composto, ou seja, estrutura molecular, estabilidade dessa estrutura, concentração do composto, solubilidade em água, polaridade, pressão de vapor, volatilidade e reatividade entre outras. A outra é em função da natureza do ambiente no qual ele é manipulado, destacando entre outras, o pH, matéria orgânica, temperatura, insolação e material em suspensão.

Por outro lado, quando esses compostos são aportados aos corpos hídricos, as principais saídas são: a volatilização, a co-destilação, a degradação ou a incorporação na cadeia alimentar do ecossistema aquático (RODRÍGUEZ, 2001).

Amato et al. (2002) afirmou que o pH e o aumento da temperatura da água, bem como a volatilidade desses compostos nos corpos hídricos, influenciam a solubilidade.

Esses produtos possuem, como ingredientes ativos, substâncias que têm a função de eliminar pragas e doenças nas culturas plantadas. Muitas vezes, essas substâncias possuem um tempo de persistência de seu princípio ativo muito grande no ecossistema aquático, caracterizando-se como o grupo de composto mais preocupante, os organoclorados. Os agrotóxicos, quando associamos à toxicidade do princípio ativo, relacionado ao tempo de persistência no ecossistema aquático, podem produzir efeitos que, indiretamente, podem atingir o homem, seja através do uso das águas dos corpos hídricos, seja através do consumo de peixes existentes naquele meio.

Tabela 20 – Ingredientes ativos de agrotóxicos monitorados nas estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02, para as amostras mensais

Produtos analisados	Limite Resolução CONAMA 357/2005 / $\mu\text{g.L}^{-1}$
<i>Resíduos de Inseticidas Organoclorados</i>	
1,3-dimetil-2 nitrobenzeno	n.e
2, 4,6-triclorofenol.	n.e
Aldrin	0,01
BHC	0,005
Clordano	n.e
DDT	0,04
Dicofol	0,002
Dieldrin	n.an.e
Endossulfan I	n.e
Endossulfan II	0,056
Sulfato de Endossulfan	n.e
Endrin	n.e
Heptacloro	0,004
Haptacloro Epóxido	n.e
Hexaclorobenzeno	0,01
Lindane	0,0065
Metoxicloro	0,02
Nonacloro	0,03
<i>Resíduos de Inseticidas Piretróides</i>	
Cipermetrina	n.e
Permetrina	n.e
Deltametrina	n.e
<i>Resíduos de Inseticidas Organofosforados</i>	
Clorpirifos	n.e
Diclorvos	n.e
Dimetoato	n.e
Dissulfoton	n.e
Malation	0,1
Metamidofos	n.e
Monocrotofós	n.e
Paration Etil	0,04
Paration Metil	n.e
Triclorfon	n.e
<i>Resíduos de Herbicidas Triazinas</i>	
Ametrina	n.e
Atrazina	2,0
Simazina	2,0
<i>Resíduos de Herbicidas Tiocarbamatos</i>	
Molinato	n.e
Propanil	n.e
<i>Resíduos de Herbicidas Dinitroanilinas</i>	
Pendimentalina	n.e
Trifluralina	2,0
<i>Resíduos de Herbicidas Cloroacetamidas</i>	
Alacloro	20
Metolacloro	10
<i>Resíduos de Herbicidas Clorofenoxiacéticos</i>	
2,4 D	4,0
Bentazona	n.e
Pentaclorofenol	0,009
<i>Resíduos de Herbicidas Derivados da Glicina</i>	
Glifosato	65
AMPA	

FONTE: NIEWEGLOSKY, 2006

NOTA:

(*) Os valores numéricos considerados para os pontos amostrais dos rios Pinheiro e Conrado referem-se àqueles determinados para a Classe 2 da Resolução CONAMA 357/05.

n.e – limite não estabelecido aplicável

Na Tabela 20, estão apresentados os principais agroquímicos analisados nas quatro estações de monitoramento.

4.1.5.4.1 Descrição das características dos principais grupos de agrotóxicos

I – ORGANOCLORADOS

Os compostos organoclorados são um grupo de compostos com uma estrutura química variada, pela da locação do elemento cloro na estrutura molecular. Em função desse arranjo, podemos identificar quatro grupos principais: o Diclorodifeniletano (DDT) e seus análogos (DDE, DDD, Metociclor, entre outros); os Ciclodienos e seus similares (Aldrin, Dieldrin, Endossulfan, Heptacloro, entre outros); os isômeros do Hexaclorociclohexano (HCH); e o Hexaclorobenzeno (HCB) (RODRÍGUEZ, 2001). Nakano & Casadei Batista (1988) afirmaram que, de acordo com as suas características químicas, eles podem ser divididos em três grupos: DDT e análogos, BHC e isômeros e Ciclodienos.

A Convenção Internacional de Estocolmo (2001) determinou que fosse proibida a produção de alguns compostos organoclorados, sendo os denominados de poluentes orgânicos persistentes, compondo uma lista de 12 produtos, sendo estes: Aldrin, Clordane, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Dodecacloro, Toxafeno, HCB, Befenil policlorados (PCB's), dioxinas e os furanos (USEPA, 2005).

A preocupação foi pelo fato de que estes produtos apresentaram características toxicológicas e de persistências de alto período, e que ainda são detectados resíduos nas regiões polares, o que devido à circulação global das águas e do ar, estes podem ser ligados a sedimentos que passam a ser depósitos destes materiais. No entanto, modificações físico-químico nos ambientes podem remobilizá-los, biodisponibilizando-os para a cadeia trófica, tornando-se importante fonte de contaminação local e até global (USEPA, 2005).

Baird (2002) diz que os organoclorados têm maior probabilidade de estarem ligados à superfície do material particulado orgânico em suspensão e aos sedimentos, nas regiões mais profundas, do que estar dissolvidos na própria água.

Estes compostos na maioria das vezes possuem de moderada a alta adsorção em solos, sendo pouco provável a sua lixiviação. Em geral, apresentam alta volatilização e biodegradação. Ainda, em grande parte são insolúveis na água, onde somente o Heptacloro pode sofrer hidrólise (FAO, 2000; EXTTOXNET, 1996).

Fatoki & Awofolu (2003), estudando o transporte dos organoclorados, afirmam que, pelo fato de eles possuírem baixa solubilidade em água, quando carregados para corpos hídricos, tendem-se a se acumular na superfície e aderir a substâncias lipofílicas que fazem parte do ecossistema aquático, ou podem volatilizar-se. Desta forma, são considerados altamente bioacumulativos para os organismos aquáticos, nos quais alguns, são de difícil degradação (FAO, 2000).

II - ORGANOFOSFORADOS

Estes compostos são, na sua maioria, ésteres do ácido fosfórico e fosfônico, ou seus derivados, tais como: tionofosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico, tianofosfônico, entre outros. Podem ser subdivididos em: fosforados, clorofosforados, organofosforados e organofosforados sistêmicos; estes, apresentam um tempo de persistência no ambiente que varia de curto a médio (NIEWEGLOWSKI FILHO, 2003).

Os seguintes compostos fazem parte do subgrupo clorofosforados: Clorpirifós, Diclorvos e Ticlorfon. Somente o Clorpirifós é fortemente adsorvido nos solos, sendo que os outros dois não os são, apresentando assim, a característica de ser um possível contaminante das águas subterrâneas (KAMRIM, 1997). Já com relação ao meio hídrico, o Clorpirifós é totalmente instável, sendo que a taxa de hidrólise aumenta com o aquecimento da água. Já o Diclorvos permanece em solução, sendo primariamente degradado por hidrólise. Por outro lado, o Tricorfon é totalmente solúvel em água (KAMRIM, 1997). Com relação à interferência nos organismos aquáticos, o Clorpirifós é altamente acumulável em tecidos dos organismos aquáticos, apresentando riscos para os organismos bentônicos, devido a sua persistência nos sedimentos e efeitos tóxicos agudos (EXTTOXNET, 1996). A volatilização destes compostos é o principal caminho para a dispersão.

O subgrupo fosforado apresenta os seguintes compostos: Malation, Paration etil e Paration metil. A principal característica destes compostos é que a rota principal de saída não é a volatilização, mas sim a hidrólise e a fotólise. Em geral, são moderadamente adsorvidos no solo, sendo o Malation fortemente adsorvido. Estes compostos, apresentam também, a características de não serem esperados a bioacumulação nos organismos aquáticos (FAO, 2000). Por outro lado, em meio hídrico, o Malation e o Paration metil sofrem hidrólise no prazo de 2 a 21 semanas. Já para o Paration etil este se adsorve no material particulado (FAO, 2000).

O sub-grupo dos organofosforados sistêmicos é composto do Dimetoato, Dissulfon, Monocrotofos e Metamidofos. Com exceção do Dissulfon, os demais apresentam baixa adsorção no solo, podendo sofrer lixiviação considerável (FAO, 2000). Ainda com exceção do primeiro, os demais não são persistentes nos solos, não se volatilizam facilmente na superfície seca do solo e água, bem como não tendem a bioacumular-se nos organismos aquáticos (EXTOXNET, 1996), ou sua bioacumulação não é significativa (FAO, 2000).

III – HERBICIDAS

Os principais grupos de herbicidas utilizados nas atividades de rotação das culturas da bacia do rio Pato Branco, são: Triazinas, Cloroacetamidas, Tiocarbamatos, Dinitroanilinas, Clorifenóxiacéticos e derivados da Glicina.

O primeiro grupo, das Triazinas, são herbicidas que apresentam, como modo de ação, a inibição da fotossistema II. Apresentam persistência no solo de poucas semanas até cerca de 2 anos. Geralmente, são adsorvidos e apresentam moderada lixiviação, podendo este ser modificado em função do tipo do solo, clima e formulação (ZAMBOLIN et al., 2003). Em geral, quanto maior o teor de argila maior seria a adsorção. Caracterizam-se ainda pela baixa volatilização (REISDORFER LANG et al., 2003). Fao (2000); Extoxnet (1996) informaram que estes herbicidas são pouco tóxicos para os organismos aquáticos, possuindo assim, baixo potencial de acumulação a peixes.

O segundo grupo de herbicidas, os cloroacetamidas, são herbicidas que apresentam o modo de ação como inibidores de crescimentos (EMBRAPA, 2004).

Zambolin et al. (2003) informou que a mobilidade e o efeito residual são dependentes do teor de matéria orgânica e condições de umidade. Kamrim (1997); Exttoxnet (1996) informaram que estes herbicidas são de baixa persistência no solo, desaparecendo rapidamente em águas naturais, mediante a biodegradação. No entanto é relativamente móvel e teria potencial para contaminar as águas subterrâneas (CALIFORNIA, 2006). Com relação ao meio líquido, é altamente persistente em diferentes graus de acidez (KAMRIM, 1997; EXTTOXNET, 1996).

O terceiro grupo de herbicidas, o grupo do tiocarbamato, o seu modo de ação seria a inibição da divisão celular (parte aérea) (EMBRAPA, 2004). Eles possuem alta volatilização no solo, portanto curta persistência, e são decompostos por microorganismos (ZAMBOLIN et al., 2003). Exttoxnet (1996) informou que, apesar da baixa persistência no solo, liga-se facilmente a este, podendo ser imobilizado, o que associado à baixa solubilidade da água, torna-se um risco para as águas subterrâneas. Em meio líquido, pode ser degradado por hidrólise e sua toxicidade para organismos aquáticos vão de levemente a altamente tóxicos. No entanto, para os invertebrados aquáticos são altamente tóxico (NIEWEGLOWSKY, 2006).

O quarto grupo de herbicidas, os dinitroanilinas, também apresentam como modo de ação a inibição da divisão celular ou das raízes. Zambolim, 2003, e EMBRAPA, 2004 informaram que, quando aplicado no solo, possuem baixa solubilidade e alta volatilidade, sendo fortemente adsorvido por muitos tipos de solos, principalmente o argiloso. Por estas características são de difícil lixiviação, possuindo então baixo potencial para a contaminação das águas subterrâneas. Em meio líquido apresenta-se insolúvel, sendo removido deste por adsorção nos minerais suspensos e matéria orgânica. Por outro lado, são altamente tóxicos para os organismos aquáticos, principalmente para peixes e invertebrados, tendo, portanto, alto potencial de bioacumulação (KAMRIM, 1997; EXTTOXNET, 1996).

Os herbicidas clorofenoxiacéticos, o quinto grupo, apresenta o modo de ação como reguladores do crescimento ou inibidores da auxina. As características principais desse grupo de herbicidas são a mobilidade no solo, em função da solubilidade dos sais com amoníaco alcalino. Ainda sofrem hidrólise na água

formando ácidos. A perda por escoamento superficial é pequena (EXTOXNET, 1996).

Finalmente o grupo de herbicidas derivados da glicina apresenta como modo de ação, a inibição da biossíntese dos aminoácidos aromáticos, sendo o composto principal deste grupo o Glifosato. Assim sendo, são moderadamente adsorvidos nos solos, com baixo potencial de lixiviação, e em meio líquido, são fortemente adsorvidos ao material orgânico e minerais suspensos. Ainda o potencial de bioacumulação em tecidos aquáticos é baixo (EXTOXNET, 1996; KAMRIM, 1997).

IV – PIRETRÓIDES

Este grupo é composto por moléculas pouco polares, de degradação mais lenta que os organofosforados, não sendo bioacumulativas e apresentam efeitos de choques sobre os organismos. A toxicidade destes elementos é de baixa a moderada (ZAMBOLIM et al., 2003). Com relação ao comportamento no solo, Kamrim (1997), informou que estes compostos apresentam uma forte tendência à adsorção no solo, e assim, pouco propenso à lixiviação para as águas subterrâneas. Ainda apresentam a característica de serem moderadamente persistentes e relativamente insolúveis na água, mas prontamente adsorvíveis nos sedimentos. Fazem parte deste subgrupo a Cipermetrina, Permetrina e a Deltametrina. No entanto, são extremamente tóxicos para os organismos aquáticos, com possibilidades moderadas de bioacumulação (EXTONET, 1996).

4.2 ESTAÇÃO AUTOMÁTICA LOCADA NA ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO FAZENDA SANTO ANTONIO (RC 02)

Tendo em vista que as amostras mensais deviam ser coletadas em períodos específicos e durante o dia, buscou-se uma proposta de avaliar a qualidade das águas superficiais continuamente, com o objetivo de mostrar alterações na qualidade das águas, principalmente nos períodos de chuvas de pouca intensidade e nos períodos noturnos, ou até devido ao lançamento clandestino de efluentes.

Assim sendo, em 04/03/2004 foi instalada a estação de monitoramento denominada Fazenda Santo Antônio cujo equipamento foi o modelo Campbell® CR- 10 X, com

uma sonda Hydrolab® Série 4 A. A mesma se encontra junto à estação de monitoramento das amostras mensais no rio Conrado a jusante (RC02) no município de Mariópolis, registrada na Agência Nacional de Energia Elétrica sob o número 65925780, localizada nas coordenadas 26°18'01'' (latitude) e 52°39'38'' (longitude), na altitude de 719 metros. Esta estação pertence à Bacia do Iguaçu, sub-bacia 7, com uma área de drenagem de 25,3 km², sendo a estação do tipo FFRQDT (medição de chuvas, vazão e qualidade da água). A data de operação da mesma, ou seja, o resgate dos sinais transmitidos junto ao *datalogger*, iniciou-se em 06/04/2004.

Assim, esta estação registrou os dados das variáveis medidas em *datalogger* a cada 15 minutos. O funcionamento dos coletores automáticos tem por base o uso de sensores eletrônicos, os quais imediatamente registram as suas leituras. Na realidade, foi à conversão de variações eletrônicas para ser interpretado como variação físico-química das variáveis medidas nas águas dos corpos hídricos. Como estas variações são registros de sinais executados em curto período de tempo, foram denominadas de medições contínuas (WAGNER et al., 2006).

O resgate dos dados foi realizado mensalmente. Como há parâmetros comuns de análise nas coletas automáticas, mensais e mecânicas, procurou-se avaliar as possíveis coincidências de resultados, através de uma comparação gráfica e estatística. O objetivo desta avaliação foi a possibilidade de descartar no monitoramento mensal estas variáveis, desde que os dados das variáveis na estação automática, comum ao conjunto de variáveis das amostras mensais, apresentassem consistência.

Desta forma, a sonda submersível, através de seus sensores, mediu as seguintes variáveis: pH, nível da água, salinidade, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, teor de oxigênio na água, nitrato e nitrogênio amoniacal, potencial redox e temperatura da água e ambiente. Na Tabela 21, estão relacionadas as principais características dos sensores utilizados na estação automática.

Tabela 21 – Principais características dos sensores dos indicadores utilizados na sonda Hydrolab

Indicador	Descrição do material	Descrição da medida	Faixa de medição	Precisão
Temperatura	Sensor de aço inox 316	A 25 C a resistência é de 30k ohm e esta intimamente ligada à comparação das medidas de OD, condutividade elétrica e pH.	-5 C a 50 C	± 0,2 C
Oxigênio dissolvido (OD)	Detector de oxigênio (Clarck Cell) Polarographic tendo um cátodo de ouro e anodo de prata. A célula é preenchida com solução eletrolítica 2 M de KCl e selada com membrana de teflon permeável a oxigênio.	O sensor é polarizado a 800 mV e conforme as moléculas passam pela membrana elas são separadas produzindo elétrons. A quantidade de corrente produzida é proporcional à quantidade de oxigênio na água.	00 a 50 mg/L ou 0 – 500%.	
pH	Bulbo de vidro permeável a íons de H+ referencia cheia de solução de KCl saturada com AgCl com uma parte porosa de teflon.	O princípio de medição se dá por potenciometria. Logo é utilizado dois eletrodos, um de vidro e outro eletrodo de referencia (Ag/AgCl). O valor de referência deve ser calibrado próximo às condições das águas naturais.	0 a 14 unidades.	
ORP (ou REDOX ou EH)	Um anel de platina que doa e recebe elétrons	O estado da reação é medido pelo potencial desenvolvido entre o eletrodo de metal nobre inerte (platina) e o eletrodo de referência (ORP que usa a mesma referência para o pH)..		
turbidez		Um “nephelômetro” dispara um feixe de luz de 880 nm de um LED e um fotodiodo coleta a faixa de luz refletida (no ângulo devido) por partículas em suspensão na água.	0 – 1000 NTU	± 5% v.
Sensores de íons seletivos (nitrato e nitrito)		Dentro do sensor existe uma solução com concentração fixa de ions, separada por uma membrana contendo um componente químico que reage com o ion de interesse medindo o potencial elétrico que varia a concentração.		

O motivo da escolha da estação de monitoramento a jusante do rio Conrado, foi devido a interpretação dos dados preliminares, os quais apresentaram maiores variações nos valores do conjunto de dados das variáveis, para este estação.

Ainda, foi acoplado à estação automática um pluviômetro, gerador dos dados, sendo estes transmitidos também para o *datalogger*.

O principal objetivo da resposta da estação automática foi de verificar as alterações das variáveis escolhidas para mensurar a qualidade das águas superficiais,

sobretudo relacionada à poluição difusa ou o lançamento clandestino de fontes pontuais, ou em períodos noturnos.

A Figura 23 mostra uma foto da estação automática implantada, uma foto do conjunto de sensores da sonda Hydrolab®, e do posicionamento da sonda no canal do curso hídrico.



Figura 23 – Foto da estação automática do rio Conrado, foto dos sensores da sonda Hydrolab® e do posicionamento da sonda no canal do rio Conrado.

Burden et al. (2002), apresentou na Tabela 22 as principais vantagens e desvantagens do uso de um sistema de monitoramento automático de informações. Pela primeira vez foi utilizado este instrumental, visando a substituição das amostragens manuais. Quando da escolha do local para a implantação da estação de monitoramento, grande parte das desvantagens citadas pelo autor foram eliminadas. De todas as citadas, a que proporcionou maiores interferências foi a questão da cobertura da sonda com material argiloso.

Tabela 22 – Vantagens e desvantagens do uso de sistemas de coleta automática de informações

Sistema de coleta automática de informações com sondas	
<ul style="list-style-type: none"> • É possível ser instalada em locais muito remotos ou de difícil acesso • Necessita de pequenos abrigos • Não precisa de energia externa e os danos elétricos são minorados • Com o uso de telemetria os dados podem ser transmitidos ao escritório • O sistema pode ser monitorado remotamente e verificada a necessidade de reparos e manutenção 	<ul style="list-style-type: none"> • Os sensores estão mais susceptíveis ao vandalismo • Os sensores tendem a sujar com mais facilidade • Os sensores podem ser danificados com a ocorrência de enchentes • Em rios rasos ou fracamente misturados a instalação da tomada de água na seção transversal pode ser difícil de realizar. • Os sensores estão sujeitos a danos por choque com material flutuante ou cascalho durante as cheias maiores • Mudança do canal de escoamento por meandificação requer uma mudança de local de coleta • Susceptível a congelamento

FONTE: BURDEN et al., 2002

4.3 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Nos trabalhos de campo, onde foram gerados os dados para a avaliação do estudo, podiam acontecer alguns imprevistos. Então, observou-se que alguns dos dados resultantes fugiam de um certo comportamento seqüencial, quando relacionados a outras campanhas, considerando-se as mesmas condições de campo.

Por outro lado, pode acontecer de não se ter a geração de algum dado, talvez por uma questão de desenvolvimento do método, ou por critérios de preservação da amostra, ou ainda por algum outro fator que não seja possível a execução da metodologia, conduzindo ao que se chama de dados perdidos.

Por conseguinte, para uma avaliação estatística do conjunto de dados, o primeiro passo é analisar a percentagem de dados perdidos e verificar se estes se distribuem em todas as variáveis analisadas, ou concentram-se em algumas, e, ainda, qual a razão dessa perda, e o efeito gerado por essa perda na interpretação do conjunto de dados.

Os métodos utilizados para a substituição dos dados perdidos contemplaram: substituição por um caso, substituição pela média, atribuição por carta marcada, atribuição por regressão e atribuição múltipla.

O método escolhido para avaliar ou corrigir os dados perdidos, no conjunto dos dados, foi pela substituição desses dados pelo valor médio de uma certa variável. Muito embora esse método traga três desvantagens: torna inválidas as estimativas de variância derivadas das fórmulas de variâncias usuais, por subestimar a verdadeira variância dos dados; a real distribuição dos valores fica distorcida pela substituição dos valores; comprime a correlação observada, pois todos os dados perdidos têm um único valor constante. A grande vantagem desse método, além de ser fácil de implementar, permite, porém o fornecimento de todos os casos com informação completa (HAIR et al., 2005). O segundo passo foi avaliar se ocorreu a distribuição atípica de algum dado, o que poderia identificar se estaria ocorrendo alguma anormalidade em termos da qualidade da água, talvez por uma fonte pontual de poluição, e se as variáveis ambientais que representavam aquela alteração também mostravam o mesmo comportamento.

Existem alguns recursos na estatística que podem avaliar essa atipicidade. Para análise univariada, com tamanho de amostra menor que 80, a consideração de um valor $\pm 2,5$ o valor do desvio padrão indicaria esta situação. Para análise multivariada utiliza-se a medida D^2 (Coeficiente de MAHALANOBIS).

O terceiro passo foi avaliar a normalidade na distribuição dos conjuntos de dados. Geralmente procura-se avaliar essa distribuição na forma gráfica. Uma outra forma de avaliar é fazer por meio da assimetria dos dados.

Demayo & Bier em Chapman (1996) informaram que geralmente os dados de qualidade de água apresentam usualmente distribuição assimétrica. Ainda, informaram que os testes estatísticos, utilizados para um conjunto de dados considerados normais, são os teste do qui-quadrado, teste de Kolmogorov-Smirnov, recomendado para tamanho de amostras maior que 50, e o teste de Shapiro-Wilk (teste W), recomendado para tamanho de amostras menores que 50.

Já com relação à questão da distribuição dos dados não normais, deve-se então fazer a sua transformação, utilizando equações matemáticas, reorganizando-as para uma consistência de uma distribuição de dados normais.

O quarto passo é a avaliação da estatística básica, principalmente focada no desvio padrão, variância, assimetria, coeficiente de variação e curtose, considerando um $\alpha = 0,05$, que é a probabilidade do teste exibir significância estatística quando esta não existe, ou, dá o limite permitido para o erro. Desta forma, avalia-se o comportamento estatístico de cada variável em cada estação de monitoramento.

O quinto passo refere-se à escolha de qual método da análise multivariada explicaria melhor o comportamento dos dados neste caso. Por definição, a análise multivariada é o ramo da estatística que objetiva o resumo, a representação e a interpretação de dados amostrados a partir de populações nas quais em cada unidade experimental são avaliadas diversas variáveis. A justificativa para medi-las em cada unidade é que nenhuma das mesmas, individualmente, consegue caracterizar de maneira adequada a unidade, ou consegue discriminar os indivíduos com relação a qualquer critério que seja empregado. A idéia é maximizar a homogeneidade de objetos dentro dos grupos, ao mesmo em que se maximiza a heterogeneidade entre os grupos (HAIR et al., 2005).

A base da estatística multivariada é a álgebra de matrizes. Sendo assim, é possível que o usuário familiarizado com os princípios matemáticos, consiga compreender os objetivos e as necessidades de determinadas transformações.

Para isto, inicialmente, fez-se necessário verificar qual a técnica a ser utilizada, a da dependência ou interdependência. Neste caso específico, foi contemplada a técnica de interdependência, ou seja, nenhuma variável ou grupo de variáveis é definido como dependente ou independente (JOHNSON & WICHERN, 1990). Nos procedimentos que possibilitam estabelecer as relações de interdependência entre variáveis e também entre indivíduos, se inclui as análises de: fatores, de agrupamentos, canônica, por componentes principais e por ordenamento multidimensional. No caso deste estudo foi, optado pelas análises de agrupamentos e fatorial.

A análise de agrupamentos pode ser definida com tendo-se um conjunto de unidades conhecidas somente por uma listagem de suas variáveis, o objetivo da análise de agrupamentos é encontrar a melhor maneira de descrever o padrão de similaridades mútuas das unidades. A análise de agrupamentos leva em consideração um número de técnicas e algoritmos variados no qual o objetivo final é a busca na separação de grupos de indivíduos semelhantes, segundo suas características.

Agrupar é uma técnica mais primitiva, no sentido de que nenhuma suposição é feita quanto ao número de grupos ou estrutura de agrupamento. O agrupamento é feito com base na similaridade ou distância (JOHNSON & WICHNER,1990).

Conforme Romesburg (1984), a análise de agrupamentos é um termo genérico para uma série de métodos matemáticos que podem ser usados para definir quais elementos, dentro de um dado conjunto, são similares, ou seja, para fazer classificações. Neste sentido, segue-se uma descrição resumida desse tipo de análise:

- a) organizar uma matriz de dados, onde as colunas descrevem as características das variáveis e as linhas as características dos indivíduos;
- b) pode-se ou não padronizar a matriz de dados;
- c) calcular os valores de um coeficiente de semelhança para medir as similaridades entre todos os pares de elementos;
- d) optar por um método de agrupamento para processar os valores do coeficiente de similaridade, que resulta num fenograma ou diagrama.

E finalmente, a análise fatorial foi escolhida pelos seguintes motivos:

- a) examinar os padrões para um grande número de variáveis e determinar se a informação pode ser condensada ou resumida a um conjunto menor de componentes.
- b) por ser uma técnica de interdependência na qual todas as variáveis são simultaneamente consideradas, cada uma relacionada com todas as outras, empregando ainda o conceito de variável estatística, e a composição linear de variáveis.

CAPITULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIAGNÓSTICO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PATO BRANCO- SUB-BACIA PINHEIRO – CONRADO

Na Tabela 23, foram apresentados os resultados das entrevistas e vistorias na bacia hidrográfica em estudo, bem como as observações das paisagens quando do levantamento a campo dos principais corpos hídricos formadores da bacia hidrográfica.

Tabela 23 – Diagnóstico da sub-bacia do rio Pinheiro e Conrado, citando os principais problemas encontrados

Indicador	Sub-bacia do rio Pinheiro e rio Conrado	
	Total	%
1-Tipo de pendente		
Pendente côncava > 20%	22	44,90
Pendente convexa > 20%	17	34,90
2- Uso do solo		
Lavoura ou pastagem até nas margens do rio	4	8,16
Aviário ou estábulo na área de preservação	2	4,08
Erosão laminar ou por sulcos	23	46,94
Voçorocas	12	24,49
Sedimentos no leito	15	30,61
3- Área de preservação permanente		
Ausência de mata ciliar	14	28,57
Mata ciliar alterada	35	69,39
Mata ciliar sem proteção de cerca	36	73,47
4- Manejo e Dejetos de animais		
Dejetos de suínos a menos de 10m do leito	8	16,33
Dejetos de suínos a menos de 30m do leito	3	6,12
5 – Disposições inadequada de resíduos		
Depósito de embalagens de agrotóxicos ao ar livre	2	4,08
Descarte de pintos em área de proteção	1	2,04
Carcaça animal no córrego ou nas margens deste	4	8,16
Lixo doméstico no leito do rio	3	6,12

Nesta sub-bacia foram analisadas 49 propriedades rurais, sendo que os resultados foram apresentados com relação àquelas propriedades que demonstraram maiores interferências nos indicadores analisados.

O diagnóstico mostrou que, com relação ao indicador tipo de pendente, ocorreu o predomínio do tipo da pendente côncava em relação ao tipo de pendente convexa. Neste último tipo de pendente, apresenta-se maior probabilidade da geração de erosão que nas pendentes côncavas, pois à medida que se avança em direção ao vale a declividade (medida da inclinação (em graus ou percentual) do relevo em relação ao plano do horizonte) é maior, e assim possibilita o escoamento das águas com uma velocidade e quantidade maiores. Por outro lado, nas superfícies côncavas, no início da pendente, onde o volume de água é maior, a velocidade do escoamento deste volume seria menor, e, geralmente terminam em áreas de deposição.

Em geral, próximos as nascentes e cabeceiras dos corpos hídricos são regiões que apresentam maior erosividade, em função da elevada declividade e alto gradiente de energia (THOMAS, 1979; CHISTOFOLETTI, 1974; IPT, 1989). Assim sendo, em regiões com declividades acima de 30° apresentam riscos de movimentação de massa mais freqüentes, ou seja, maiores riscos de geração de pontos de erosão superficial.

Para a análise do indicador área de preservação permanente (área de mata ciliar) faz-se necessário apresentar os conceitos exarados no código florestal, sendo este descrito através da Lei Federal nº. 4771/65 (PARANÁ, 1996), onde é manifestado que para rios em que a largura do leito for menor que 10 metros, deveriam ser deixado uma distância de 30 metros para o desenvolvimento ou manutenção da composição florística de porte elevado, onde as condições forem favoráveis para o crescimento. Isto é uma obrigação legal e as propriedades já deveriam ter esta área isolada. Assim sendo, na sub-bacia do rio Pinheiro e Conrado onde 28,57% das propriedades não possuíam a área de mata ciliar, utilizando estas áreas para a rotação de culturas, pastagens e outros usos.

Nas outras propriedades visitadas, foi verificada a existência da área da mata ciliar, mas de forma inadequada com relação à legislação, apontando a existência

de composição florística em metragem inferior os 30 metros, ou até mesmo a sua utilização para outra finalidade de uso.

Ainda, o código florestal determina que a área de preservação fique isolada de animais, ou seja, que se impeça o contato dos animais diretamente com as águas superficiais. Assim sendo, em 73,47% das propriedades visitadas não foi verificada a existência da cerca de isolamento, fator este que impediria o contato dos animais com os corpos hídricos.

Isto reforça a relação direta que existe entre estes indicadores, em que a ausência de uma barreira física tem permitido o avanço da atividade agropecuária gradualmente sobre as áreas de preservação permanente, ou até mesmo a utilização para a rotação de culturas, chegando ao extremo do isolamento de nascentes e várzeas por este tipo de ocupação. Esta situação pode ter facilitado os altos valores para o coeficiente de variação observado no conjunto de dados para as variáveis que caracterizam a matéria orgânica, bem como as variáveis que caracterizam os processos de eutrofização, e as variáveis microbiológicas. Este contexto é agravado pelo fato de que, nas propriedades onde não existe a área de mata ciliar, a área para esse fim é utilizada para outros usos, associados com declividades acentuadas à contribuição de matéria mediante os processos erosivos.

Desta forma, a ausência de vegetação na área de preservação permanente não protege o solo de fatores que podem condicionar-se aos deslizamentos, em função da compactação do solo pelo impacto das gotas das chuvas, e nas partes declivosas pelo caminho determinado pela circulação de animais, favorecendo o aumento preferencial do escoamento superficial. Com a ausência da composição florística, a cobertura vegetal não tem o efeito de interceptar as águas pluviais, reduzindo assim a sua energia cinética e como consequência favorecendo a sua infiltração. Possuí ainda, a função de certos tipos de sistemas radiculares conterem a erosividade e manterem a agregação evitando assim a conter os deslizamentos, e a presença do surgimento de ravinas e canais de primeira ordem, sobretudo em áreas de elevadas amplitude e declividade na faixa de 35° e 40° (STRAHLER, 1972; THOMAS, 1979; CHORLEY et al., 1984).

Portanto, as condições exaradas acima podem explicar os resultados que foram verificados em relação ao indicador uso e ocupação do solo. Foi observado nas propriedades visitadas nesta sub-bacia que em 46,94% estavam ocorrendo erosão laminar ou em sulcos e que em 29,49% dos pontos diagnosticados já foi evidente a presença de voçorocas. Ainda na interface solo-água verificou-se a presença de sedimentos no leito em 15 pontos diagnosticados, totalizando 30,61% destes. Um detalhe importante foi que este processo estaria presente em áreas de pastagens, o que não se poderia esperar em função de que o solo está permanentemente coberto. O indicativo é o excesso de animais, bem como o manejo inadequado das pastagens e espécies pouco adaptadas às condições edafoclimáticas da região.

Já com relação às áreas de culturas, as que ainda utilizam o preparo convencional, ou até mesmo quando o plantio direto é inadequado, apresentaram aspectos erosivos. Este fator, está associado à declividade acentuada, estradas e bueiros mal locados. Em 70% dos pontos observados a declividade foi superior a 20%, indicando áreas de alto risco de erosão.

Por outro lado, os processos desenvolvidos pelas atividades agropecuárias, caracterizada pelos indicadores do uso do solo, onde foi observado que em 12,16% dos pontos diagnosticados existiriam estas atividades na área de preservação permanente. Esta situação pode ser associada à disposição de dejetos de suínos onde em 22,4% dos pontos foram identificados o manejo ou o lançamento de dejetos pontual ou difuso, via escoamento superficial, para as águas superficiais.

Esta atividade é conduzida mais a critério de subsistência econômica para os agricultores do que de criação intensiva, e pelo seu alto potencial poluidor pode contribuir para a alteração da qualidade dos corpos hídricos. Os altos valores de coliformes fecais encontrados nos corpos hídricos refletem esta afirmação, sendo, também, consorciados com a pecuária extensiva, sobretudo em áreas próximas do divisor topográfico.

Finalmente o indicador que caracteriza a disposição inadequada na sub-bacia dos rios Pinheiro e Conrado, demonstra a existência da ação antrópica, a qual utiliza as águas superficiais como transporte para vários tipos de resíduos sendo citados aqueles verificados quando da vistoria.

Na Tabela 24 estão relacionadas as principais atividades desenvolvidas na bacia do rio Pato Branco.

Tabela 24 - Análise ambiental das atividades desenvolvidas na bacia do rio Pato Branco.

Mês	Práticas Adotadas	Possíveis Danos Ambientais
Janeiro	Agricultura Controle de pragas e doenças das culturas de verão Início da colheita das culturas de verão (antecipação de colheita com o uso de secante)	Agricultura Contaminação ambiental por fungicidas e inseticidas. Contaminação ambiental e alimentos pelo uso de agrotóxicos na cultura da época da colheita
Fevereiro	Agricultura Controle das pragas e doenças das culturas de verão Colheita de culturas de verão (antecipação de colheita com o uso de secante) Plantio da safrinha Pecuária Aplicação de dejetos de suínos em áreas disponíveis de lavoura	Agricultura Contaminação ambiental por fungicidas e inseticidas Contaminação ambiental e alimentos pelo uso de agrotóxicos na cultura da época da colheita Uso de herbicida para o plantio Erosão pelo solo exposto Pecuária Poluição de águas por dejetos de animais
Março/abril/ maio/junho	Agricultura Preparo dos solos para as culturas de inverno Pecuária Aplicação de dejetos de suínos em áreas disponíveis de lavoura	Agricultura Erosão pelo solo exposto Pecuária Poluição das águas pelos dejetos de animais
Julho/agosto	Agricultura Controle de pragas e doenças nas culturas de inverno Pecuária Aplicação de dejetos de suínos em áreas disponíveis para a lavoura	Agricultura Contaminação do ambiente pelo uso de agrotóxico Pecuária Poluição das águas por dejetos de animais
Setembro/ Outubro/ Novembro	Agricultura Exposição do solo pelo plantio de culturas de verão Eliminação de invasoras para o plantio e de pragas preventivamente (tratamento de sementes) Pecuária Aplicação de dejetos de suínos em áreas disponíveis para as culturas e pastagens permanentes.	Agricultura Contaminação do ambiente pelo uso de agrotóxico Erosão do solo Pecuária Poluição das águas por dejetos de animais.
Dezembro	Agricultura Controle de pragas e doenças das culturas de verão Início da colheita das culturas de verão (antecipação de colheita com o uso de secante).	Agricultura Contaminação ambiental por fungicidas e inseticidas Contaminação do ambiente e alimentos pelo uso de agrotóxicos na cultura na época da colheita

Procurando agora analisar o percentual dos indicadores obtidos para a sub-bacia do rio Pinheiro e Conrado, em relação à bacia hidrográfica do rio Pato Branco,

pode-se observar que, com exceção dos indicadores depósito de embalagens de agrotóxicos ao ar livre, erosão laminar por sulcos, lavoura e pastagens até nas margens dos rios, os demais indicadores apresentaram maior percentual de irregularidades na sub-bacia do rio Pinheiro e Conrado do que na bacia do rio Pato Branco, o que explicaria o porquê de iniciar a avaliação das águas superficiais por esta sub-bacia.

Na pecuária, as atividades pouco diferem ao longo do ano. Aqui são apresentados apenas os aspectos relevantes que ocorrem em função da sazonalidade.

Com relação à suinocultura, no caso do produtor que tem a esterqueira, há o armazenamento de dejetos até a época em que houver a disponibilidade de área para a sua aplicação, o que se torna difícil nos meses de verão. Quando o produtor não possui o sistema de retenção dos resíduos gerados, via esterqueira, estes resíduos são gerados constantemente para os cursos hídricos, o que acontece com as pequenas propriedades caracterizando a produção de subsistência.

Com relação à bovinocultura, o impacto da atividade pode ser mensurado em duas maneiras: aos processos de erosão superficial, em função das trilhas formadas pelo caminhar dos animais; e aos aspectos de pisoteio, o que impede a renovação das espécies em regeneração, sobretudo nas matas ciliares.

5.2 MONITORAMENTO HIDROLÓGICO

5.2.1 Determinação da curva chave

Dentro da visão do monitoramento e gerenciamento de um corpo hídrico a determinação do regime hidrológico é de fundamental importância, sobretudo para o cálculo do balanço de massa de um determinado indicador.

Para que se possa avaliar o comportamento das variáveis ao longo do tempo, e ainda a determinação da carga dos indicadores, foi necessário estabelecer a caracterização das vazões e cotas dos rios Pinheiro e Conrado. Assim sendo, conforme descrito no Capítulo IV - Material e Métodos tópico 4.1 - Procedimentos metodológicos, item 4.3 Monitoramento hidrológico, foram determinadas as cotas, através das cardenetas de campo, onde os leituristas efetuaram a tomada da medida na secção das réguas

linimétricas, locadas em cada estação de monitoramento, anotando o nível da água em dois horários durante o dia. A determinação do nível da água pode determinar o regime hidrológico, bem como a interação entre as águas superficiais e subterrâneas.

Após as instalações das réguas linimétricas, na data de 07/03, foram realizadas duas campanhas com o objetivo de determinar o perfil de velocidade da águas nas estações de monitoramento, bem como a respectiva velocidade média. Para este levantamento, a secção do rio foi dividida com o objetivo de obter a descarga líquida. A velocidade de um corpo hídrico pode ser influenciada pelas características meteorológicas e pela natureza da área, em termos de uso e ocupação do solo. Dentro desta característica a velocidade pode mudar dia a dia, durante o dia, ou até mesmo durante as estações do ano. Assim sendo, procurou-se anotar, quando da amostragem das águas superficiais o nível da água comparada com a régua instalada, muito embora o ideal fosse que, na amostragem da água, fosse determinada a velocidade desta. Na realidade, sempre que foi amostrada a água, foi anotado o nível junto à régua. A determinação da velocidade apresenta um aspecto importante, pois as suas alterações podem afetar a habilidade ou a capacidade de um corpo hídrico transportar determinado poluente, como também predizer o comportamento no deslocamento em um corpo hídrico (MAYBECK et al. em CHAPMAN, 1996).

Com estes dados, pode-se então calcular a vazão, mediante o somatório do produto de cada velocidade média por sua área de influência (TUCCI et al., 2003), ou seja, a secção transversal. Portanto, a descarga representa o volume de água passando em dado período de tempo, sendo que geralmente para rios é expresso em m^3s^{-1} . Com isto, possibilitou-se o cálculo do balanço de massa de um determinado elemento, em um corpo hídrico, o qual foi o produto da descarga pela sua concentração. MAYBECK et al. em CHAPMAN (1996) informaram que, quando um elemento químico possui a sua origem em fontes naturais, como exemplo o intemperismo, geralmente aumenta (exponencialmente) a sua carga com o aumento da descarga. Por outro lado, elementos químicos aportados artificialmente em um corpo hídrico, tomando como exemplo elemento traço ou matéria orgânica, tende a diminuir a sua concentração com o aumento da descarga do rio.

Finalmente, a relação entre a vazão determinada e o nível gerou a curva chave para cada estação de monitoramento. No apêndice 1 foram apresentados as secções transversais, fluviograma e a curva chave para cada estação de monitoramento implantada no rio Pinheiro e Conrado, através Sistema de Informações Hidrológicas, da Superintendência de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (SUDERHSA).

5.2.2 Balanço hídrico

Através da avaliação dos dados climáticos registrados no período de 1979 a 2005 na estação climatológica de Pato Branco (nº 24), de propriedade do Instituto Agrônomo do Paraná, foi possível estabelecer os meses em que, historicamente, ocorreram uma maior frequência de déficits hídricos. Assim sendo, o levantamento mostrou a seguinte tendência em termos de percentuais: mês de janeiro em 19,2%, fevereiro, abril e agosto 23% e março 46,15 %. Portanto, o mês de março foi o que apresentou uma maior frequência de déficit hídrico ao longo do período de avaliação.

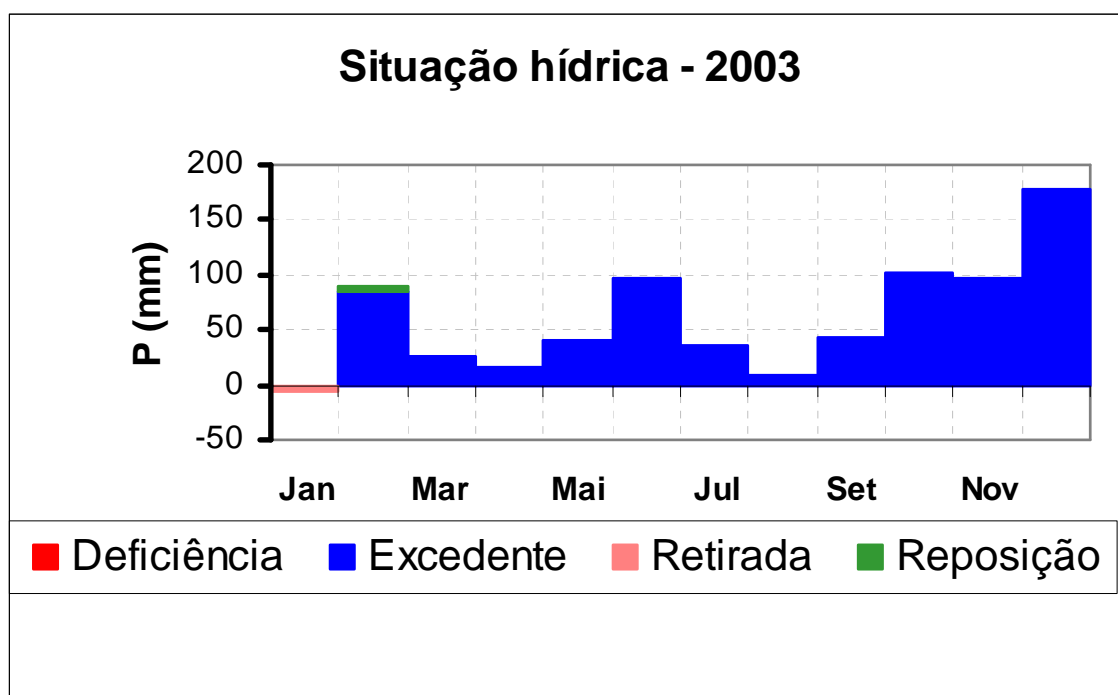


Figura 24 – Situação hídrica para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, para o ano de 2003.

Como as amostragens tiveram início em novembro de 2003, a Figura 24 apresentou o gráfico da situação hídrica na bacia em estudo, para as quatro estações de monitoramento, onde pode se observar que, neste ano, a regularidade de chuvas foi normal e, inclusive, atingindo os índices mais elevados.

No entanto, para o ano de 2004, a Figura 25 mostrou que nos meses de fevereiro e março ocorreu uma redução nos valores da Precipitação (P), então, infere-se que teria ocorrido a retirada da água, que estava disponível no solo, dentro do limite de 100 mm. Pode-se então dizer que, neste mês, ocorreu um déficit hídrico que durou até o mês de abril de 2004, quando se iniciou a reposição de água no solo visando restabelecer a situação de equilíbrio hídrico. O mesmo comportamento ocorreu no mês de agosto com menor intensidade.

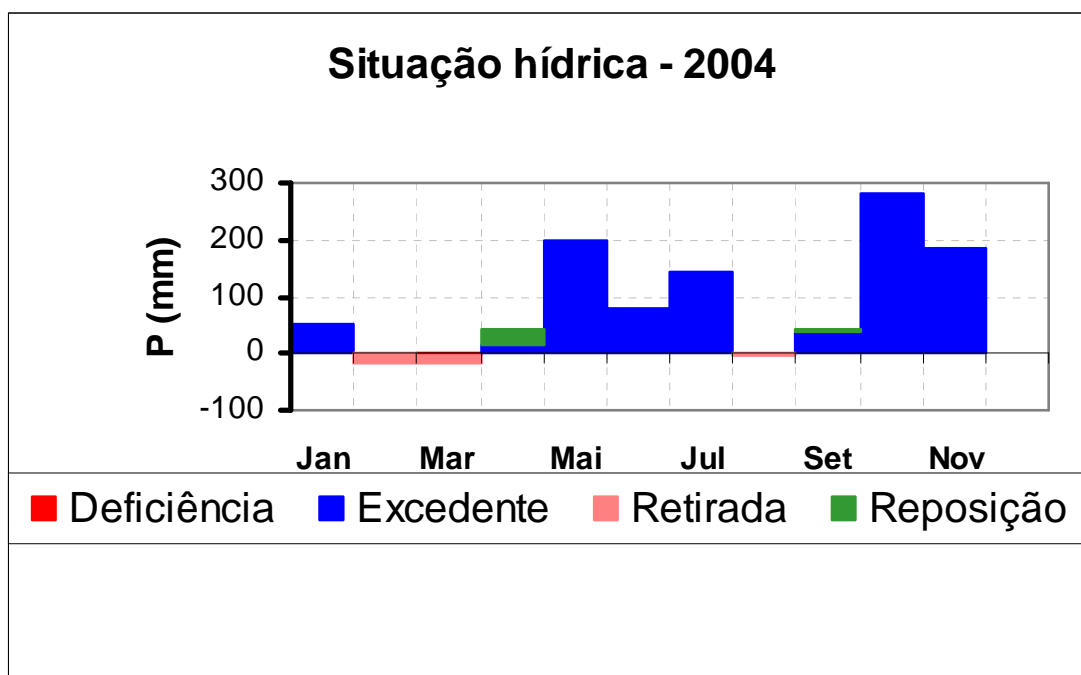


Figura 25 – Situação hídrica para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, para o ano de 2004.

No ano 2005, iniciou-se em janeiro a reposição do mês de dezembro de 2004. Neste ano, o período de amostragem encerrou-se em 27/07/05. Logo, foi verificado o mesmo comportamento de retirada da água disponível no solo, nos meses

de fevereiro e março, porém com maior intensidade, sendo que no mês de fevereiro o déficit hídrico chegou próximo dos 70 mm.

A Figura 26 demonstrou este comportamento através do gráfico do balanço hídrico para este ano.

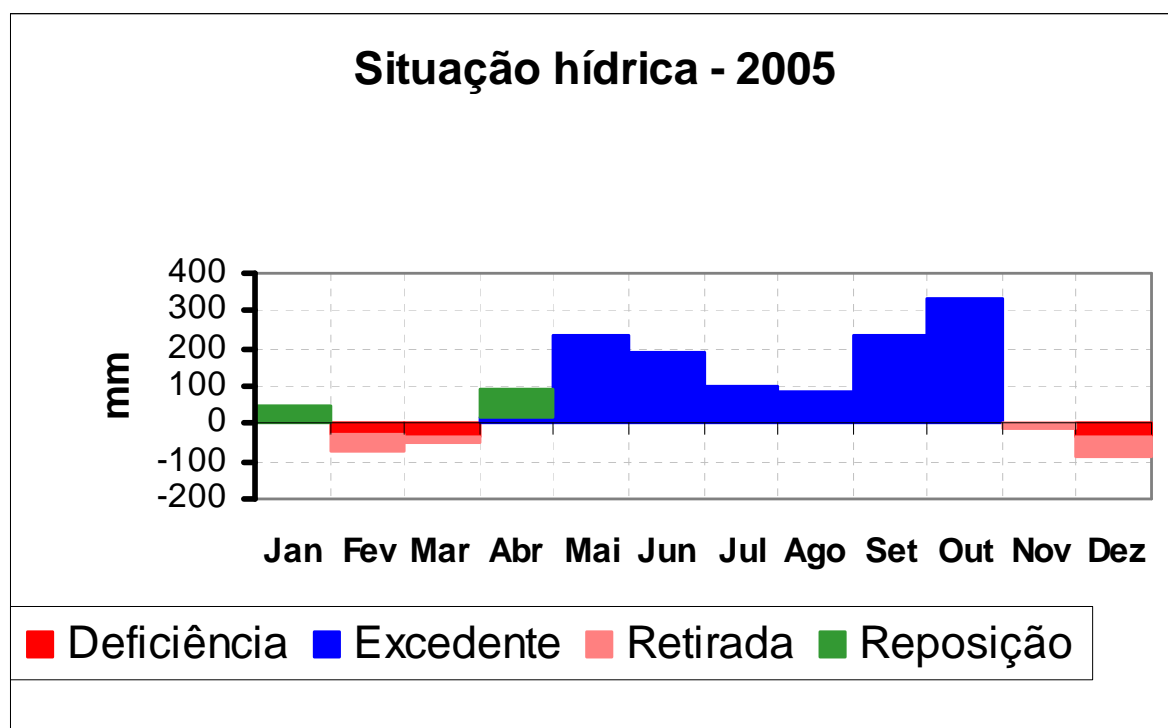


Figura 26 – Situação hídrica para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco, para o ano de 2005.

Na Figura 27 foi demonstrada a situação discutida acima para o ano de 2004, quando foi verificado que a curva da P situa-se inferior a da ETP a partir do final do mês de janeiro até o início do mês de março, sendo que no mês de agosto, exatamente no início elas se igualam assim como no final de dezembro. Confrontando-se com as datas das campanhas de amostragem nos meses em que ocorreram o déficit hídrico, temos 11/02/04, 25/02/04, 27/07/04 e 01/12/04.

Por outro lado, nas datas de 26/05/04, 01/07/04, 05/10/04, 28/10/04 foram as condições de coleta com maior umidade no solo na área da bacia.

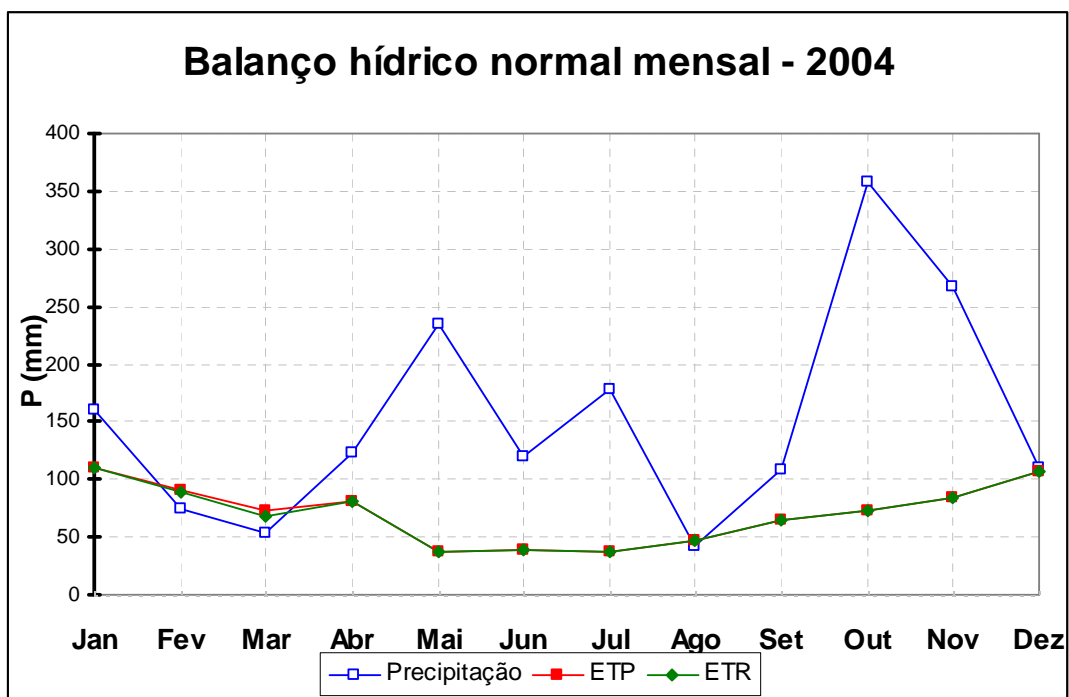


Figura 27 – Balanço hídrico relativo aos meses do ano de 2004, para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco.

Já para o ano de 2005, a Figura 28 mostra o gráfico onde foi verificado que aproximadamente, no meio do mês de janeiro à primeira semana de março ocorreu à situação onde a P ficou abaixo da ETP.

Isto voltou a repetir-se somente a partir de novembro a dezembro. No entanto, as campanhas encerraram-se em 27/07/05. Isto possibilitou que as campanhas de 01/02/05, 21/02/05 e 29/03/05 estivessem dentro do período de déficit hídrico. Por outro lado às campanhas de 03/05/05, 30/05/05 foram desenvolvidas na situação de maior umidade de água no solo da bacia em estudo.

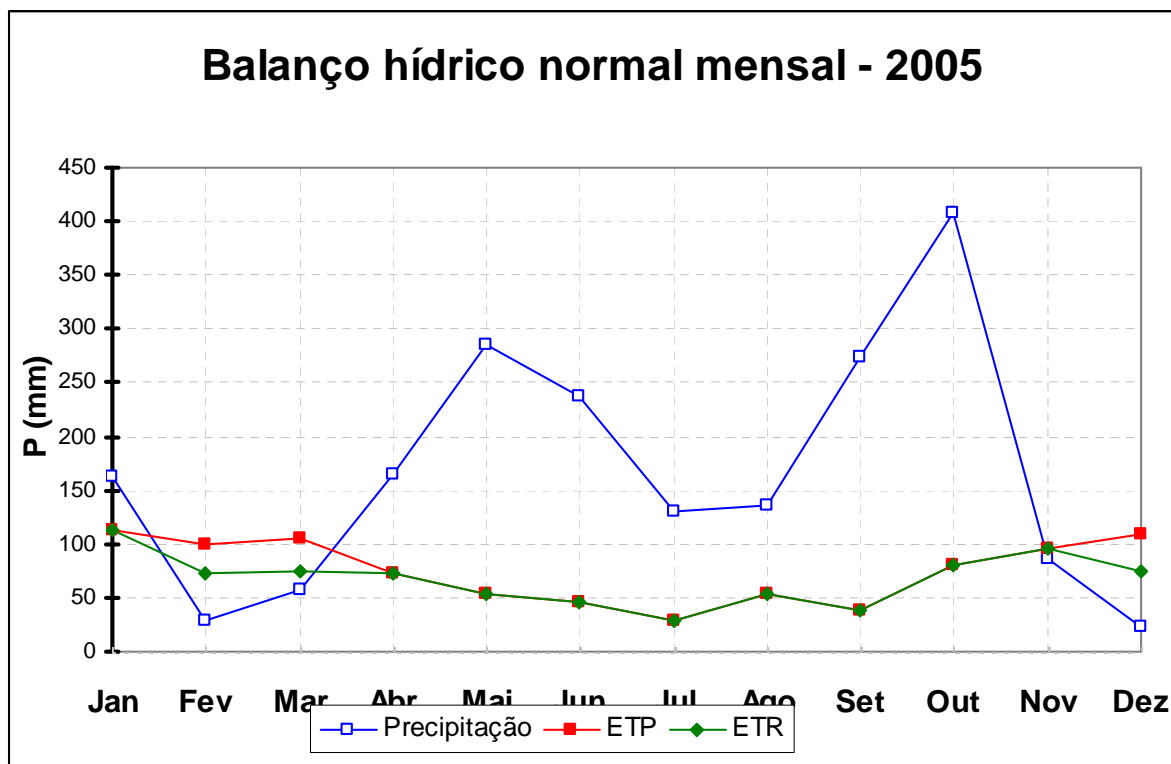


Figura 28 – Balanço hídrico relativo aos meses do ano de 2005, para a bacia hidrográfica do rio Pato Branco.

Conforme pode-se observar nas Figuras 27 e 28, os dados mostraram que nos períodos de fevereiro, março, abril, e agosto de 2004 e de janeiro, fevereiro, março e abril de 2005, ocorreu uma maior evapotranspiração em relação a precipitação.

Portanto, nas condições acima exaradas, e nos meses em que ocorreram os déficits hídricos, as atividades mais desenvolvidas na bacia hidrográfica foram: a colheita da cultura de verão; a aplicação de agrotóxicos para o dessecamento da cultura e posterior colheita; e aplicação de dejetos de suínos no solo. Por outro lado, no mês de agosto a atividade mais desenvolvida foi a aplicação de agrotóxicos para as culturas de inverno e a continuidade da aplicação de dejetos de suínos no solo. Assim sendo, além das condições naturais, contribuíram ainda, para representar melhor a variabilidade hidrológica, os fatores que apresentam alta heterogeneidade, como é o caso da variabilidade dos solos, bem como as atividades desenvolvidas interagindo com ele. E ainda, a conseqüente alteração na cobertura vegetal. Assim sendo, os processos de transformação na rotação de culturas, e sua extensão na transformação

dos períodos de cobertura do solo, conduzem para variações no comportamento do balanço hídrico.

As variações na pluviometria têm um papel fundamental no comportamento da variabilidade da qualidade das águas superficiais em função de modificar a descarga do rio, bem como as suas cheias, o que levaria às alterações nas concentrações de substâncias ou espécies químicas aportadas nas águas superficiais. Estas substâncias químicas ou espécies químicas podem ter origem de três formas diferentes com relação a sua geração, podendo ser: através do escoamento superficial, provocando um grande carreamento de sólidos suspensos, carbono orgânico particulado e turbidez; escoamento subsuperficial, as quais liberam o carbono orgânico dissolvido e nutrientes presentes no solo e a descarga do aquífero, seja livre ou confinado, liberando a maioria dos elementos resultante dos processos de intemperismo das rochas (MYEBECK et al. em CHAPMAN, 1996). Desta forma, pode-se esperar que nas condições de déficit hídrico as variáveis que caracterizam os processos intempéricos devam diminuir a sua concentração.

5.3 MONITORAMENTO DAS AMOSTRAS MENSAIS MANUAIS

5.3.1 Avaliação dos dados

5.3.1.1 Avaliação dos dados perdidos em relação ao conjunto de dados obtidos para as quatro estações de monitoramento

Quando se trabalha com resultados obtidos de análise de amostras ambientais, no caso, um conjunto de variáveis representando a qualidade de água dos corpos hídricos, esperou-se como resultado, provavelmente, um conjunto de dados que não teria distribuição normal. Desta forma, procedeu-se a avaliação dos resultados gerados pelo monitoramento nas estações, onde verificou-se a situação dos dados perdidos.

A Tabela 25 abaixo mostra os indicadores que mais tiveram os dados perdidos.

Tabela 25 – Percentual dos indicadores que tiveram dados perdidos.

Indicador	RC01	RC02	RP01	RP02
Nitrato	01 (4,5%)			
Nitrito	01 (4,5%)	01 (4,5%)		
Nitrogênio amoniacal		01 (4,5%)	01 (4,5%)	
Nitrogênio total		01 (4,5%)		
Sólidos totais dissolvidos		01 (4,5%)	01 (4,5%)	
Sólidos totais				01 (4,5%)
Sólidos fixos	01 (4,5%)			
Sólidos voláteis	01 (4,5%)			
Turbidez	02 (9%)		02(9%)	
Cloretos	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)
Sulfato	03 (13,2 %)			
Sílica	07 (31,8%)	07 (31,8%)	07 (31,8%)	07 (31,8%)
Dureza total	02 (9%)	02 (9%)	02 (9%)	02 (9%)
Ferro total		03 (13,2 %)	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)
Manganês			03 (13,2 %)	
Total	22	19	22	16

Os dados perdidos foram substituídos pela média, conforme informações de Hair et al. (2005), nos quais o único que se mostrou em um grau de maior incerteza foi à sílica, tendo em vista o alto percentual, ou seja, 31,8% dos dados obtidos. Os demais indicadores apresentaram um baixo percentual conforme pode ser observado na Tabela 24.

5.3.1.2 Avaliação dos dados atípicos em relação ao conjunto de dados obtidos para as quatro estações de monitoramento

Tabela 26 – Percentagem dos indicadores que apresentaram dados atípicos

ESTAÇÃO DE MONITORAMENTO	RC01	RC02	RP01	RP02
INDICADOR				
Coliformes totais	01 (4,5%)		02 (9%)	02 (9%)
Nitrato	01 (4,5%)			
Nitrito	01 (4,5%)	01 (4,5%)		
Nitrogênio amoniacal		01 (4,5%)	01 (4,5%)	
Nitrogênio total		01 (4,5%)		
Sólidos totais dissolvidos		01 (4,5%)	01 (4,5%)	
Sólidos totais				01 (4,5%)
Sólidos fixos	01 (4,5%)			
Sólidos voláteis	01 (4,5%)			
Turbidez	02 (9%)		02(9%)	
Cloreto	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)
Sulfato	03 (13,2 %)			
Sílica	07(31,8%)	07 (31,8%)	07 (31,8%)	07 (31,8%)
Dureza total	02 (9%)	02 (9%)	02 (9%)	02 (9%)
Ferro total		03 (13,2 %)	03 (13,2 %)	03 (13,2 %)
Manganês			03 (13,2 %)	
Total	22	19	22	16

Com relação aos dados atípicos, a Tabela 26 mostra a situação encontrada.

4.3.1.3 Avaliação da consistência para o conjunto de dados obtidos para as quatro estações de monitoramento

De acordo com a Tabela 27, foi observado que, para o conjunto de dados obtido para as quatro estações de monitoramento, que do total de amostras analisadas, 87 % ficaram dentro do limite aceitável de $\pm 10\%$ do balanço iônico entre os cátions e ânions (BITTENCOURT & HINDI 2000), dando uma segurança com relação à qualidade da geração dos dados.

Tabela 27 – Valores de consistência das análises obtidas para as quatro estações de monitoramento, utilizando como indicador o balanço iônico (%).

Data da Coleta	Rio Conrado (RC0)	Rio Conrado (RC02)	Rio Pinheiro (RP01)	Rio Pinheiro (RP02)
04/11/03	- 9,3	- 9,6	- 8,9	3,9
09/12/03	3,9	- 4,4	- 8,7	- 9,5
05/01/04	- 2,8	- 12,7	- 3,7	- 9,4
11/02/04	2,4	8,5	1,8	11,2
25/02/04	0,3	- 10,6	- 0,8	- 9,6
23/03/04	- 8,0	0,3	- 4,7	- 3,9
28/04/04	1,2	- 8,1	2,6	0,4
26/05/04	4,9	7,1	26,4	10
01/06/04	- 2,4	- 6,2	- 5,6	- 2,8
01/07/04	- 6,2	- 2,1	3,9	- 9,8
27/07/04	14,7	- 2,3	- 5,1	1,4
24/08/04	- 2,3	5,7	1,5	- 2,8
05/10/04	- 8,6	- 6,9	- 0,5	- 3,0
01/12/04	- 26,3	- 11,8	- 23,8	- 30,3
14/12/04	- 17,6	- 28,9	- 24,4	- 23,3
31/01/05	9,5	- 5,5	6,8	0,4
01/02/05	0,2	4,7	0,9	- 4,3
21/02/05	5,1	8,0	9,3	6,2
29/03/05	6,7	9,4	1,8	3,3
03/05/05	20	28	37,7	36,5
30/05/05	9,9	6,7	8,5	9,6
27/05/05	1,8	- 0,8	- 3,5	9,9

5.3.1.4 Classificação geoquímica das águas superficiais do rio Pinheiro e Conrado para as quatro estações de monitoramento

Na Figura 29, foi apresentada a caracterização geoquímica das águas superficiais dos rios Conrado, através da utilização do *Software* Aquachem®, utilizando o diagrama de Piper. Para as águas das estações de monitoramento do rio

Conrado foi verificado um comportamento similar em termos do comportamento geoquímico. Em termos de domínio de ânions a prevalência foi do íon $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$, para as duas estações de monitoramento.

Com relação ao domínio dos cátions, ocorreu uma maior tendência pelos íons $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$, sendo estes mais presente na estação de monitoramento a jusante (RC02), sendo que na estação mais a montante (RC01) ocorreram a presença dos íons $\text{Ca}^{2+}_{(aq)} - \text{Na}^+_{(aq)}$ e $\text{Na}^+_{(aq)} - \text{Ca}^{2+}_{(aq)}$. Com relação à frequência do tipo da classificação geoquímica das águas, a predominância foi do tipo Ca-Mg- HCO_3 (54,5%) e do tipo Ca-Mg-Na- HCO_3 (45,5%), para a estação RC01, e de 72,7% para o tipo Ca-Mg- HCO_3 e 27,3% para o tipo Ca-Mg-Na- HCO_3 , para a estação a RC02.

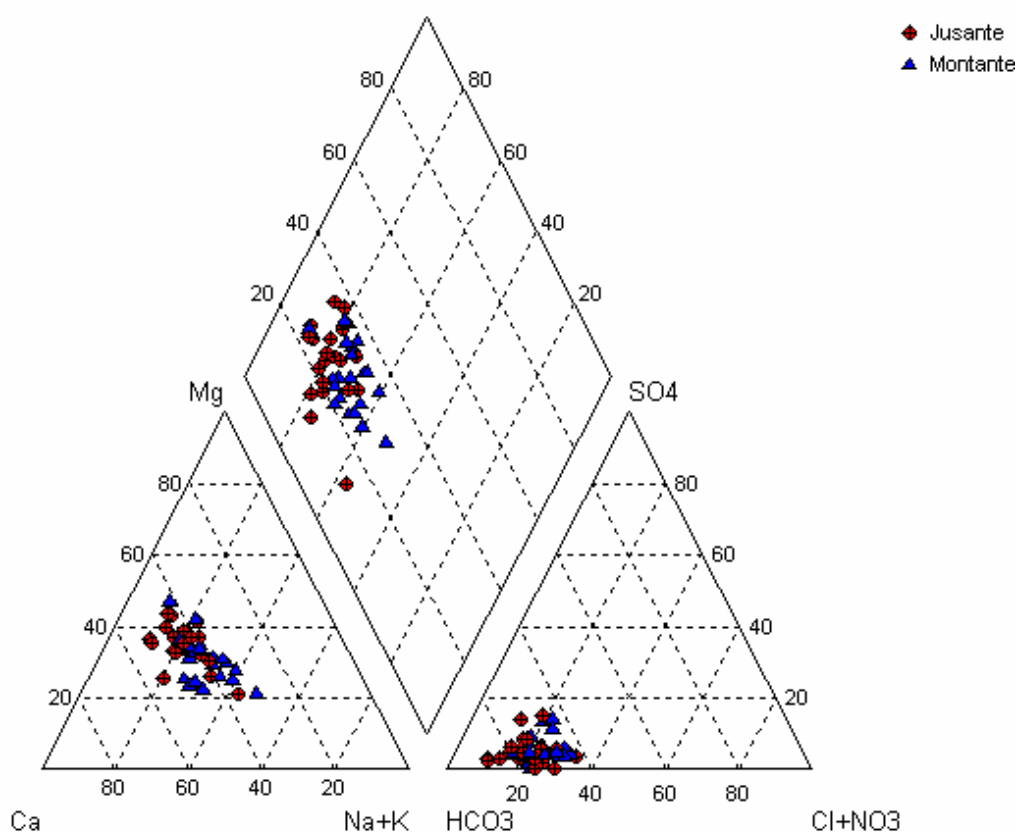


Figura 29 – Diagrama de Piper de caracterização das águas das estações de monitoramento do rio Conrado.

Assim sendo, as águas superficiais do rio Conrado foram consideradas como águas bicarbonatadas cálcica-magnesianas. Com relação ao período de ocorrência da

maior presença do elemento químico Na, para o ano de 2004, foram nos meses de 03, 04, 05 (RC01) e 05 e 06 (RC02). No entanto para o ano de 2005 as maiores ocorrências foram nos meses de 02, 03, 05 e 07.

Na Figura 30, foi apresentada a caracterização geoquímica das águas superficiais do rio Pinheiro. Estas águas apresentaram um comportamento similar para as duas estações de monitoramento, em termo da geoquímica, assim como as estações do rio Conrado. Em termos de domínio de ânions a prevalência foi do íon HCO_3^- (aq.), para as duas estações de monitoramento. Com relação aos cátions, ocorreu uma maior tendência pelos íons Ca^{2+} (aq.) e Mg^{2+} (aq.), sobretudo na estação a montante (RP01), e a presença dos íons Ca^{2+} (aq.) e Na^+ (aq.), com maior presença na estação a jusante (RP02). Com relação à frequência do tipo da classificação geoquímica das águas, a predominância foi do tipo Ca-Mg- HCO_3 (77,3%) e do tipo Ca-Mg-Na- HCO_3 (27,3%), para a estação RP01, e de 68,2% para o tipo Ca-Mg- HCO_3 e 27,3% para o tipo Ca-Mg-Na- HCO_3 , e 4,5% do tipo Ca-Na- HCO_3 para a estação a RP02. Assim sendo, as águas superficiais do rio Pinheiro foram consideradas como águas bicarbonatadas cálcica-magnesianas.

Com relação ao período de ocorrência da maior presença do elemento químico Na foi nos meses de 05, 06 (RP01) e 04 e 05 (RP02), para o ano de 2004. No entanto a maior frequência foi verificada no ano de 2005 nos meses de 02, 03, 05 e 07.

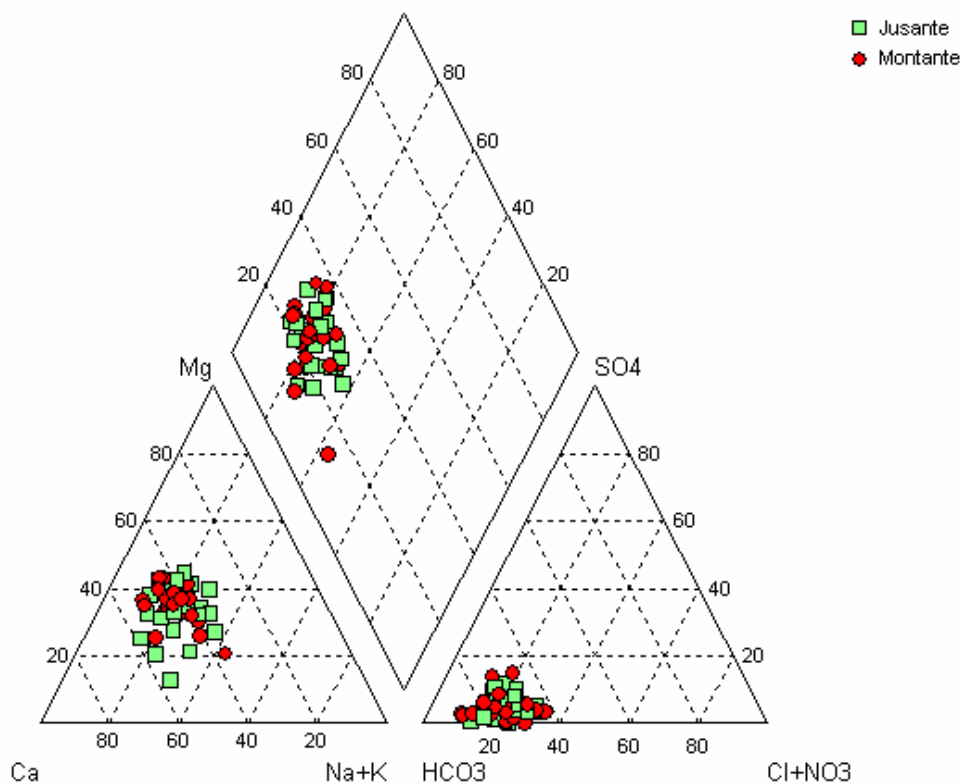


Figura 30 – Diagrama de Piper de caracterização das águas das estações de monitoramento do rio Pinheiro.

5.4 ANÁLISE DOS INDICADORES FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS PARA AS QUATRO ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO

5.4.1 Temperatura da água e temperatura do ar

A temperatura, ou sua alteração é responsável pela modificação na velocidade das atividades metabólicas dos organismos (como por exemplo, um aumento da atividade do metabolismo dos organismos aquáticos por via de uma aceleração das reações enzimáticas nas células, e um aumento na taxa de crescimento de organismos aquáticos), bem como na alteração da velocidade das reações químicas (processos bioquímicos aeróbicos e anaeróbicos, tais como degradação de compostos de carbono, nitrificação entre outros), e na solubilidade das substâncias. Conceitualmente, mede-se a intensidade do calor transmitida a um meio líquido, seja por fontes naturais (radiação solar, transferência de calor por condução e convecção), seja por fontes antropogênicas (efluentes). Em ambientes brasileiros a temperatura

geralmente se mantém entre 20 a 30 °C, podendo chegar a 5-15 °C no inverno na Região Sul (VON SPERLING, 1997). Seus valores variam em função da localização geográfica e das condições climáticas, onde desempenha um importante fator ecológico. Geralmente, as alterações nos valores da temperatura são analisadas em conjunto com os teores de oxigênio dissolvido.

Os organismos vivos no meio aquático são adaptados, em seu processo de vida, para uma determinada faixa de temperatura e especificamente possuem uma temperatura preferencial, a qual regula os seus processos metabólicos.

Para o caso dos parâmetros físicos, uma diminuição de temperatura de 4 a 0 C° tem um efeito de dificultar a sedimentação de materiais em suspensão em função do aumento da densidade e viscosidade. O aumento de temperatura tem o efeito inverso a este, como também, acarreta um aumento na taxa de transferência de gases entre a água e atmosfera. Ainda, diminui a solubilidade de gases em água, sobretudo em relação à concentração de oxigênio, valendo também para o $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{NH}_{3(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ entre outros. Sob o ponto de vista físico-químico, um aumento de temperatura provoca um aumento na concentração do amoníaco livre ($\text{NH}_{3(g)}$) em relação ao amônio fixo ($\text{NH}_{4^+_{(aq)}}$). Tem como efeito ainda, uma evasão de substâncias orgânicas voláteis (DVWK, 1999).

As Figuras 31 e 32 apresentam os gráficos encontrados para a temperatura ambiente e da água, determinadas no campo, mediante termômetro comum, sendo a temperatura ambiente medida à sombra, para as estações de monitoramento do rio Conrado. Os resultados de todas as variáveis nas quatro estações de monitoramento se encontra no apêndice 2 .

O comportamento da temperatura ficou dentro da estimativa apresentada por VON SPERLING (1997). Observa-se que foram campanhas que se desenvolveram em climas sem o rigor do inverno. As temperaturas mais amenas ocorreram nos meses de abril, maio e junho.

Na Tabela 28 foram apresentados os dados da estatística básica onde foi observado que ocorreu uma certa homogeneidade no conjunto de dados para as temperaturas da água e do ar nos rios Pinheiro e Conrado.

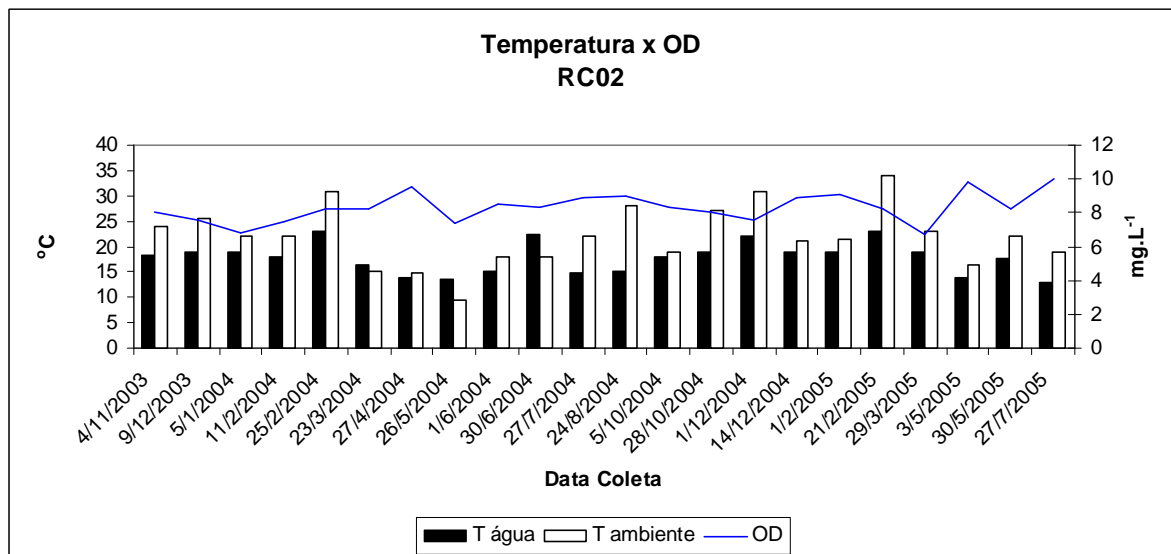
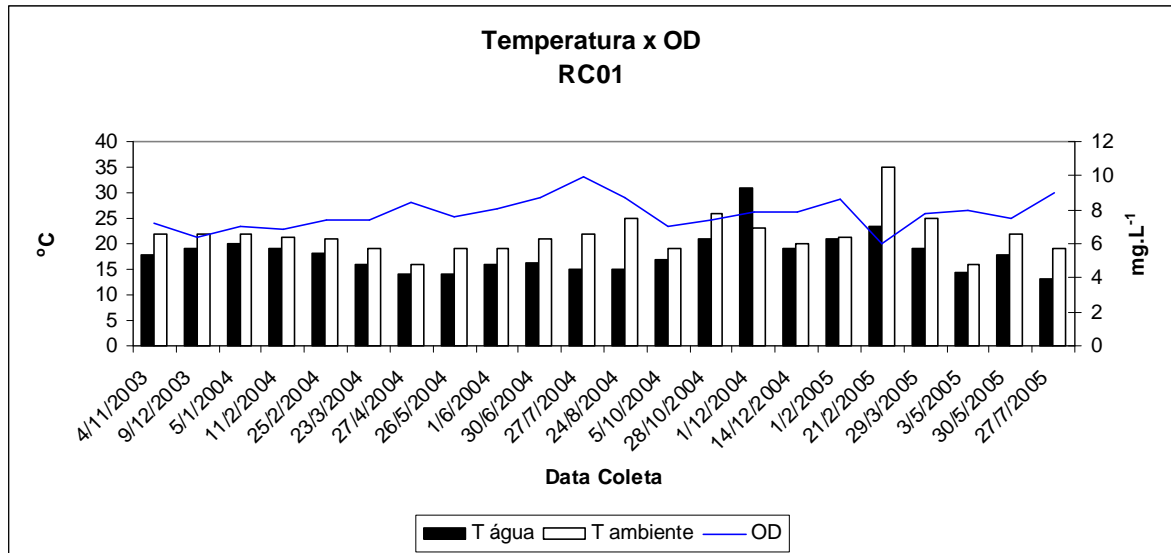


Figura 31 – Valores obtidos para a temperatura da água, temperatura do ambiente e OD, para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

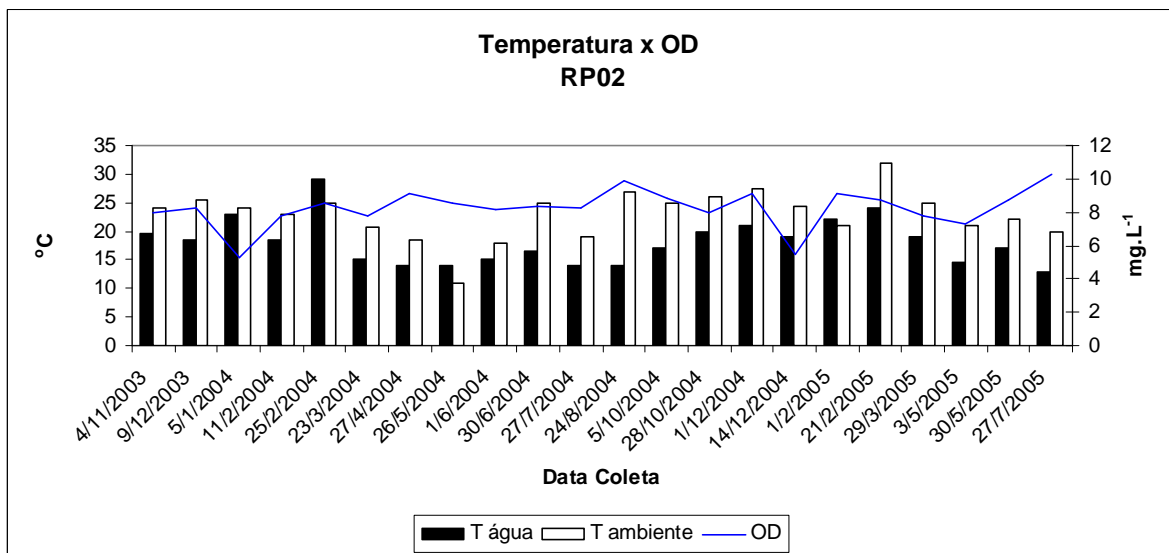
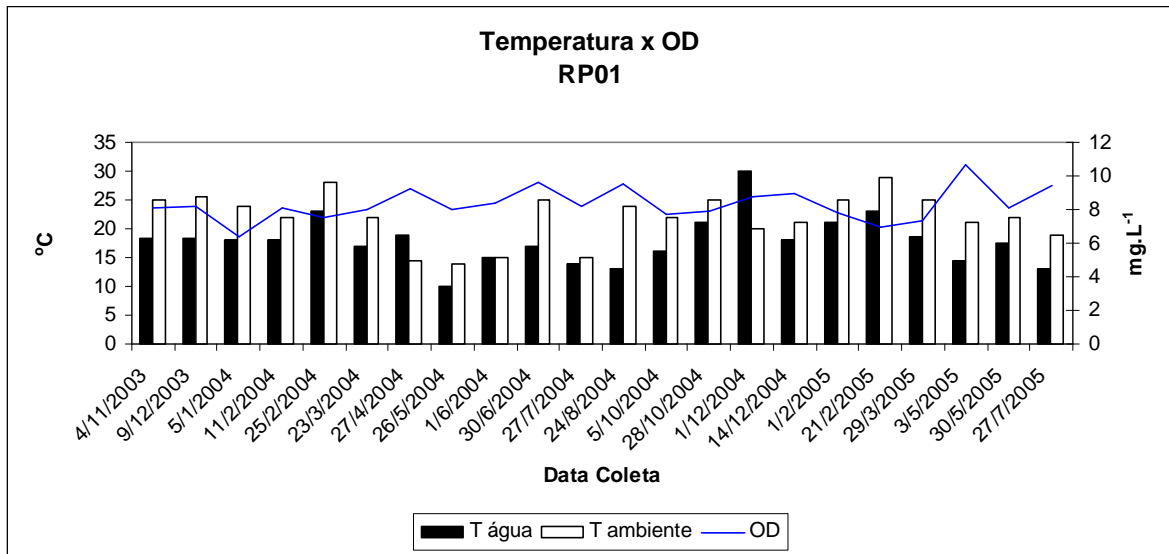


Figura 32 - Valores obtidos para a temperatura da água, temperatura do ambiente e OD, para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Tabela 28 – Parâmetros estatísticos para a temperatura da água e temperatura ambiente

	Temperatura da água				Temperatura ambiente			
	RC01	RC02	RP01	RP02	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor mínimo	13,00	13	10	13	15,80	9,50	14	10,8
Valor máximo	31	23	30	29	35,50	34	29	32
Média	18,04	17,80	17,87	18,08	21,60	21,99	21,95	22,93
Mediana	17,80	18,10	18	18,70	21,65	22	22	24
Desvio padrão	3,930	3,08	4,20	4,02	4,14	5,87	4,27	4,29
Coefficiente de Variação (%)	22,20	17,29	23,52	22,22	18,71	26,68	19,30	18,71
Assimetria	1,75	0,17	0,90	0,98	1,69	0,15	-0,57	-0,73
Curtose	4,70	-0,83	2,34	1,01	5,00	0,11	-0,38	2,26

Com relação ao conjunto de dados para o indicador temperatura da água, foi analisado a média e a mediana, observou-se que, com exceção da estação de monitoramento RC01, na qual, o valor da média é levemente superior ao da mediana, nas outras estações de monitoramento o valor da mediana é superior aos valores da média. Já para o Coeficiente de Variação (CV), foi observado que os valores estão abaixo dos 40%, inferindo-se uma homogeneidade no conjunto dos dados, segundo a definição de Andreotti (2005). Para a análise da assimetria, nas estações em que a mediana é maior que a média, apresenta uma distribuição assimétrica negativa, com exceção da estação de monitoramento RC01, a qual apresenta uma distribuição assimétrica positiva. No que se refere ao índice de curtose, apenas a estação RP01 apresentou uma distribuição leptocúrtica e as demais platicúrtica.

Entretanto, com relação ao indicador temperatura do ambiente, comparando a média com a mediana, foi observado que, nas quatro estações, o valor da mediana foi superior ao valor da média. Analisando o CV verificou-se que em todas as estações apresentaram resultados menores que 40% demonstrando uma pequena variabilidade nos dados. As quatro estações apresentaram curvas assimétricas negativas, e quanto ao grau de achatamento das curvas, apenas a estação RC01 mostrou-se leptocúrtica, sendo que as demais estações configuraram distribuição platicúrtica.

5.4.2 Oxigênio dissolvido

As águas superficiais, para manterem as atividades do ecossistema aquático, necessitarão de oxigênio dissolvido em suas águas. A disponibilidade deste oxigênio é função da interação do gás oxigênio existente na atmosfera, o qual é transferido para o meio líquido, dependendo das condições de temperatura e pressão. Este processo de transferência é caracterizado como o transporte de oxigênio em massas de água, e assim, quanto maior a turbulência maior seria a quantidade de oxigênio dissolvido. Esteves (1998) considera a difusão molecular insignificante. Braile e Cavalcanti (1979), informaram ainda que a salinidade e os sólidos em suspensão também afetariam os valores de oxigênio dissolvido. Uma outra forma de aporte do oxigênio, no meio líquido, seria através dos processos fotossintéticos desenvolvidos pelos organismos aquáticos. Podemos ainda citar as possíveis perdas de oxigênio do meio líquido para a atmosfera mediante o processo de respiração dos organismos aquáticos, decomposição da matéria orgânica, perdas para a atmosfera, entre outros.

O teor de oxigênio dissolvido nas águas, a uma pressão de 760 mmHg, 100% umidade relativa e a uma temperatura de 0°C, é de 14,60 mg de O₂ L⁻¹. Se alterarmos apenas a temperatura, subindo para 30°C, mantendo as condições descritas acima, esta solubilização cai para 7,59 mg de O₂ L⁻¹. Braile e Cavalcanti (1979) informaram que o teor de oxigênio dissolvido a 20°C é de um valor próximo de 9 mg de O₂ L⁻¹. Se considerarmos os corpos hídricos desta bacia como de classe 2, conforme a Resolução do CONAMA n° 357/05 (BRASIL, 2005) o limite mínimo aceito para as águas superficiais seria de 5 mg de O₂ L⁻¹.

Na Figura 33 encontram-se os resultados obtidos para o conjunto de dados, para a variável oxigênio dissolvido nas quatro estações de monitoramento. O conjunto de dados indica que nenhuma delas apresentou valores abaixo da resolução acima citada. A estação de monitoramento RC01 apresentou uma tendência de valores menores que a estação de monitoramento RC02. Este fato pode ser creditado a um maior uso intensivo para a criação de bovinos próximos ao divisor da bacia, e pelo fato da existência de duas atividades industriais à montante da estação, um laticínio e abatedouro de aves e suínos. Com relação à comparação entre as estações de

monitoramento RP01 e RP02, observou-se uma tendência da estação à jusante apresentar menores valores que a estação à montante. Os menores valores para este indicador foram obtidos no período de verão.

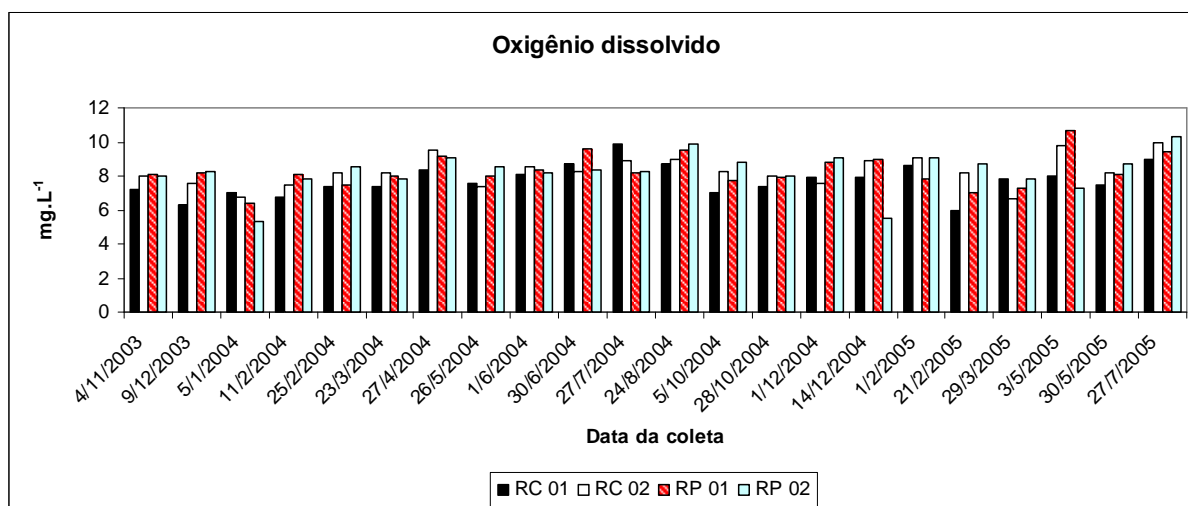


Figura 33 – Valores obtidos para o indicador OD.

Com relação aos aspectos de caracterização dos efeitos da alteração na qualidade das águas superficiais, em função do aporte de efluentes orgânicos e outros tipos de despejos, o oxigênio dissolvido pode ser utilizado como um indicador primordial na avaliação dos efeitos causados por estes despejos, apontando as seguintes relações: valores superiores à saturação indicariam a presença de algas e um bom processo de fotossíntese; valores inferiores à saturação indicariam a presença de matéria orgânica provavelmente de esgotos; na faixa de 4 a 5 mg de O₂ L⁻¹, onde poderia conduzir para a morte de peixes mais exigentes em relação aos níveis de oxigênio na água; em valores próximos a 2 mg de O₂ L⁻¹ provavelmente ocorreria a morte de todos os peixes; e para valores próximos a 0 mg de O₂ L⁻¹ apresenta condições de anaerobiose.

Os valores que foram encontrados para o conjunto de dados mostraram-se acima do valor limite da Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) indicando uma boa capacidade de oxigenação da águas superficiais deste corpo hídrico. Esta conclusão pode ser fundamentada no gradiente altimétrico do divisor topográfico e os

pontos em que foram instaladas as estações de amostragem, os quais associados ao fato dos rios fluírem sobre a laje do basalto, possibilitaram a situação encontrada.

Na Tabela 29, estão apresentados os dados da estatística básica descritiva para este indicador. Assim sendo, foi observado que, com exceção da estação de monitoramento RP02, onde o valor da mediana é maior que o valor da média, nas demais estações de monitoramento ocorreu o inverso, ou seja, o valor da média foi maior que o da mediana, embora próximos.

Tabela 29 – Parâmetros estatísticos para o indicador OD

	O D			
	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor mínimo	6	6,70	6,40	5,30
Valor máximo	9,90	10	10,70	10,30
Média	7,76	8,30	8,31	8,24
Mediana	7,70	8,20	8,10	8,35
Desvio padrão	0,90	0,87	0,99	1,15
Coefficiente de Variação (%)	13,90	10,51	11,86	13,97
Assimetria	0,29	0,13	0,49	-1,09
Curtose	0,39	-0,24	0,67	2,29

Este indicador também se caracteriza por uma baixa variabilidade dos dados para todas as estações de monitoramento, representado pelo coeficiente de variação com limites entre a 10,51 e 13,9%. Com relação à assimetria, apenas na estação RP02 apresenta distribuição assimétrica negativa, e as demais, assimetria positiva. O maior índice de curtose foi observado para a estação RP02.

5.4.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

Conceitualmente pH, indica o balanço entre ácidos e bases nas águas, sendo expresso pela concentração de hidrogênio neste meio. Esta variável pode ainda indicar condições de neutralidade, alcalinidade ou acidez das águas, indicando as possíveis reações químicas sobre rochas e solos, em função de seu poder de solvente (McNEELY, et al., 1979; CANADA, 1994). Pode-se citar como um fator de maior influência nas alterações dos valores do pH nas águas naturais as características geológicas, mediante a decomposição das rochas devido à instabilidade

termodinâmica dos minerais em função do intemperismo (SANTA CATARINA, 1998; McNEELY, 1979).

Von Sperling (1995), apresenta ainda fatores naturais na alteração dos valores do pH, os gases dissolvidos e sólidos, absorção de gases da atmosfera, reações de fotossíntese, e oxidação da matéria orgânica. Aliás, este último fator, também é relacionado com as fontes antropogênicas mediante os efluentes industriais e domésticos. O aporte de fontes pontuais nos corpos hídricos podem conduzir a alterações demoradas nos valores do pH, o que, em função das oscilações a curto prazo, podem resultar na inibição dos processos metabólicos, com a consequente interferência nas espécies dos organismos aquáticos, e no poder de autodepuração dos corpos hídricos. Podem ainda, afetar a biodisponibilidade das substâncias, principalmente os metais (SANTA CATARINA, 1999). Quando encontra-se uma região onde o balanço hídrico é negativo, ou regiões cársticas, o valor do pH é elevado.

De acordo com British Columbia (1998), valores de pH muito básicos (> 8,0), tendem a solubilizar a amônia tóxica na água, metais pesados e outros sais e precipitar sais de carbonato. Portanto, com relação ao poder de toxicidade da amônia, o pH influencia fortemente o equilíbrio entre as formas não ionizadas e a forma do íon amônio em que valores elevados do pH favorecem a formação da amônia. Níveis de pH mais ácidos (< 6,0) interferem aumentando as concentrações de dióxido de carbono e ácido carbônico.

A acidificação dos corpos hídricos pode ser avaliada pela redução nos valores dos íons carbonatos e bicarbonatos, os quais representam a capacidade de neutralizar o aporte de ácidos neste meio. Sob esta visão, o pH passa a ser um indicador do nível de acidez. A resposta deste comportamento para o ecossistema aquático, é o desaparecimento da maioria dos invertebrados, possibilitando então, a troca de bactérias por populações de fungos (PEREZ, 1992). Canadá (1994), recomenda que os efluentes não devem causar, no corpo receptor, oscilação maior do que 0,5 unidades de pH para não afetar a vida aquática. Por outro lado, os processos fotossintéticos também podem alterar o valor do pH, que sob condições de baixa alcalinidade, as algas e macrófitas podem elevar os seus valores (ESTEVEZ, 1988). A

Figura 34 apresenta o conjunto de dados obtidos no campo, para o indicador pH, nas quatro estações de monitoramento.

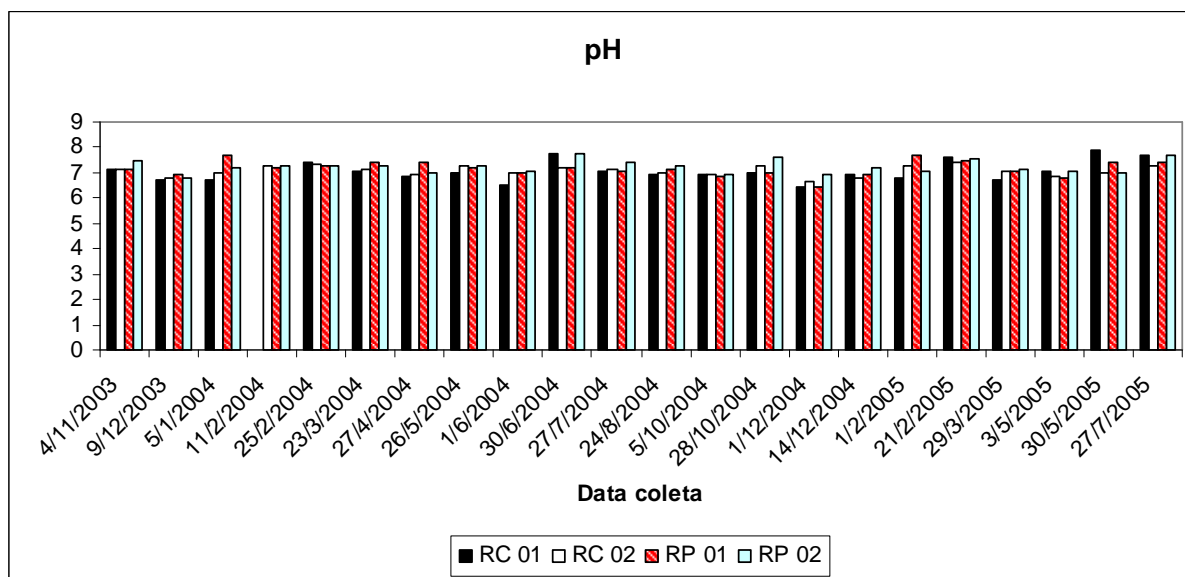


Figura 34 - Valores obtidos para o indicador pH.

A Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) indicou para rios de classe 2, os valores de pH situados dentro da faixa de 6 a 9, o que aconteceu com os dados verificados para todas as estações de monitoramento. Bittencourt (1978), analisando a qualidade das águas superficiais na bacia hidrográfica do córrego Jacutinga, norte do Paraná, com estrutura geológica similar à área de estudo, encontrou valores na faixa de 6,8 a 7,4. Na Tabela 7, Capítulo I – Revisão da literatura sobre o monitoramento de águas superficiais, tópico 1.12 – Caracterização das águas superficiais, o valor médio encontrado para o ponto de captação do rio Pato Branco foi de 7,0 unidades de pH, sendo que, para as outras bacias citadas na região sudoeste do Estado do Paraná, o intervalo ficou entre 7,0 a 7,65 unidades de pH. Os valores que foram encontrados são típicos da estrutura geológica do basalto. Como as amostras foram coletadas respeitando os três dias sem chuvas, os resultados ficaram bastante próximos e homogêneos, nos quais verificaram-se grande oscilações em seus valores conforme demonstra a análise estatística. Na Tabela 30, foi apresentada a análise da estatística básica descritiva para este indicador.

Tabela 30 – Parâmetros estatísticos para o indicador pH

	pH			
	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor mínimo	6,41	6,62	6,42	6,80
Valor máximo	7,90	7,42	7,70	7,74
Média	7,05	7,07	7,16	7,24
Mediana	7,01	7,09	7,16	7,23
Desvio padrão	0,40	0,29	0,30	0,26
Coefficiente de Variação (%)	3,54	2,94	4,26	3,35
Assimetria	0,70	-0,34	-0,27	0,41
Curtose	-0,15	-0,57	0,42	-0,54

Tomando-se como comparativo a média e a mediana da variável pH, todas as estações não apresentaram diferenças significativas entre essas duas estatísticas, assim como se observa um baixo coeficiente de variação dos dados, evidenciando que este indicador praticamente não apresentou oscilações de valores no conjunto das amostras para todas as estações de monitoramento.

5.4.4 Indicadores que caracterizam a matéria orgânica

5.4.4.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

Conceitualmente a DBO₅ indica a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica, mediante processos bioquímicos aeróbicos, por um período de incubação de cinco dias, a 20°C, para formas inorgânicas estabilizadas. Esta determinação é conhecida como DBO₅.

Este parâmetro informa, de forma indireta, se os corpos hídricos possuem boas condições de oxigenação e ainda se está ocorrendo aporte de matéria orgânica nos corpos hídricos.

Na Figura 35 foi apresentado o gráfico obtido do conjunto de dados para o indicador DBO₅ para as quatro estações de monitoramento.

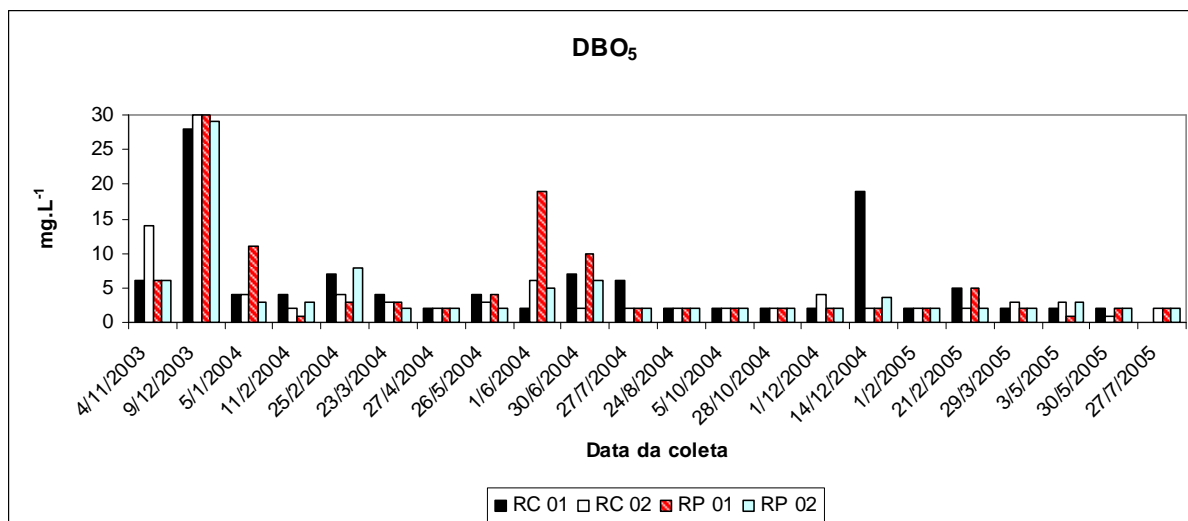


Figura 35 - Resultado dos valores obtidos para o indicador DBO₅.

A Resolução n^o 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005), estabelece que o valor limite para a DBO₅ é de 5 mg de O₂ L⁻¹. Analisando o conjunto de dados para este indicador, observa-se que ocorreram valores superiores àquele limite em 27,7% dos valores para o conjunto de dados para a estação RC01 e 13,7% para a estação RC02. No entanto, a média do conjunto de valores apresentou respectivamente 5,18 mg de O₂ L⁻¹ para a estação RC01 e 4,32 mg de O₂ L⁻¹ para a estação RC02. Por outro lado, nas estações de monitoramento do rio Pinheiro foi observado que ocorreram valores limites àquele limite em 27% dos valores para o conjunto de dados para a estação RP01 e 18% para a estação RP02. No entanto, a média do conjunto de valores apresentou respectivamente 4,18 mg de O₂ L⁻¹ para a estação RP01 e 5,18 mg de O₂ L⁻¹ para a estação RP02. Observa-se então que as quatro estações de monitoramento apresentaram valores próximos ao valor limite de classificação de rio classe 2. De acordo com a Portaria n^o. 10 de 10/09/91 (PARANÁ, 1996) da antiga Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambientes (SUREHMA) o referido rio está enquadrado como classe 2.

Segundo Von Sperling (1997), em ambientes naturais sem aporte de matéria orgânica, os valores para as concentrações da DBO₅ ficariam no intervalo de 1 a 10 mg de O₂ L⁻¹. Considerando este intervalo, apenas 9,1% dos valores do conjunto de dados para as estações RC01 e RC02, seriam consideradas águas poluídas. No entanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, apenas 18% dos valores do conjunto de dados para a estação de monitoramento RP01 e 4% para a estação de monitoramento

RP02 podem ser consideradas como águas poluídas. Mcneely et al. (1979); Perez (1992), informaram que águas superficiais com DBO_5 inferiores a $4 \text{ mg de O}_2 \text{ L}^{-1}$ são razoavelmente limpas, e aquelas com níveis maiores do que $10 \text{ mg de O}_2 \text{ L}^{-1}$ são consideradas poluídas, em função do aporte de quantidades de material orgânico degradável. Pela definição do último autor, pode-se dizer que em 72,75% dos valores obtidos para a estação de monitoramento RC01 e em 86,4% para a estação de monitoramento RC02, e ainda, que em 72,7% dos valores obtidos para a estação de monitoramento RP01 e em 77,3% para a estação de monitoramento RP02, podem ser caracterizadas como águas limpas.

Entretanto, analisando o comportamento do conjunto de dados, para o indicador DBO_5 ao longo do tempo, e ainda, levando-se em consideração a Resolução do CONAMA nº. 357/05 (BRASIL, 2005), os valores superiores aos limites acima citados ocorreram nos seguintes períodos: 25/02/04, 30/06/04, 27/07/04 e 14/12/04 para a estação RC01; 01/06/04 para a estação RC02; 05/01/04, 01/06/04, 30/06/04 e 21/02/05 para a estação RP01; 25/02/04 e 30/06/04 para a estação RP02.

Na Tabela 31 foi apresentado à análise da estatística básica para o conjunto de dados, para o indicador DBO_5 , nas quatro estações de monitoramento.

Tabela 31 – Parâmetros estatísticos para o indicador DBO_5

	DBO_5			
	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor Mínimo	1	1	1	2
Valor Máximo	28	30	30	29
Média	5,18	4,32	5,18	4,18
Mediana	3,00	2	2	2
Desvio padrão	6,37	6,34	7,00	5,79
Coefficiente de Variação (%)	123,25	146,87	135,10	138,57
Assimetria	2,86	1,25	2,70	4,09
Curtose	8,35	13,93	7,59	17,88

No conjunto de dados para os indicadores o indicador que representam a matéria orgânica, analisando no caso a DBO_5 foi observado o distanciamento dos valores da média para a mediana. Porém, em todas as estações o valor da média foi superior ao valor da mediana, inclusive apresentando uma grande amplitude entre os valores. No entanto para os dados do coeficiente de variação (CV) observamos que, para o indicador DBO_5 , os valores encontrados foram superiores a 100%, o que indica

uma grande variabilidade no conjunto de dados. Andreotti (2005) sugere que, quando os valores do CV estão acima de 100%, se deve fazer a transformação logarítmica dos valores.

Conforme a estatística descritiva observa-se que o coeficiente de variação foi maior para a estação de monitoramento RC02 (146%), do que para a estação de monitoramento RC01 (123%). Por outro lado, nas estações de monitoramento localizadas no rio Pinheiro, a estação de monitoramento que apresentou o maior valor para o coeficiente de variação foi a estação RP02 (138,76%), com valores bem próximos da estação RP01 (135%).

As maiores variações foram encontradas para as estações de monitoramento situadas à jusante, enquanto as maiores médias foram observadas para as estações à montante.

De acordo com as Figuras 36 e 37, os dados seguem uma distribuição assimétrica positiva para as quatro estações de monitoramento.

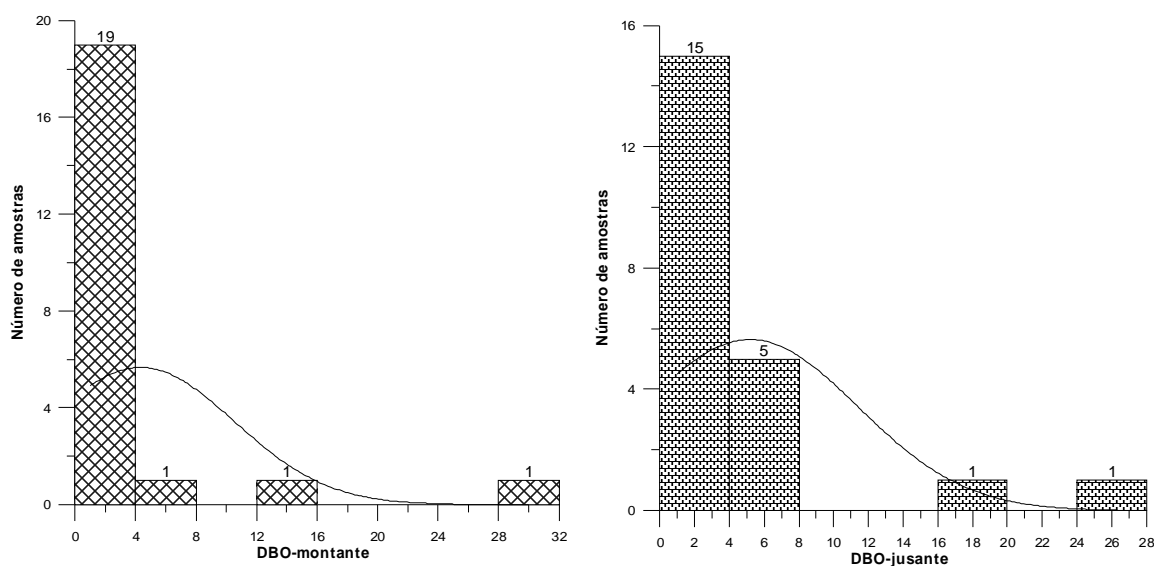


Figura 36 - Histogramas do indicador DBO₅ para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

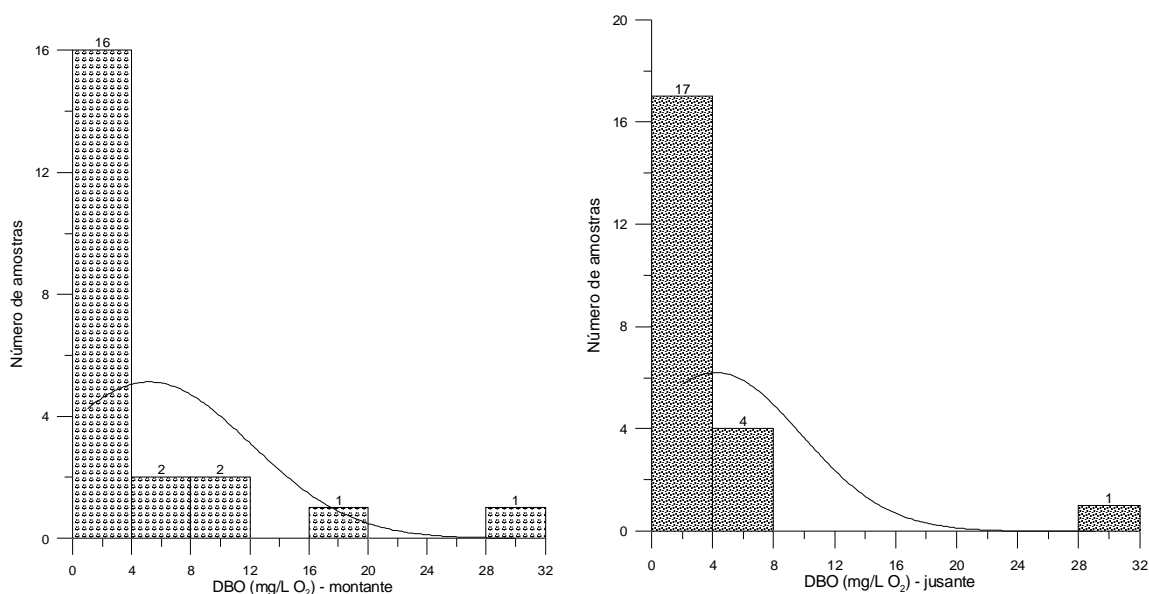


Figura 37 - Histogramas do indicador DBO₅ para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Tendo em vista a grande variação dos valores encontrados para este indicador, foi calculada a carga da DBO₅ em kg d⁻¹, ao longo dos períodos, com o objetivo de identificar os meses em que ocorreram a geração de uma maior carga poluidora. Conforme pode ser verificado na Figura 38, ela apresenta a carga de matéria orgânica para as quatro estações de monitoramento.

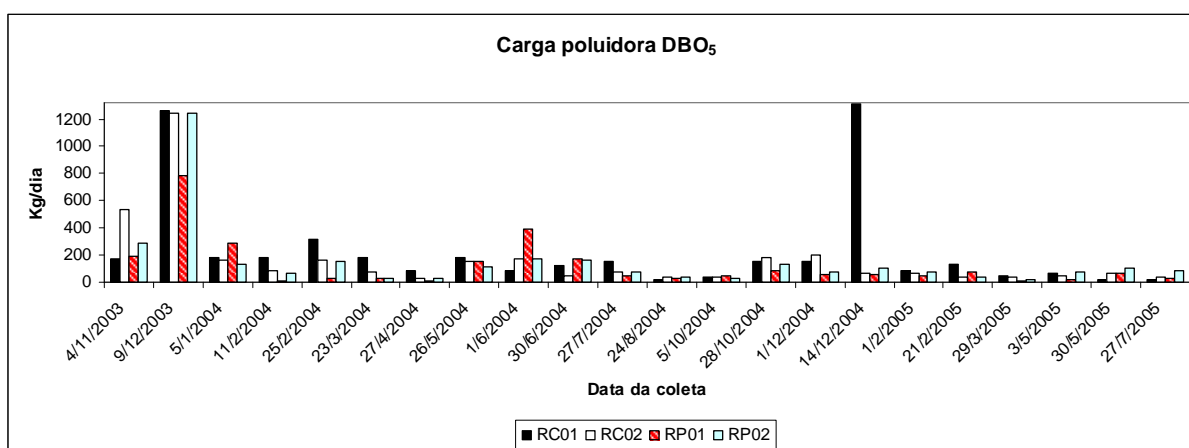


Figura 38 – Gráfico da carga poluidora para o indicador DBO₅ para as quatro estações de monitoramento.

Como pode ser observado, na época do verão e do inverno ocorreram as maiores cargas para a DBO₅ sendo que estas datas coincidem com o período de disposição de dejetos de suínos no solo e para a adubação de pastagens, bem como os

preparativos para a colheita de verão. Pode-se ainda citar como possíveis causas, a criação de intensiva de bovinos próximos ao divisor da bacia hidrográfica Iguazu – Uruguai, associado ao fato da utilização das áreas de preservação permanente para o pasteio de animais. Colabora ainda para estes valores, a existência de duas indústrias à montante da estação de monitoramento RC01, sendo um laticínio e um frigorífico para abate de aves. No caso das estações de monitoramento do rio Pinheiro, pode-se observar, que com exceção dos dados do mês de 12/03, uma tendência de estabilização ao longo do ano.

5.4.4.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é uma variável que determina o nível do oxigênio existente nos corpos hídricos. No entanto, a oxidação da matéria orgânica se dá mediante um agente oxidante químico extremamente forte que oxida tanto a matéria orgânica como a inorgânica.

Assim sendo, esta variável pode ser um indicador para avaliar o teor de matéria orgânica oxidável e de substâncias capazes de consumir oxigênio, tais como $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$. Ainda, altos teores de cloretos podem contribuir para o aumento da DQO (FENZL, 1988). Portanto o valor da DQO sempre será maior que a DBO_5 . No entanto, as concentrações de DQO em águas superficiais podem atingir valores de até 20 mg de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, sendo que neste intervalo as águas são consideradas menos poluídas (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996).

Ainda segundo este autor, para valores de até 200 mg de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, considera-se que as águas estão recebendo o aporte de efluentes. A Figura 39 apresenta o comportamento temporal do conjunto de dados para este indicador.

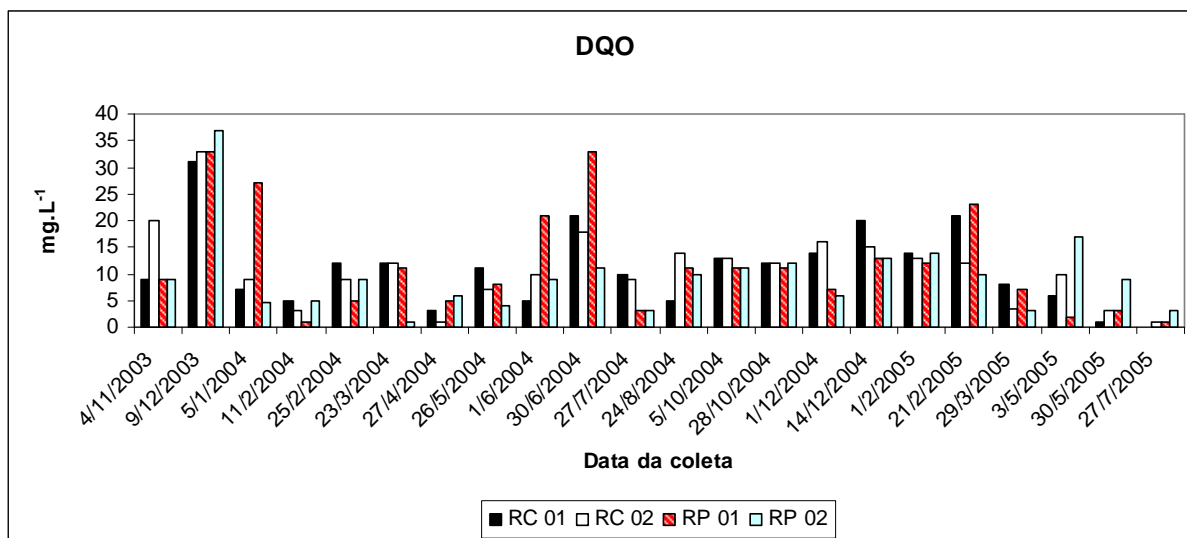


Figura 39- Resultados dos valores obtidos para o indicador DQO.

Embora a Resolução n°. 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) não faça referência de limites para esta variável e, desta forma, não sendo possível avaliar se ocorreram superiores, foi mantido como balizamento os limites estabelecidos por Chapman & Kimstach em Chapman (1996) que é de 20 mg de O₂ L⁻¹, muito embora tal valor possa ser considerado como sendo oriundo de efluente. Por esta avaliação foi observado que na campanha do dia 09/12/03 as duas estações apresentaram águas consideradas poluídas com valores de 28 e 30 mg de O₂ L⁻¹ respectivamente, estando estas estações de monitoramento no rio Conrado. Já para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, foi observado que 22,7% dos valores para o conjunto de dados da estação RP01 podem ser consideradas como águas poluídas. Isto ocorreu nas campanhas dos dias: 09/12/03; 05/01/04; 01/06/04; 30/06/04 e 21/02/05 com valores variando no intervalo de 21 a 33 mg de O₂ L⁻¹. Por outro lado, a estação RP02 apresentou na data de 09/12/03 um valor de 37 mg de O₂ L⁻¹, sendo que os demais valores ficaram dentro do limite.

Uma outra forma de avaliar o comportamento da DQO seria o aumento de concentração desta variável em um corpo hídrico, oriunda principalmente de efluentes industriais, em cuja composição encontram-se materiais orgânicos redutores (MCNELLY et al., 1979). Na Tabela 32, foi apresentada a análise da estatística descritiva para o indicador DQO.

Tabela 32 – Parâmetros estatísticos para o indicador DQO

	DQO			
	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor Mínimo	2	2	1	1
Valor Máximo	31	33	33	37
Média	11,04	11,16	11,22	9,41
Mediana	10,50	11	10,00	9
Desvio padrão	7,22	7,07	9,68	7,40
Coefficiente de Variação (%)	65,38	63,38	86,31	78,69
Assimetria	1,08	1,25	1,13	2,56
Curtose	1,35	3,19	0,38	9,08

No conjunto de dados para os indicadores que representam a matéria orgânica, no caso a DQO, foi observado que os valores resultantes para a média, embora superior ao da mediana para todas as estações de monitoramento, ficaram próximos. Isto poderia inferir que o balanço inorgânico na bacia em estudo é mais equilibrado que o orgânico, para as condições do estudo. No entanto, para o conjunto de dados, analisando-se o coeficiente de variação (CV), foi observou-se que a variação foi semelhante para as duas estações de monitoramento, sendo maior para a estação de monitoramento RC01 (65,4%), do que para a estação de monitoramento RC02 (63%), mostrando certo equilíbrio, para esta variável. Logo os valores ficaram acima dos 40%, o que infere alta heterogeneidade nos valores do conjunto de dados.

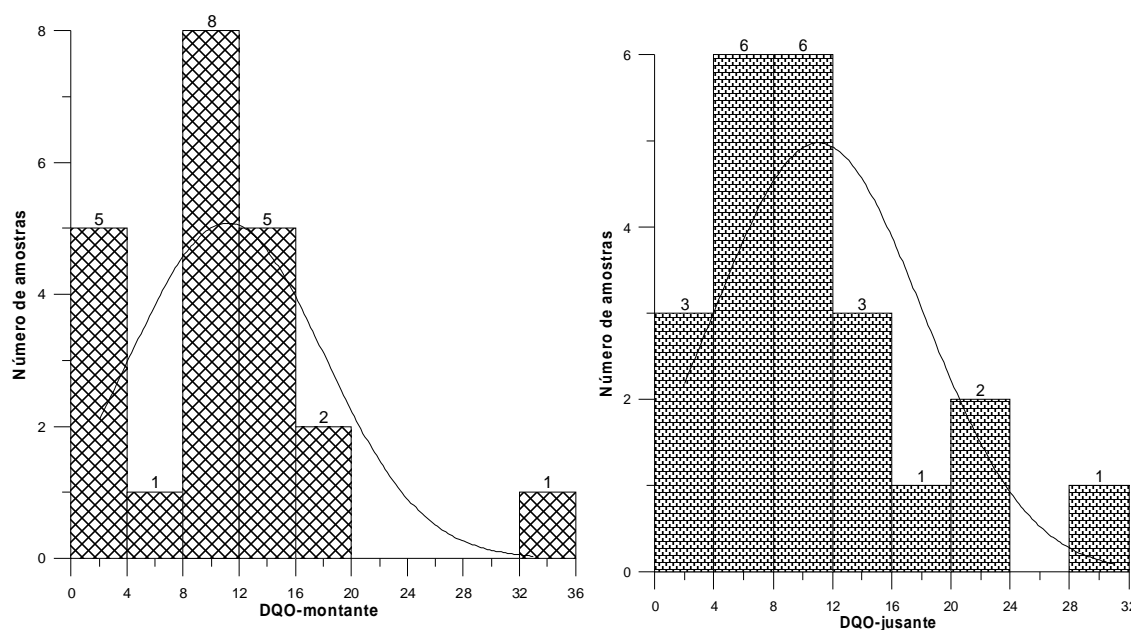


Figura 40 - Histogramas do indicador DQO para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

A Figura 40 evidencia uma distribuição assimétrica positiva para ambos os indicadores.

Por outro lado, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, e analisando o coeficiente de variação (CV), foi observado que a maior variação é da estação de monitoramento RP01 (86,3%), sendo que para a estação de monitoramento RP02 o valor obtido foi de 78,7%.

Observou-se que as estações de monitoramento do rio Pinheiro, que estas apresentaram maiores valores que as estações do rio Conrado, e também valores acima dos 40%.

A Figura 41 evidencia uma distribuição assimétrica positiva para ambas as estações, porém a assimetria se apresenta mais forte para a DQO a montante.

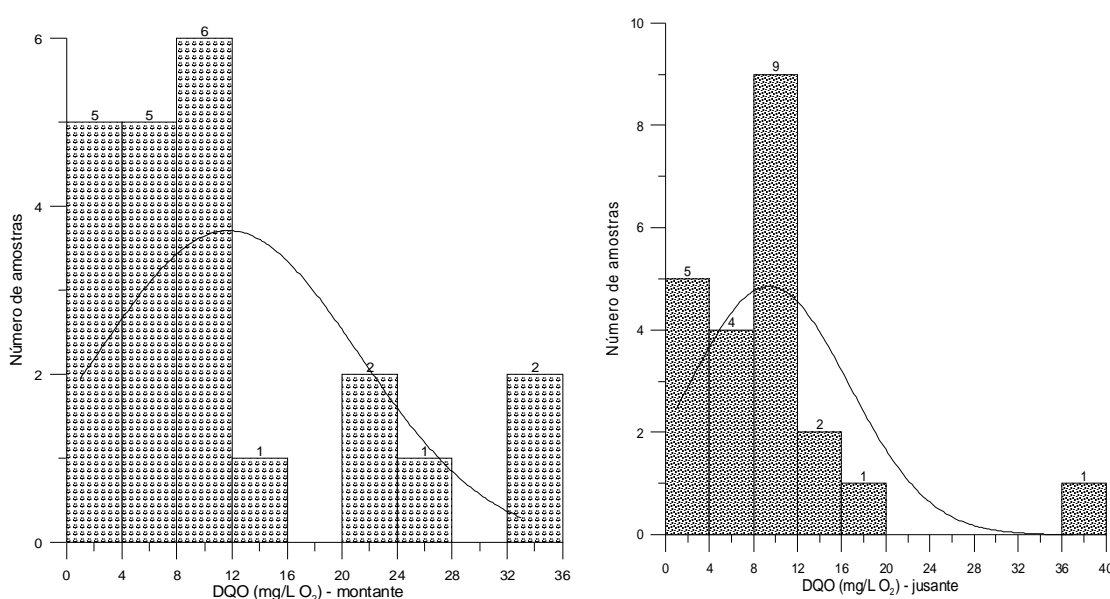


Figura 41 - Histogramas do indicador DQO para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Na Figura 42 foi demonstrado o resultado para a carga poluidora para o indicador DQO, para as estações de monitoramento.

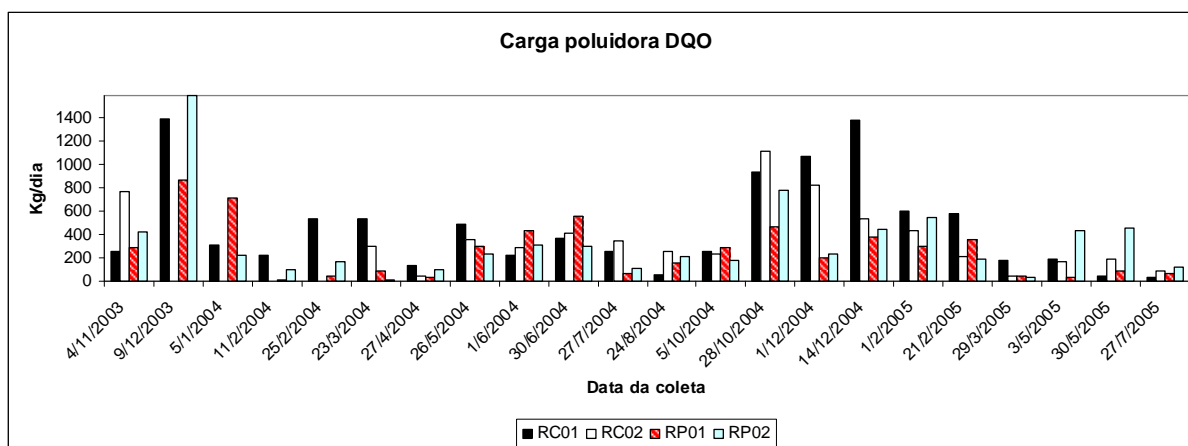


Figura 42 – Gráfico demonstrando a carga poluidora para o indicador DQO.

Como pode ser visto no gráfico, que as cargas de DQO também indicaram valores para a carga elevada nos meses de outono e verão e com um ligeiro aumento no mês de inverno. As principais atividades desenvolvidas na área de estudo foram colheitas das culturas de verão, preparo do solo para a cultura de inverno e deposição de dejetos de suínos no solo como adubo orgânico.

5.4.5 Indicadores que caracterizam o processo de eutrofização

5.4.5.1 Fósforo total

O aporte do indicador fósforo total no meio líquido pode ser de origem natural, ou seja, dissolução de rochas (principalmente a apatita), carreamento do solo, decomposição da matéria orgânica e chuva. Também pode ser de origem antropogênica pelo uso de fertilizantes químicos, agrotóxicos e efluentes, seja de origem industrial (laticínios, abatedouros) e de esgotos, na forma de detergentes superfosfatados e matéria fecal.

Em geral, pode ser encontrado na forma orgânica, tanto solúvel (matéria orgânica solúvel dissolvida) como particulado (biomassa de microorganismo). Ainda, pode ser encontrado na forma inorgânica solúvel (sais de fósforo) e inorgânica particulada (compostos minerais). Entre as formas apresentadas a mais significativa é a inorgânica solúvel, H_2PO_4^- (aq.) (10%) e HPO_4^- (aq.) (90%) (SANTA CATARINA, 1998).

Neste estudo, foi analisado o fósforo total. A Figura 43 apresenta os dados para este indicador obtido nas quatro estações de monitoramento.

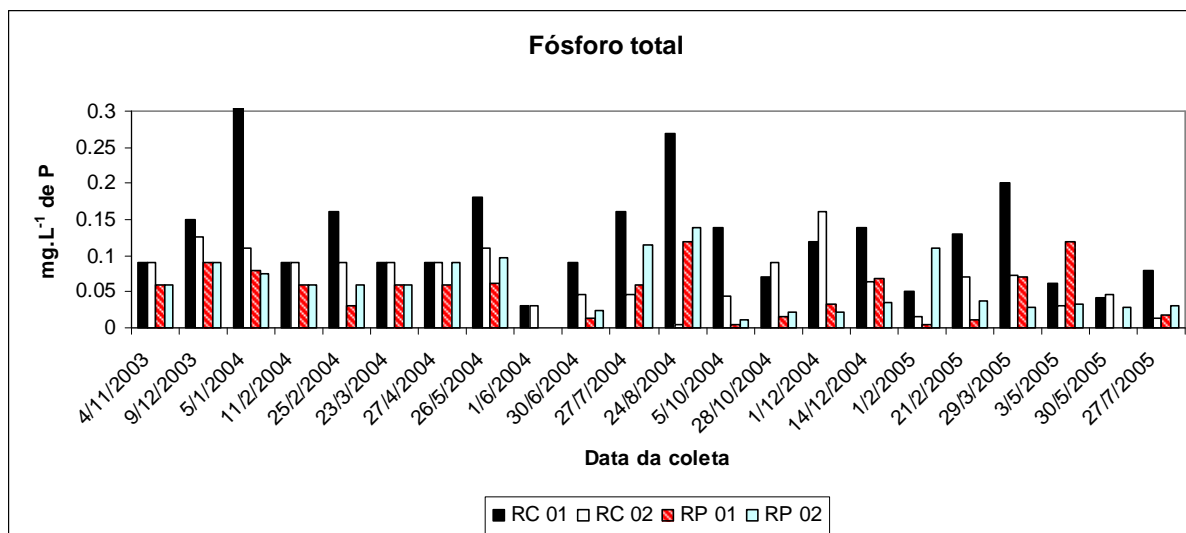


Figura 43 - Resultado dos valores obtidos para o indicador fósforo total.

Conforme a Figura 43 pode -se observar que os maiores valores ocorreram nos períodos de 09/12/03, 05/01/04, 26/05/04, 24/08/04 e 29/03/05 para a estação de monitoramento RC01, sendo que para a estação de monitoramaento RC02 foram nos períodos de 09/12/03, 05/01/04, 26/05/04, 01/12/04. Já para as estações de monitoramento do rio Pinheiro foi observado que as maiores cargas ocorreram nos períodos de 09/12/03 e 05/01/04, 24/08/04 e 03/05/05 para a estação de monitoramento RP01, e nas datas de 09/12/03, 26/05/04, 27/07/04, 24/08/04 e 01/02/05 para a estação RP02. Considerando-se que as amostras foram coletadas dentro do intervalo de 3 dias sem chuvas e que o comportamento químico do fósforo seria de baixa mobilidade, a explicação mais plausível pela alta carga daquele elemento no rio seria o lançamento de efluentes das atividades industriais e a aplicação de dejetos de suínos nos solos como adubo orgânico.

Quando são encontrados altos valores para o fósforo no meio líquido e dependendo das características do corpo receptor, pode-se iniciar um processo de eutrofização. Em águas naturais as concentrações de fósforo apresentam-se na faixa de 0,01 a 0,05 P-mg L⁻¹ (ESTEVEZ, 1998). Ainda de acordo com a Tabela 32 os valores médios para o fósforo foram de 0,13 e 0,07 P-mg L⁻¹, respectivamente para a estação de monitoramento RC01 e RC02, e de 0,047 e 0,049 mg L⁻¹, respectivamente, para as

estações de monitoramento RP01 e RP02. Dvwk (1999) esclarece que em rios de correnteza baixa, os teores críticos de fósforo para iniciar o processo de eutrofização estariam no intervalo de 0,1 a 0,2 P-mg L⁻¹ e para rios de correnteza alta não se deve ultrapassar o valor limite de 0,3 P-mg L⁻¹. A segunda condição é a que prevalece na bacia hidrográfica em estudo, e inferiu-se que o processo pode não ocorrer no rio Pinheiro e Conrado.

Agostinho & Gomes (1997), monitorando o reservatório de Segredo, informaram que a concentração média de fósforo total é de 0,025 P-mg L⁻¹, e que esta concentração é reduzida no reservatório para 0,016 P-mg L⁻¹. Esta redução dá-se em função da absorção do fósforo pelo fitoplâncton e sua posterior sedimentação (THORNTON, 1990), e também pela adsorção ao material particulado inorgânico e a precipitação do fósforo em compostos férricos (WETZEL, 1983). São fatores influentes na disponibilidade do fósforo a sua abundância relativa no ambiente e o tempo de residência da fração dissolvida. De forma geral os fosfatos rapidamente se complexam com cátions disponíveis no corpo hídrico, sendo os principais o ferro, alumínio e cálcio, formando complexos solúveis, quelatos e sais. Os principais fatores que governam estas formações e dissoluções destes compostos são: o pH, concentração de fosfatos no corpo hídrico, potencial redox e as atividades da biota. Tais fatores removem o fosfato da coluna da água e reduz a concentração de certos metais em função da precipitação dos compostos metalo-fosfóricos (CANADÁ, 1999).

A Resolução nº. 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) explicita que para rios de classe 2 o valor limite para o ambiente lótico seria de 0,1 P-mg L⁻¹. Destaca-se que 50% das amostras da estação de monitoramento RC01 estão acima do referido limite, e 18,18% para a estação de monitoramento RC02. Tais valores superiores aos limites se distribuíram ao longo dos períodos das campanhas.

Destaca-se que apenas um valor ficou acima do limite para a estação de monitoramento RP01, e três valores para a estação de monitoramento RP02. Tais discordâncias se distribuíram ao longo dos seguintes períodos de campanha: 03/05/05 na estação RP02; 27/07/04, 24/08/04 e 01/02/05 para a estação de monitoramento RP02. No entanto, para ambientes intermediários, considerando-se corpos hídricos que afluem para áreas de reservatórios em ambiente lântico com tempo de residência entre

2 e 40 dias, o limite seria de $0,05 \text{ P-mg L}^{-1}$ de P. Como futuramente estão projetadas uma série de usinas para o rio Chopim e que esta bacia hidrográfica é contribuinte para estas áreas, o nível de violação atingiu 90,9% dos dados da estação automática RC01 e de 72,7% para a estação RC02, e 54,5% dos dados da estação automática RP01 e de 50% para a estação RP02.

Como se está avaliando a tendência da qualidade das águas pode-se dizer que o rio Pinheiro e Conrado possuem potencial para desenvolver processos de eutrofização na situação acima mencionada. Portanto, adota-se para análise uma comparação com os dois valores, mas devendo prevalecer no futuro o valor limite como sendo $0,05 \text{ P-mg L}^{-1}$ de P.

Cabe ainda destacar que foi a estação de monitoramento RC01e RP01, portanto, à montante que apresentaram os maiores valores de alterações. A possibilidade mais concreta do aumento do teor de fósforo seria via aporte de efluentes industriais, associado aos usos de fertilizantes agrícolas e a utilização de agrotóxicos.

Tabela 33 – Parâmetros estatísticos para o indicador fósforo total

	Fósforo Total			
	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor Mínimo	0.03	0,05	0	0
Valor Máximo	0.52	0,16	0,12	0,14
Média	0.13	0,07	0,05	0,06
Mediana	0.10	0,07	0,06	0,049
Desvio Padrão	0.10	0,039	0,04	0,04
Coefficiente de Variação (%)	77,70	56,43	78,72	67,86
Assimetria	2.72	0,27	0,42	0,63
Curtose	9.41	0,23	0,64	0,45

Analisando-se os valores obtidos para a estatística descritiva, foi observado que, com relação à comparação entre a média e a mediana, que a média apresentou valores maiores que a mediana para as estações de monitoramento RC01 e RP02, enquanto que para a estação RC02 praticamente não existiu diferenças e para a estação de monitoramento RP01 o valor da mediana foi maior que o da média. Já para o CV, foi encontrado que todas as variáveis apresentaram valores superiores ao limite de 40%. Isto indica que o conjunto de dados, para este indicador, apresentou grande variabilidade. Para as estações de monitoramento do rio Conrado, os dados

apresentaram-se mais assimétricos a montante com um coeficiente de variação de 77,7% comparativamente aos da jusante com CV de 56,4%.

Figura 44 mostra que os dados, para as duas estações de monitoramento, se aproximam muito da distribuição normal.

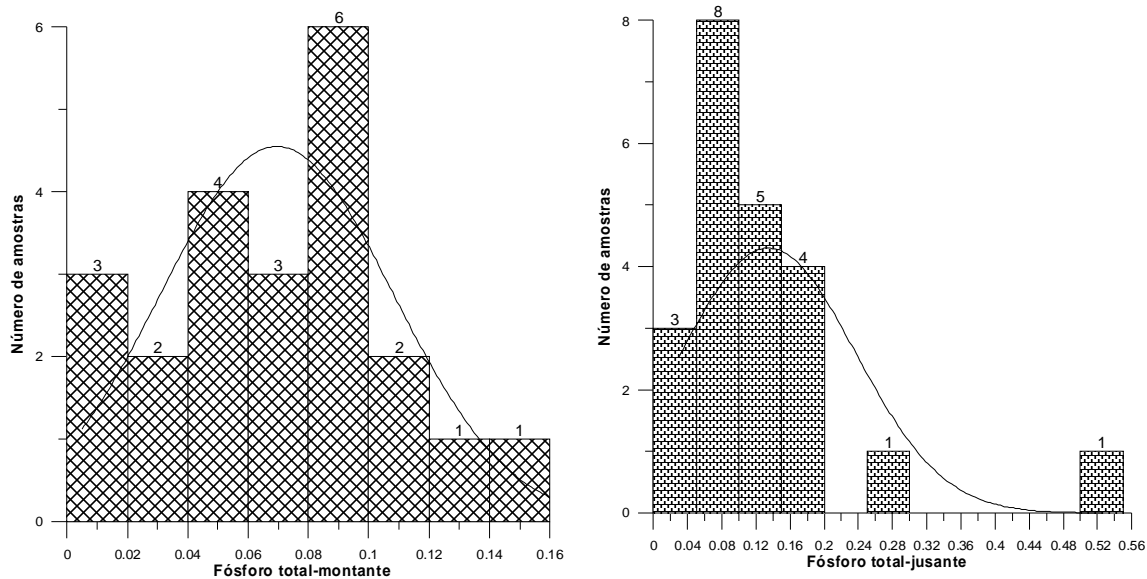


Figura 44 - Histogramas do fósforo total para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

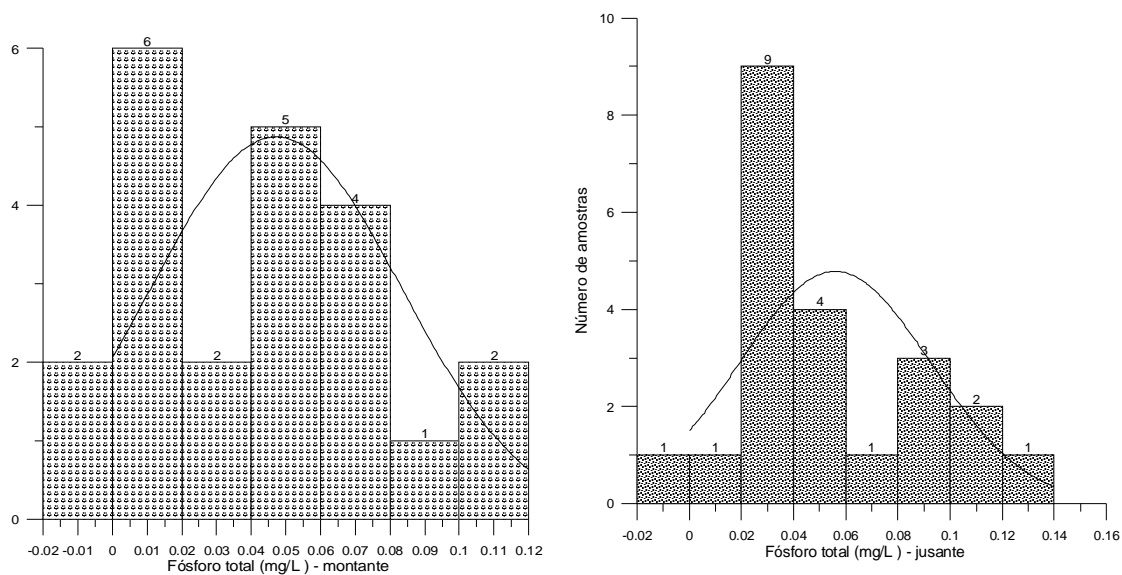


Figura 45 – Histogramas do fósforo total para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Porém, com relação às estações de monitoramento do rio Pinheiro, os conjuntos de dados mostraram-se mais assimétricos à montante com um coeficiente de variação de 78,7% em relação à jusante com 66,7%, conforme apresentado na Figura 45, ou seja, muito próximo também da distribuição normal.

A Figura 46 apresenta o gráfico para a carga do fósforo total ao longo dos períodos de coleta.

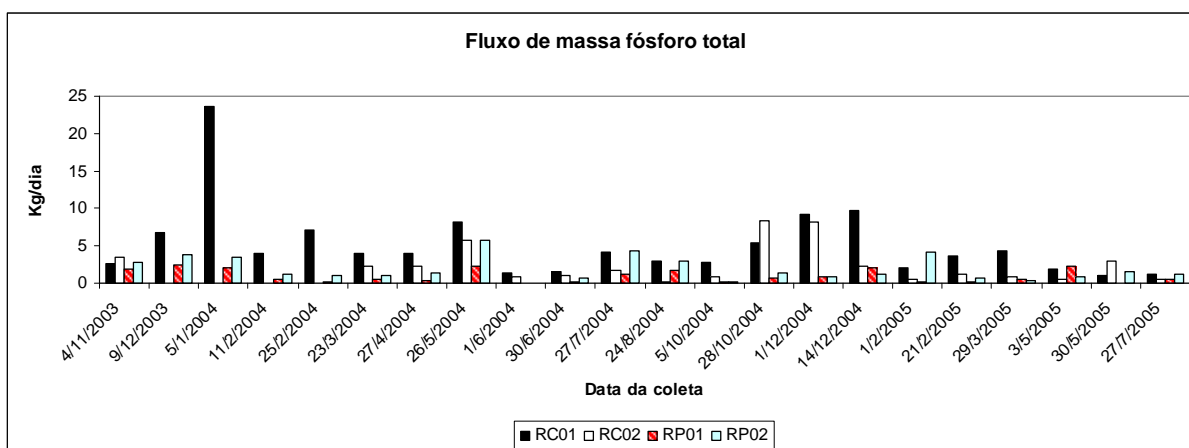


Figura 46 – Gráfico demonstrando o fluxo de massa para o indicador fósforo total.

Como podemos observar, as maiores cargas apresentaram-se nos períodos de 26/05/04 e em 28/10/04 a 01 e 14/12/04. Se levarmos em consideração que as amostras foram coletas dentro do intervalo de 3 dias sem chuvas, e que o comportamento do elemento químico fósforo seria de baixa mobilidade, o que poderia explicar a alta carga para o rio Conrado seria o lançamento de efluentes das atividades industriais. No caso da bacia do rio Pinheiro, a explicação mais próxima da situação a campo, seriam as atividades relacionadas às criações de animais.

5.4.5.2 Compostos nitrogenados

Nas Tabelas 34 e 35 encontram-se os resultados da qualidade da água com os valores dos quatro indicadores dos compostos nitrogenados monitorados, referente a 22 campanhas realizadas à jusante e à montante do rio Pinheiro, bem como suas respectivas estatísticas.

Tabela 34 – Resultados das análises da qualidade da água e resumo dos parâmetros estatísticos das estações de monitoramento do rio Conrado (valores em mg.L^{-1} de N)

Data da coleta	RC01				RC02			
	Nitrato	Nitrito	N. Amoniacal	Nitrog. Total	Nitrato	Nitrito	Nitrog. Amoniacal	Nitrog. Total
04/11/03	0,93	0,46	0,16	0,66	1,24	0,03	0,08	0,45
09/12/03	1,08	0,11	0,42	0,63	0,93	0,23	0,59	0,77
05/01/04	1,08	0,062	0,34	0,52	2,17	0,23	0,38	0,87
11/02/04	1,06	0,012	0,16	1,16	1,04	0,011	0,07	1,23
25/02/04	0,1	0,039	0,04	0,234	0,24	0,01	0,08	0,07
23/03/04	0,67	0,005	0,005	0,014	0,003	0,02	0,005	0,329
27/04/04	0,74	0,17	0,17	0,973	0,311	0,02	0,17	0,0
26/05/04	0,71	0,01	0,16	0,52	0,82	0,01	0,11	0,35
01/06/04	0,023	0,001	0,03	0,16	0,019	0,001	0,027	0,068
30/06/04	0,79	0,021	0,06	0,31	0,98	0,005	0,03	0,19
27/07/04	0,76	0,015	0,04	0,17	0,96	0,007	0,02	0,23
24/08/04	0,73	0,036	0,33	0,54	0,53	0,004	0,07	0,19
05/10/04	0,91	0,053	0,08	0,32	0,96	0,003	0,043	0,32
28/10/04	0,61	0,011	0,39	0,32	0,94	0,005	0,032	0,23
01/12/04	0,62	0,006	0,041	0,2	0,59	0,034	0,047	0,54
14/12/04	0,28	0,021	0,24	0,52	0,28	0,0042	0,049	0,2
01/02/05	0,31	0,016	0,07	0,32	0,55	0,002	0,046	0,24
21/02/05	0,48	0,073	0,54	1,13	0,91	0,0036	0,034	0,22
29/03/05	1,1	0,066	0,21	0,58	1,1	0,0029	0,023	0,23
03/05/05	0,54	0,003	0,02	0,66	0,76	0,003	0,02	0,19
30/05/05	0,64	0,013	0,033	0,16	1,03	0,004	0,02	0,18
27/07/05	0,6	0,172	0,038	0,58	0,84	0,005	0,02	0,14
Estatística								
Mínimo	0,02	0,001	0,005	0,01	0,003	0,001	0,005	0
Máximo	1,1	0,46	0,54	1,16	2,17	0,23	0,59	1,23
Média	0,67	0,06	0,16	0,48	0,78	0,029	0,09	0,33
Mediana	0,71	0,02	0,07	0,52	0,87	0,005	0,04	0,23
Desvio padrão	0,31	0,10	0,16	0,31	0,47	0,06	0,14	0,29
Coefficiente de variação (%)	46,1	166	99	63,6	60,1	229,6	156,4	90,8
Assimetria	-0,49	3,10	1,0	0,78	0,76	2,9	2,92	1,85
Curtose	-0,25	10,98	-0,13	0,23	2,60	7,26	8,61	3,36

Tabela 35 – Resultados das análises da qualidade da água e resumo dos parâmetros estatísticos das estações de monitoramento do rio Conrado (valores em mg.L^{-1} de N)

Estação Data da coleta	RP01				RP02			
	Nitrato mg/L N	Nitrito mg/L N	Nitrog. Amoniacal mg/L N	Nitrog. Total mg/L N	Nitrato mg/L N	Nitrito mg/L N	Nitrog. Amoniacal mg/L N	Nitrog. Total mg/L N
04/11/03	1,86	0,46	0,07	0,72	1,55	0,69	0	0,98
09/12/03	1,55	0	0,34	0,63	1,86	0	0,34	0,7
05/01/04	1,86	0,46	0,34	0,77	1,86	0	0,29	0,66
11/02/04	0,95	0,01	0	1,03	0,92	0,01	0	1,01
25/02/04	0,53	0,005	0	0,074	0,06	0,007	0	0,089
23/03/04	0,0023	0,013	0,006	0,032	0,026	0,016	0,021	0,021
27/04/04	0,097	0,0198	0,16	0,297	0,355	0,031	0,06	0,496
26/05/04	0,093	0,0034	0,21	0,23	0,99	0,0042	0,023	0,029
01/06/04	0,013	0	0,027	0,036	0,023	0,008	0,049	0,046
30/06/04	0,84	0,03	0,02	0,17	0,89	0,004	0,02	0,22
27/07/04	0,87	0,0029	0,02	0,19	0,98	0,0029	0,02	0,21
24/08/04	0,57	0,0029	0,03	0,17	0,47	0,0026	0,02	0,21
05/10/04	0,71	0,0026	0,033	0,21	0,75	0,0027	0,029	0,3
28/10/04	1,1	0,0026	0,03	0,22	0,93	0,0032	0,02	0,18
01/12/04	0,61	0,0052	0,053	0,15	0,65	0,0053	0,041	0,34
14/12/04	0,77	0,0037	0,036	0,11	0,6	0,0045	0,02	0,19
01/02/05	0,66	0,002	0,046	0,21	0,54	0,002	0,059	0,19
21/02/05	0,73	0,0023	0,037	0,22	0,69	0,0037	0,073	0,17
29/03/05	0,71	0,0036	0,034	0,22	0,71	0,0035	0,034	0,22
03/05/05	0,72	0,003	0,02	0,1	0,72	0,003	0,02	0,1
30/05/05	1,1	0,005	0,022	1,17	1,11	0,055	0,022	1,17
27/07/05	0,93	0,004	0,02	0,15	1,01	0,004	0,02	0,22
Estatística								
Mínimo	0,0023	0	0	0,032	0,023	0	0	0,021
Máximo	1,86	0,46	0,34	1,17	1,86	0,69	0,34	1,17
Média	0,78	0,047	0,07	0,32	0,80	0,039	0,053	0,35
Mediana	0,725	0,0036	0,031	0,21	0,735	0,004	0,02	0,215
Desvio padrão	0,51	0,13	0,10	0,32	0,50	0,145	0,087	0,33
Coeficiente de variação (%)	65,38	276,6	142,8	100	62,5	371,8	164,1	94,28
Assimetria	0,54	3,04	2,11	1,61	0,54	4,63	2,85	1,35
Curtose	0,44	8,02	3,51	1,58	0,45	21,63	7,43	0,74

Com relação ao comportamento dos compostos nitrogenados, geralmente a entrada destes elementos pode ser em função da precipitação, bem como do material orgânico e inorgânico de origem alóctone, e também, fixado da própria atmosfera junto ao meio líquido. Por outro lado, este elemento químico pode-se apresentar sob formas químicas, como as formas oxidadas, no caso o nitrato (NO_3^- (aq.)), forma oxidada de nitrogênio), e o nitrito (NO_2^- (aq.)), forma intermediária do processo de oxidação, sendo que esta forma apresenta forte instabilidade). Estas duas formas são ainda conhecidas como nitrogênio oxidado total. Pode ainda, estar nas formas reduzidas do nitrogênio, tal qual a amônia (NH_3 (g)), e o íon amônio (NH_4^+ (aq.)), forma reduzida do

nitrogênio sendo encontrado em condições de ausência de oxigênio. Estas duas formas são denominadas de nitrogênio amoniacal. Ainda o nitrogênio amoniacal somado ao nitrogênio orgânico é denominado de nitrogênio total Kjeldahl (NTK). Desta forma, pode contribuir para uma avaliação geral da abundância de nutrientes nos corpos hídricos. British Columbia, (1998); Mcneely et al., (1979), informaram que não existem critérios estabelecendo a quantidade máxima no ambiente a partir desta medida, uma vez que está relacionada a outras formas de nitrogênio. Em geral, em termos de corpos hídricos, apresenta-se com maior importância o nitrato e o íon amônio, tendo em vista que estes representam as principais fontes de nitrogênio para os produtores primários. Na ausência destes dois compostos aproveitam, inicialmente, os compostos inorgânicos e na ausência destes, as formas de nitrogênio orgânico dissolvido.

O indicador nitrito apresentou um valor médio, para a estação de monitoramento RC01 e RC02, respectivamente de 0,06 e 0,29 mg L⁻¹ N, e para a estação de monitoramento RP01 e RP02, respectivamente de 0,047 e 0,039 mg L⁻¹ N. Estes valores estão abaixo do que estabelece a Resolução do CONAMA n°. 357/005 (BRASIL, 2005) que é de 1,0 mg L⁻¹ N. Nas 22 campanhas, em nenhuma das datas de coleta, obtiveram valores iguais ou acima, do valor limite, do que estabelece a referida resolução. Entretanto, para o CV apresentou uma variação de 166% na estação RC01 e de 229,6% para a estação RC02, cujos valores foram influenciados principalmente pelos dados oriundos das datas de 09/12/03 e 05/01/04. Pode-se também concluir que mais uma vez a estação à montante sofreu as maiores variações em termos de valores diferentes. No entanto, foi observado que na estação RC01 os maiores valores foram obtidos nos períodos de: 04/11/03 e 09/12/03; 27/04/04; 21/02/04 e 29/03/05 e 27/07/05. Já para a estação de monitoramento RC02, apenas no período de 01/12/04 a 01/02/05, foram obtidos os maiores valores. Em 72,7% dos resultados, do conjunto de dados, para as duas estações, a estação RC01 apresentou os maiores valores. Por outro lado, na estação de monitoramento RP01 ocorreu uma variabilidade significativa dos dados na ordem de 276%, e na estação RP02 a variabilidade foi de 371,8%, cujos valores foram influenciados principalmente por aqueles oriundos das datas de 04/11/03 a 05/01/04. Em 50% dos resultados, para o conjunto de dados, a estação RP02

apresentou os maiores valores, embora tenha ocorrido pouca diferença entre as médias nas duas estações. Por este fato, pode-se inferir que provavelmente, exista um processo de nitrificação no local, pois este composto, normalmente aparece na água em uma fase intermediária natural do ciclo do Nitrogênio, na oxidação microbiana do nitrato.

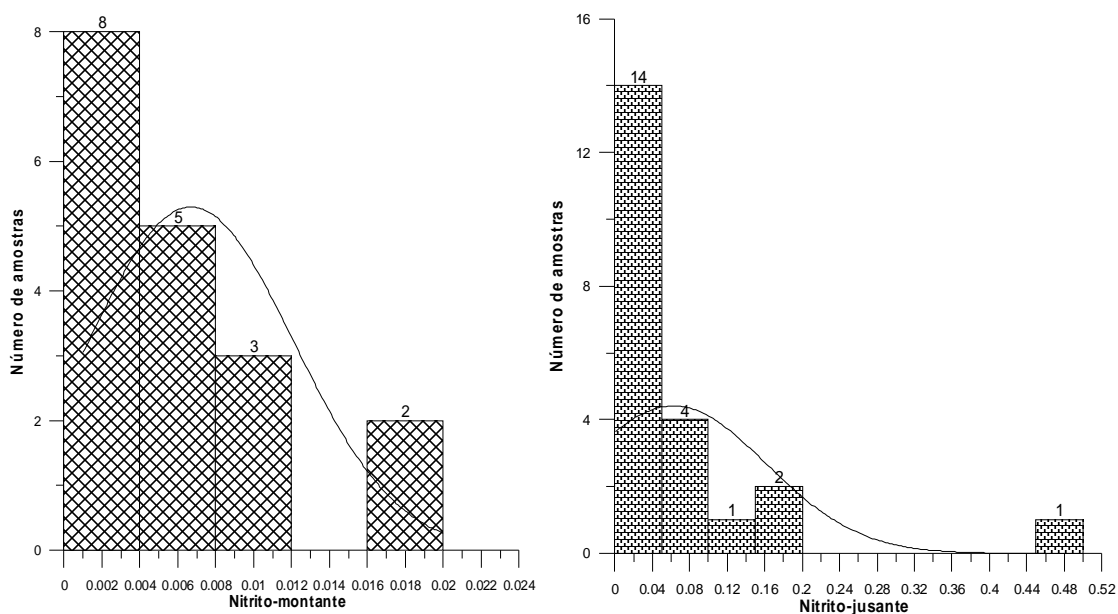


Figura 47 – Histogramas do indicador nitrito para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

Normalmente, o nitrito uma vez formado, é imediatamente oxidado para a forma de nitrato (nitrificação), ou, reduzido para a forma de Nitrogênio gás (desnitrificação). A distribuição dos dados (Figuras 47 e 48) apresenta-se de forma assimétrica positiva, tanto a montante como a jusante, para as quatro estações de monitoramento.

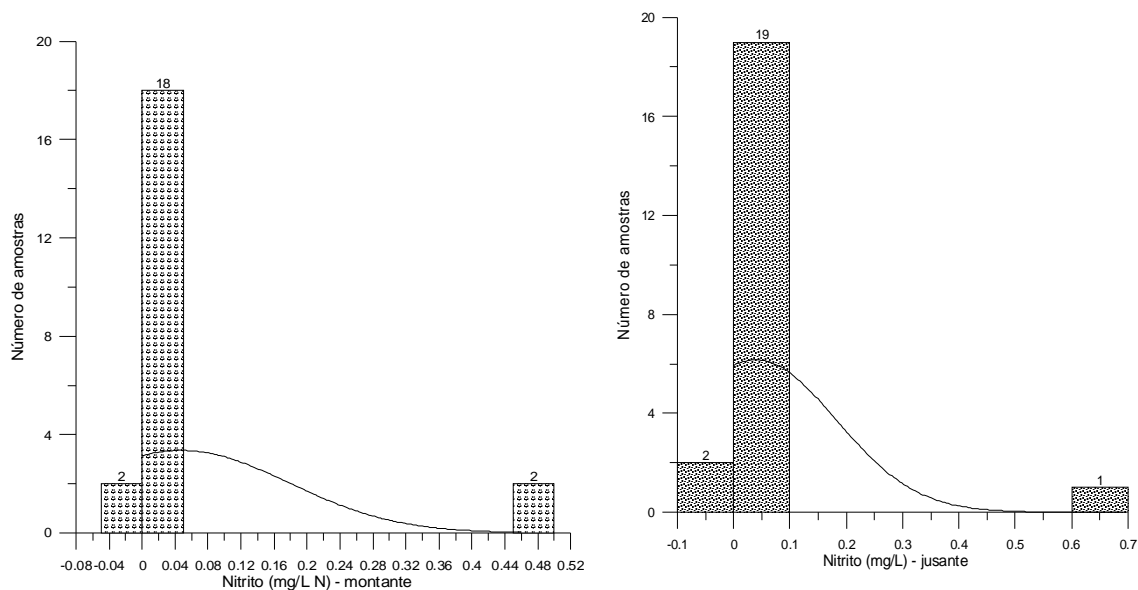


Figura 48 – Histogramas do indicador nitrito para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Os valores do teor de nitrato, cuja média foi de $0,67 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ e de $0,78 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$, respectivamente para as estações de monitoramento RC01 e RC02, e de $0,78 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ e de $0,80 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$, respectivamente, para as estações de monitoramento RP01 e RP02, não atingiram os limites constantes da Resolução n.º. 357/005 CONAMA (BRASIL, 2005), sendo este um valor de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$. A variabilidade dos dados à montante é de 46,1% (Tabela 33) ao passo que na jusante é de 60,1% (Tabela 34), para as estações de monitoramento do rio Conrado. Por outro lado, em 59% das campanhas os valores de nitrato foram maiores na estação de monitoramento RC02 e 31,8% na estação RC01. Entretanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, a variabilidade dos dados a montante é de 63,6% (Tabela 33) ao passo que na jusante é de 62,5% (Tabela 34).

Por outro lado em 45,4% das campanhas os valores de nitrato foram maiores na estação de monitoramento RP02 e 36,4% na estação RP01. Como o nitrato, geralmente está presente em concentrações moderadas nos corpos hídricos, como metabólito natural do processo de nitrificação (conversão da amônia ou nitrito para o nitrato), valores elevados podem conduzir para a proliferação em massa do fitoplâncton e macrófitas, sobretudo em águas de baixa velocidade. FATMA (1998); British Columbia (1998); Mcneely et al. (1979) informaram que as maiores fontes de aporte de nitrato são os adubos utilizados na fertilização do solo, efluentes domésticos

e industriais e dejetos de animais, não desconsiderando a fixação atmosférica. Os valores do nitrato das datas de 04/11/03, 09/12/04 e 30/05/05, para a estação RC02 são ligeiramente maiores do que os demais, influenciando no valor médio e consequentemente no desvio padrão, cuja curva (Figura 49), a distribuição dos dados apresentam-se na forma assimétrica positiva, para a estação a montante. Nas datas de 09/12/03; 05/01/04; 11/02/04 e 29/03/05, para a estação RC01 os valores do nitrato estão acima da maioria do conjunto, influenciando no desvio padrão, e atuando diretamente na menor variabilidade dos dados em relação à montante, cuja curva de distribuição dos dados (Figura 49), tem a forma assimétrica negativa.

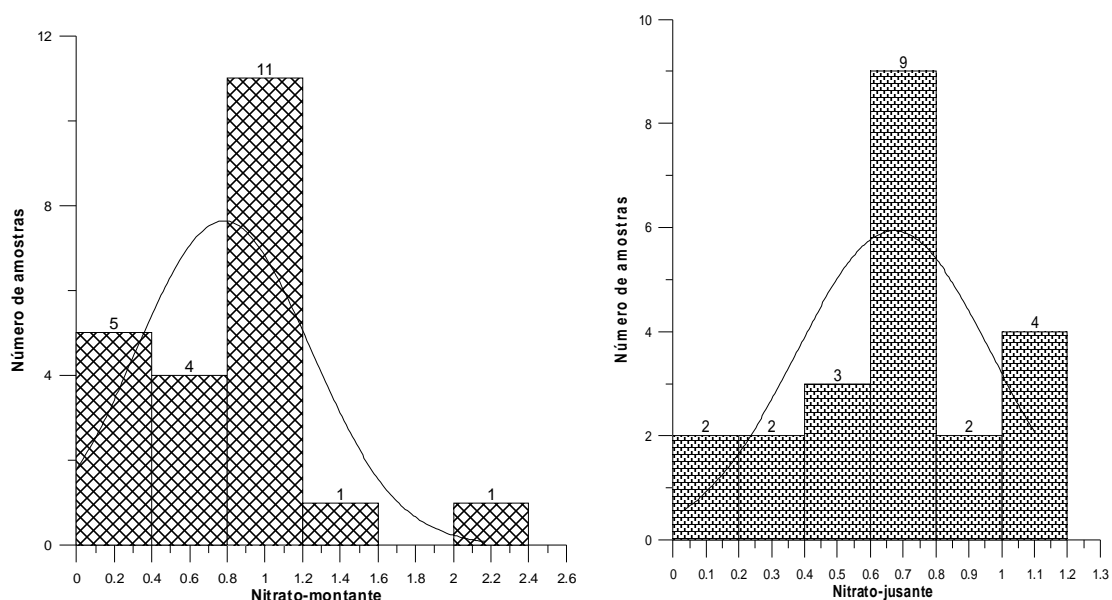


Figura 49 – Histogramas do indicador nitrato para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

Os valores do nitrato à jusante e à montante das datas de 04/11/03; 09/12/03 e 05/01/04 são ligeiramente maiores do que os demais, influenciando no valor médio e consequentemente no desvio padrão, em cuja curva (Figura 50) a distribuição dos dados apresentou-se na forma assimétrica positiva.

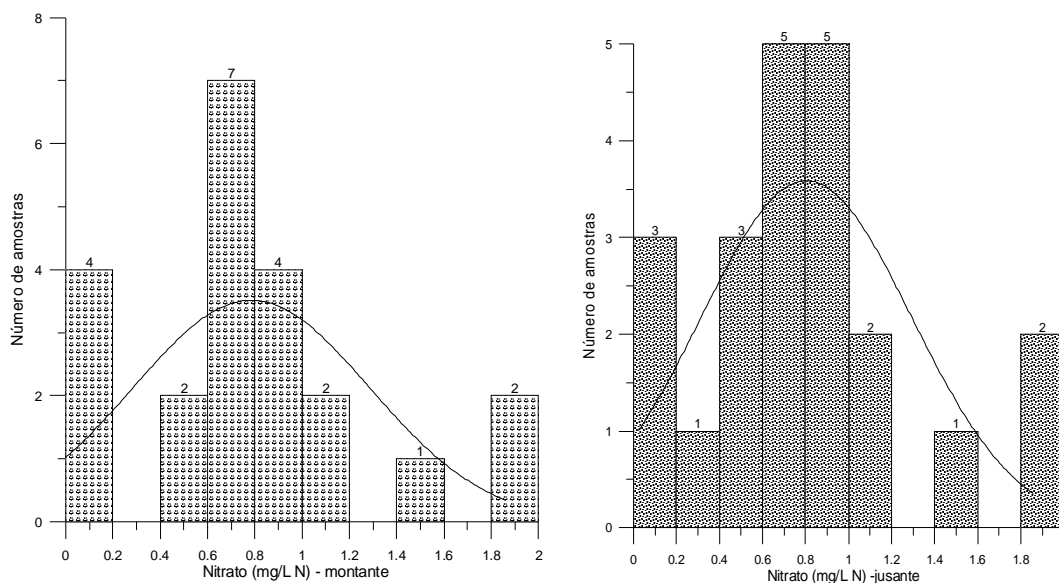


Figura 50 – Histogramas do indicador nitrato para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Com referência o indicador nitrogênio amoniacal as médias foram de 0,16 e 0,09 mg L⁻¹ à montante e à jusante respectivamente, para as estações de monitoramento RC01 e RC02, e de 0,07 e 0,053 mg L⁻¹ respectivamente, para as estações de monitoramento RP01 e RP02. Em nenhuma das quatro estações os valores se aproximam ao estabelecido pela Resolução do CONAMA n°. 357/05 (BRASIL, 2005), cujo limite é de 3,7 mg L⁻¹ para valores de pH menor ou igual a 7,5.

Alguns valores à montante e à jusante como aqueles obtidos nas datas 09/12/03 e 05/01/04, estão acima dos demais, influenciando no coeficiente de variação 99% a montante e 156,4% à jusante (Tabelas 33 e 34), para as estações de monitoramento do rio Conrado, cujas curvas (Figura 51) apresentaram uma assimetria positiva. Por outro lado, a estação de monitoramento RC02 apresentou 54,5% dos valores maiores que a estação RC02.

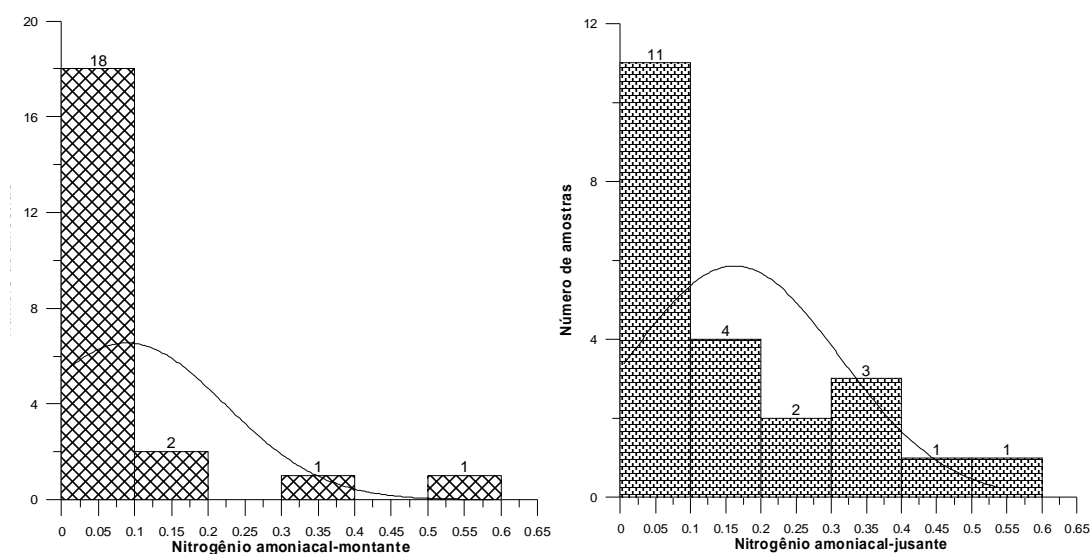


Figura 51 - Histogramas do indicador nitrogênio amoniacal para as estações de monitoramento RC01 e RC02

Para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, alguns valores à montante e à jusante como aqueles obtidos nas datas 09/12/03 e 05/01/04, situaram-se acima dos demais influenciando no coeficiente de variação 142,8% à montante e 164,1% à jusante (Tabelas 33 e 34), cujas curvas (Figura 52) apresentam uma assimetria positiva. Entretanto, a estação de monitoramento RP01 apresentou 40,9% dos valores maiores que a estação RP02.

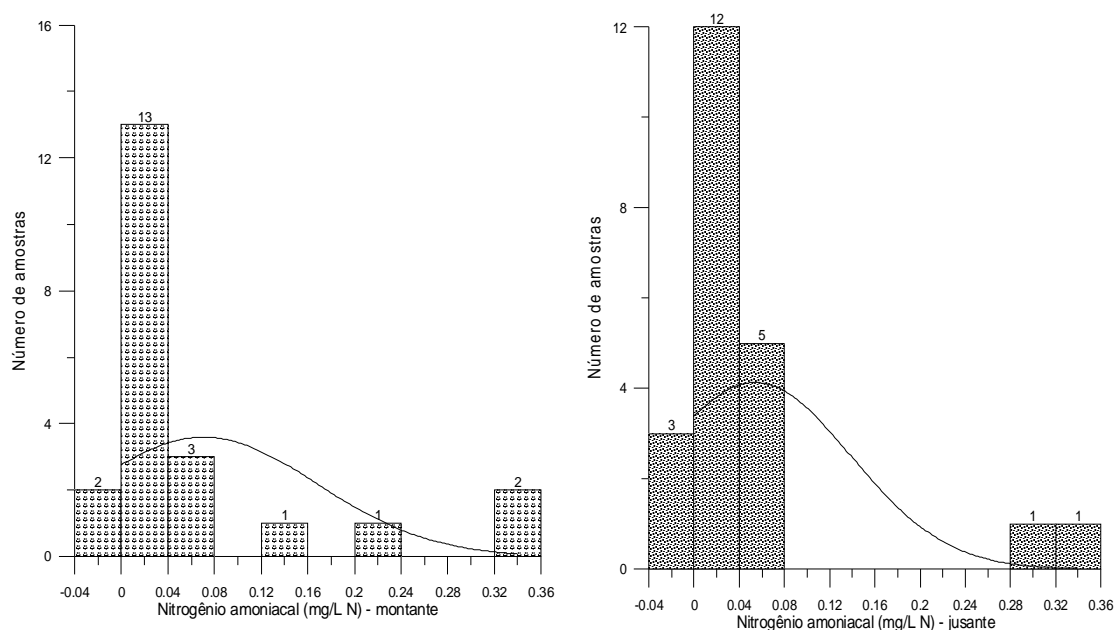


Figura 52 – Histogramas do indicador nitrogênio amoniacal para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Como a amônia representa a forma primária do Nitrogênio, logo após a degradação dos compostos nitrogenados componentes das proteínas e aminoácidos, pode-se inferir que esta contaminação é proveniente de fezes “*in natura*” ou de esgotos em fase de tratamento primário (NIEWEGLOSKY, 2006). Como o estudo é referenciado a uma bacia rural, provavelmente, a relação daria com a aplicação de dejetos de suínos no solo e pastagens ou o lançamento pontual de dejetos de suínos ou bovinos, no corpo hídrico.

Com referência o indicador Nitrogênio Total Kjeldhal as médias foram de 0,48 e 0,33 mg L⁻¹ de N, respectivamente, para as estações de monitoramento RC01 e RC02, e de 0,32 e 0,35 mg L⁻¹ de N, respectivamente, para as estações de monitoramento RP01 e RP02. Para este indicador a Resolução do CONAMA n°. 357/05 (BRASIL, 2005), cujo limite é de 3,7 mg L⁻¹ não apresenta valor limite. A estação de monitoramento RC01 apresentou uma variabilidade dos dados da ordem de 63,6% dos valores; enquanto que para a RC02 foi de 90,8% (Figura 53). Também nos meses de 11 e 25/02/04, 27/04/04, 01 e 30/07/04 e 14/12/04 e 01 e 21/05/05 e 03/05/05, os valores do Nitrogênio Total Kjeldhal foram maiores que o nitrato na estação RC01 e maior ou próximo na estação RCO2.

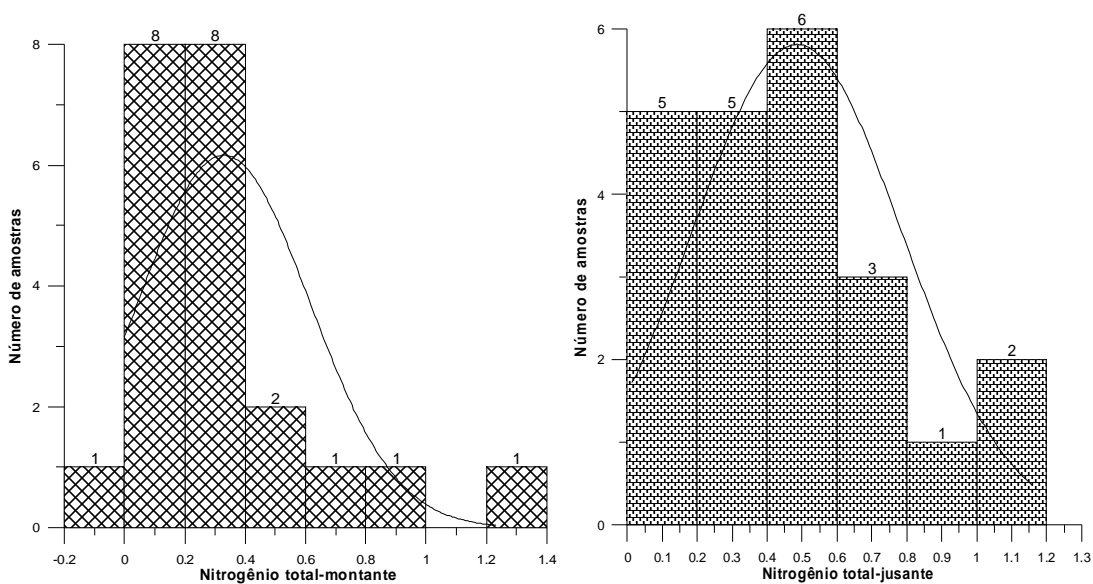


Figura 53 – Histogramas do indicador nitrogênio total Kjeldhal para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

Para as estações de monitoramento localizadas no rio Pinheiro, a estação de monitoramento RP01 apresentou uma variabilidade dos dados da ordem de 100% dos valores; enquanto que para a RP02 foi de 94% (Figura 54).

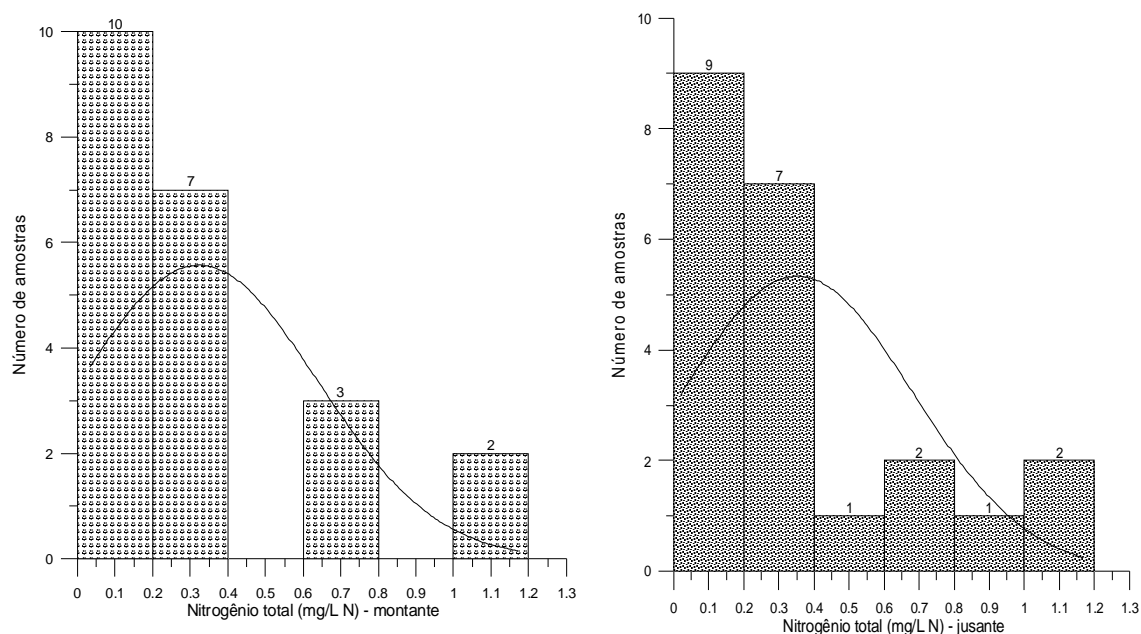


Figura 54 – Histogramas do indicador nitrogênio total Kjeldhal para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

Na Figura 55, foi demonstrado o comportamento dos compostos nitrogenados ao longo do período de coleta. A primeira observação foi que a estação de monitoramento RC01 apresentou um comportamento diferenciado das outras estações em termos da distribuição das formas nitrogenadas ao longo da avaliação temporal. Isto pode ser explicado em função de que na sua bacia hidrográfica existe interferência de uma situação mais próxima de um perímetro urbano. A segunda observação foi que nos períodos de: 04/11/03 a 11/02/04; 27/04/04 a 26/05/04; 28/10/04 a 14/02/04, foram obtidos os maiores valores para este compostos, principalmente para a forma nitrato e nitrogênio total. O comportamento obtido para a estação de monitoramento RC02 um pouco diferenciado da estação RC01, onde ocorreu o predomínio da forma nitrato e nitrogênio total. No entanto a estação de monitoramento RC02 apresentou valores maiores, em termos de fluxo de massa que a estação RC01.

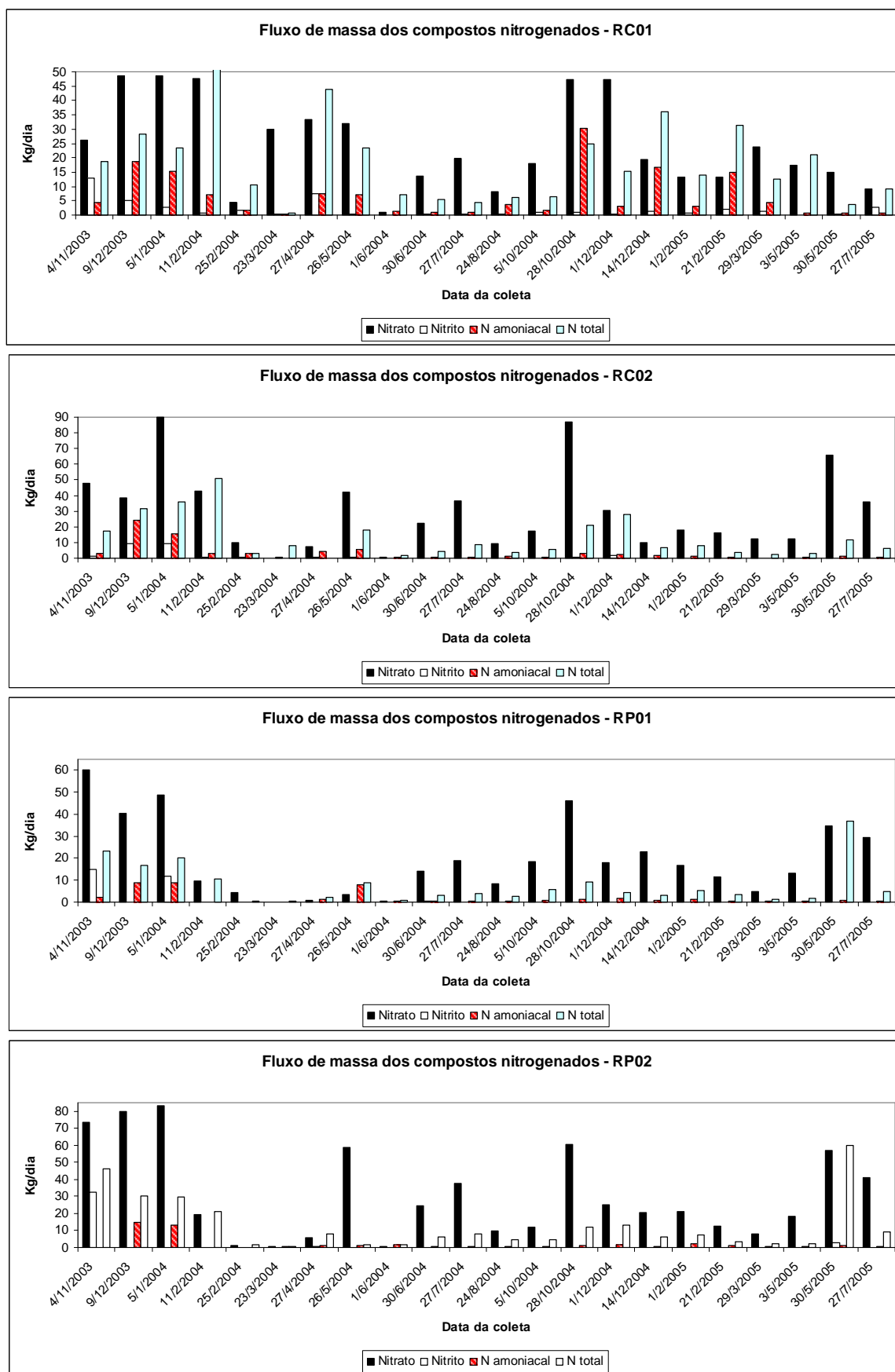


Figura 55 – Gráficos do fluxo de massa dos compostos nitrogenados para as quatro estações de monitoramento.

Para as estações de monitoramento do rio Pinheiro apresentaram o mesmo comportamento com relação às estações do rio Conrado, levando-se em conta os períodos de maiores cargas. Outra semelhança foi que as duas estações a montante apresentaram uma maior presença de todas as formas nitrogenadas. Por outro lado, analisando as estações de monitoramento do rio Pinheiro, pode-se verificar uma diferença no comportamento do predomínio das formas onde, na estação RP01, ocorreram as formas nitrato e nitrogênio total, e na estação RP02 as formas nitrato e nitrito, inferindo uma estação com maior presença de matéria orgânica.

Outra verificação foi que nos meses de déficit hídrico no ano de 2004 foram obtidos os menores valores. No entanto, meses em que ocorreram o déficit hídrico em 2005 não foi observado esta tendência.

5.4.5.3 - Relação dos indicadores que caracterizam a matéria orgânica com os indicadores que caracterizam o processo de eutrofização

O comportamento de um corpo hídrico com relação aos indicadores que caracterizam a matéria orgânica analisada neste estudo, seria a relação DBO_5/DQO . Quando esta relação apresenta valores próximos a 0,5 indicaria o aporte de matéria orgânica oriundos de várias fontes (doméstica, comercial e industrial) e que potencialmente, contribuem tanto com compostos biodegradáveis, quanto com uma parcela de compostos orgânicos de difícil degradação biológica. No entanto, para valores da ordem de 0,8, implicariam na existência de uma parcela preponderantemente biodegradável e, portanto, mais caracterizável de corpos hídricos que recebem quase que exclusivamente esgotos domésticos. Analisando apenas o valor médio, a relação encontrada foi de 0,47 para a estação RC01 e de 0,39 para a estação de monitoramento RC02. Portanto, este fator indica que o rio Conrado recebe o aporte de matéria orgânica de várias fontes, sendo que o último fator, para a estação de monitoramento RC02, é menor em função do aumento de áreas de culturas, na área de influência da estação RC02. No entanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, o valor da relação foi igual para as duas estações e de 0,4, valor este também igual a estação de monitoramento RC02. Analisando apenas o valor médio, a relação

encontrada foi de 0,4 para as duas estações de monitoramento, ou seja, para os rios em estudo, estes apresentaram um comportamento similar no aporte da matéria orgânica. A Figura 56 apresenta a distribuição temporal da relação para as quatro estações de monitoramento.

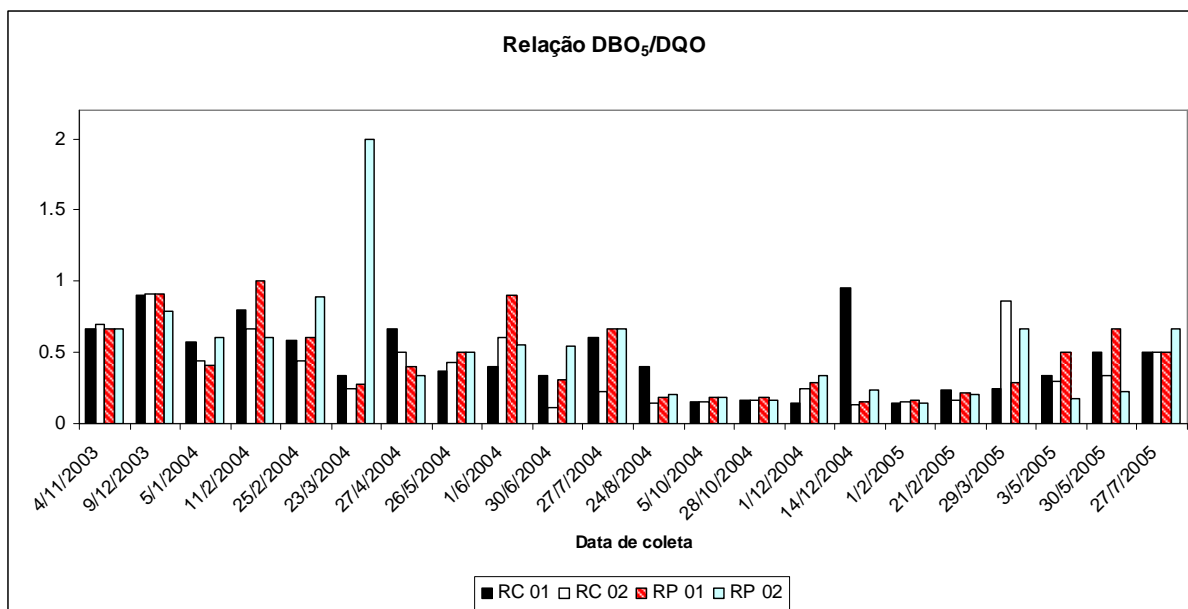


Figura 56 – Relação da DBO₅/DQO para as quatro estações de monitoramento.

Pelo gráfico pode-se observar que nos períodos de 24/08/04 a 01/12/04 a relação entre as variáveis foram as menores significando uma predominância nos valores da DQO. No entanto, nos períodos de 04/11/03 a 24/02/04 a relação atinge os maiores valores, sendo que no mês de 23/03/04 na estação de monitoramento RP02 deve ter ocorrido o lançamento direto de matéria orgânica na área de influência da estação citada. A Tabela 36 apresenta as relações entre os indicadores que caracterizam a matéria orgânica e os indicadores que caracterizam os processos de eutrofização.

Tabela 36 - Relações entre: DBO₅, DQO, nitrogênio total Kjeldhal (NTK) e fósforo total nas estações de monitoramento do rio Conrado

Relação	Esgotos domésticos (*)	RC01	RC02	RP01	RP02
DBO ₅ : DQO	0,6 a 0,8	0,47	0,39	0,4	0,4
DBO ₅ : NTK	17: 1	11,25	13,33	16,22	11,97
DQO : NTK	-	23,75	33,63	36,65	26,88
DBO ₅ : PTOTAL	90: 1	41,53	62,85	110,42	168,06
DQO : PTOTAL	-	87,69	158,57	249,57	168,06
NTK : PTOTAL	6; 1.	3,69	4,71	6,8	6,25

FONTE: (*) BRANCO (1978).

Por outro lado, observa-se uma maior quantidade de nitrogênio e fósforo do que carbono nas quatro estações de monitoramento, em função de que as relações DBO₅: NTK e DQO: P estavam abaixo dos valores para esgoto. A estação de monitoramento RC02 e RP02 apresentaram maior aproximação com os valores para o esgoto do que a estação RC01 e RP01. Também, pode-se observar que a relação NTK: P apresentou-se abaixo da relação para o esgoto, sendo o maior valor, novamente, para as estações RC02 e RP02. Nas atividades de implantação das rotações de culturas a incorporação do nitrogênio e fósforo ocorre a partir das formas oxidadas (nitrato e fosfato), em que o nitrato não contribui para a concentração do NTK. Assim sendo, infere-se que quem estaria contribuindo para o aumento do NTK seria o nitrogênio na forma amoniacal e o fósforo típico de eliminação por dejetos de animais. Isto explicaria o fato da relação DBO₅ ser menor na estação RC01, em função de que a maior atividade no divisor é a criação de animais em áreas com declividade, favorecendo-se, assim, o contato direto com o corpo hídrico.

Muito embora tenha utilizado a referência de relações de esgotos domésticos, para um corpo hídrico, a avaliação mostrou que existem quantidades suficientes de nutrientes para que não haja limitação ao crescimento de algas fotossintetizantes, o que poderia afetar a utilização deste capital natural para usos mais exigentes.

5.4.6 Indicadores que caracterizam o balanço mineral

5.4.6.1 Condutividade

Geralmente definida como a capacidade de um corpo hídrico tem em conduzir corrente elétrica, em função da presença de íons dissolvidos, onde a concentração destes íons dissolvidos permite uma relação transformando em uma medida. Desta forma, devemos esperar que, em águas puras ou recém precipitadas, o valor da condutividade elétrica seja baixo. Por outro lado, quanto maior a entrada de matéria no curso hídrico, tende-se a obter valores elevados para a condutividade. Assim sendo, as concentrações dos íons em água são dependentes dos seguintes fatores: geologia, a área de drenagem dos efluentes e do regime de chuvas. Ainda, a temperatura influencia a atividade iônica de uma solução, onde para a determinação dos valores para a condutividade elétrica, estabeleceu-se o padrão de 25°C. Assim, para uma dada concentração iônica, um aumento de temperatura de 1°C na solução acarretará a um aumento de 2% nos valores da condutividade. Um outro fator que pode influenciar a concentração de íons em solução seria o pH das águas, com valores de pH menores que 5 unidades, o cátion hidrogênio torna-se o maior responsável pelo valor da condutividade. Também, em pH maior que 9 unidades podemos creditar aos valores da condutividade elétrica aos íons hidroxila. Ainda, alguns compostos orgânicos podem ionizar-se e também contribuir para o valor da condutividade. Para a água, em seu estado puro, o valor esperado para a condutividade seria de alguns centésimos de micromhoscm⁻¹ (ESTEVEES, 1998).

Ainda segundo o mesmo autor, a condutividade elétrica de cursos hídricos pode fornecer informações que possibilitam identificar as províncias geológicas, mostrando a interação entre as geosferas hidrosfera e atmosfera. Fittkau (1971 apud ESTEVES, 1998), classificou a região Amazônica em três regiões distintas, baseada na geologia e no valor da condutividade. Na Amazônia Central, cujos valores para a condutividade elétrica foram de 5-10 μScm^{-1} , portanto baixos, estas águas têm origem em áreas de geologia caracterizada por sedimentos terciários de material provenientes dos escudos pré-cambriano altamente lixiviados, e, portanto, geoquimicamente pobres. Já nas regiões periféricas sul e norte, resultaram em valores médios entre 10-20 μScm^{-1} , as águas seriam provenientes de sedimentos antigos relativamente pobres, do período mesozóico, terciário e pleistocênicos, sem o grau de intemperismo do primeiro. E por ultimo, a região periférica oeste, com os maiores valores, intervalo de

30-200 μScm^{-1} , cujas águas provêm de sedimentos pleistocênicos com origem no intemperismo andino, portanto mais rica em termos de geoquímica.

Ainda o valor da condutividade elétrica poderia fornecer informações a respeito do que ocorreria na drenagem de uma bacia hidrográfica, tais como:

a. possibilitar informações sobre a magnitude da concentração iônica. Então, aqueles íons que mais contribuem para o valor da condutividade elétrica, em águas interiores, são denominados macronutrientes, ou seja, cálcio, potássio, magnésio, sódio, carbonato, sulfato, cloreto entre outros. Poderá ter alta influência o íon amônio quando presente em altas concentrações. Já o nitrato, nitrito tem pouca influência;

b. em função dos processos de decomposição, que aumentam os valores para a condutividade elétrica, e ainda, em função da produção primária, a qual diminui os valores, a variação diária destes pode fornecer informações sobre processos importantes que se desenvolvem nos organismos aquáticos;

c. também pode ajudar a diagnosticar possíveis pontos de entrada de matéria orgânica de origem antropogênica;

d. podem ainda ajudar na identificação das diferenças geoquímicas nos afluentes dos corpos hídricos principais ou de lagos.

Quando ocorre a predominância bem definida de algum íon, é possível fazer uma correlação entre o valor da condutividade e a concentração de sólidos totais dissolvidos.

Para relacionar os valores da condutividade e a concentração de sólidos totais dissolvidos, devemos encontrar situações onde ocorra o predomínio de determinados íons nas águas naturais, visto que não podemos considerar as águas naturais como soluções simples. Neste caso, a relação é linear e pode ser demonstrada pela equação abaixo:

$EC = \sum (C_i \times F_i)$, onde EC representa a condutividade elétrica em μScm^{-1} ; C_i representa a concentração do íon i em solução, expresso em mgL^{-1} ; e F_i o fator de condutividade para a espécie i . A Tabela 37 abaixo apresenta alguns fatores para determinados íons.

Tabela 37 – Fator de condutividade para alguns íons em mg.l^{-1}

Cátions		Ânions	
Espécie	Fator cond./ mg.L^{-1}	Espécie	Fator cond/ mg.L^{-1}
$\text{Ca}^{+2}_{(\text{aq.})}$	2,6	$\text{HCO}^{-3}_{(\text{aq.})}$	0,715
$\text{Mg}^{+2}_{(\text{aq.})}$	3,82	$\text{CO}^{-2}_{3(\text{aq.})}$	2,82
$\text{K}^{+}_{(\text{aq.})}$	1,84	$\text{Cl}^{-}_{(\text{aq.})}$	2,14
$\text{Na}^{+}_{(\text{aq.})}$	2,13	$\text{NO}^{-3}_{3(\text{aq.})}$	1,15
		$\text{SO}_4^{-2}_{(\text{aq.})}$	1,54

FONTE: BRANCO (1991)

Na Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), não existe a citação de um valor limite para este indicador, muito embora ultimamente ela venha ganhando uma importância na avaliação da qualidade das águas superficiais, mas cujos resultados são comparáveis ao teor de matéria orgânica oxidável (expressa pela DBO_5) e teor de matéria inorgânica oxidável (DQO).

Na Figura 57 estão apresentados os valores para a condutividade elétrica nas quatro estações de monitoramento.

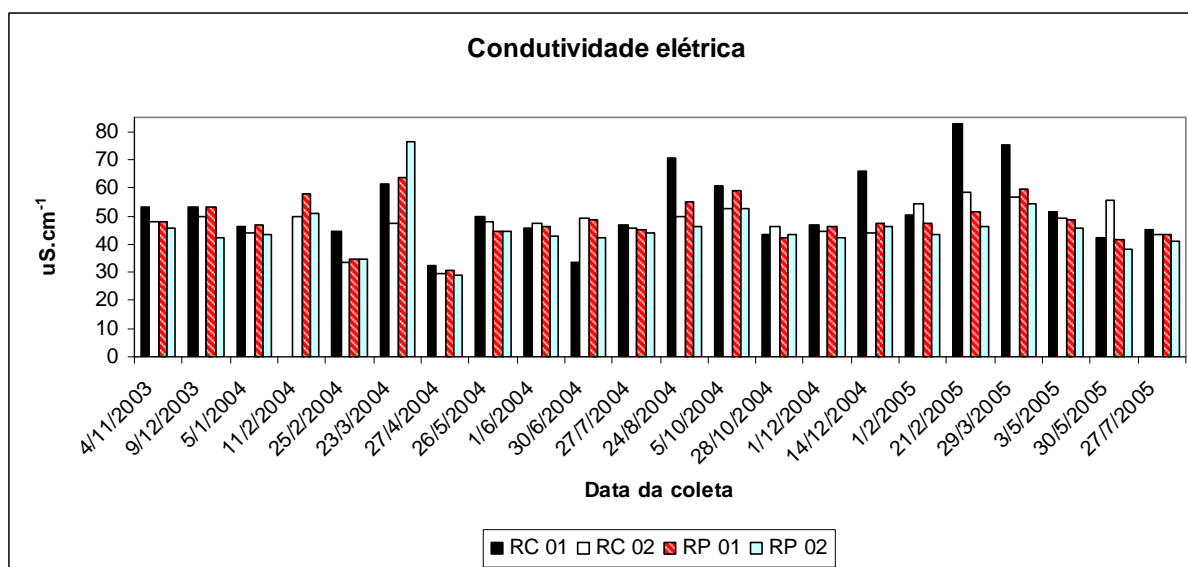


Figura 57 – Resultado dos valores obtidos o indicador condutividade elétrica .

Com relação ao gráfico pode-se observar que a estação de monitoramento RC01 foi a que, na maioria dos períodos apresentou os maiores valores para a condutividade elétrica, totalizando 62,8%. Este fato pode estar relacionado à questão da presença da existência de laticínios e frigoríficos de pequeno porte e também pelo fato de estar mais próximo do divisor da bacia hidrográfica. Também pode ser

manifestado que nas estações à jusante ocorreria à diluição em função da entrada de tributários aos rios principais. Analisando as estações do rio Conrado, foi observado que nas campanhas de 01/06/04, 30/06/04, 28/10/04 1/02/05 e 30/05/05 a estação RC02 apresentou maiores valores para a condutividade elétrica que a estação de monitoramento RC01. Para as estações de monitoramento, a estação à jusante apresentou maiores valores para a condutividade elétrica apenas nas campanhas de 23/03/04 e 28/10/04. No geral, podemos dizer que o comportamento foi similar, para os valores da condutividade elétrica, nas quatro estações de monitoramento.

Agostinho e Gomes (1997), analisando as águas do rio Iguazu, precisamente no reservatório de Segredo, acharam valores para a condutividade elétrica entre 20 a 50 μScm^{-1} , sendo este intervalo de valor, também característicos para a bacia do rio Paraná. Comparando com os valores encontrados no conjunto de dados para as estações de monitoramento, observa-se que estes também estão inseridos intervalo citado. Chapman & Kimstach em Chapman (1996) apresentaram que, para águas naturais, os valores da condutividade podem variar de 10 a 100 μScm^{-1} , podendo chegar a 1000 μScm^{-1} em águas poluídas. O conjunto de dados obtidos nas estações de monitoramento, também se apresentou dentre deste intervalo.

Perez (1992) informou que os valores de condutividade podem aumentar com o arraste de sedimentos e dos processos de erosão superficial, associado às atividades agrícolas e os efluentes industriais e doméstico. Com isto a variação das altas cargas dos sais na água, pode apresentar efeitos negativos, principalmente em períodos de baixa vazão, nas comunidades ecológicas, pois cada biocenose é composta de organismos com regulação fisiológica diferente e regulada em função do teor destes sais (SANTA CATARINA, 1998).

Nieweglowski (2006) avaliando a qualidade das águas da bacia do rio Toledo, encontrou valores menores que 20 μScm^{-1} . Na Tabela 37 foram dispostos os valores para a variável condutividade elétrica relativo à análise da estatística descritiva.

Os valores médios foram 54,79, 47,61, 48,23 e 45,236 μScm^{-1} , respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Estes valores são superiores aos valores encontrados por Nieweglowsky (2006) e por Agostinho &

Gomes (1997), e podem indicar uma água mais rica geoquimicamente. Com exceção da estação de monitoramento RC01, cujas águas recebem pontualmente efluentes industriais, pode-se dizer que as estações à montante tiveram um valor maior em função dos processos de intemperismo associado à questão de declividade e tipo do solo.

5.4.6.2 Turbidez

Turbidez, em termos práticos, é a redução da transparência das águas, devido à presença de matéria em suspensão, a qual reflete a luz, dificultando a passagem pela solução. Soluções verdadeiras não dispersam a luz, sendo essa propriedade associada a soluções coloidais, e outras, onde haja partículas em suspensão. Estas partículas em suspensão e dispersas nas águas, têm origem na degradação mecânica ou na transformação química e biológica dos materiais, principalmente argilas, limo, iodo, plâncton, possuindo conformação diferenciada entre si, com tamanho oscilando entre 0,01 a 100 microns. Em equilíbrio estes materiais particulados encontram-se substâncias dissolvidas causadoras da cor. Em geral, com o aumento dos sólidos em suspensão aumenta a cor das águas.

As partículas em suspensão na água se encontram em constante mobilidade, devido à turbulência, correntes de convecção no líquido e a repulsão causada pelas cargas elétricas presentes na superfície das partículas.

Devido a esse efeito as partículas se mantêm num equilíbrio dinâmico, de modo que as partículas menores tendem a manter-se em suspensão e as maiores a sedimentar lentamente (a velocidade de sedimentação depende da intensidade dos efeitos que concorrem para manter as partículas em suspensão).

A turbidez é avaliada a partir da medida da quantidade da luz refletida, dando a ordem da grandeza em suspensão na amostra, mas não pode ser associada, de imediato, à quantidade de sólidos, sendo necessário antes obter uma tabela, ou gráfico, correlacionando o teor de sólidos em suspensão e a turbidez. Deve-se atentar que a turbidez varia com o índice de refração do líquido e com o tamanho das partículas.

Tomazoni (2003) buscando a determinação do fator de correção entre a turbidez e sólidos, cujo valor seria expresso em mgL^{-1} , analisando dados das bacias do rio do Brinco, Coxilha Rica, Jirau e Anta Gorda, localizadas no sudoeste do Estado do Paraná, após o saneamento dos dados, obteve uma média do fator de 0,693704, com uma correlação linear de 0,98. Então, a multiplicação deste fator pela turbidez, dada em NTU, dará a concentração do material particulado em mg L^{-1} para qualquer corpo hídrico do sudoeste do Estado do Paraná, ou até mesmo para solos da área de basalto do sul do Brasil.

A origem do nível de turbidez em águas superficiais pode ser proveniente da artificialização do meio, como o aumento dos aspectos erosivos associados à alta precipitação pluviométrica, podendo carrear partículas de argilas, silte, fragmentos de rochas e óxidos metálicos do solo. Em geral, o teor natural de turbidez das águas situa-se na faixa de 3-500 unidades nefelométricas (NTU) (VON SPERLING, 1997). A Figura 58 apresenta os valores de turbidez para as amostras mensais nas estações de monitoramento.

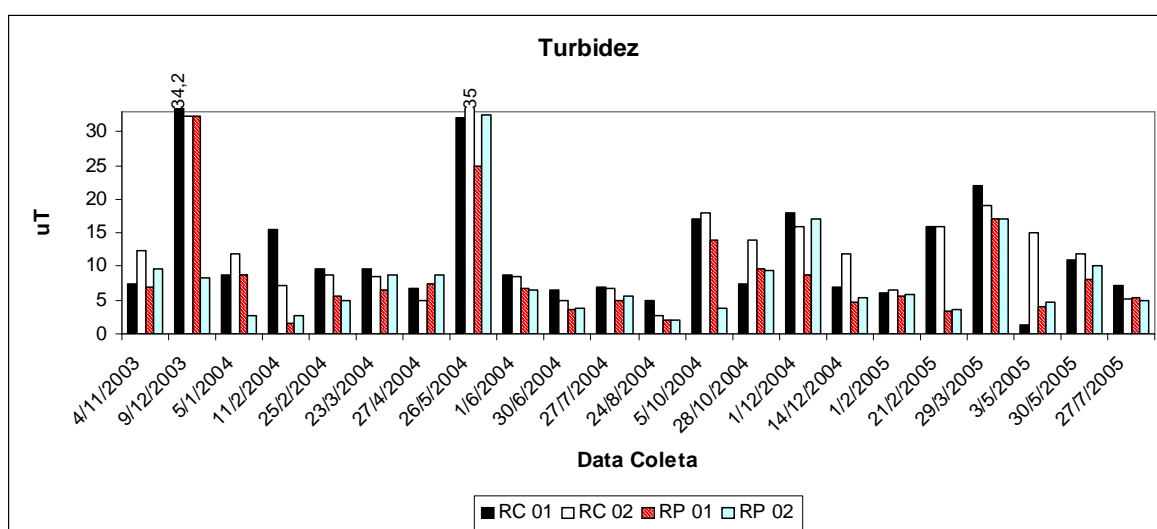


Figura 58 – Resultado dos valores obtidos para o indicador turbidez.

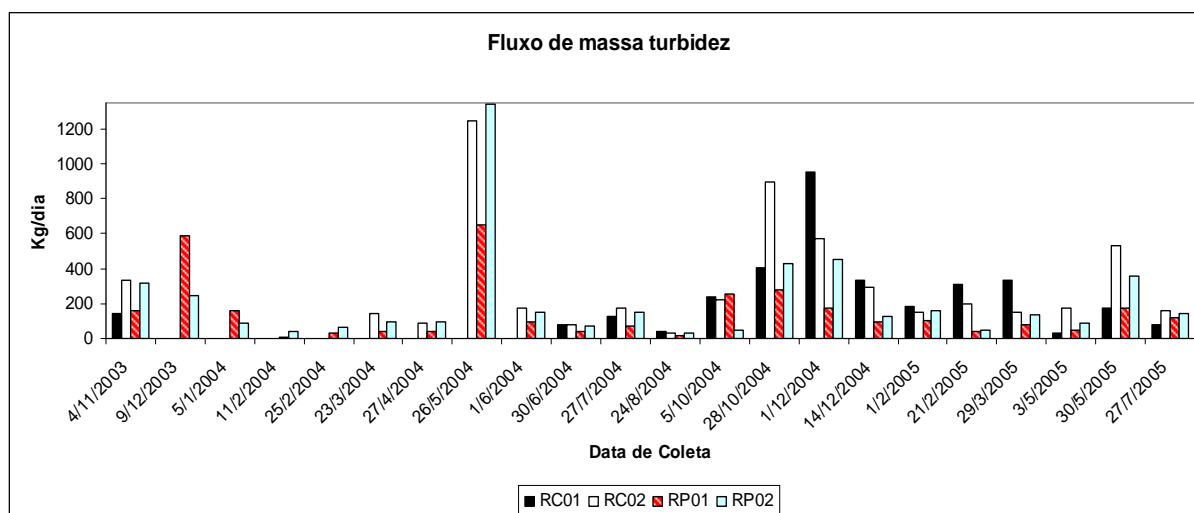


Figura 59 – Gráfico temporal mostrando o fluxo de massa do material particulado.

A Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), considera para rios de classe 2 o valor limite de 100 NTU. Como podemos observar no gráfico da Figura 59 este limite não foi ultrapassado nenhuma vez. Os valores médios encontrados foram 11,99, 12,63, 8,71 e 8,12, respectivamente, para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Pode-se observar que as estações de monitoramento do rio Conrado apresentaram valores maiores do que as estações de monitoramento do rio Pinheiro, para a maioria das amostras coletadas. No entanto, analisando as estações de monitoramento do rio Conrado, a estação RC01 apresentou 54,5% dos valores superiores à estação RC02. Por outro lado, para a estação de monitoramento do rio Pinheiro em 54,5% dos valores a estação RP02 apresentou maiores valores em relação à estação RP01.

Na Figura 58 foi elaborado o gráfico utilizando o fator de transformação gerado por Tomazoni (2003) sendo obtido assim a concentração de material particulado, o que multiplicado pela vazão representou a carga de material particulado transportado em cada estação de monitoramento.

5.4.6.3 Sílica total

Quando em meio hídrico, a sílica pode ocorrer em três formas: solúvel (SiO_4^- (aq.)) coloidal e particulada sendo incorporada aos detritos orgânicos e ao fitoplâncton, na forma de quartzo e minerais de silicatos em suspensão, e adsorvido em

compostos orgânicos e inorgânicos, como no hidróxido de alumínio e de ferro. Uma outra denominação seria a de sílica “reativa”, que é a forma assimilável pelos organismos. A forma dissolvida é representada na maioria da parte pelo ácido salicílico, sendo este um produto da dissociação e associação de compostos organosilicatos. (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996). Apresenta a sua maior importância na formação da carapaça das diatomáceas, e na construção do esqueleto das crisomonadas e heliozoários.

A sua entrada nos corpos hídricos são decorrentes da decomposição de minerais de silicatos de alumínio, principalmente os feldspatos. Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio de 14 mgL^{-1} de SiO_2 . Por outro lado, Bittencourt (1978) estudando a bacia do rio Jacutinga, região do domínio dos derrames vulcânicos, encontrou um valor médio de $15,17 \text{ mgL}^{-1}$ de SiO_2 . No entanto, o conteúdo de sílica em águas superficiais geralmente deve ficar na faixa de 1 a 30 mgL^{-1} de SiO_2 (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996). Os valores médios obtidos para a variável sílica total foram de 6,81, 6,52, 6,13 e $6,84 \text{ mgL}^{-1}$ de SiO_2 , respectivamente para a estação de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Pode-se observar que nas estações à montante apresentaram um valor médio ligeiramente maior que as estações à jusante. No entanto a tendência mostra uma certa homogeneidade no resultado para as quatro estações.

Os valores encontrados para o conjunto de dados das quatro estações de monitoramento ficaram abaixo dos valores encontrados nas referências citadas acima. Além disso, ocorreu uma mudança do método de análise, onde até a campanha 27/04/04, quando era utilizado o método gravimétrico. Após esta campanha foi utilizado o método espectrocolorimétrico. Deve ser citado ainda que este indicador apresentou o maior percentual de dados perdidos e atípicos (31,8% dos dados totais), onde estes dados foram corrigidos pela média do conjunto de dados para cada estação. A Figura 60 apresenta os valores para a sílica nas estações de monitoramento, onde até o período de 23/03/04 foi utilizado o valor médio para cada estação de monitoramento.

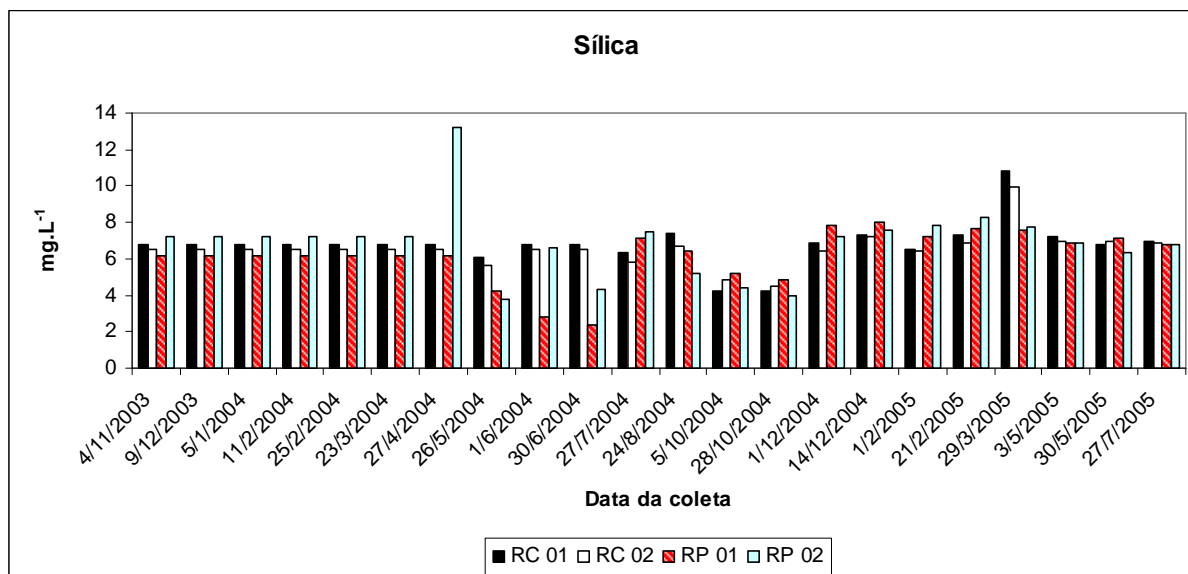


Figura 60 – Resultado dos valores obtidos para o indicador sílica total.

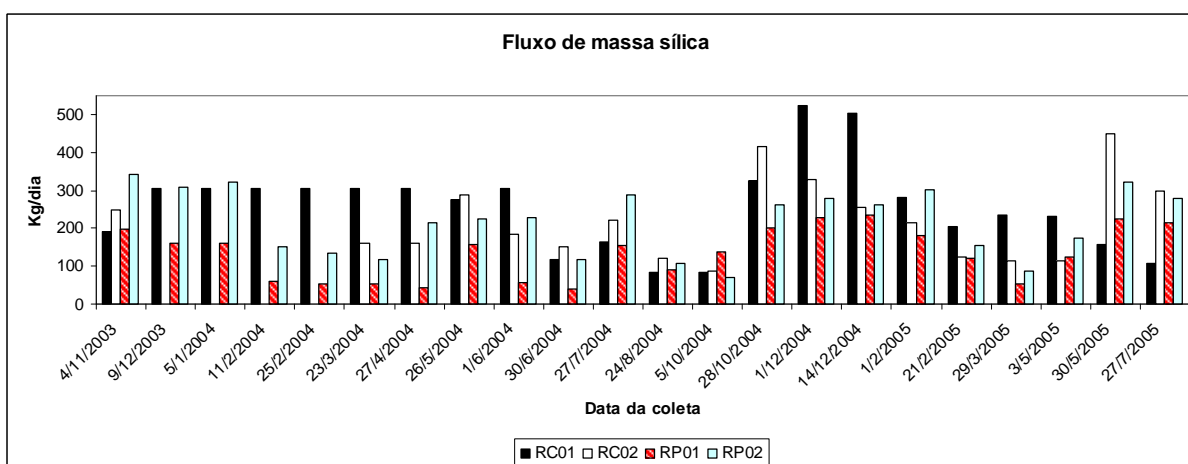


Figura 61 – Gráfico do fluxo de massa da sílica total .

Pelo gráfico acima pode-se observar que ocorreu certa homogeneidade nos valores em cada período relacionado às estações de monitoramento. Na Figura 61 foi elaborado o gráfico da carga de sílica em cada estação de monitoramento.

5.4.6.4 Série de sólidos

A avaliação de sólidos totais nas águas superficiais dos rios Pinheiro e Conrado foi desenvolvida de formas diferentes. A primeira foi à determinação a campo dos sólidos dissolvidos totais. A segunda maneira foi a determinação em laboratório dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis, procurando encontrarem

possíveis aportes de matéria orgânica em relação aos constituintes minerais. A seguir foram descritos os resultados para estas variáveis.

5.4.6.4.1 Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

Conceitualmente os SDT avaliam a quantidade de sais dissolvidos que se encontram em um corpo hídrico, sendo caracterizado como sais de sódio, magnésio, cloreto e sulfato. Estes sais podem alterar as propriedades físico-químicas das águas superficiais. Pode-se dizer que as principais fontes do aporte de sólidos nos corpos hídricos são atividades de características de fontes difusas, em que se pode citar as atividades de rotação de cultura nas áreas rurais, os efluentes de esgotos domésticos, os efluentes industriais e atividades de mineração (BRITISH COLUMBIA,1998; MCNEELY et al., 1979; DREVER, 1988). Assim sendo, para as águas naturais, os teores de sólidos dissolvidos totais (SDT) podem variar até 1000 mgL^{-1} . A Figura 62 apresenta o resultado do conjunto de dados para as quatro estações de monitoramento relativo a esta variável. Como a Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) não traz referência para valores limites para esta variável, foi verificado que todos os valores ficaram abaixo de 1000 mgL^{-1} .

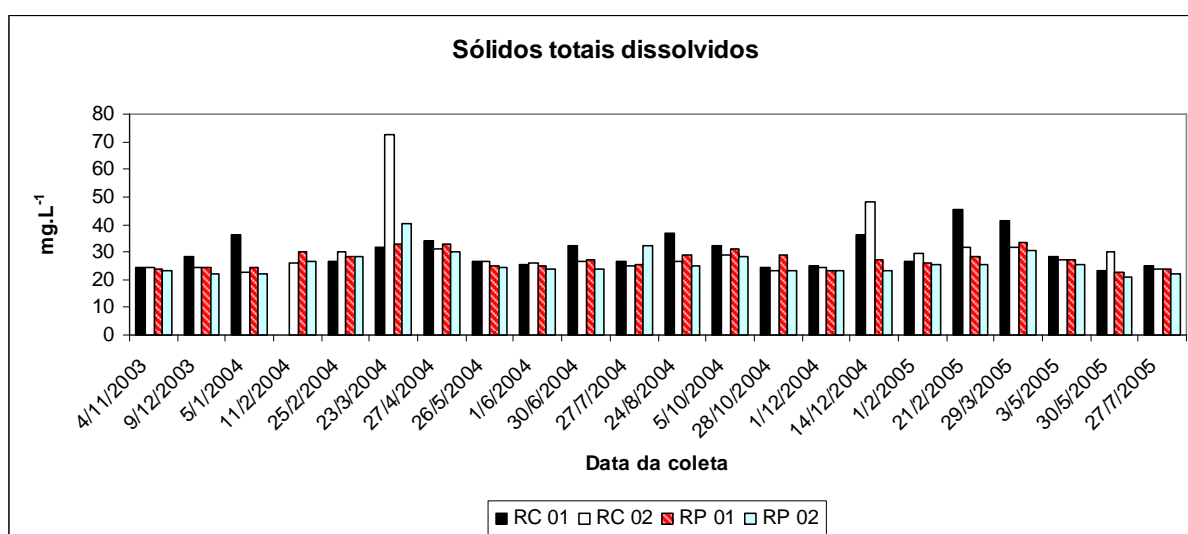


Figura 62 - Resultado dos valores obtidos para o indicador SDT.

Como avaliação geral, foi observado um equilíbrio nos valores de SDT em cada período nas quatro estações de monitoramento. Verificou-se que em 63,6% dos períodos os valores encontrados para a estação de monitoramento RC01 foram superiores a estação de monitoramento RC02, para o rio Conrado. Por outro lado, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, em 72,3% dos valores obtidos pela estação de monitoramento RP01 foram maiores do que a estação de monitoramento RP02. Os períodos em que ocorreram os maiores valores foram em 03/04, 12/04, 02/05 e 03/05. Considerando os dados apresentados na Tabela 37, referente à estatística descritiva básica, os valores médios obtidos foram 30,41, 30,04, 27,27 e 25,98 mgL⁻¹ respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Mais uma vez ficou evidenciado o equilíbrio entre as estações de monitoramento para o mesmo rio.

5.4.6.4.2 Sólidos totais, fixos e voláteis

Os sólidos totais são caracterizados como sais minerais onde a sua concentração não deve ultrapassar a 500 mgL⁻¹. São medidos pela massa de sólidos em suspensão grosseira, coloidal e dissolvidos presentes na amostra, após a evaporação e secagem a 103-105 °C.

Valores elevados de sólidos totais podem ter influência nas comunidades aquáticas tais como: sedimentação das espécies da comunidade para o fundo dos corpos hídricos, destruindo os organismos que fazem parte da cadeia alimentar; bem como, a danificação dos leitos de desova dos peixes; e através dos materiais orgânicos depositados no fundo do leito dos corpos hídricos, desenvolver a decomposição anaeróbica (CETESB, 1978). Podem ter origem do lançamento de resíduos, revolvimento do fundo ou das margens dos corpos hídricos, ou ainda o aporte por carreamento de partículas sólidas pelas águas da chuva.

A Figura 63 apresenta o gráfico do conjunto de dados para, os indicadores sólidos totais, fixos e voláteis, para as quatro estações de monitoramento.

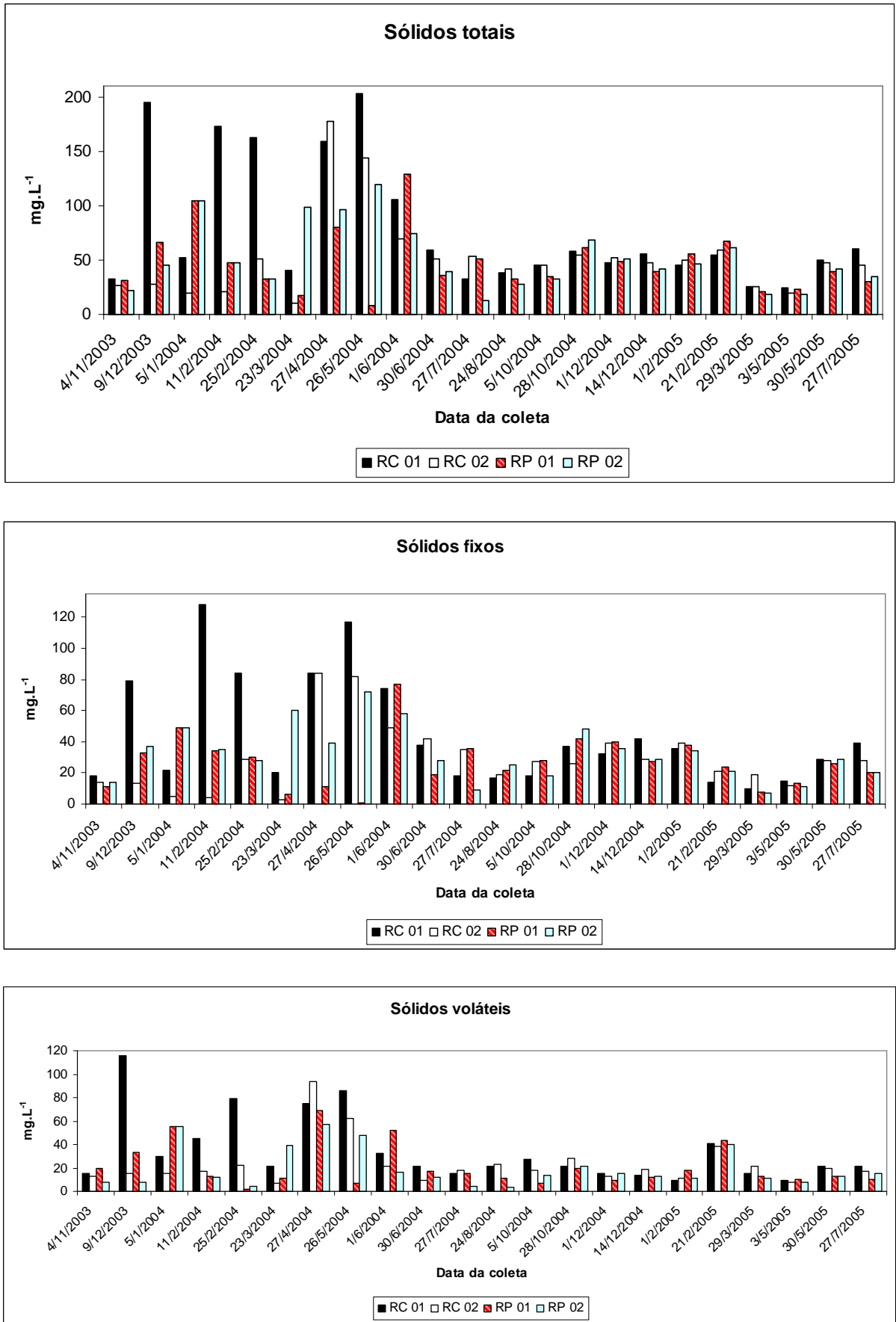


Figura 63 - Resultado dos valores obtidos para os indicadores sólidos totais, fixos e voláteis .

Como pode ser observado os maiores valores obtidos para o indicador sólidos totais foram para a estação de monitoramento RC01 e RC02, nos períodos de 12/03, 02/04, 04/04, 05/04. É interessante comentar, ainda com relação aos maiores valores, que apenas nos períodos de 04/04 e 05/04 o aumento dos valores foram manifestados nas duas estações de monitoramento do rio Conrado, ao contrário dos outros períodos onde apenas a estação de monitoramento RC01 apresentou maiores valores. Portanto, em 63,6% dos valores foram maiores para a estação de monitoramento RC01. Por outro lado, no rio Pinheiro, 45,4% dos valores obtidos foram maiores para a estação de monitoramento RP01, muito embora os valores se mostrassem equilibrados nas duas estações por período, com exceção nos meses de 03/04 e 05/04 onde os valores para a estação de monitoramento RP02 foram bem superiores ao da estação RP01. Para o conjunto das estações nos dois rios, os períodos de 27/04/04 a 01/06/04 foram aqueles onde foram alcançados os maiores valores. A partir desta data, observa-se um equilíbrio e uma certa homogeneidade nos valores obtidos para as estações de monitoramento, considerando a análise por rio.

Analisando os dados apresentados na Tabela 37 pode-se observar que os valores médios obtidos foram 78,18, 51,86, 43,95 e 43,50 mgL^{-1} respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. O aporte pontual de matéria na área da estação de monitoramento RC01 pode explicar as discrepâncias no desequilíbrio entre as estações de monitoramento nos dois rios, e ainda pode inferir sobre os valores altos obtidos apenas na estação de monitoramento RC01. Conforme a Tabela 37 os valores médios obtidos para os sólidos fixos foram 44,13, 29,41, 27,04 e 32,13 mgL^{-1} respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Considerando o conjunto de dados de todas as estações foi observado que nos períodos de 04 a 06/04 registraram-se os maiores valores para este indicador. No entanto, considerando apenas as estações de monitoramento do rio Conrado, em 45,4% dos valores obtidos nos períodos foram maiores para a estação de monitoramento RC01. Ainda esta estação mostrou o mesmo comportamento de valores elevados para a variável sólidos totais, descritos anteriormente. Por outro lado, nas estações de monitoramento do rio Pinheiro foi observado que em 50% dos valores obtidos foram maiores para a estação de monitoramento RP02. Novamente o rio Pinheiro se mostrou

mais equilibrado, nos valores para as duas estações, com exceção nos períodos de 03/04 a 05/04 onde a estação de monitoramento RP02 apresentou os maiores valores. Da Figura 62 acima pode –se observar um comportamento similar aos dos sólidos totais.

Com relação ao conjunto de dados, para as quatro estações de monitoramento, para o indicador sólidos voláteis, que nos períodos de 12/03, 01/04, 04/04, 05/04 e 02/05 foram obtidos os maiores valores. Analisando as estações do rio Conrado em 63,6% dos períodos foram observados os maiores valores para a estação de monitoramento RC01. Por outro lado, para as estações de monitoramento locadas no rio Pinheiro que em 40,9% dos períodos foram observados os maiores valores para a estação de monitoramento RP01. A Tabela 38 mostraram que os valores médios foram 34,04, 23,13, 20,9 e 19,40 mgL⁻¹ respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02.

Tabela 38 – Parâmetros estatísticos para os indicadores condutividade elétrica, turbidez, sílica total, sólidos totais dissolvidos, sólidos totais, fixos e voláteis

Variáveis	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Assimetria	Curtose
RC01								
Condutividade	32,30	103,00	54,79	50,00	16,50	30,12	1,39	2,32
Turbidez	1,32	34,20	11,97	8,71	8,42	70,22	1,55	2,02
Sílica Total	4,20	10,87	6,82	6,80	1,22	17,97	0,88	6,76
Sólidos Totais Dissolvidos	23,30	45,50	30,41	28,25	6097,0	20049,33	0,97	0,29
Sólidos Totais	24,00	203,00	78,18	53,50	58,67	75,08	1,23	-0,06
Sólidos Fixos	10,00	128,00	44,13	34,00	34,48	78,13	1,25	0,57
Sólidos Voláteis	9,00	116,00	34,04	21,00	28,85	84,75	1,68	2,10
RC02								
Condutividade	29,70	58,50	47,61	48,10	6,67	14,00	-1,05	2,06
Turbidez	2,62	35,00	12,64	12,00	8,20	64,91	1,55	2,54
Sílica Total	4,50	9,95	6,52	6,50	1,01	15,47	1,32	6,53
Sólidos Totais Dissolvidos	22,80	72,90	30,04	26,65	10,91	36,30	3,34	12,14
Sólidos Totais	10,00	178,0	51,86	48,00	38,83	74,86	2,31	5,80
Sólidos Fixos	3,00	84,00	29,41	27,50	21,34	72,57	1,37	2,09
Sólidos Voláteis	7,00	94,00	23,14	18,00	19,66	84,97	2,77	8,30
RP01								
Condutividade	30,60	63,60	48,24	47,55	7,81	14,70	-0,13	0,47
Turbidez	1,50	32,40	8,71	6,53	7,48	85,87	2,13	4,59
Sílica Total	2,40	8,00	6,13	6,13	1,49	24,27	-1,23	1,30
Sólidos Totais Dissolvidos	22,50	33,20	27,27	27,23	3,24	11,88	0,46	-0,82
Sólidos Totais	8,00	129,00	47,95	39,00	28,59	59,61	1,36	2,13
Sólidos Fixos	1,00	77,00	27,04	26,50	16,92	62,55	1,05	2,35
Sólidos Voláteis	2,00	69,00	20,91	13,00	17,90	85,58	1,58	1,58
RP02								
Condutividade	29,00	76,60	45,24	43,70	8,86	19,58	1,97	7,49
Turbidez	2,00	32,60	8,12	5,75	6,79	83,63	2,53	7,73
Sílica Total	3,80	13,20	6,85	7,18	1,94	28,29	1,25	4,90
Sólidos Totais Dissolvidos	21,00	40,40	25,92	24,80	4,43	17,09	1,86	4,39
Sólidos Totais	13,00	120,00	51,60	43,50	30,17	58,47	0,92	-0,05
Sólidos Fixos	7,00	72,00	32,14	29,00	17,16	53,41	0,64	0,022
Sólidos Voláteis	3,00	57,00	19,41	13,00	16,70	86,03	1,37	0,48

Pode-se observar que, para as estações de monitoramento localizadas no rio Pinheiro apresentaram um maior equilíbrio nos valores para este indicador. Com relação à análise da estatística descritiva para os indicadores STD, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis, as quais compõem o balanço mineral, foi feita a avaliação para cada estação de monitoramento, procurando visualizar o comportamento do conjunto. Na Tabela 38 apresentam o comportamento dos conjuntos de dados individualizados.

Estes indicadores foram divididos em três grupos, tendo como comparação os valores entre média e mediana. O primeiro grupo foi aquele em que o valor da média e da mediana foram próximos, sendo caracterizado pelo indicador sílica total nas estações de monitoramento RC02 e RP01. O segundo grupo foram os indicadores nas quais os valores encontrados ainda estão próximos, mas o valor para a mediana foi maior que o da média. Neste caso, foram caracterizados os seguintes indicadores: condutividade elétrica (RC02) e sílica total (RP02). O terceiro grupo foi aquele em que os valores obtidos para a média foram superiores aos da mediana. Neste caso, enquadram-se os seguintes indicadores: todos os indicadores para a estação de monitoramento RC01, turbidez, STD, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis (RC02), turbidez, condutividade, STD, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis (RP01 e RP02). Com relação à análise do CV, o conjunto de dados demonstra que os seguintes indicadores apresentaram valores acima dos 40%: para todas as estações de monitoramento turbidez, sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis e STD (RC01). Todos estes indicadores apresentaram então, dentro da definição de Andreotti (2005), conjunto de dados heterogêneos. Ainda, avaliando a assimetria e curtose, e aplicando os conceitos de Andreotti (2005), que no estudo da bacia hidrográfica do rio Pato Branco, gerou um limite de $A=\pm 1,56$ e $C=\pm 3,12$, portanto, dentro deste intervalo consideraríamos como simétrico o conjunto de dados, nesta estação de monitoramento as seguintes variáveis não apresentaram simetria em relação ao conjunto de dados: sílica total (RC01), sílica total, STD, sólidos totais e sólidos voláteis (RC02), turbidez (RP01), condutividade elétrica, turbidez, STD e sílica total (RP02). As Figuras 64 e 65 mostram a distribuição do conjunto de dados para o indicador turbidez para as estações de monitoramento do rio Conrado.

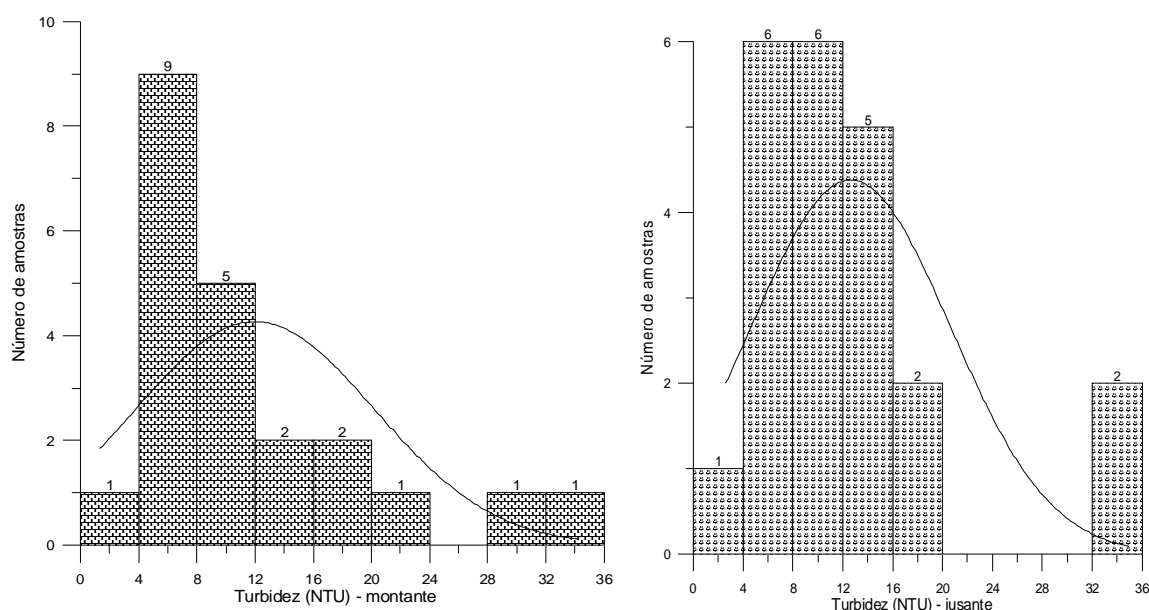


Figura 64 – Histogramas do indicador para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

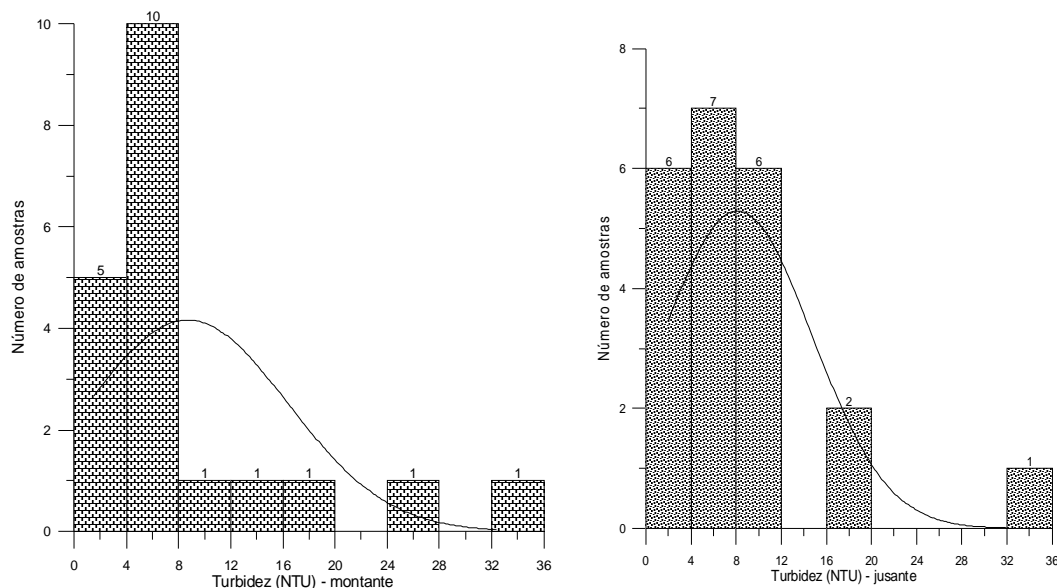


Figura 65 – Histogramas do indicador para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

Como o indicador sólidos totais também apresentou valores para o coeficiente de variação superior a 40%, e tendo em vista que o resultado do sólidos fixos e sólidos voláteis é uma consequência do resultados dos sólidos totais, foi apresentado o comportamento da distribuição dos dados para os sólidos totais através das Figura 66, para as estações de monitoramento do rio Conrado e Figura 67 para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

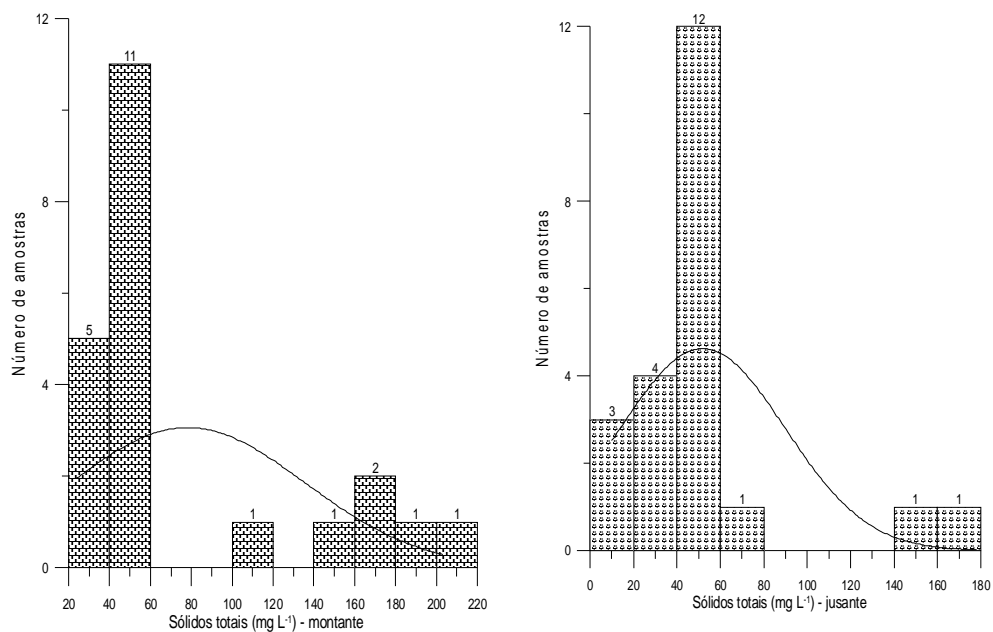


Figura 66 – Histogramas do indicador sólidos totais para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

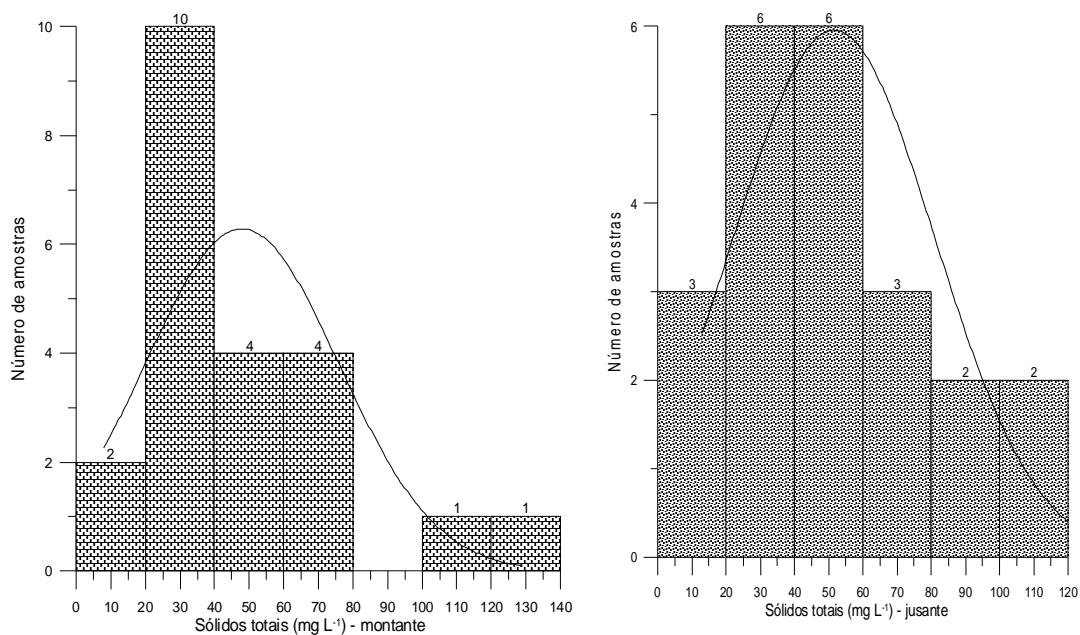


Figura 67 – Histogramas do indicador sólidos totais para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

5.4.6.5 Dureza total

A dureza total pode ser definida como a concentração de cátions multivalentes em solução na água. Os cátions mais associados à definição da dureza

são: cálcio e o magnésio, e em menor escala o ferro, estrôncio, manganês e alumínio.

A dureza em águas naturais tem forte relação com os sais dissolvidos de cálcio e magnésio, sendo então denominada de dureza total. Em função do ânion associado ao cátion, podemos definir a dureza total, em dureza carbonato ou dureza temporária (determinada pela concentração de hidrocarbonatos de cálcio e magnésio) e dureza não carbonato ou permanente (determinada pelos sais de cálcio e magnésio provenientes de ácidos fortes). A sua origem em cursos hídricos pode ser de fontes naturais (dissolução de rochas) ou antropogênicas (efluentes domésticos e industriais). Em função do grau de dureza, o qual é expresso em mg L^{-1} , podemos classificar as águas em:

- a. Mole ou branda (teores menores que 50 mg L^{-1})
- b. Dureza moderada (teores entre $50\text{-}150 \text{ mg L}^{-1}$)
- c. Dura (teores entre $150\text{-}300 \text{ mg L}^{-1}$)
- d. Muito dura (teores maiores que 300 mg L^{-1})

A Figura 68 mostra o gráfico para os valores obtidos nas estações de monitoramento.

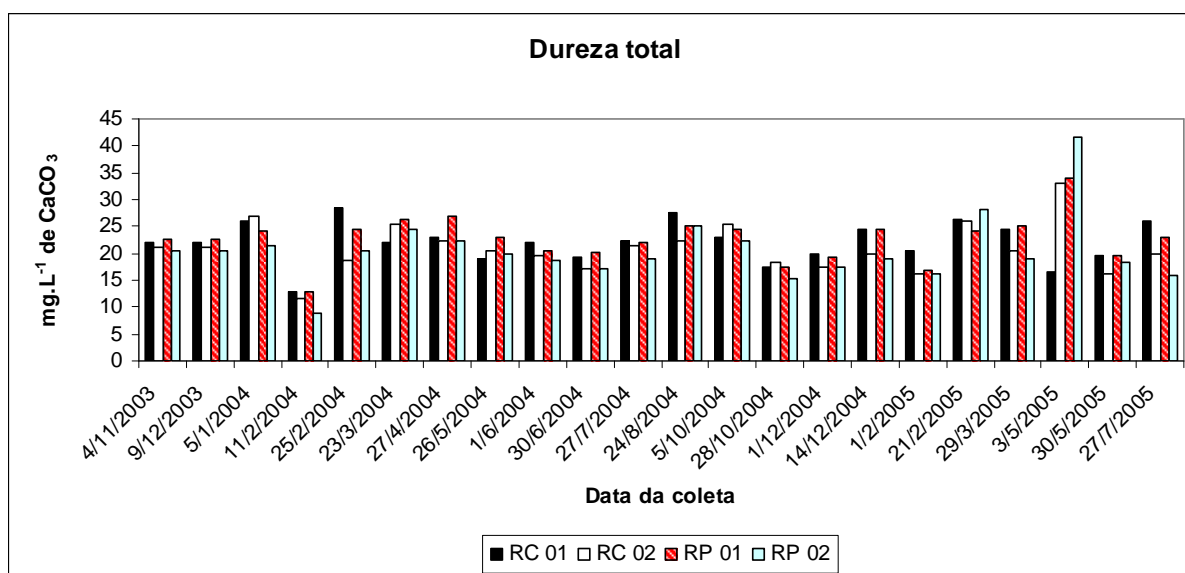


Figura 68 – Resultados obtidos para o indicador dureza total.

Os valores para a dureza podem variar muito, mas freqüentemente prevalece a dureza cálcio acima de 70%, muito embora em alguns casos, a dureza magnésio pode alcançar 50 – 60%. Estes valores se modificam com relação às variações sazonais,

alcançando maiores valores em épocas de fluxo baixo e menores valores em épocas chuvosas (CHAPMAN e KIMSTACH em CHAPMAM, 1996).

O conjunto de dados apresentaram certo equilíbrio nos valores para o indicador dureza total para as quatro estações de monitoramento, sendo que os maiores valores foram obtidos nas datas de 02 a 04/04 e 08 a 10/04 e 02 a 05/05, sendo que este último mês foi o que apresentou os maiores valores para este indicador, com exceção para a estação de monitoramento RC01. Analisando as estações de monitoramento do rio Conrado foi observado que em 72,7% dos períodos de coleta que os valores obtidos para a estação de monitoramento a montante foram maiores que os valores para a estação de monitoramento a jusante, com exceção nos meses de 03/04, 05/04 10/04 e 03/05. Já com relação às estações de monitoramento localizadas no rio Pinheiro, foi observado que em 81,5% dos períodos de coleta que os valores foram maiores para a estação de monitoramento a montante que a para a estação de monitoramento à jusante, com exceção dos meses de 02/05 e 03/05. Na Tabela 37 foram apresentados a estatística básica descritiva para a variável dureza total onde foram obtidos os seguintes valores médios: 22,01, 20,97, 22,68 e 20,55 mgL^{-1} de CaCO_3 , respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Assim sendo, pode-se considerar as águas dos rios Pinheiro e Conrado como águas moles ou brandas. Por outro lado, a resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) não traz limite para a variável dureza total.

5.4.6.6 Alcalinidade total e ânion bicarbonato

A alcalinidade indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio. Constitui-se uma medição da capacidade da água de neutralizar os ácidos, servindo assim para expressar a capacidade de tamponamento da água, isto é, sua condição de resistir a mudanças de pH. Os principais constituintes da alcalinidade são os íons carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos e estão relacionados em função do pH. Quando o pH é maior que 9,4 ocorre a presença dos íons hidróxidos e carbonatos, quando o pH está entre 9,4 e 8,3, ocorre a presença de íons carbonatos e bicarbonatos e quando esta entre 8,3 e 4,4 ocorre a presença apenas dos íons

bicarbonato. Assim na maioria dos ambientes aquáticos a alcalinidade é devida à presença dos íons bicarbonatos. Desta forma, a concentração dos íons bicarbonatos e carbonatos influenciam a dureza total e alcalinidade de águas naturais. Os processos intempéricos das rochas contribuem para a liberação de íons bicarbonatos e carbonatos, os quais associados com o pH faz com que na maioria das águas naturais predominam o íon bicarbonato (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996).

Como na maioria das águas naturais contém ácidos e bases fracas a alcalinidade é determinada assim como o pH. Valores elevados da alcalinidade estão associados ao processo de decomposição da matéria orgânica e a alta taxa respiratória dos microorganismos, com a liberação e dissolução do gás carbônico na água. A maioria das águas naturais apresenta valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg L⁻¹ de CaCO₃, sendo esta unidade usada para a expressão deste parâmetro (VON SPERLING, 1997).

No entanto, águas naturais que apresentam baixa alcalinidade, ou seja, em valor menor que 24 mg L⁻¹ de CaCO₃ possui uma baixa capacidade de tamponamento, podendo ser susceptível a qualquer alteração de pH (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996). O conjunto de dados apresentaram valores médios para este indicador de 22,01, 20,97, 22,68 e 20,55 mg L⁻¹ de CaCO₃, respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02, mostrando semelhanças de valores para as estações à montante dos dois rios e também para as estações à jusante. Assim sendo, as águas do rio Pinheiro e Conrado, possuem uma baixa capacidade de tamponamento. Para o ânion bicarbonato, íon predominante em relação aos conjuntos de dados, o valor foi obtido dividindo o valor da alcalinidade pelo fator 0,8202, portando demonstrando o mesmo comportamento em relação ao conjunto de dados da variável alcalinidade total.

Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos , encontrou um valor médio de 34,16 mg L⁻¹ de CaCO₃, para o indicador bicarbonato. Bittencourt (1978) analisando as águas do córrego Jacutinga, no Sítio Ouro Verde, nos anos de 1974 a 1977 encontrou um intervalo de 29,28 mg L⁻¹ de CaCO₃ a 39 mg L⁻¹ de CaCO₃, sendo o valor médio de 34,16 mgL⁻¹ de CaCO₃ . O conjunto de dados apresentaram valores médios para este

indicador de 29,93, 26,62, 28,38 e 26,12 mg L⁻¹ de HCO₃⁻(aq.) respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02, mostrando semelhanças de valores para as estações a montante dos dois rios e também para as estações a jusante. Chapman e Kimstach (apud CHAPMAN (1996) informaram que em águas naturais a concentração do íon bicarbonato ficariam em valores menores que 500 mg L⁻¹ de HCO₃⁻(aq.) e usualmente maiores que 25 mg L⁻¹ de HCO₃⁻(aq.). Os valores foram menores que os citados acima pelos dois autores.

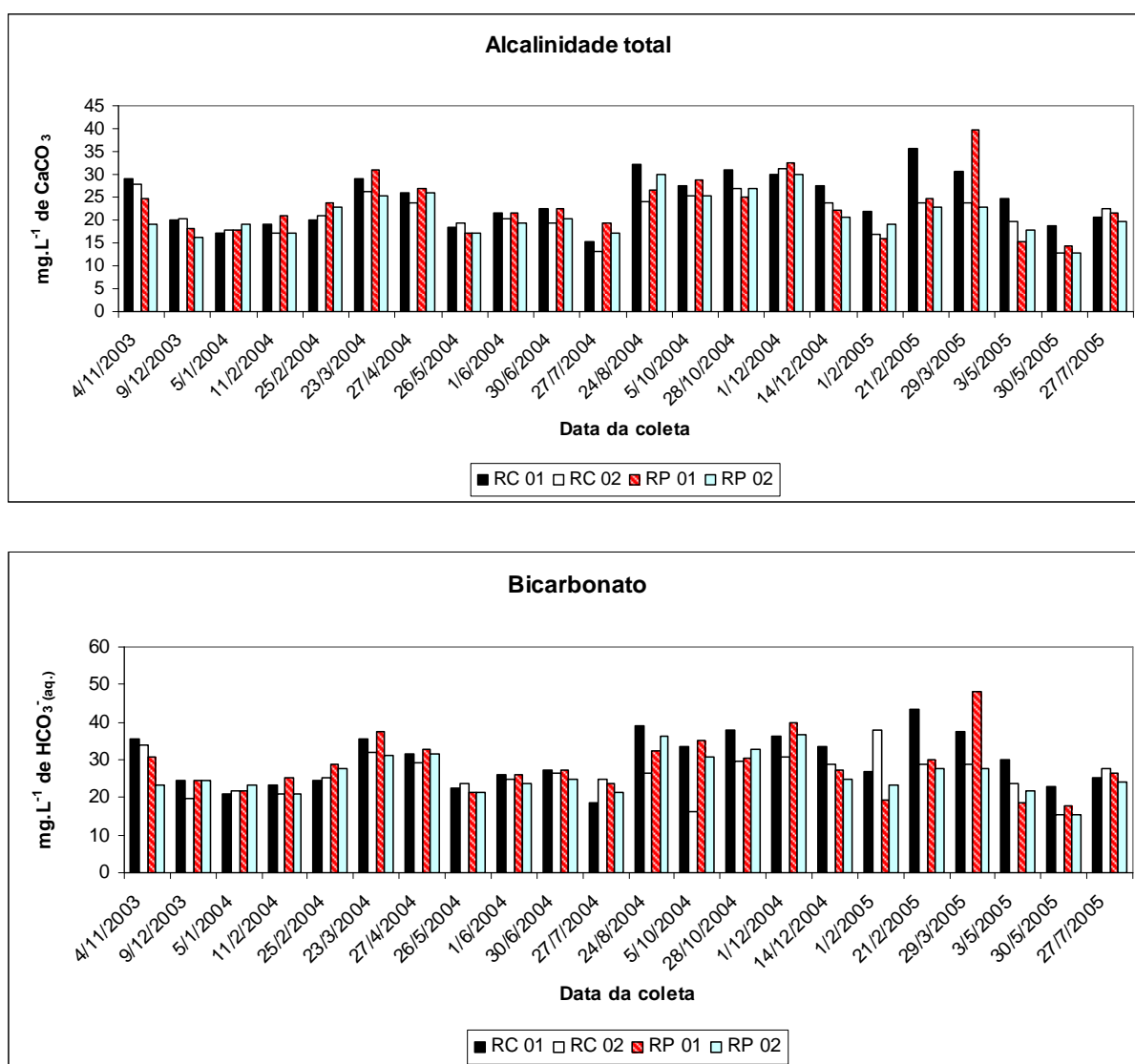


Figura 69 – Resultado dos valores obtidos para os indicadores alcalinidade total e bicarbonato.

A Figura 69 apresenta o comportamento dos valores para a alcalinidade total e bicarbonato para as quatro estações de monitoramento e observando foi verificado

que os maiores valores, tanto para o indicador o indicador alcalinidade total, como para o indicador bicarbonato, foram obtidos nos meses de 02 a 04/04, 08 a 12/04 e 02 a 03/05. Ainda, foi observado que em 72,7% do conjunto de dados obtido, que as estações à montante apresentaram maiores valores que as estações à jusante para os dois rios. Analisando as estações de monitoramento do rio Conrado em 68,2% os valores encontrados para a estação à montante foram maiores que a estação à jusante. O mesmo resultado foi obtido para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

5.4.6.7 Cloreto

Com relação à estrutura da superfície da terra, o cloro é encontrado nas rochas ígneas, através do mineral mais comum cloroapatita, na forma do íon $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Em águas interiores, a entrada de cloretos é devido ao lançamento de efluentes, preferencialmente doméstico ou industrial. Em função de sua entrada nos corpos hídricos, pode ser considerado um indicador de poluição de esgotos sanitários, ou seja, da ação antrópica. Geralmente, o sal comum é a fonte mais natural importante de cloro (PARANÁ, 2001b). Segundo PARANÁ (2001b), através do Atlas Geoquímico, para a bacia estudada os teores se encontram na faixa de 0,15 a 0,33 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio de 15 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Por outro lado, Bittencourt (1978) estudando a bacia do rio Jacutinga, região do domínio dos derrames vulcânicos, encontrou um valor médio 1,35 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ sendo o intervalo de 0 a 2,7 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Chapman e Kimstach em Chapman (1996) informaram que as concentrações de cloreto encontrada em águas são menores que 10 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ e algumas vezes menores que 2 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Os valores médios obtidos para o conjunto de dados para o indicador cloreto foram 4,9, 4,1, 3,46 e 2,98 mg L^{-1} de $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, respectivamente nas estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02. Estes valores estão acima dos valores encontrados por Bittencourt (1978) e da a PARANÁ (2001b). Os maiores valores para as estações de monitoramento do rio Conrado pode ser explicado pelo fato da existência de atividades industriais, e o conseqüente aporte de resíduos de limpeza, e pelo fato da utilização nas partes mais

declivosas para a criação de animais. O comportamento do conjunto de dados foi demonstrado na Figura 70.

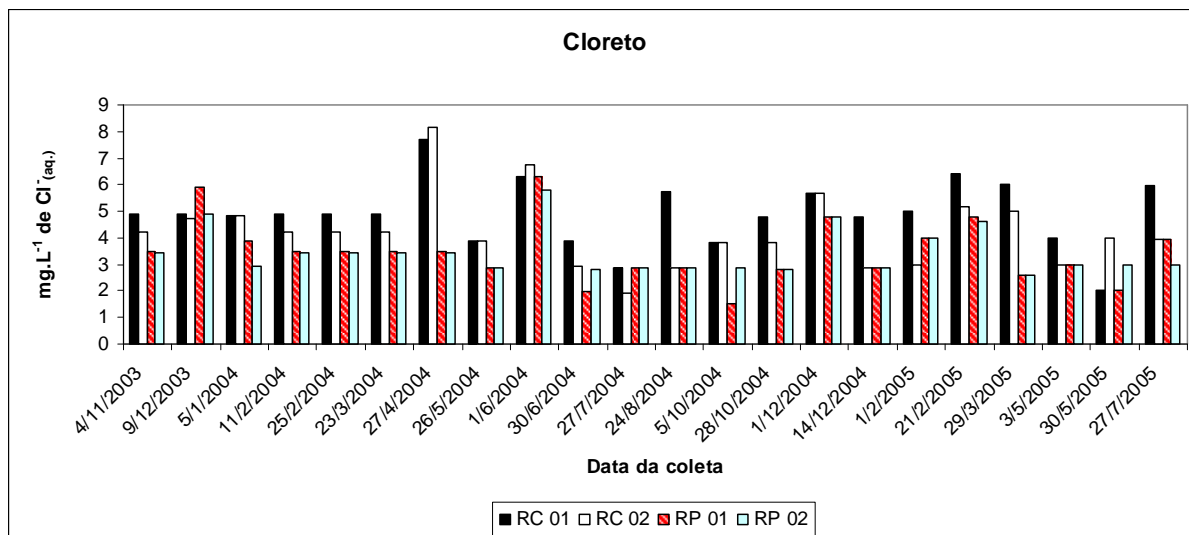


Figura 70 – Resultados dos valores obtidos para o indicador cloreto.

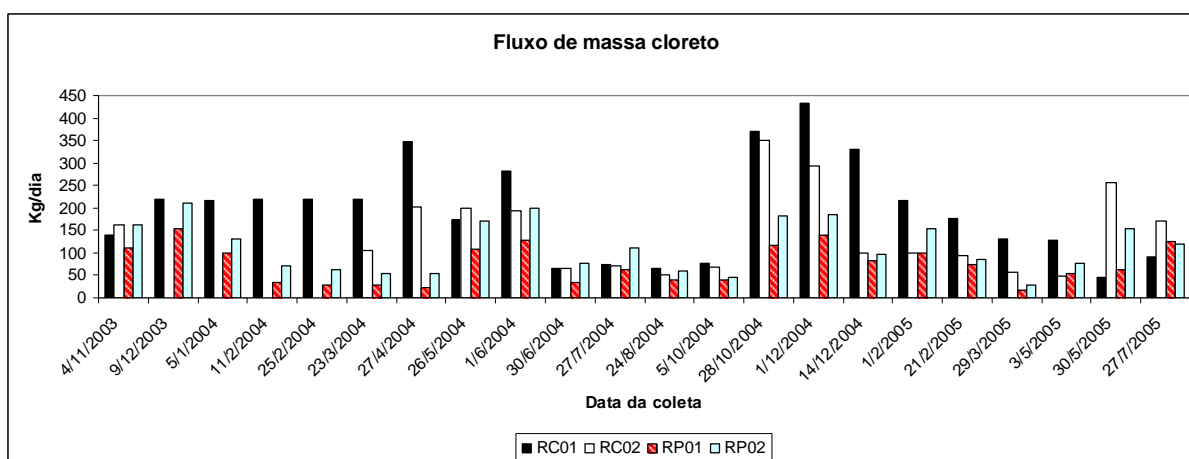


Figura 71 – Fluxo de massa do indicador cloreto.

Observando o comportamento do conjunto de dados para o indicador cloreto, verificou-se que os maiores valores foram em 59% dos períodos para a estação de monitoramento RC01. Os períodos em que ocorreram os maiores valores foram nos seguintes meses: 27/04/04, 01/06/04, 12/04 e 02/05. Entretanto, quando se compara as duas estações de monitoramento do rio Conrado, foi observado que em 68,2% dos períodos foram apresentados maiores valores para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC01, com exceção nos meses de 04/04 e 06/04. Por outro lado, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, em 50% dos períodos foram observados

os maiores valores para o conjunto de dados da estação RP01, com exceção nos meses de 04/04, 10/04 e 02/05.

5.4.6.8 Sulfato

Este íon é produzido por intermédio das reações químicas de decomposição dos minerais sulfetados (pirita, calcopirita, galena, blenda) mediante intemperismo, e também pela decomposição da matéria orgânica, em condições de anaerobiose, e pelo metabolismo bacteriano, gerando como produtos compostos de odorização desagradável. Quando decomposto e disperso parte se deposita como gipsita, barita e anglesita, e a outra parte permanece em solução sendo transportada para os corpos hídricos. A concentração de sulfato nas rochas ígneas varia de 500 mg L^{-1} , nos granitos, a 2.500 mg L^{-1} na ultrabásicas (peridotitos e piroxênios) (RANKANA & SAHAMA apud PARANÁ, 2001b). Chapman & Kimstach (apud CHAPMAN, 1996) informaram que em águas naturais a concentração de sulfato pode ser encontrada entre valores de 2 a 80 mg L^{-1} de $\text{SO}_4^{4-}(\text{aq.})$. Próximos a fontes pontuais originadas de efluentes industriais pode apresentar valores de até 1.000 mg L^{-1} de $\text{SO}_4^{4-}(\text{aq.})$. Mediante a ação antrópica, pode ser aportado nos corpos hídricos pelo uso de fertilizantes, corretivos do solo e de fungicidas.

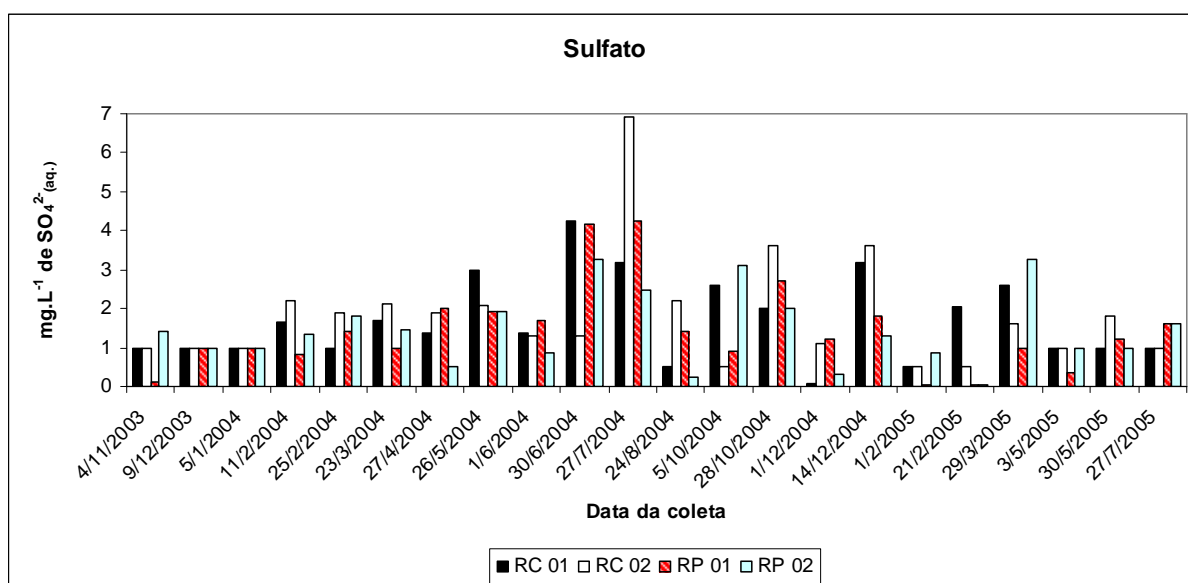


Figura 72 – Resultado dos valores obtidos para o indicador sulfato.

A Figura 72 acima mostra que os maiores valores do sulfato foram obtidos nos períodos de 30/06/04 a 27/07/04, 28/10/04, e 14/12/04, sendo que os maiores valores foram observados nos meses de 06 e 07/04. Também pode-se observar que as estações de monitoramento do rio Conrado apresentaram maiores valores em relação as estações de monitoramento do rio Pinheiro. No entanto, não ocorreram violações com relação a Resolução do CONAMA nº 375/05 (BRASIL, 2005).

Segundo o Atlas Geoquímico do Paraná (PARANÁ, 2001b) a concentração esperada na bacia hidrográfica em estudo variou de 0,12 a 0,28 mg L⁻¹. Tomazoni (2003) analisando os dados da SANEPAR, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio 1,0 mg L⁻¹. Chapman & Kimstach (1996) informou que o sulfato pode estar presente nas águas naturais em concentrações entre 2 a 80 mg L⁻¹ de S04²⁻ (aq.). Conforme a Tabela 38 pode-se observar que os valores médios obtidos foram 1,68, 1,83, 1,438, 1,44 mg L⁻¹ de S04²⁻ (aq.), respectivamente, para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01e RP02. Novamente, as estações de monitoramento do rio Pinheiro apresentaram um maior equilíbrio na concentração do íon sulfato. No entanto, a estação de monitoramento RC02 apresentou maior média do que a estação de monitoramento RC01. A Figura 73 mostra o gráfico da carga de sulfato ao longo dos períodos de coleta. Pode-se observar que as maiores cargas foram concentradas nos meses de 05/04, 06/04, 07/04, 10/04 e 12/04.

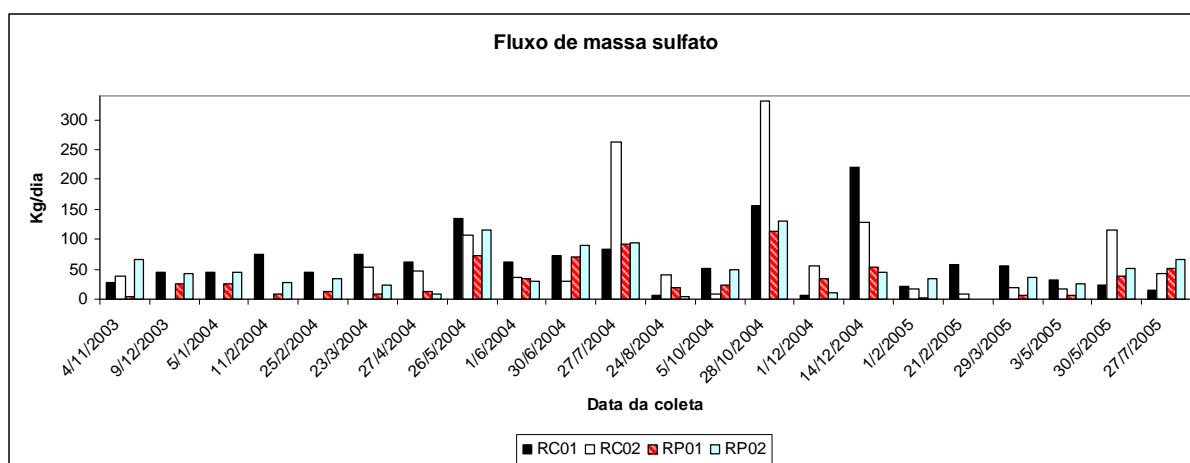


Figura 73 – Fluxo de massa do indicador sulfato.

Na Tabela 39 são apresentados os resultados da estatística descritiva para os indicadores alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, cloreto e sulfato.

Tabela 39 – Parâmetros estatísticos para os indicadores alcalinidade total, bicarbonato, dureza total, cloreto e sulfato

Variáveis	Valor Mínimo	Valor Máximo	Média	Mediana	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)	Assimetria	Curtose
RC01								
Alcalinidade Total	15,30	35,65	24,47	23,54	5,65	23,07	0,23	-1,06
Bicarbonato	18,65	43,46	29,83	2870	6,88	23,07	0,23	-1,06
Dureza Total	12,74	28,42	22,01	22,02	3,81	17,31	-0,45	0,28
Cloreto	2,00	7,72	4,91	4,90	1,24	25,30	-0,16	0,97
Sulfato	0,09	4,23	1,68	1,36	1,06	62,83	0,78	-0,00
RC02								
Alcalinidade Total	12,75	31,23	21,68	21,74	4,52	21,71	-0,09	-0,08
Bicarbonato	15,55	38,07	26,62	26,63	4,85	18,22	0,09	0,99
Dureza Total,	11,76	33,00	20,97	20,47	4,49	21,43	0,65	1,55
Cloreto	1,90	8,17	4,23	4,10	1,40	32,97	1,10	2,06
Sulfato	0,50	6,94	1,83	1,46	1,43	78,12	2,42	7,46
RP01								
Alcalinidade Total	14,45	39,60	23,19	22,31	6,12	26,40	0,88	1,04
Bicarbonato	17,61	48,28	28,38	27,20	7,40	26,06	0,88	1,13
Dureza Total,	12,74	34,00	22,68	23,00	4,26	18,76	0,14	2,14
Cloreto	1,50	6,28	3,46	3,46	1,18	33,97	0,82	0,81
Sulfato	0,05	4,23	1,44	1,20	1,11	77,34	1,31	1,93
RP02								
Alcalinidade Total	12,75	29,90	21,25	20,03	4,48	21,08	0,43	-0,32
Bicarbonato	15,54	36,54	26,12	24,74	5,32	20,35	0,41	-0,12
Dureza Total,	8,82	41,50	20,55	19,50	6,10	29,67	1,79	6,49
Cloreto	2,60	5,80	3,43	2,98	0,85	24,78	1,53	1,65
Sulfato	0,05	3,25	1,44	1,31	0,93	64,42	0,67	-0,16

Os indicadores que caracterizam o balanço mineral, descritas na Tabela 39 podem ser divididas em grupos em função da comparação entre média e mediana. O primeiro grupo foi aquele em que os indicadores responderam com valores da média e mediana próximos; o que ocorreu somente para o indicador $Cl^-_{(aq)}$ nas estações de monitoramento RCO1 e RP0, portanto nas estações à montante. O segundo grupo de indicadores foi aquele em que o valor da mediana foi superior ao valor da média. Neste grupo, foram incluídos os seguintes indicadores: dureza total (RC01), alcalinidade total e bicarbonato (RC02), dureza total (RP01) e sulfato (RP02). O terceiro grupo foi aquele onde os indicadores tiveram o valor da média superior ao da mediana. Neste grupo foram incluídos aqui os seguintes indicadores: alcalinidade total, bicarbonato e sulfato (RC01), dureza total, cloretos e sulfato (RC02), alcalinidade total, bicarbonato e sulfato (RP01), alcalinidade total, bicarbonato, dureza total e cloretos (RP02). Com relação à análise do CV, o conjunto de dados demonstra que apenas o indicador sulfato apresentou valores acima dos 40%: Desta forma, seguindo a definição de Andreotti (2005), o conjunto de dados para todas as estações de

monitoramento, e para este indicador, foram heterogêneos, sobretudo pelos valores dos períodos de 30/06/04 e 27/07/04. Os demais indicadores demonstraram um comportamento homogêneo para o conjunto de dados. Analisando, ainda, o comportamento do CV para as estações de monitoramento do rio Conrado, foi observado que, com exceção do indicador dureza total, todas as demais tiveram uma maior variação do CV na estação à montante. Entretanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro os indicadores cloreto e sulfato apresentaram maior CV na estação de monitoramento à montante, sendo que os outros indicadores apresentaram o contrário. Ainda, avaliando a assimetria e curtose, e aplicando os conceitos de Andreotti (2005), que para o estudo da bacia hidrográfica do rio Pato Branco nos deu um limite de $A=\pm 1,56$ e $C=\pm 3,12$, apenas os indicadores sulfato (RC02) e dureza total (RP01) apresentaram assimetria no conjunto de dados. Os demais indicadores apresentaram simetria em relação ao conjunto de dados. As Figuras 74 e 75, apresentam o gráfico para o comportamento do conjunto de dados para o indicador sulfato, tendo em vista este ter obtido um valor para o coeficiente de variação maior que 40%.

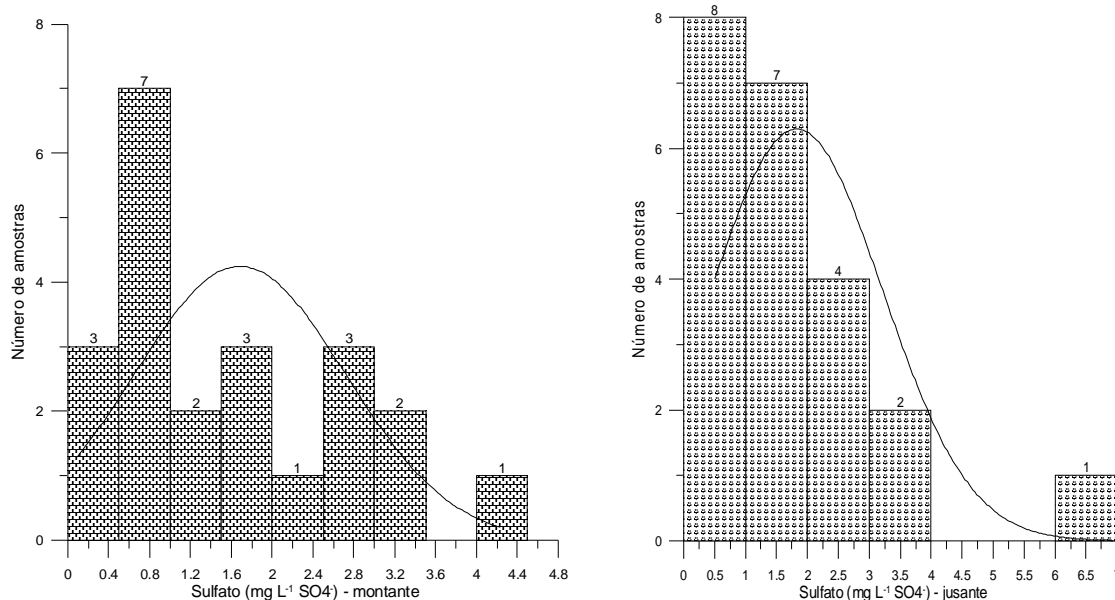


Figura 74 – Histogramas do indicador sulfato para as estações de monitoramento RC01 e RC02.

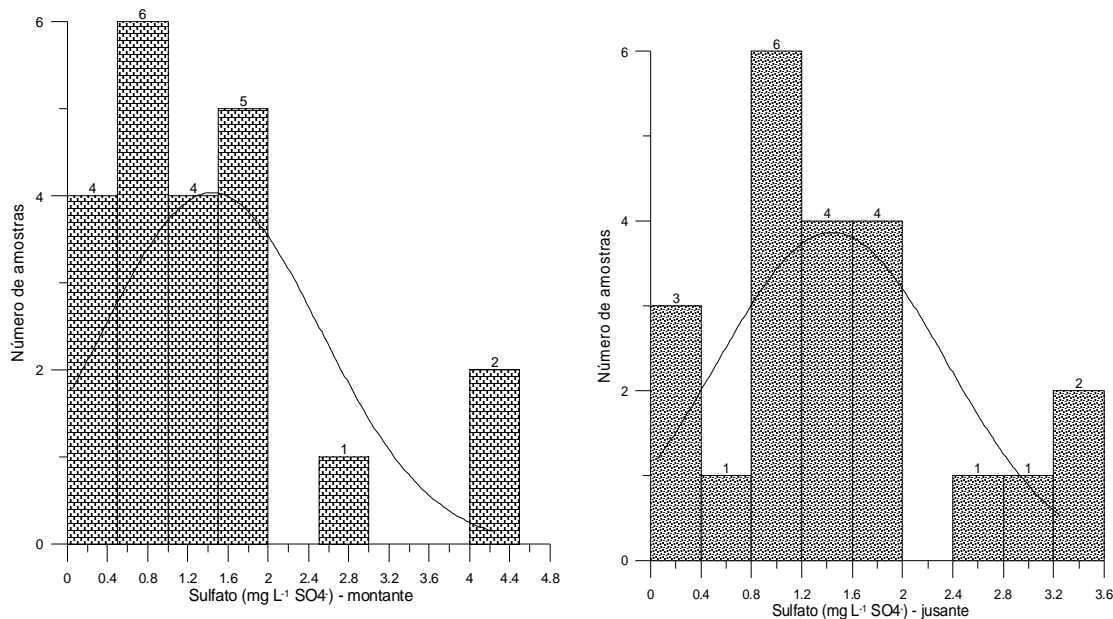


Figura 75 - Histogramas do indicador sulfato para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

5.4.6.9 Cálcio

A composição química de um corpo hídrico pode ser influenciada por vários fatores, sendo os principais a estrutura geológica da bacia de drenagem e o regime de precipitação. Isto no caso de se tratar de regiões onde a pluviosidade é baixa e a estrutura geológica é formada por rochas magmáticas, e onde afirma-se que a característica da composição química seja em função do intemperismo das rochas que compõem a estrutura geológica. Quando a estrutura geológica é formada por rochas sedimentares, e a região apresenta alta pluviosidade, a caracterização químicas destas águas, dá-se em função da composição das rochas e da bacia de drenagem (HUTCHINON apud ESTEVES, 1998). No entanto, esta composição química natural pode ser afetada pelas ações antrópicas desenvolvidas na área da bacia.

O cálcio é o quinto mais abundante nas rochas na crosta terrestre, em termos percentuais, de 3,5 % de seu peso (BGS, 1991 apud PARANÁ, 2001b). Ele forma um grande número de silicatos, carbonatos e fosfatos, sendo também um dos constituintes dos plagioclásios, de anfibólios e piroxênios.

Nas redes cristalinas este elemento pode ser substituído, parcialmente, pelo sódio, manganês, estrôncio e ítrio e elementos de terras raras, de modo que o seu comportamento geoquímico controla a ocorrência de vários elementos com traços nas rochas, sendo característicos das rochas máficas, pobres em sílica. (PARANÁ, 2001b). Portanto, no intemperismo, o cálcio é liberado mediante a drenagem natural, dos plagioclásios, piroxênios, anfibólios e epídotos e também de carbonatos e sulfatos, sendo encontrado na forma dissolvida $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$. Apresenta ainda a sua solubilidade em meios moderadamente ácidos. Minerais de cálcio sofrem intemperização fácil, podendo ser cristalizado dentro do sedimentos ou ser precipitado na forma de calcita, aragonita, apatita, dolomita e fosfato (PARANÁ, 2001b). Na bacia hidrográfica em estudo, a faixa de concentração do cálcio varia de 3,71 a 5,22 mgL^{-1} de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ (PARANÁ, 2001b). Chapman & Kimstach em Chapman (1996) informaram que a concentração de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ em águas naturais foram tipicamente menores que 15 mgL^{-1} de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$. No entanto, quando a região está inserida em rochas carbonatadas pode alcançar 30 – 100 mgL^{-1} de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$.

É elemento fundamental na dinâmica hídrica, podendo ser encontrado em duas formas principais, ou seja, carbonatos e bicarbonatos de cálcio. Estas combinações influenciam a ciclagem de outros elementos químicos, como, por exemplo, o fosfato, e também interfere nos valores do potencial hidrogeniônico. A principal entrada nos corpos hídricos é em função dos processos intempéricos, quando de causa natural, ou em função das ações antrópicas, mediante a correção dos solos para a rotação de culturas.

Sob o ponto de vista biológico, apresenta-se com importância na manutenção das estruturas da membrana celular, no crescimento de algas e de macrófitas aquáticas, e dos moluscos. (STEINBERG & MELZER apud ESTEVES, 1998). Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio de 5,88 mgL^{-1} de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$. Por outro lado, Bittencourt (1978) estudando a bacia do rio Jacutinga, região do domínio dos derrames vulcânicos, encontrou um valor médio de 6,14 mgL^{-1} de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ sendo o intervalo de 4,84 a 9,44 mgL^{-1} de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$. Como pode ser observado na Tabela 39, os valores médios de cálcio obtidos para as estações de monitoramento RC01, RC02,

RP01 e RP02, são respectivamente, 5,15, 4,96, 5,20 e 4,83 mgL⁻¹ de Ca²⁺_(aq.), portanto abaixo dos valores acima mencionados. De maneira geral, os meses de fevereiro, março, abril e maio dos anos de 2004 e 2005, e julho, agosto e outubro de 2004 apresentaram os maiores valores para a concentração do indicador cálcio. Na Figura 76 é apresentado os dados obtidos pelo cálcio nas quatro estações de monitoramento.

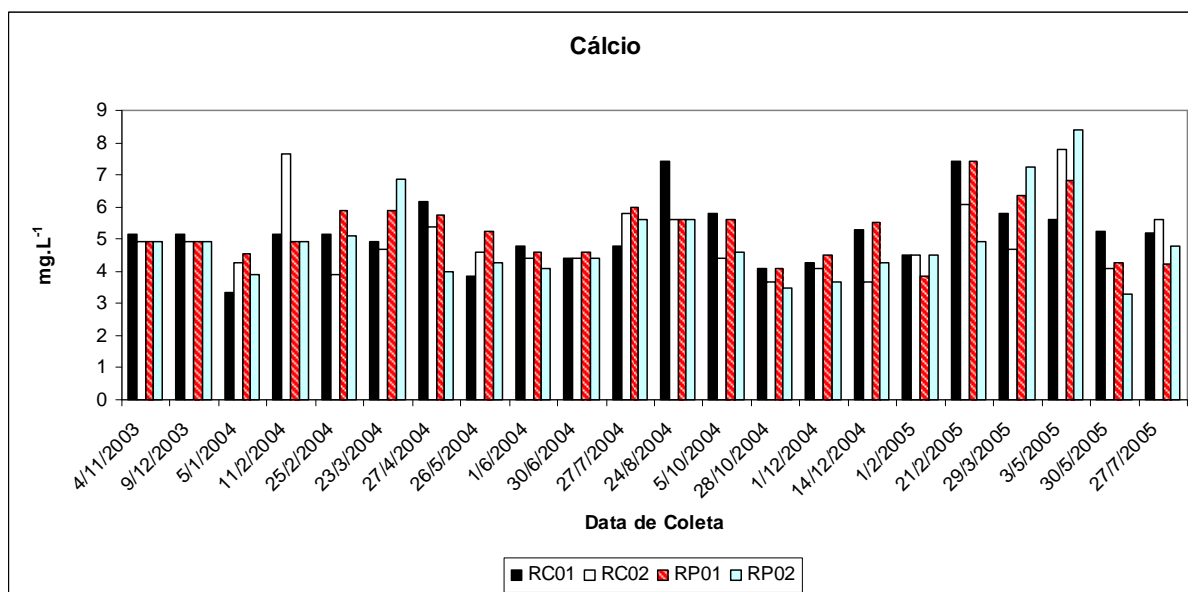


Figura 76 – Resultados dos valores obtidos para o indicador cálcio.

5.4.6.10 Magnésio

O magnésio foi considerado o oitavo elementos mais comum na crosta terrestre, com uma abundância de 1,3% em volume, sendo um elemento comum nas rochas máficas (4,6%) e ultramáficas (20,8%) (PARANÁ, 2001b). Pode, ainda, estar presente nos silicatos, óxidos e carbonatos, e pode ser substituído pelo ferro, zinco, níquel e lítio, influenciando o comportamento geoquímico destes elementos. Sofre intemperização facilmente, sendo removidos juntos com os minerais argilosos e carbonatos. Biologicamente, é importante na formação da molécula de clorofila, componente do processo fotossintético, e de processos metabólicos celulares, como no metabolismo do nitrogênio. Nos corpo hídricos prevalece na forma iônica (Mg²⁺_(aq.)). Chapman & Kimstach em Chapman (1996) informaram que muito embora o magnésio tem sido utilizado em muitos processos industriais, a sua presença nas águas naturais

dá-se em função do intemperismo das rochas ferromagnesianas, em um intervalo de 1 para 100 mgL^{-1} de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$

Na bacia hidrográfica em estudos, a faixa de concentração do magnésio foi de 1,87 a $2,47 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$ segundo o Atlas Geoquímico do Paraná (PARANÁ, 2001b).

Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio $1,72 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$. Por outro lado, Bittencourt (1978) estudando a bacia do rio Jacutinga, região do domínio dos derrames vulcânicos, encontrou um valor médio de $2,08 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$, sendo o intervalo de $0,14$ a $3,85 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$. Para a região em estudo foram encontrados valores médios de 2,29, 2,11, 2,52 e $2,29 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$, respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02 (Tabela 38). Pode-se dizer que os valores estão dentro do esperado pela citação da MINEROPAR e próximos do valor médio encontrado por Bittencourt (1978). No entanto, ficaram acima do valor médio encontrado para o rio Pato Branco. Isto pode ser explicado pelo fato de que as avaliações feitas por Tomazoni (2003) referiram-se ao ponto de captação para o abastecimento público, influenciando assim o efeito diluidor de toda a bacia. Com relação aos períodos de coleta, observou-se que, para as estações de monitoramento instaladas no rio Conrado, os maiores valores nos meses de 11/03, 03/04 (RC02), 12/04 (RC01), 02/05 e 05/05. Já para a estação de monitoramento localizadas no rio Pinheiro, os períodos de maiores valores foram nos meses de: 02/04 (RP01); 04/04, 02/05 (RP02) e 05/05.

Na Figura 77, é apresentado o gráfico com o conjunto de dados do indicador magnésio obtido nas quatro estações de monitoramento.

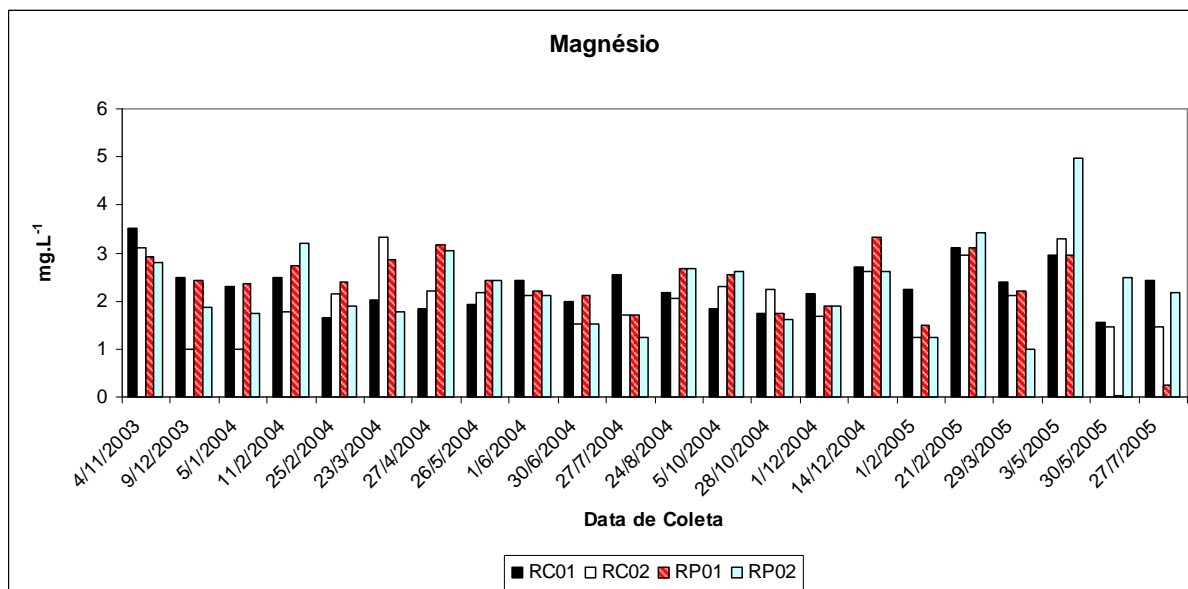


Figura 77 – Resultado dos valores obtidos para o indicador magnésio .

5.4.6.11 Sódio

O sódio é o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre, com uma percentual médio de 2,4% em volume. É encontrado na forma de silicatos sendo incorporados nos feldspato, onde, durante a diferenciação magmática, a composição dos plagioclásios muda de cálcica para sódica, tendo como resultado que rochas pobre em sílica contém cálcio e rochas ricas em sílica, como as félsicas, contém sódio. Em águas naturais geralmente são encontrados na forma iônica ($\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$). A sua concentração em águas superficiais variam em função das condições da estrutura geológica, das condições de descargas de efluentes e de teores de sais, situando-se em um intervalo de 1 mgL^{-1} de $\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$ ou menos até 100.000 mgL^{-1} de $\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$ (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996).

Na bacia hidrográfica em estudo, a concentração do sódio varia de 0,88 a $1,03 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$ segundo o Atlas Geoquímico do Paraná (PARANÁ, 2001b). Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos , encontrou-se um valor médio para o sódio de $2,36 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$. Por outro lado, Bittencourt (1978) estudando a bacia do rio Jacutinga, região do domínio dos derrames vulcânicos, encontrou um valor médio de $1,37 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$. No estudo, foram encontrados os valores médios de 3,36, 2,88, 2,54 e 2,4

mgL^{-1} de $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02 (Tabela 38). Nas estações de monitoramento do rio Conrado os valores foram superiores aos valores citados acima. Entretanto, para as estações localadas no rio Pinheiro, os valores se aproximam do valor informado por Tomazoni (2003). Com relação ao rio Conrado os períodos em que foram verificados os maiores valores foram nos meses de 03 a 05/04, 08/04, 12/04 e de 02 a 05/05, para as duas estações e 07/05 para a estação RC02. Entretanto para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, os períodos de maiores valores foram nos meses de 05/04, 10/04, 03/05, 05/05 para as duas estações e de 06/04 para a estação RP01 e 07/05 para a estação RP02. Na Figura 78 é apresentado o gráfico com o conjunto de dados do indicador sódio obtido nas quatro estações de monitoramento.

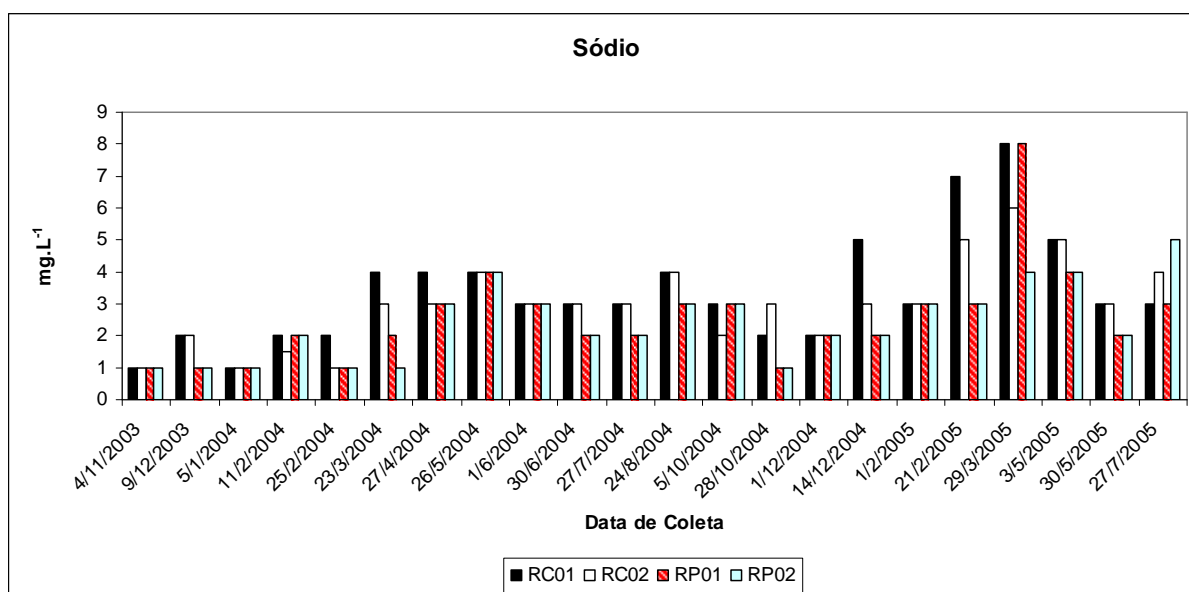


Figura 78 – Resultados dos valores obtidos para o indicador sódio .

5.4.6.12 Potássio

Este elemento é encontrado na crosta terrestre com um teor médio de 2,5%, sendo considerado em metal leve, portanto de grande dispersão, estando presente nos minerais silicatados, sendo incorporado nos retículos dos feldspatos e micas, e podendo ser substituído pelo rubídio, céσιο, bário, chumbo e tálio, afetando assim o comportamento geoquímico destes. Assim sendo, o potássio se apresenta nas águas

naturais na forma ionizada ($K^+_{(aq)}$) e em baixas concentrações, pois as rochas que contêm em sua estrutura este elemento são resistentes ao intemperismo. Em geral, o seu aporte em corpos hídricos pode ser em função do uso de sais de potássio em indústrias e fertilizantes, mediante descargas ou processo de escoamento superficial. Em geral, em função de sua alta solubilidade pode ser encontrado em concentrações geralmente menores que 10 mgL^{-1} de $K^+_{(aq)}$ até 100 mgL^{-1} de $K^+_{(aq)}$ (CHAPMAN & KIMSTACH em CHAPMAN, 1996). Na bacia hidrográfica em estudo, é encontrado na faixa de 0,54 a 0,66 mgL^{-1} de $K^+_{(aq)}$ (PARANÁ, 2001b).

Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio de $1,55 \text{ mgL}^{-1}$ de $K^+_{(aq)}$. Por outro lado, Bittencourt (1978) estudando a bacia do rio Jacutinga, região do domínio dos derrames vulcânicos, encontrou um valor médio de $0,81 \text{ mgL}^{-1}$ de $K^+_{(aq)}$.

Conforme a Tabela 39 foram encontrados os valores médios de 1,86, 1,41, 0,87 e 1,09 e $1,55 \text{ mgL}^{-1}$ de $K^+_{(aq)}$. Os valores médios encontrados para as quatro estações foram superiores aos encontrados pelos autores acima citados, mas se aproximando do valor apresentado por Tomazoni (2003). Para as estações de monitoramento do rio Conrado, os períodos de maiores valores foram nos meses de 02/04, 05/04 (RC02), 02/05 e 03/05. Todavia para as estações de monitoramento do rio Pinheiro os meses em que foram obtidos os maiores valores foram em 12/03, 02/04, 03/04 a 04/04 (RP02) e 12/04 (RP02).

Na Figura 79 é apresentado o gráfico com o conjunto de dados do indicador sódio obtido nas quatro estações de monitoramento.

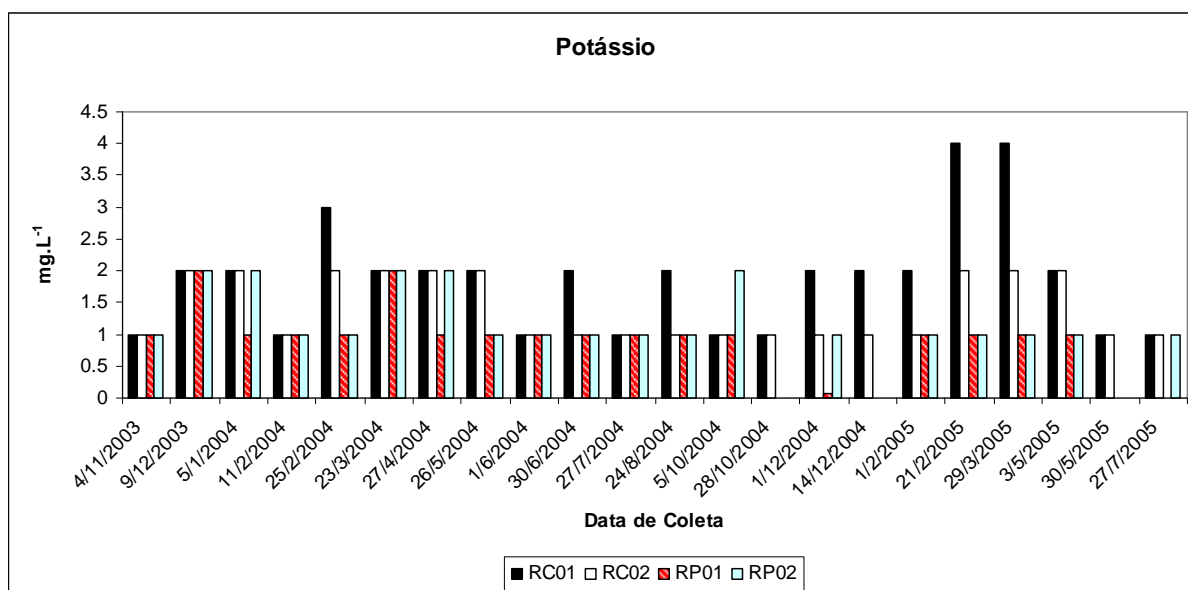


Figura 79 – Resultados dos valores obtidos para o indicador potássio.

Com relação à análise da estatística descritiva para os indicadores que compõem o balanço mineral, foi feita a avaliação para cada estação de monitoramento, procurando visualizar o comportamento do conjunto. A Tabela 40 mostra o comportamento do conjunto de dados individualizados.

Tabela 40 – Parâmetros estatísticos para os indicadores cálcio, magnésio, sódio e potássio

Variáveis	Valor mínimo	Valor máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)	Assimetria	Curtose
RC01								
Cálcio	3,35	7,40	5,16	5,15	0,98	19,08	0,73	1,11
Magnésio	1,54	3,50	2,29	2,27	0,49	21,26	0,69	0,45
Sódio	1,00	8,00	3,36	3,00	1,73	51,52	1,19	1,66
Potássio	1,00	4,00	1,86	2,00	0,89	47,69	1,182	1,37
RC02								
Cálcio	3,67	7,80	4,96	4,65	1,11	22,50	1,40	1,77
Magnésio	1,00	3,33	2,12	2,10	0,64	30,15	0,41	-0,31
Sódio	1,00	5,00	2,89	3,00	1,174	40,68	0,01	-0,49
Potássio	1,00	2,00	1,41	1,00	0,50	35,70	0,39	-2,04
RP01								
Cálcio	3,87	7,40	5,24	5,06	0,92	17,57	0,58	-0,11
Magnésio	1,48	4,61	2,52	2,42	0,67	26,66	1,33	3,38
Sódio	1,00	8,00	2,54	2,00	1,53	60,31	2,17	7,08
Potássio	0,00	2,00	0,87	1,00	0,55	64,01	-0,05	0,5
RP02								
Cálcio	3,31	8,40	4,89	4,70	1,24	25,44	1,43	2,13
Magnésio	1,01	4,98	2,29	2,14	0,89	38,87	1,25	2,74
Sódio	1,00	5,00	2,41	2,00	1,18	49,06	0,43	-0,59
Potássio	0,00	2,00	1,09	1,00	0,61	55,91	-0,03	0,02

Com relação aos cátions analisados e que caracterizam o balanço mineral para o conjunto de dados das quatro estações de monitoramento, estes podem ser divididos em grupos, considerando a comparação entre a média e a mediana, O

primeiro grupo foi constituído pelos cátions onde o valor da média foi superior ao da mediana, sendo que este comportamento foi demonstrado pela maioria dos cátions nas quatro estações de monitoramento. O segundo grupo, o valor da mediana foi superior ao da média, sendo $K^+_{(aq)}$, nas estações RC01 e RP01, e $Na^+_{(aq)}$ na estação de monitoramento RC02. O terceiro foi aquele onde o valor da mediana foi semelhante ao valor da média, no caso para o cátion $Ca^{2+}_{(aq)}$ na estação de monitoramento RC01. Com relação à análise do coeficiente de variação, o conjunto de dados demonstra que os cátions apresentaram valores abaixo dos 40% para as quatro estações de monitoramento com exceção de: $Na^+_{(aq)}$ e $K^+_{(aq)}$ nas estações de monitoramento RC01, RP01 e RP02, sendo os valores ligeiramente superiores ao limite de 40%. Com isto pode-se dizer que a maioria dos cátions teve, conforme definição de Andreotti (2005), uma homogeneidade em relação ao conjunto de dados, sendo exceção aquelas que apresentaram o CV maior que 40%. Ainda, avaliando a assimetria e curtose, e aplicando os conceitos de Andreotti (2005), que no estudo da bacia do rio Pato Branco, nos deu um limite de $A = \pm 1,56$ e $C = \pm 3,12$, dentro deste intervalo, poderia considerar como simétrico o conjunto de dados, com exceção do cátion $Na^+_{(aq)}$ na estação de monitoramento RP01.

5.4.6.13 Avaliação dos indicadores que caracterizam o balanço mineral

Com relação ao comportamento geoquímico dos dados, efetuou-se o estudo em dois períodos distintos: o primeiro relativo às coletadas amostras respeitando-se três dias sem chuvas, e o segundo em que ocorreram déficits hídricos.

Existe um relacionamento dos ciclos que movem a dinâmica da terra, os quais são denominados de ciclos geoquímicos. O primeiro, denominado de ciclo geoquímico maior, tem origem nos processos que se desenvolvem no interior da terra, onde as rochas sedimentares são enterradas mediante processos de diagênese, e após passarem por um estado profundo de metamorfismo, originam novamente rochas cristalinas. O segundo ciclo, o qual foi denominado de menor geoquímico, tem no seu desenvolvimento o inverso do processo anterior: as rochas cristalinas formadas anteriormente, ascendem à superfície da terra, passando então a sofrer ações de vários

fatores, citando entre outros, a temperatura, pluviometria, interação com os organismos (FORTECUE, 1980). A estes processos de transformação das rochas cristalinas na superfície da terra, foi dada a denominação de processos intempéricos.

Segundo Teixeira et al. (2001), o intemperismo pode ser definido como um conjunto de modificações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da terra. Ainda segundo este autor, cita como principais fatores que influenciam este processo, o clima, mediante as alterações de temperatura e distribuição das chuvas, bem como o relevo, em função das variações de infiltração e de drenagem das águas superficiais da bacia. Também, mencionou a flora e a fauna, sob o ponto de vista de fornecimento de matéria orgânica para o desenvolvimento das reações químicas, e a rocha parental que, em função de sua composição, fornece resistência diferenciada aos processos intempéricos e finalizando, o tempo de exposição das rochas aos fatores atuantes. Carvalho (1985), por sua vez, afirmou que o intemperismo é resultante da ação de alguns fatores, seja de natureza físico-química, como o potencial hidrogeniônico, potencial de redução, ação da água, temperatura e pressão, e como de fatores mecânicos, geológicos e biológicos. Por outro lado, Henderson (1982) considera o intemperismo uma conjunção dos processos de ações mecânicas e químicas. Assim sendo, classificou o intemperismo nos seguintes tipos: físico; químico e biológico.

Tais processos geram como produtos finais, elementos ou espécies químicas solúveis nos corpos hídricos, e até mesmo a formação de outros minerais ou rochas sedimentares, as quais, novamente, podem voltar para o interior da terra, fechando assim o ciclo. Estes dois ciclos condicionam então, o que se denominou de paisagens geoquímicas (FORTECUE, 1980). Este autor classificou a paisagem em três tipos: a eluvial, aqual e super-aqual. O início do processo de transformação ocorreu na paisagem eluvial (crosta terrestre), possibilitando então a interação entre os fatores que condicionam os processos intempéricos e o capital natural existente. Tal capital considerado suporte para estas transformações, foram citados no capítulo III – Procedimentos Metodológicos, na discussão da caracterização da área da bacia hidrográfica, como geologia, tipo de solo, clima, uso e ocupação do solo e a situação da artificialização do meio. Assim sendo, procurou-se avaliar em um período

extremamente curto, o ciclo menor geoquímico, também conhecido como o ciclo ambiental, pesquisando-se alguma resposta em termos de comportamento, alterações e/ou interferências na qualidade das águas superficiais dos corpos hídricos.

Na Tabela 8 do Capítulo II – Revisão da literatura sobre o Monitoramento de águas superficiais, tópico 2.12 – Caracterização de águas superficiais, foram apresentadas as relações da qualidade da água e os campos científicos do estudo, sendo visualizadas as possíveis interações dos processos geoquímicos com a hidrologia e geografia física (campos da geociências), referenciados à um corpo hídrico. Como em um corpo hídrico tem-se a existência de organismos e que estes, em suas relações, configuram um ecossistema aquático, os quais interagem com os elementos e espécies químicas transportados, ocorrendo então, a interação da biogeoquímica (ciclagem de nutrientes), a hidrobiologia (qualidade do ambiente), bem como a ecotoxicologia (bioacumulação e biomagnificação de substâncias e espécies químicas junto aos organismos), dentro do campo das biociências. E, finalmente, pensando em monitoramento para a avaliação da qualidade das águas, seria necessário a determinação dos padrões de qualidade da água, sempre em função de um determinado uso, e também a verificação de tendências de fluxo e concentrações, configurando então o campo da engenharia ambiental.

Dentro deste contexto, o objetivo foi avaliar como se deu o comportamento das variáveis ao longo do período temporal e espacial, possibilitado pela geração do conjunto de dados. Para que isto fosse possível, foram avaliadas as condições gerais do geoquímismo na área estudada, sob as condições próximas ao escoamento da base dos corpos hídricos, inclusive sendo possível diferenciar períodos de déficit hídrico com períodos de máximas das chuvas, isto relacionado às condições de solo, e períodos de eventos de chuvas. Meybeck et al. em Chapman (1996) informaram que os intervalos entre os eventos climáticos e as alterações na qualidade da água são uma relação diretamente proporcional ao tamanho das bacias hidrográficas, sendo que em rios de pequeno porte, este intervalo pode situar-se entre 12 a 36 horas. Lennox et al. (1997 apud TOLEDO & NICOLELLA, 2002) esclarecem que para coletas mensais nestas condições, elas representam em 80% das vezes as características de qualidade da água do fluxo de base.

Portanto, os processos intempéricos iniciam-se com a transformação da rocha parental. Como a estrutura geológica é formada por rochas vulcânicas, basálticas, as quais segundo Sposito (1989); Sparkars (1995) foram formadas por cerca de 59,5% de feldspato em peso, caracterizados como aluminossilicato tridimensional anidro, de ligações SiO_4 e AlO_4 , formando então um tetraedro que contém cavidades que podem ser preenchidas pelos elementos químicos Ca, Na, K, e Ba para manter a neutralidade (HUANG,1989 apud SPARKS, 1995). Estes feldspatos são divididos em dois grupos: F-álcali (KAlSi_3O_8 e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e plagioclásios ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Também com cerca de 16,8% em peso, tem-se os piroxênios (FeSiO_3) e anfibólios (tremolita ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) e hornblenda ($\text{NaCa}_2\text{Mg}_5\text{Fe}_2\text{AlSi}_7)_{22}(\text{OH})$), os quais são caracterizados como minerais ferromagnesianos com estrutura de simples cadeia, respectivamente ligada a sílica tetraédrica, sendo conhecidos como minerais secundários do solo e sendo encontrados em frações gravimétricas específicas. Finalmente as olivinas ($\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$), que são neossilicatos nos quais o Mg e Fe estão octaedricamente coordenados pelo átomo de Si (SPOSITO, 1989; SPARKS, 1995).

Na evolução deste processo, ocorreu a formação de minerais secundários transformados, denominados de argilominerais (associações de minerais do manto de alteração) como caulinita, esmectita e óxi-hidróxidos de ferro e alumínio, como fase sólida. Como fase líquida são lixiviados os cátions básicos Na, K, Ca, Mg e em menor grau a sílica. Como a média do pH encontrado para as quatro estações de monitoramento foi próximo de 7,0, portanto, dentro da faixa de valores de pH para águas naturais (5 a 9), possibilitou a ocorrência de reações de hidrólise, hidratação, dissolução e oxidação. Tais reações são governadas pelas águas meteóricas, as principais controladoras do ciclo dos elementos hidrogeoquímicos, operando ora como reagente principal, e ora como transportadores de substâncias dissolvidas e materiais particulados. Portanto, o equilíbrio do sistema tamponado hídrico é uma função da relação entre as fontes de acidez, neste caso, originada pelos ácidos fracos H_2CO_3 e H_2O , os quais promovem a liberação do cátion hidrogênio, e ainda a produção de alcalinidade, em função do aumento da concentração do ânion HCO_3^- (aq.). Estes reagentes provêm da fonte atmosférica, no caso do CO_2 e O_2 , e da biota, onde esta colabora com ligantes orgânicos e ácidos gerados no metabolismo dos seres vivos, e

ainda o CO_2 proveniente da decomposição dos organismos vivos (MOREL e HERING, 1993; STUMM e MORGAN (1996). Logo o $\text{H}^+_{(\text{aq.})}$ desloca os cátions alcalinos $\text{K}^+_{(\text{aq.})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq.})}$ e alcalinos terrosos $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq.})}$ e $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq.})}$, sendo estes oriundos dos alumino silicatos.

Assim sendo, pode-se calcular a relação entre os óxidos de silício e alumínio, bem como os cátions básicos liberados. Desta forma, define-se qual seria o domínio do processo de transformação da rocha parental. Tomazoni (2003) estudando várias bacias hidrográficas da região utilizando o método de Tardy (1971), encontrou o domínio da monossilicalização. Este domínio remete a liberação completa dos cátions básicos e eliminação de parte da sílica, gerando um argilomineral denominado de caulinita (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$). Isto significa, em termos estruturais que as folhas de alumínio são iguais às folhas de silício. Os resultados neste trabalho podem ter sido prejudicados em função de que a metodologia empregada para a determinação da sílica originou valores baixos. Portanto, utilizando os valores encontrados para a sílica, o domínio observado foi o da monossilicalização e bissialitização, cujas relações foram de 4,79; 4,66; 4,61 e 4,63, respectivamente para as estações de monitoramento RC 01, RC02, RP01 e RP02. Uma outra avaliação desenvolvida foi a discussão do comportamento de determinados elementos químicos no ambiente, através da sua capacidade de movimentação ao longo das paisagens. Para a configuração da composição química da crosta existente na área de estudo, no caso rochas vulcânicas tipo basálticas, baseou-se no trabalho de Piccirilo & Melfi (1988), cuja composição escolhida foi a que mais se aproxima da área de estudo, no caso a amostra 746. Esta amostra foi caracterizada, tendo-se a seguinte composição em % de óxidos: SiO_2 (50,89); Al_2O_3 (13,29); TiO_2 (2,93); Fe_2O_3 (5,27); FeO (8,0); CaO (8,18); MgO (3,59); Na_2O (2,53); K_2O (1,67); MnO (0,27) e P_2O_5 (0,72). Tal composição foi utilizada para calcular a mobilidade dos elementos químicos levando-se em consideração a análise química dos períodos de coleta. De acordo, Henderson (1982) esclarece que, em função do comportamento dos elementos químicos e mediante a utilização de modelos de simulação, pode-se determinar o padrão de migração para muitos elementos móveis.

Polinov (1951 apud FORTEESCUE,1980) definiu séries de migrações por elemento em paisagens geoquímicas, conforme Tabela 41.

Tabela 41 - Classificação de elementos migrantes

Classe de elemento migrante	Ordem de migração	Índice de migração
Removidos energeticamente	Cl (Br, I), S	2nx10
Removidos facilmente	Ca, Na, Mg, K	N
Móvel	SiO ₂ (silicato), P, Mn	n10
Inertes	Fe, Al, Ti	N10 ²
Praticamente imóveis	SiO ₂	n10x

FONTE: POLINOV (1951) apud FORSTECUE (1980).

Kozłowski (1972 apud FORTEESCUE, 1980), iniciou um trabalho com descrição de correntes imaginárias de substâncias existentes na paisagem, em função de um determinado período de tempo. Ele dividiu essas correntes em duas classes: 1 - migrantes independentes, que criam uma fase de movimento ou corrente na paisagem e; 2 - migrantes dependentes, que são transportados pelos independentes. No caso, o fluxo da água seria um migrante independente, e as substâncias dissolvidas, bem como os sólidos nela transportada seriam os migrantes dependentes.

Para a avaliação do comportamento de mobilidade dos cátions maiores, foi utilizado o método de Tardy (1971), através de uma planilha eletrônica, na qual foram verificadas as seguintes tendências em relação aos valores médios das 22 amostras para cada estação de monitoramento: **K>Na>Mg=Ca>SiO₂>Mn>Fe** (RC01); **K>Na>Ca>Mg>SiO₂>Mn>Fe** (RC02), **Na>Mg>Ca>K>SiO₂>Mn>Fe** (RP01) e **Na>K>Mg>Ca>SiO₂>Mn>Fe** (RP02). Pode-se verificar uma alternância muito grande nesta relação, entre os elementos químicos mais móveis. Esta relação altera-se com a composição química da crosta escolhida, caso fosse eleito um valor médio das rochas da região sudoeste do estado do Paraná, cujo resultado poderia ser outro com relação à mobilidade dos elementos químicos. Para o período de déficit hídrico, pode se observar que, apesar da alternância, o elemento químico calcio teve maior mobilidade que o magnésio na maioria das datas, assim acontecendo também com o potássio.

Polinov (1951 apud FORTEESCUE, 1980), informaram que em relação aos elementos observados, os ânions de cloro e enxofre são os mais móveis, e que existe

um grupo de mobilidade intermediária, sendo estes constituídos pelo cálcio, magnésio, sódio e o potássio, e um outro grupo, relativamente imóvel, onde se inclui o silício, o alumínio e o ferro. A relação acima mencionada pode ser demonstrada da seguinte forma: **Cl>SO₄>Ca>Na>Mg>K>SiO₂>Al₂O₃>Fe₂O₃.**

Tomazoni (2003), determinando a mobilidade dos elementos na bacia hidrográfica do rio Pinhal, utilizando o mesmo método, encontrou a seguinte relação para a distribuição da mobilidade relativa para duas amostras:

☒ **Amostras de 03-11-96 K>Ca>Na> SiO₂>Mg;**

☒ **Amostras de 06-04-97 Ca>K>Na>Mg>SiO₂**

A troca de posição entre a mobilidade do Ca e K e SiO₂ e Mg ocorreu nesse caso, em função de eventos de chuvas, repercutido nas amostras coletadas em 03/11/96, possibilitando um intenso transporte e diluição de materiais dissolvidos e por consequência, os teores foram baixos para a maioria das espécies. Na campanha de 06/04/97, a coleta das amostras coincidiu com período de intensa estiagem (40 dias sem precipitação). Em função disso, a concentração de material dissolvido é alta, havendo maior percentagem das espécies mais solúveis.

Na Figura 80 é demonstrado o comportamento do fluxo de massa dos elementos catiônicos, ao longo do período, verificando-se um comportamento similar entre as quatro estações. No entanto, a principal diferença observada foi o aumento da carga do elemento sódio, em períodos diferenciados para as estações do rio Conrado, e em períodos iguais para as estações do rio Pinheiro. As maiores cargas foram obtidas em épocas de eventos de chuvas.

Na coleta da data de 26/05/04 foi obtido uma maior carga para as quatro estações de monitoramento.

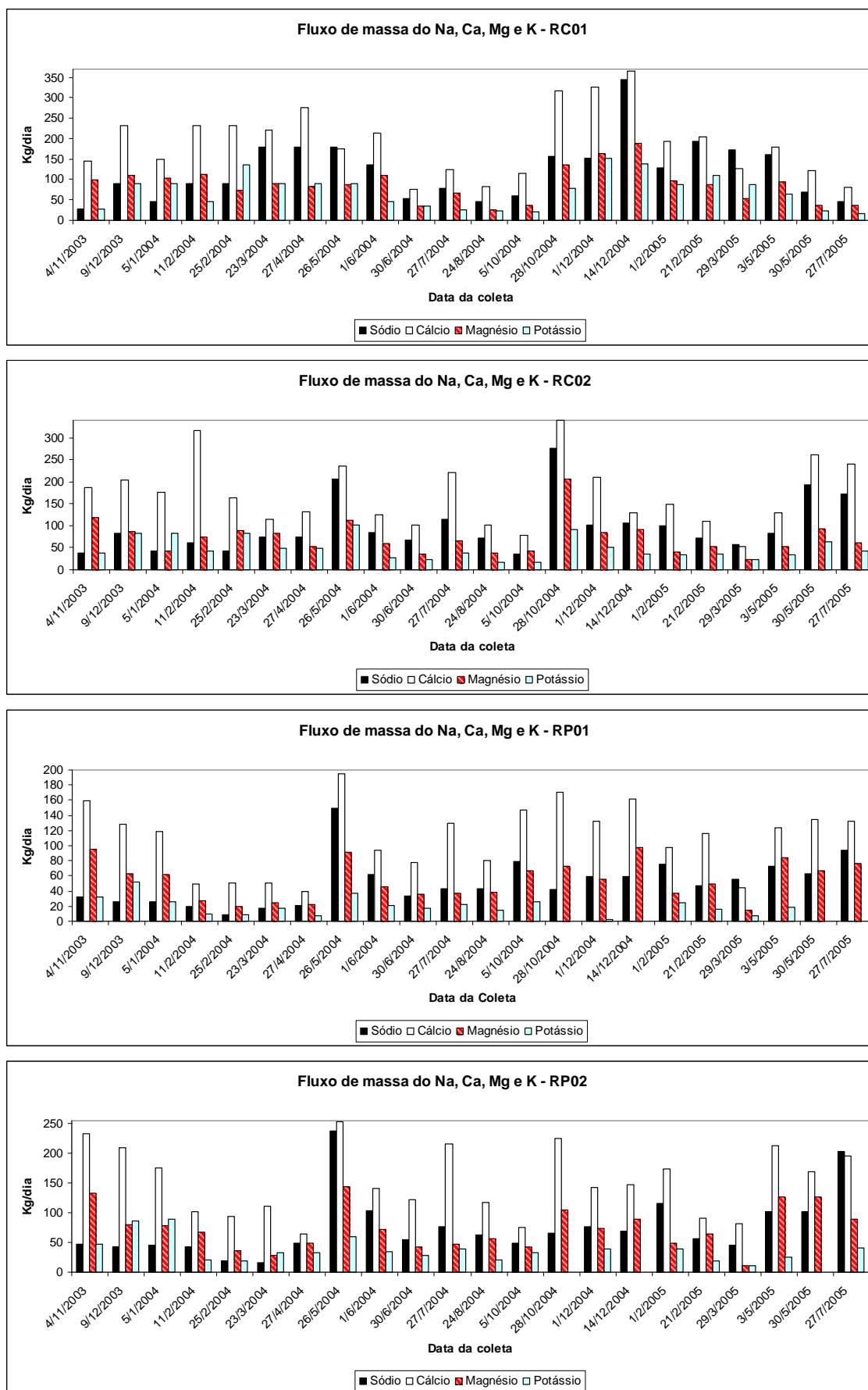


Figura 80 – Fluxo de massa dos elementos cálcio, magnésio, potássio e sódio.

5.4.7 Indicadores que Caracterizam os Metais Pesados

5.4.7.1 Cobre e Zinco

Os elementos químicos que ocorrem na natureza em pequenas concentrações são denominados de elementos traços. Esta denominação é caracterizada em função de que não é possível distinguir entre o metal e o não-metal quando a ocorrência deste se dá em baixas concentrações (ESTEVES, 1998). As principais fontes destes elementos traços, importantes para o metabolismo do meio aquático, são os processos intempéricos de rochas e os aspectos erosivos dos solos ricos neste material. Com relação ao cobre e o zinco, a camada terrestre superior apresenta respectivamente cerca de 0,007% e 0,012%. Os solos contêm em média de 2 a 100 mg de cobre por kg de matéria seca, e de 100 a 300 mgKg⁻¹ de zinco sendo acompanhado do chumbo e do cádmio, mediante o mineral blenda e espató de zinco (DVWK, 1999). Uma outra fonte de aporte de elementos traços são os efluentes líquidos industriais, e os produtos agroquímicos aplicados em culturas, principalmente empregados como algicidas e fungicidas. No caso do zinco, as principais entradas seriam através dos efluentes industriais principalmente as indústrias galvânicas e dos pesticidas utilizados na agricultura. Os efluentes industriais possuem um teor médio de zinco de 0,1 a 1 mgL⁻¹ de Zn (DVWK, 1999) Também pode ser aportado pela atmosfera através das queimadas e emissões lançadas diretamente na atmosfera.

Sob o ponto de vista químico, os elementos traços podem ser encontrados na forma iônica, complexada e particulada, neste caso nos sedimentos e biomassa. Geralmente a 20° C a hidrossolubilidade para o nitrato de cobre II é de 1219 gL⁻¹ e para o sulfato de cobre de 105 gL⁻¹. Por outro lado, nesta temperatura, os óxidos e carbonatos de zinco são insolúveis, sendo bastante hidrossólúvel na forma de cloreto de zinco (3,67 kgL⁻¹) As outras formas como hidróxidos, óxidos são praticamente insolúveis a esta temperatura (DVWK, 1999).

O comportamento em corpos hídricos, em termos de concentração depende das características geológicas das bacias de drenagem e do tipo de atividades desenvolvidas no uso e ocupação do solo. A forma mais freqüente no transporte é na

forma dissolvida ou ligada ao material em suspensão. Se não existe atividade industrial que lança efluente líquido no corpo hídrico, predomina a forma ligada ao material particulado. No entanto, se existe o aporte de efluentes industriais, ou a aplicação de produtos que contêm os elementos traços predomina a forma dissolvida.

No caso do cobre, RUHRVERBAND (1973) analisando as águas do rio Reno na Alemanha encontrou valores entre 0,5 e 35 μgL^{-1} , e de 10 a 150 μgL^{-1} de zinco. Já para o rio Elba, foram encontrados valores entre 1,5 a 3 μgL^{-1} , e de 22-50 μgL^{-1} de zinco.(DVWK, 1999). Por outro lado, GIBBS (1973 apud ESTEVES, 1998) analisando as águas do rio Amazonas, encontrou os seguintes valores: para a fase dissolvida 6,9 $\mu\text{g/L}$ e para a fase ligada ao material particulado 93,1 μgL^{-1} . Furch (1984) analisando as águas do rio Solimões e Negro encontrou respectivamente; 2,4 e 1,8 μgL^{-1} . No caso do zinco, os valores encontrados foram de 3,2 e 4,1 μgL^{-1} respectivamente. Para todas as estações de monitoramento, o conjunto de dados, apresentou, para os indicadores cobre e zinco, valores abaixo do limite de detecção do método, ou seja $< 0,05 \text{ mgL}^{-1}$ (50 μgL^{-1}).

A Resolução CONAMA 357/05, para rios enquadrados como de classe 2, considera o limite de cobre dissolvido de 0,009 mgL^{-1} de Cu (9 $\mu\text{g/L}$), e para o zinco um valor de 0,18 mg/L (180 μgL^{-1}). Com relação ao último indicador pode se verificar que os valores encontram-se dentro dos limites estabelecidos na resolução citada. No entanto, para o indicador cobre, ocorreu um problema de sensibilidade do limite do método, o qual apresentou o valor $< 0,05 \text{ mgL}^{-1}$. Demayo e Steel (apud CHAPMAN 1996), discutindo a respeito da questão do limite de detecção do método, para amostras de água contendo concentração abaixo do limite de detecção da técnica, apresentou que os resultados podem ser informados de quatro maneiras a seguir: como não detectado (ND); valores menores que o L.D. ($< \text{L.D.}$); detecção da metade do limite (0,5 LD); ou zero. Com isto, o conjunto de dados são reduzidos para o menor valor final da distribuição e são chamados de censurado oficialmente. Observando estes conceitos e analisando sob o ponto mais crítico, em termos de qualidade da água, infere-se que o cobre esteja acima do valor limite da resolução acima citada. No entanto, se for inferido que o valor menor que o limite de detecção seria 0, o conjunto de dados ficaria dentro do limite da resolução.

5.4.7.2 Ferro Total

Este elemento é o principal constituinte dos silicatos ferromagnesianos, como as olivinas, piroxênios, anfibólios e biotita. Participa, ainda, biologicamente, como micronutriente indispensável ao metabolismo dos seres vivos, como na ciclagem do fosfato.

Em função do pH, temperatura e potencial redox se apresenta de várias formas químicas. Em geral, na grande maioria das soluções aquosas superficiais, onde o valor do pH situa-se entre 5 a 8,5 unidades, encontra-se o elemento ferro em concentrações baixas na forma do íon $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq.})}$ e $\text{FeOH}^{2+}_{(\text{aq.})}$. Em soluções onde o valor do pH é menor que 7,5 unidades, e baixos teores de oxigênio e do potencial redox, ocorre a redução de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq.})}$ a $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq.})}$. Assim, a precipitação do ferro ocorre na forma de hidróxido, carbonato e sulfeto (CARVALHO, 1985). Desse modo, um aumento nos valores de potencial hidrogeniônico conduz para a precipitação do ferro. FENZL (1988) informou que em valores de pH acima de 4,8 a solubilidade do íon $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq.})}$ é inferior a $0,01 \text{ mgL}^{-1}$. Em geral, a concentração de ferro em águas oxigenadas são baixas e próximas de zero. Porém, em águas reduzidas pode apresentar concentrações de ferro, geralmente entre 1 a 10 mgL^{-1} (FENZL, 1988).

Chapman & Kimstach (1996) informaram que em águas de superfície aerada a concentração de ferro dissolvido seria próximo de $5 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$, para águas com pH variando entre 6.6 a 8.5 unidades. A Figura 81 apresenta o conjunto de dados para o indicador ferro total encontrado nas quatro estações de monitoramento.

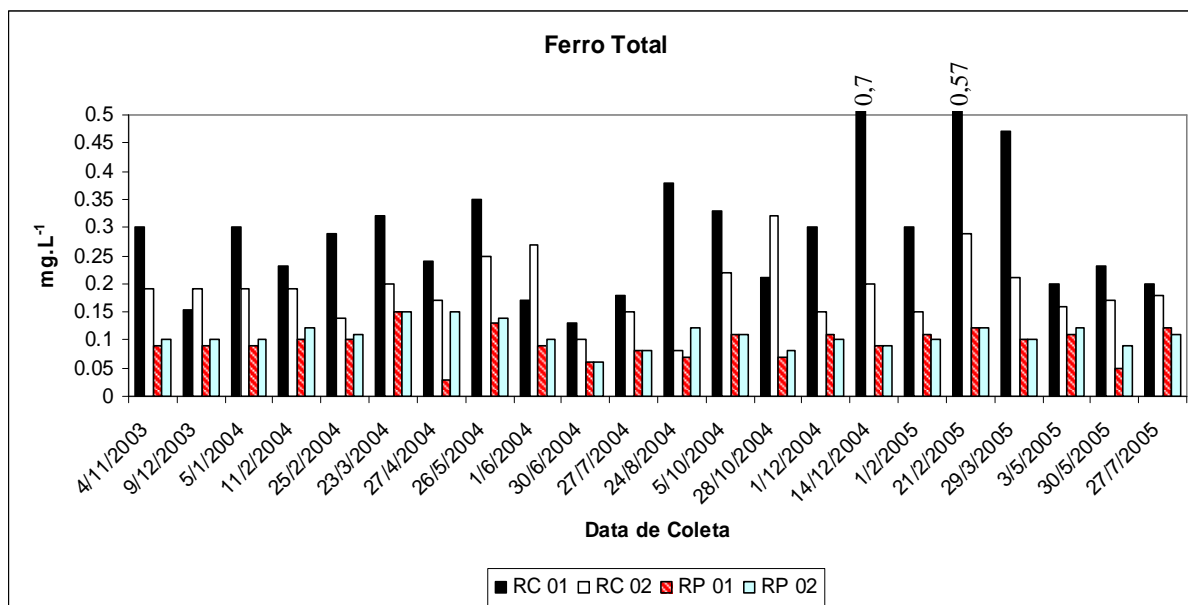


Figura 81 – Resultado dos valores obtidos para o indicador ferro total.

A Figura 81 demonstra que as estações de monitoramento do rio Conrado obtiveram maiores valores para o ferro total do que as estações de monitoramento do rio Pinheiro. No entanto, analisando as duas estações do rio Conrado, foi verificado que em 87% dos períodos de campanha foram obtidos maiores valores para a estação de monitoramento RC01. Todavia, nas datas de 09/12/03, 1/06/04 e 28/10/04, a estação de monitoramento RC02, apresentaram valores superiores à estação RC01. Dentro do espaço temporal, foi observado que no período de 14 /12/04 a 29/03/05 foram obtidos os maiores valores para o ferro total. Entretanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, na maioria das campanhas os valores da estação RP01 foram próximos a da estação RP02, com exceção das datas de 27/04/04 e 24/08/04, onde a estação de monitoramento RP02 apresentou maiores valores que a estação RP01. O conjunto de dados inferem que, para o indicador ferro total, o rio Pinheiro apresentou-se como um corpo hídrico mais equilibrado e protegido que o rio Conrado. Segundo o Atlas Geoquímico do Estado do Paraná, os teores de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ para a bacia estudada é na faixa de 0,012 a 0,022 mg L^{-1} (PARANÁ, 2001b). Tomazoni (2003) analisando os dados da Sanepar, para a captação do rio Pato Branco, ao longo dos anos, encontrou um valor médio para o ferro total de 0,54 mg L^{-1} . Chapman & Kimstach em Chapman (1996) informaram que em águas bem oxigenadas os valores previstos para o ferro seria na ordem de poucos microgramas. Na Tabela 40 pode verificar que o

valor médio do teor de ferro total foi de $0,298 \text{ mg L}^{-1}$, $0,189 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente para as estações de monitoramento RC01 e RC02. Para as estações de monitoramento do rio Pinheiro os valores médios foram mais baixos, sendo de $0,094 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,107 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente para as estações RP01 e RP02.

5.4.7.3 Manganês

Este elemento também tem origem nos processos magmáticos sendo um componente das rochas básicas (cerca de 1.300 mgL^{-1}), ultrabásicas (1.000 mgL^{-1}), e nas ácidas (300 mgL^{-1}). O fator que regula o comportamento geoquímico do manganês é as condições de oxi-redução do ambiente deposicional (PARANÁ, 2001b). Em geral pode ser encontrado na forma mineral da magnetita, ilmenita, mas em grande parte é encontrado na forma de óxidos secundários. Sob o ponto de vista da drenagem das bacias, o manganês pode ocorrer em grande variedades de fase, tais quais, os silicatos ferromagnesianos, óxidos de Fe-Mn e em argilos minerais. Quando estamos em meio alcalino e ambientes oxidantes a dissolução do Mn ocorre de forma lenta, mas sob condições redutoras e ácidas, governadas pelo Potencial de Oxi-redução (Eh) do ambiente a dissolução é rápida. Em condições de água perto da neutralidade o manganês pode ser encontrado na forma de $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$.

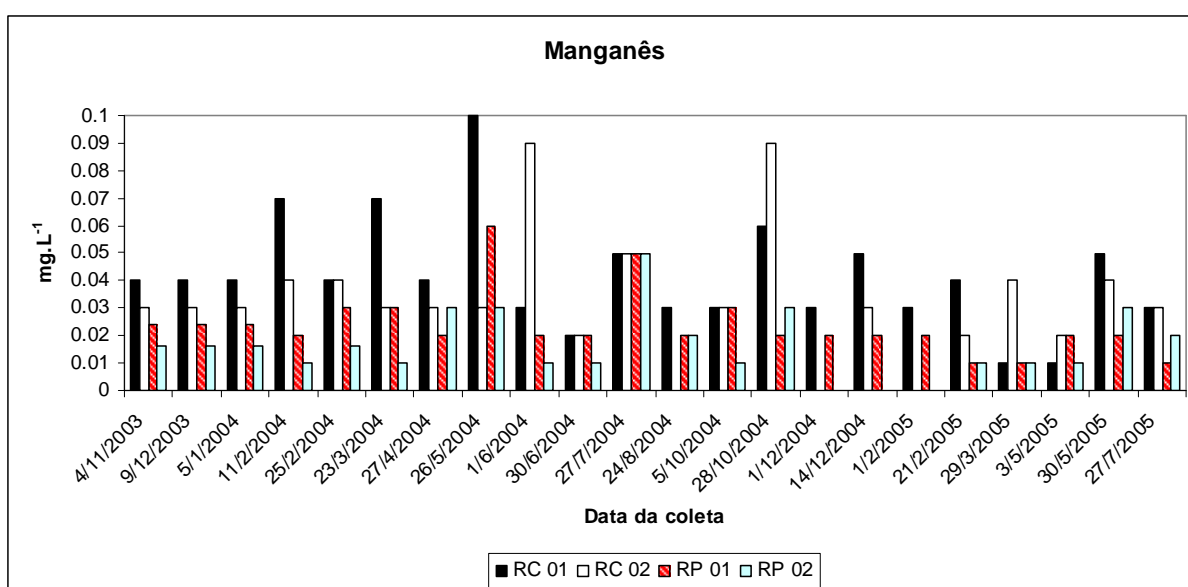


Figura 82 – Resultado dos valores obtidos para o indicador manganês.

A Figura 82 apresenta o conjunto de dados para o indicador manganês nas quatro estações de monitoramento, mostra que, novamente, os maiores valores para o conjunto de dados, foram obtidas para as estações de monitoramento do rio Conrado em relação as estações de monitoramento do rio Pinheiro. Analisando as estações do rio Conrado, foi observado que a estação RC01 apresentou os maiores valores em 87% dos período de campanha, sendo exceção as datas de 1/06/04, 28/10/04 e 23/03/05. Com relação as estações de monitoramento do rio Pinheiro, em 87% dos períodos de campanha a estação RP01 apresentou maiores valores em relação à estação RP02, com exceção nas datas de 27/04/04, 28/10/04, e 30/05/05. Portanto conclue-se que as estações à montante apresentaram os maiores valores para o manganês nos dois rios. Os valores encontrados para o indicador manganês estão próximos aos valores apresentados pela PARANÁ (2001b), no Atlas Geoquímico do Paraná, para a bacia hidrográfica em estudo, no intervalo de de 0,044 a 0,057 mg L⁻¹ como Mn²⁺_(aq.). Furch, 1984, estudando as águas dos rios Solimões e Negro, encontrou os seguintes teores de manganês, 5,9 µg L⁻¹ (0,0059 mg L⁻¹) e 9,0 µg L⁻¹ (0,009 mg L⁻¹) respectivamente.

Na Tabela 42 , onde foi apresentado os dados da estatística descritiva para os indicadores ferro total e manganês, pode se observar que os valores médios foram de 0,041, 0,033, 0,024 e 0,016 mg L⁻¹ como Mn²⁺_(aq.), respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02, para o indicador manganês. Estes valores estão abaixo dos valores citados no Atlas Geoquímico do Paraná.

Tabela 42 – Parâmetros estatísticos para os indicadores ferro total e manganês

	Ferro total				Manganês			
	RC01	RC02	RP01	RP02	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor mínimo	0,013	0,08	0,03	0,06	0,01	0	0,01	0
Valor máximo	0,07	0,32	0,15	0,15	0,10	0,09	0,06	0,05
Média	0,30	0,19	0,09	0,11	0,04	0,03	0,02	0,01
Mediana	0,29	0,19	0,09	0,10	0,04	0,03	0,02	0,01
Desvio padrão	0,14	0,06	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
Coefficiente de Variação (%)	20,56	29,63	28,72	20,56	51,22	69,70	50	75
Assimetria	1,54	0,47	-0,38	0,27	1,07	1,21	1,93	1,08
Curtose	2,70	0,61	1,94	0,46	2,06	2,50	4,51	1,66

Para os dois indicadores foi observado, em relação ao conjunto de dados, que os valores da média e da mediana estão próximos. No entanto, o indicador ferro

total apresentou valores para o coeficiente de variação abaixo dos 40%, o que infere-se uma certa homogeneidade para o conjunto de dados (ANDREOTTI, 2005). Por outro lado, para o indicador manganês, o CV foi acima dos 40% o que indica uma distribuição assimétrica no conjunto de dados. As maiores variações dos valores foram verificadas nas estações à jusante.

5.4.8 Indicadores ecológicos

5.4.8.1 Avaliação ecotoxicológica

Com a consideração pela Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005), de que se deve avaliar o nível de ecotoxicidade para o monitoramento da qualidade das águas superficiais, onde referencia que, para rios de classe 2, deve-se ter a ausência total de toxicidade. Desta forma, para avaliar o nível de toxicidade, utilizou-se o teste de efeito de toxicidade aguda, em relação aos organismos aquáticos. Este teste é mais crítico em relação ao efeito de toxicidade crônica, pois significou a detecção de efeitos de substâncias que causam a morte de organismos vivos. O conjunto de dados para este indicador apresentou valores superiores aos limites da resolução acima citada.

Analisando o conjunto de dados obtidos para as águas do rio Conrado, foi observado que, para a estação de monitoramento RC01 não ocorreram toxicidade para o organismo *Daphnia magna* e que 22% das amostras foram tóxicas para a bactéria *Vibrio fischeri*. Na estação de monitoramento RC02, 15% das amostras foram tóxicas para o organismo *D. magna*, e 17% das amostras foram tóxicas para a bactéria *V. Fischeri*. Podemos ainda notar, que na data de 25/02/04 ocorreram as alterações da diluição (fator de diluição 4), para o organismo *V. Fischeri* para as duas estações de monitoramento, a RC01 e RC02. Na data de 23/03/04 ocorreram as alterações para a bactéria *V. Fischeri* na estação RC01, e para os dois organismos na estação de monitoramento RC02. Ainda, na data de 27/07/04, ocorreram alterações nos valores do fator de diluição para os dois organismos apenas na estação de monitoramento RC02.

Logo para o rio Conrado, observamos que as duas estações responderam com o mesmo comportamento, mas que a bactéria *V. Fischeri* demonstrou mais sensibilidade nas respostas do teste de toxicidade aguda.

Com relação à resposta das águas superficiais do rio Pinheiro, foi observado que para a estação de monitoramento RP01 ocorreu a toxicidade para 5% das amostras para *Daphnia magna* e 27,5% das amostras foram tóxicas para a bactéria *Vibrio fischeri*. Na estação de monitoramento RP02, 4,5% das amostras foram tóxicas para o *D. magna*, e 10% das amostras foram tóxicas para a bactéria *V. Fischeri*. Pode-se ainda notar, que na data de 25/02/04 ocorreram às alterações do fator de diluição para os dois organismos, para a estação de monitoramento RP01. Na data de 1/12/04 ocorreram alterações para o organismo *D. magna*, na estação RP01 e para a bactéria *V. Fischeri* na estação RP02. Nas datas de 23/03/04, 27/04/04, 30/06/4 e 29/03/05 ocorreram alterações apenas para a bactéria *V. fischeri* na estação RP01. Enquanto que na data de 23/04/04 ocorreu alteração para a bactéria *V. Fischeri* no monitoramento RP02. Logo para o rio Pinheiro, observamos que na estação RP01 ocorreram mais alterações do que a estação RP02, e que mais uma vez, a bactéria *V. Fischeri* demonstrou mais sensibilidade nas respostas do teste de toxicidade aguda, o que demonstra a importância de se utilizar no monitoramento os organismos de vários níveis tróficos.

Analisando as médias para o conjunto de dados foi observado que para o organismo *D. magna* foram obtido as seguintes médias: 1,0 (RC01); 1,13 (RC02); 1,13 (RP01) e 1,04 (RP02). Já Para o organismo *V. Fischeri* foi observado as seguintes valores médios: 1,36 (RC01); 1,31 (RC02); 1,31 (RP01) e 1,27 (RP02). Desta forma, todas as estações de monitoramento violaram o limite para a ecotoxicidade, para estes dois organismos. Ainda não foi observado correlação destes dois organismos com as demais variáveis físico-químicas. Na Figura 83, foram apresentados os valores obtidos para os dois organismos nas quatro estações de monitoramento..

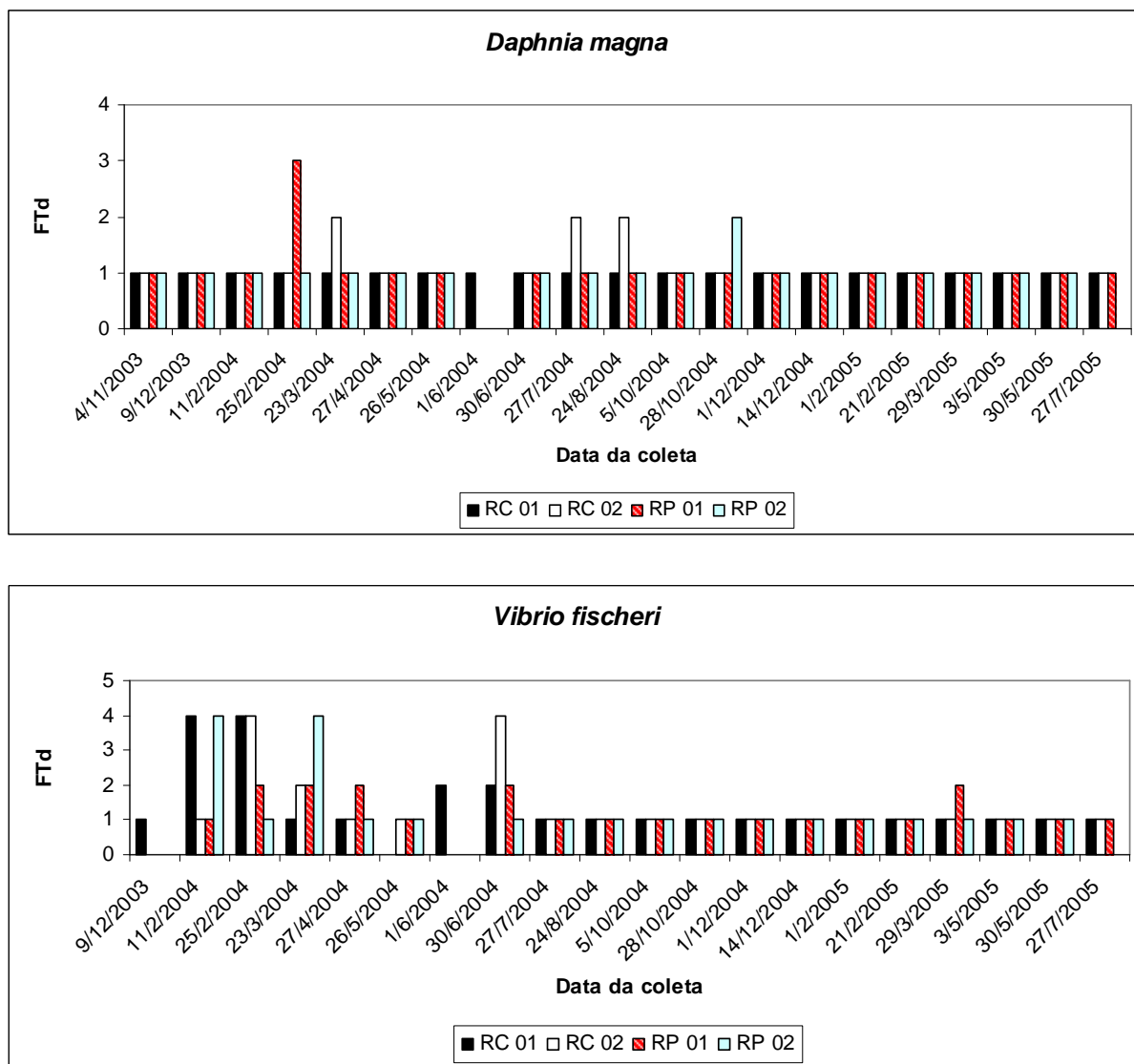


Figura 83 – Resultado dos valores obtidos para *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*.

O que podemos observar é que os efeitos agudos ocorreram nas datas em que, na bacia estudada, ocorrem as atividades de rotação de culturas, com a conseqüente utilização de agrotóxicos, e a disposição de dejetos de suínos no solo, como fertilizante orgânico. A data de junho faria referência apenas à disposição dos dejetos de suínos no solo.

Entretando, com relação ao comportamento da estação RP01 ter apresentado maiores alterações provavelmente foi devido ao fato de que a atividade mais desenvolvidas à montante da estação de amostragem, fora a pecuária, a qual associada ao gradiente altimétrico, possibilitou um maior aporte de substâncias que poderiam gerar efeitos na fauna aquática.

Com relação a maior sensibilidade apresentada pela bactéria *V. Fischeri*, em relação ao organismo *D. magna*, a resposta pode ser dada em função do comportamento dos organismos quanto a sua alimentação. O organismo *D. magna* alimenta-se por filtração, onde a absorção de substâncias tóxicas se dá por meio do trato digestivo, e de forma geral, este passa a ser considerado uma barreira para a absorção destas substâncias. Assim sendo, o que pode ter ocorrido foi, após o aporte da matéria orgânica na água, este sistema pode ter retido, por algum mecanismo, as substâncias tóxicas. (NIEWEGLOWSKY, 2006).

Entretanto, o comportamento da bactéria luminescente *V. fischeri*, é diferente do organismo anterior, pois esta não possui em seu mecanismo, algo que poderia funcionar como uma barreira. Logo, ela realiza as trocas com o meio diretamente através da membrana celular, e assim tem exposição direta às possíveis substâncias tóxicas presentes nas águas superficiais. Desta forma, e por meio desta estrutura, os componentes xenobióticos, podem alterar a configuração bioquímica dos receptores de membrana, causando desequilíbrio energético nas células, e assim possibilitam que a bactéria pare de produzir luminescência, sendo a produção da luminescência o indicador medido durante o teste. Assim sendo, este organismo respondeu com maior sensibilidade que a *D. magna* (NIEWEGLOSKY, 2006). Os efeitos mais acentuados em termos de toxicidade foram observados nas estações de monitoramento RC01 e RP02, relacionados aos maiores valores para a bactéria *V. Fischeri*. Manifestamos que não foi possível um estudo da relação dos efeitos apresentados com as substâncias tóxicas.

Entretanto, procurou-se buscar alguma correlação do resultado ecotoxicológico com o resultado das variáveis físico-químicas. Assim sendo, foram estabelecidas as correlações entre estes resultados, mas não foi evidenciada nenhuma correlação. Procurou-se então buscar alguma variável que tenha apresentado uma anormalidade, em relação a valores de concentração, nas datas em que ocorreram os maiores efeitos na ecotoxicologia, e também não foram obtidas respostas.

Knie & Lopes (2004), estudando o efeito dos compostos químicos em relação aos organismos aquáticos do rio Cachoeira em Joinville – SC observou que não existe correlação entre a detecção dos efeitos tóxicos e a variável DQO. A

explicação desta afirmação foi a de que efluentes que tiveram a redução aceitáveis nos valores de DQO, apresentavam ainda elevada toxicidade. Isto também poderia inferir que a determinação da concentração de um composto químico possa caracterizar um bom ou mau estado de um efluente, o que por si só não definiria, mas sim seria definido pelos efeitos causados por este compostos. Assim sendo, os parâmetros de soma, como no caso da DQO (substâncias orgânicas oxidáveis) e DBO (matéria orgânica oxidável), contribuem para a qualificação dos corpos hídricos de forma restrita, por abrangerem um número restrito de compostos com comportamento e características químicas semelhantes (KNIE & LOPES, 2004).

Embora tenha ocorrido o efeito tóxico ao organismo-teste, o esperado seria que não tivessem ocorrido estes efeitos. Também existe a dificuldade de que os parâmetros estatísticos explicassem os resultados, visto que os resultados do testes de toxicidade são auto-explicativos, uma vez que, existindo o efeito tóxico muito raramente ele pode ser correlacionado com a presença de uma outra substância. No entanto, a busca pela origem do efeito é de uma complexidade enorme, em função de que este efeito possa ter originado de fontes diversas, tais como: medicamentos utilizados na atividade pecuária, descargas de amônia, agrotóxicos autorizados ou não, pequenos derrames de combustíveis, entre outros, cuja presença em níveis tóxicos não foi possível comprovar neste estudo. Some-se a isso, o fato de que, a avaliação do efeito sinérgico ou antagônico destes fatores não é possibilitada pela determinação química e quantitativa dos efeitos sinérgicos das substâncias. Assim, o teor de uma determinada substância muitas vezes não se correlaciona com os efeitos das mesmas, sobre os organismos. Dessa forma, a detecção de efeito tóxico agudo de forma repetida representa que existem substâncias tóxicas para organismos aquáticos no corpo hídrico estudado (NIEWEGLOWSKY, 2006).

5.4.8.2 Avaliação dos macroinvertebrados bentônicos

Foram feitas duas coletas nos períodos de 25/02/04 e 30/06/04, onde procedeu-se a contagem das diferentes famílias de MIB, visando obter a pontuação, conforme o índice BMWP (PARANÁ, 2005). Para obter a pontuação apresentada na

Tabela 43 foi utilizada a Tabela padrão do Paraná (2005) para a classificação da pontuações, as quais foram dispostas no Anexo 1. No apêndice 3 foram postas as Tabelas identificando a ocorrência das famílias encontradas nas quatro estações de monitoramento. A Tabela 43 mostra uma melhora temporal no resultado da qualidade da água do período de fevereiro para junho. Apenas na estação de monitoramento RC01 ocorreu um decréscimo da qualidade da água.

Analisando os dados físico-químico, microbiológico e da ecotoxicologia, foi verificado que, neste período, também observou-se um maior valor para o nitrogênio total, cujo valor foi maior do que o nitrato, inferindo o aporte de matéria orgânica recente. Cabe ainda dizer que à montante desta estação existe um laticínio e uma unidade de frigorífico de aves. No entanto, os dados da microbiologia permaneceram normais, e para a ecotoxicologia ocorreu interferências na espécie *V. Fischeri*, com um fator de diluição 4. O valor obtido para o indicador que caracteriza a matéria orgânica, no caso a DBO₅ ficou acima do limite da Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), bem como o valor da DQO de 12 mgL⁻¹ de O₂. A lista das famílias encontradas para as quatro estações de monitoramento foram dispostas no Apêndice 3.

Tabela 43 – Classificação BMWP das águas do rio Conrado e Pinheiro

CORPO D'ÁGUA	ESTAÇÃO	CLASSIFICAÇÃO			
		FEV/04	BMWP (PONTOS)	JUN/06	BMWP (PONTOS)
RIO CONRADO	RC 01	ACEITÁVEL		ÓTIMA	
		AZUL CLARO	111	LILÁS	166
	RC 02	ÓTIMA		ÓTIMA	
		LILÁS	155	LILÁS	164
RIO PINHEIRO	RP 01	ÓTIMA		ÓTIMA	
		LILÁS	181	LILÁS	164
	RP 02	ÓTIMA		ÓTIMA	
		LILÁS	160	LILÁS	201

5.4.8.3 Avaliação microbiológica

A análise do conjunto de dados, para as variáveis microbiológicas, nas quatro estações de monitoramento demonstraram uma distribuição assimétrica. Pelos

valores encontrados para a *E. coli*, os corpos hídricos em questão se mantêm como rios de classe 2, conforme a Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005). Assim sendo, esta resolução apresentou o limite de 1000 NMPmL⁻¹ para os coliformes termotolerantes em 80%, ou mais de pelo menos seis amostras coletadas durante um ano. No entanto, o indicador microbiológico *E.coli* pode substituir o indicador coliformes termotolerantes, sendo que o limite deve ser designado pelo órgão ambiental competente, no caso o IAP. Portanto, o limite para esta classe é de 1000 NMPmL⁻¹. Na Figura 84, é apresentado o gráfico para o conjunto de dados do indicador *E. coli* para as quatro estações de monitoramento. Foi observado que, para a estação de monitoramento RP02, ocorreram valores superiores, com relação a resolução acima citada, sendo estas nos seguintes períodos: 09/12/03, 05/01/04, 27/04/04, 1/02/05 e 30/05/05. Na estação de monitoramento RP01, ocorreu também a mesma tendência, mas nos seguintes períodos; 01/12/03, 05/01/04, 28/10/04 e 30/05/05. Para as estações de monitoramento do rio Conrado, a estação RC01 ultrapassou os limites nas datas de 01/12/03, 01/12/04, e a estação RC02 ultrapassou apenas no período 05/01/04.

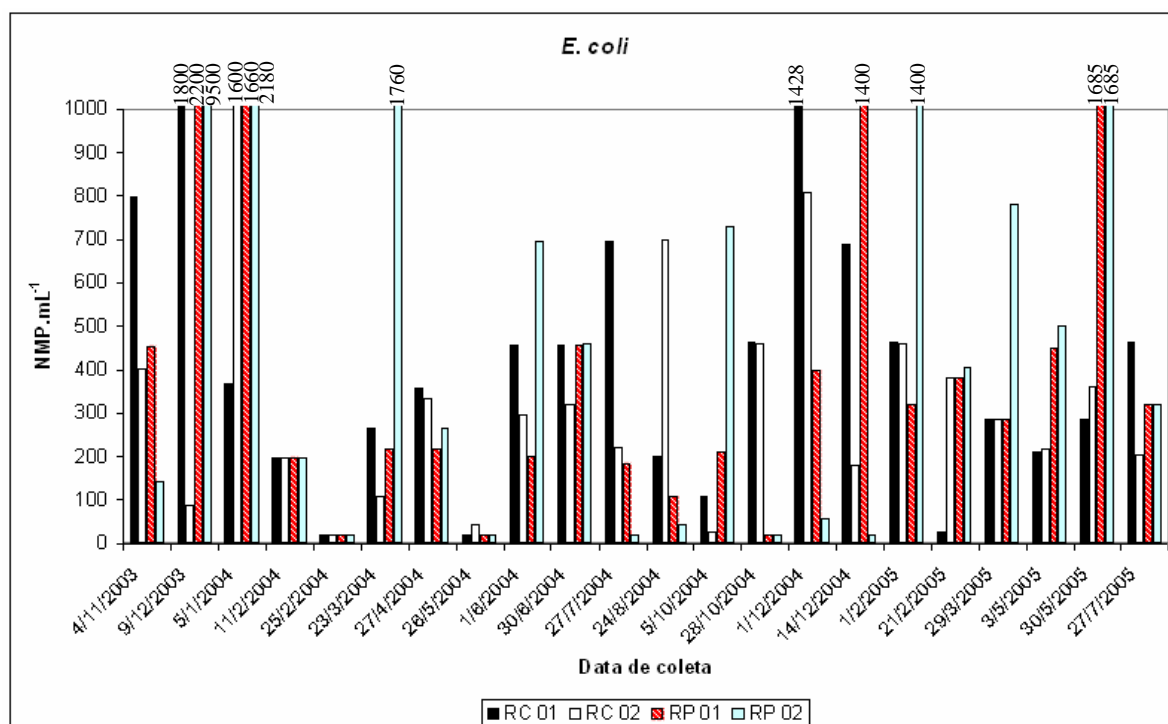


Figura 84 – Resultados dos valores obtidos para o indicador *E. coli*.

Se considerarmos o limite da Resolução do CONAMA de 1000 NMP mL^{-1} para o indicador coliformes termotolerantes, observa-se que as estações de monitoramento RC01 e RP02 apresentaram uma maior frequência na extrapolação deste limite. Observou-se ainda, que nos meses de verão, de 4/11/03 a 11/02/04, e de 01/12/04 e 14/12/04, foram os períodos de extrapolação do limite expresso pela resolução. Com relação à Resolução do CONAMA, foi verificado valores superiores ao seu limite, nos seguintes percentuais: 31,8% (RC01), 13,7% (RC02), 27,3% (RP01) e 40,9% (RP02).

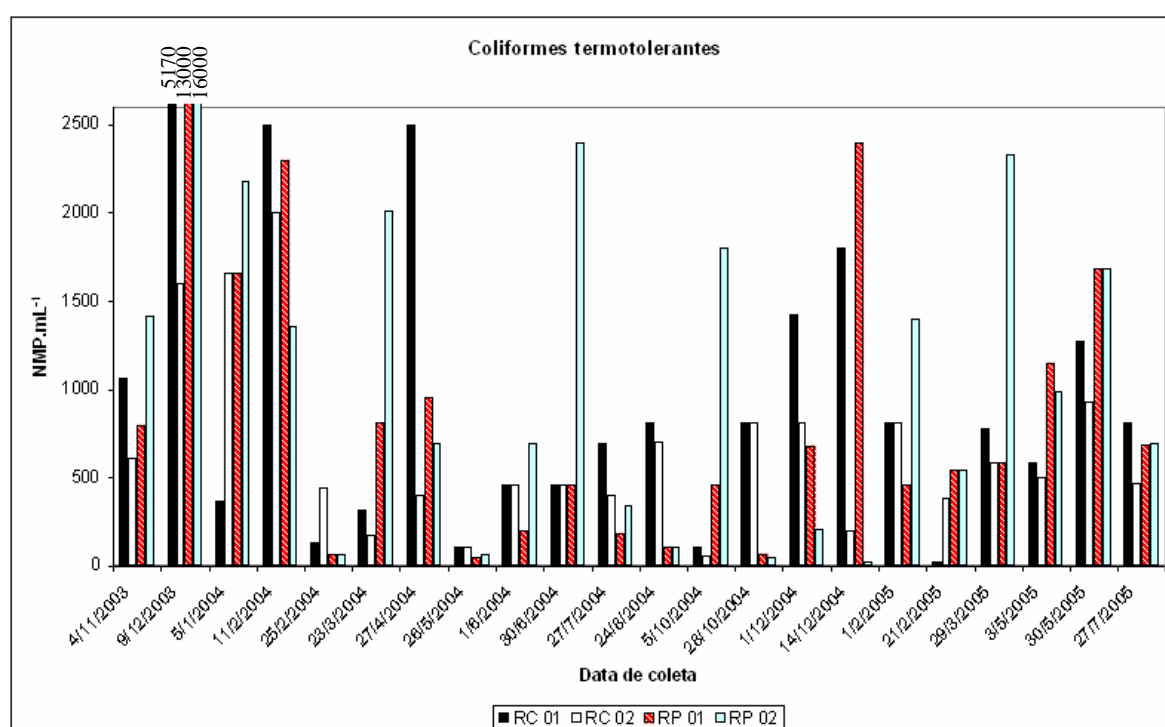


Figura 85 – Resultados dos valores para o indicador coliformes termotolerantes.

Com relação à avaliação da estatística descritiva, Demayo & Steel (apud CHAPMAN, 1992), manifesta que os dados dos indicadores microbiológicos não possuem distribuição simétrica. O conjunto de dados, para os indicadores *E. coli* e coliformes termotolerantes, demonstraram que os valores obtidos para a média são bem maiores que os valores obtidos para a mediana. Ainda, os maiores valores para os coliformes fecais, foram obtidos para as estações de monitoramento RC01 e RP02. Para o indicador coliformes termotolerantes, os maiores valores foram obtidos para as estações de monitoramento RC01, RP01 e RP02, O rio Pinheiro demonstrou ser um

corpo hídrico com maior carga de matéria orgânica que o rio Conrado. A análise do CV mostrou que os altos valores indicam uma falta de homogeneidade no conjunto de dados para os dois indicadores. Pode-se observar que as estações de monitoramento à jusante apresentaram maior variação no CV que as estações à montante para o indicador *E. coli*. Já para o indicador microbiológico coliformes termotolerantes, as maiores variações foram observadas para as estações à montante. Novamente, foram obtidos valores para o CV acima de 100%, o que sugere a necessidade de uma transformação logarítmica no conjunto de dados, conforme Andreotti (2005). Com relação à distribuição simétrica do conjunto de dados da amostra para as dois indicadores, os valores obtidos para a assimetria e curtose apresentaram-se como uma distribuição assimétrica nas quatro estações de monitoramento. A Tabela 44 apresenta os resultados, para o conjunto de dados, das estações de monitoramento, para a estatística descritiva.

Tabela 44 - Parâmetros estatísticos para os indicadores microbiológicos

	<i>E. Coli</i>				Coliformes termotolerantes			
	RC01	RC02	RP01	RP02	RC01	RC02	RP01	RP02
Valor mínimo	20	20	19	19	25	58	45	20
Valor maximo	1800	1660	2200	9500	5170	2000	13000	16000
Média	458	354	519	964,818	1046,182	661,954	1331,682	1685
Mediana	362	291	303	362	795	484	632	844
Desvio padrão	434,78	353,67	615,31	2010,87	1153,75	504,62	2694,37	3297,08
Coefficiente de								
Variação (%)	94,99	99,90	118,55	208,29	110,28	76,23	202,40	195,67
Assimetria	1,93	2,62	1,76	3,97	2,45	1,44	4,22	4,24
Curtose	4,13	8,73	2,01	17,14	7,34	1,73	18,84	19,06

5.4.9 Avaliação dos agrotóxicos

Os resultados dos agrotóxicos analisados no monitoramento da bacia sub-bacia do rio Pinheiro e Conrado, pertencentes à bacia do rio Pato Branco, estão apresentados na Tabela 44, cujo valores foram obtidos pelas determinações cromatográficas para pesquisa de resíduos de agrotóxicos para as quatro estações de

monitoramento. As determinações laboratoriais para resíduos, para as três primeiras campanhas de amostragem, realizadas entre novembro de 2003 e fevereiro de, 2004, foram realizadas no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). Após, as análises foram realizadas no laboratório do Instituto Ambiental do Paraná (IAP). O primeiro laboratório, apresentou a melhor qualidade nos níveis de detecção de resíduos e parâmetros ofertados do que o segundo. A mudança na condução do laboratório ocorreu devido à restrição inesperada de recursos para a execução deste projeto, o que obrigou ao IAP (Instituição co-participante) a realizar as análises em seu próprio laboratório, mesmo com a limitação técnica, de apresentar limite de detecção mais elevado do que a legislação exige, através da Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005).

O conjunto de dados demonstrou a presença de diversos princípios ativos de agrotóxicos nas estações de monitoramento, mas a sensibilidade das leituras dos resultados, não permite fazer uma afirmação sobre a certeza de que os valores encontrados, poderiam estar em desacordo com a resolução acima citada. Talvez a grande questão seria a discussão de como interpretar o significado de valores abaixo do limite de detecção.

Demayo & Steel (apud CHAPMAN, 1996), discutindo a respeito da questão do limite de detecção do método, para amostras de água contendo concentração abaixo do limite de detecção da técnica, apresentou que os resultados podem ser informados de quatro maneiras a seguir: como não detectado (ND); valores menores que o L.D. ($< L.D.$); detecção da metade do limite ($0,5 LOD$); ou zero. Com isto, o conjunto de dados são reduzidos para o menor valor final da distribuição e são chamados de censurado oficialmente.

Esta questão pode ter prejudicado a real quantificação dos resíduos de agrotóxicos nas águas dos rios Pinheiro e Conrado. Além disso, outros fatores podem ter colaborado para os resultados encontrados, tais como: parâmetros inadequados, baixa frequência amostral e amostragem em ausência de chuva. Com estas limitações, não é possível fazer inferências sobre a qualidade ambiental da bacia relativamente à contaminação por agrotóxicos, mas avaliar as tendências desta situação.

Por outro lado, o que considerar depende do objetivo da compreensão da situação a ser analisada. Como estamos avaliando a tendência da qualidade das águas superficiais, adotaremos o primeiro caso, ou seja, valores do limite de detecção, o que nos informou que existe o princípio ativo do agrotóxico nas águas superficiais. Uma outra questão seria a de avaliar o resultado dos dois laboratórios e procurar desenvolver a discussão em duas fases, a fase de análise na TECPAR, e a fase de análise no IAP. Assim sendo, procurou-se discutir os resultados por grupo de agrotóxicos. Desta forma, iniciaremos a discussão com os resíduos dos agrotóxicos organoclorados. Na primeira fase de análise destes residuais, ou seja, os valores obtidos do laboratório na TECPAR, para a maioria dos resíduos organoclorados o L.D. encontrado foi de $< 0,05 \mu\text{gL}^{-1}$ para todas as campanhas até 11/02/04. Não foram obtidos valores para os seguintes princípios ativos nas quatro estações de monitoramento: 1,3-dimetil-2 nitrobenzeno, 2,4,6-triclorofenol, Hexaclorobenzeno, e Sulfato de Endossulfan. Na segunda fase de análise todos os princípios ativos apresentaram valores de $< 1,0 \mu\text{gL}^{-1}$ para o L.D. apenas para a estação de monitoramento RC01.

No entanto com todas as limitações acima exaradas, para a estação de monitoramento RC02, em relação à campanha do dia 27/07/04, foi detectado, para o agrotóxico Endossulfan II (β -endossulfan II), um valor de **6,6 $\mu\text{g/L}$** . As condições de campo para esta campanha foram: pH=7,15, temperatura da água=14,9°C, turbidez=6,7 NTU, sólidos totais= 53 mgL^{-1} . No TABELA 44 é apresentado o limite citado na Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), cujo valor limite é de **0,056 μgL^{-1}** , ou seja mais de 118 vezes maior que o limite apresentado na resolução citada.

Este composto pertence ao grupo organoclorado, dos ciclodienos. O Endossulfan II apresenta um tempo de meia vida de 150 dias em pH neutro (EXTOXNET, 1996), valor este próximo das condições de amostragem. Fao (2000) informou que o tempo de meia vida deste composto seria de 800 dias, e que em condições de hidrólise em pH=7,0 apresenta um tempo de meia vida de 37,5 dias. Como este ingrediente ativo não é solúvel em água, e é moderadamente adsorvido no solo, o transporte deste para as águas superficiais provavelmente ocorreu em função do escoamento superficial, onde este composto foi aderido às partículas da água (EXTOXNET, 1996). No período

em que foi detectados este composto, não foi época da atividade de aplicação na rotação de culturas. Também, observamos que os dados de chuva indicam que nos dez dias anteriores não ocorreram chuvas, conforme a Tabela 45. Portanto, a explicação mais provável seria que possíveis modificações físico-químicas teriam remobilizado este composto para as águas superficiais, em função da baixa vazão dos corpos hídricos.

Aliado ao fator acima citado, e também para explicar esta contaminação, podem ser feitas inúmeras inferências, tais como: utilização na agropecuária de sobras de produto estocado em alguma propriedade rural remanescentes do período em que o uso foi permitido ou utilização de produtos contrabandeados. Para que tenha ocorrido contaminação é possível que tenha havido: deriva de produto durante a aplicação ou, lavagem de pulverizador contaminado ou de embalagem ou ainda, descarte de sobra de calda de pulverização ou produto, em algum córrego ou nascente afluente do rio Conrado. Temos ainda, que como o rio nesta região é raso, o efeito de diluição de qualquer substância é pequeno, possibilitando a detecção de níveis altos de resíduos.

Tabela 45 – Teores de resíduo do agrotóxico organoclorado endrin e endossulfan II, pluviosidade na bacia do rio Pato Branco - PR nas estações RC02 e RP01, comparados com o limite da resolução CONAMA 357/2005

Data de coleta	Pluviosidade (mm) ^a			Resíduo ($\mu\text{g.L}^{-1}$) detectado / estação			CONAMA 357/2005 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
	Na coleta	48 h. antes	72 h. antes	RC02 ^(b)	RP01 ^(c)	RP02 ^(c)	
26/05/04	0	11	0,5			10,88	0,004 ^(d)
27/07/04	0	0	0	6,6		27,73	0,0056 ^(e)

NOTA:

(a) PARANÁ (1994) –PR.

(b) Valores obtido para o organoclorado Endossulfan II.

(c) Valores obtido para o organoclorado Endrin.

(d) valor limite da resolução para o organoclorado Endrin.

(e) Valor limite da resolução para o organoclorado Endossulfan II.

Já para a estação de monitoramento RP01, para a mesma data da campanha acima, obteve-se o valor de **27,73 $\mu\text{g.L}^{-1}$** para o agrotóxico Endrin, quando a resolução do CONAMA apresenta um valor limite de **0,004 $\mu\text{g.L}^{-1}$** . Temos então um valor 6.932,8 vezes maior que o valor limite da resolução. Para esta campanha as condições

de campo foram: pH= 7,06, temperatura da água= 13,9 °C, turbidez= 5 NTU, sólidos totais= 51 mgL⁻¹.

Este ingrediente ativo é um organoclorado proibido no Brasil desde 1985. O Endrin também pertence ao grupo dos ciclodienos, tendo por característica ser pouco solúvel na água, e uma forte adsorção no solo, tendo portanto, baixa mobilidade e improvável lixiviação. Apresenta uma resistência a biodegradação no solo e na água, sendo que para o solo apresenta um tempo de meia vida de 4 a 14 anos ou mais. Em meio hídrico não sofre hidrólise e está sujeito a fotodegradação para o cetoendrin, onde a evaporação não é significativa. As condições de campo indicam que não ocorreu o aporte de material proveniente de erosão, e que também não choveu nos dez dias anteriores. O que explicaria este valor detectado, seriam possíveis mudanças no ambiente que permitiram a sua remobilização.

Para a estação de monitoramento RP02, para a data da campanha de 26/05/04, obteve-se um valor de **10,88** µgL⁻¹ para o mesmo agrotóxico Endrin. Foi obtido um valor 22.720 vezes maior que o valor limite da resolução. Para esta campanha as condições de campo foram: pH= 7,29, temperatura da água= 14 °C, turbidez= 32,6 NTU, sólidos totais= 120 mgL⁻¹. Para RC02 e RP01, foi observado que os valores da turbidez foram baixos, ou seja, na observação visual, a água era menos turva, o que, no caso dos rios, poderia ser considerado como um fator positivo para a remoção dos organoclorados, tendo em vista que este princípio ativo possui grande afinidade pela matéria orgânica e materiais gordurosos (AMATO et al., 2002). No entanto, nos três últimos dias ocorreram chuvas de baixa intensidade, o que poderia explicar este valor.

Segundo o mesmo autor, o pH e o aumento da temperatura da água influenciam a solubilidade, bem como a volatilidade destes compostos nos corpos hídricos.

Wattier (2005), analisando o teor de organoclorados na bacia hidrográfica do rio Pato Branco, e seus afluentes, encontraram a presença dos seguintes agrotóxicos e suas respectivas concentrações no rio Pinheiro (0339987, 7090551): Aldrin 0,394 µgL⁻¹ e 0,485 µgL⁻¹, γ-Hexaclorobenzeno (BHC) 0,420 µgL⁻¹ e 0,382 µgL⁻¹, heptacloro 0,328 µgL⁻¹ e 0,414 µgL⁻¹. Nos demais rios da bacia, ou seja: Panela,

Lambedor, Mangueirinha, captação da SANEPAR, rio Divisa, não foram encontrando residuais dos organoclorados na primeira quinzena do mês de agosto de 2005. Também deve ser citado que, na primeira quinzena de agosto de 2005, não ocorreram chuvas, e nem seriam utilizados estes produtos nas atividades de plantio na área da bacia.

A Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), para rios de classe 2, apresentou respectivamente os seguintes valores limites: Aldrin $0,005 \mu\text{gL}^{-1}$, BHC $0,0065 \mu\text{gL}^{-1}$ e Heptacloro $0,01 \mu\text{gL}^{-1}$. Portanto, os valores encontrados neste estudo, estão acima dos valores limites desta resolução, e conseqüentemente ultrapassando-os, e apresentando uma situação que poderia indicar quadro de contaminação destas águas superficiais. Inicialmente, os compostos Aldrin, Hexaclorobenzeno, Heptacloro, e Endrin já têm a proibição de seu uso pela Convenção Internacional de Estocolmo de 2001.

Para os resíduos de pesticidas organofosforados, na primeira fase, o L. D. foi de $< 0,25 \mu\text{gL}^{-1}$, e na segunda fase foi no mínimo de $< 10 \mu\text{gL}^{-1}$ até $< 14 \mu\text{gL}^{-1}$. Os agrotóxicos que variaram seus valores foram o Paration metil, Dissulfoton e Clorpirifós, sendo que: para a campanha de 01/12/04, o valor obtidos para os três foi de $< 11 \mu\text{gL}^{-1}$, em 14/12/04 de $< 12 \mu\text{gL}^{-1}$, em 1/02/05 de $< 13 \mu\text{gL}^{-1}$ e em 21/02/05 de $< 14 \mu\text{gL}^{-1}$, para a estação de monitoramento RP02. Para a estação de monitoramento RC01, os valores encontrados foram $< 10 \mu\text{gL}^{-1}$, com exceção das duas últimas campanhas, cujo valores foram respectivamente $< 11 \mu\text{gL}^{-1}$ e $< 12 \mu\text{gL}^{-1}$. Para as estações RP01 e RC02, os os valores encontrados para a campanha foram de $< 10 \mu\text{gL}^{-1}$, com exceção da última campanha cujo valor foi de $< 11 \mu\text{gL}^{-1}$. Para os demais agrotóxicos deste grupo os valores ficaram em $< 10 \mu\text{gL}^{-1}$. No período em que foram detectados estes maiores valores coincidem com o período de aplicação de agrotóxicos na área da bacia. A Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005) traz como valores limites para rios de classe 2 os seguintes valores Paration $0,04 \mu\text{gL}^{-1}$ e Malation $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$. Como podemos observar, pelos resultados obtidos, é que ocorre a presença destes compostos nos corpos hídricos.

Para os resíduos de herbicidas triazinas, foi observado que, para as quatro estações de monitoramento, os valores obtidos ficaram dentro do limite da Resolução

do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), o qual determina um valor de $2 \mu\text{gL}^{-1}$ tanto para a Antrazina como para a Simazina, para a primeira fase. Na segunda fase, os valores obtidos foram todos $< 10 \mu\text{gL}^{-1}$. Este comportamento foi obtido para as quatro estações de monitoramento. Acredita-se que provavelmente o valor a ser mantido está mais próximo dos valores para a primeira fase das análises e assim os consideramos como dentro dos limites da resolução, embora exista o residual dos compostos na água.

Para os resíduos de inseticidas piretróides, foram encontrados valores apenas para a primeira fase, não sendo analisados na segunda fase. Na primeira fase foram encontrados valores de $< 0,05 \mu\text{gL}^{-1}$, para todas as estações de monitoramento. Não foi encontrados parâmetros para avaliação com relação a Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005).

Para os resíduos dos herbicidas acetamida, acetonilida e clorofenoxiacético também foi encontrado valor apenas para a primeira fase, sendo este valor de $< 0,25 \mu\text{gL}^{-1}$, e inferior ao limite determinado pela Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL,2005), principalmente para a Metolacoloro $10 \mu\text{gL}^{-1}$ e para o Alacloro de $20 \mu\text{gL}^{-1}$. No entanto, para o agrotóxico Pentaclorofenol o limite determinado pela resolução acima é de $0,009 \mu\text{gL}^{-1}$. Se considerarmos o valor do limite do método como o valor de referência estaria ocorrendo uma violação com relação à resolução acima citada.

Para os resíduos de herbicidas dinitroanilinas o valor encontrado para a primeira fase em todas estações de monitoramento foi de $< 0,05 \mu\text{gL}^{-1}$. Comparando com a resolução citada para o agrotóxico Trifluralina, cujo valor limite na resolução foi de $0,2 \mu\text{gL}^{-1}$, os valores encontram em conformidade com esta resolução. E finalmente, para o agroquímico Glifosato, resíduos de herbicidas clorofenoxiacéticos, foi encontrado o valor de $< 0,5 \mu\text{gL}^{-1}$ para as quatro estações de monitoramento na primeira fase.

Sob o ponto de vista de avaliar a qualidade da água, os resultados encontrados mostraram que existem os agrotóxicos nos corpos hídricos, em amostras mensais, ou seja, coletadas no mínimo três dias sem chuvas. A questão que fica seria a interpretação do L.D. do método, em que, se o entendimento for de considerar os

valores < L.D. ou , 50% do L.D. a maioria dos agrotóxicos estariam em não conformidade com a Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005). Porém, se a consideração for que deveria ser considerado o valor 0, com exceção dos valores que foram superior ao L.D. todos ficariam em conformidade.

O grande questionamento que fica, para ser analisado e discutido, é que para se realizar um monitoramento de agrotóxicos nas águas superficiais, existem dificuldades com relação aos equipamentos e métodos dos laboratórios oficiais existentes no Estado do Paraná. No caso do IAP, tomando como exemplo a situação do monitoramento dos agrotóxicos organofosforados, o órgão tem seus equipamentos e métodos ajustados 250 vezes acima do limite máximo da Resolução CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005), e o laboratório da TECPAR uma vez acima. Para o caso dos compostos inseticidas organoclorados, o IAP tem seus equipamentos e métodos ajustados 18 vezes acima do limite máximo da resolução e o TECPAR 2,5 vezes acima. No caso de herbicidas, tomando como exemplo a Atrazina, Simazina e Ametrina, o IAP tem capacitação analítica para analisar apenas em nível de detecção de $10 \mu\text{gL}^{-1}$, ou seja, cinco vezes acima do limite exigido na legislação ($2 \mu\text{gL}^{-1}$).

No apêndice 4 estão apresentadas as Tabelas dos resultados relativos aos agrotóxicos para as quatro estações de monitoramento.

5.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS INDICADORES COM A DESCARGA DOS RIOS CONRADO E PINHEIRO

Uma outra constatação importante que pode ser avaliada foi o comportamento dos indicadores em relação à variação da descarga líquida nas estações de monitoramento do rio Conrado e Pinheiro. Esta variabilidade pode modificar a qualidade água, sendo o fator principal para esta mudança o regime hidrológico do rio e o número de chuvas por ano. Dependendo da intensidade e duração do evento de chuvas, pode-se ter, como resposta, o escoamento superficial, o escoamento sub-superficial e a descarga do aquífero. O escoamento superficial apresenta uma tendência de aumentar a concentração dos indicadores turbidez e sólidos suspensos totais, e ainda àqueles que se relacionam com o material particulado.

Por outro lado, no escoamento sub-superficial, geralmente ocorrem alterações em função da lixiviação de compostos carbonáceos e nutrientes existentes no solo, ou de certa forma, ligado a este. E finalmente, a descarga do aquífero libera os indicadores relacionados aos processos de intemperismo (MEYBECK et al., apud CHAPMAN,1996).

Assim sendo, mudanças que ocorrem na descarga das águas modificam a concentração dos indicadores ambientais, possibilitando então, a visualização das possíveis fontes que originaram estas alterações. Esta avaliação pode ser materializada na elaboração de curvas demonstrando o comportamento dos indicadores com relação às descargas e o período de coleta. Esta descarga é caracterizada na maioria dos rios por uma condição denominada de fluxo de base ou descarga de base. Este fluxo pode ser definido como a quantidade mínima de água se movendo dentro de um sistema que caracteriza um rio, e na maioria dos casos é controlada pela descarga do aquífero (MEYBECK et al., apud CHAPMAN,1996).

Em geral, a descarga aumenta em função de eventos de chuvas fortes, mas também pode estar relacionada à sua intensidade, duração e saturação do solo entre outros fatores. Portanto, mudanças na taxa de infiltração em relação à água do aquífero modifica as características da água escoada. Abaixo está descrito o comportamento da concentração dos principais indicadores relacionados com a descarga, e seus respectivos períodos de coleta.

1- Indicadores que caracterizam a matéria orgânica

Com relação ao rio Conrado a vazão de descarga foi considerada a partir de 30/06/04, em função de que ocorreram algumas obras na retificação do canal do rio. Na Figura 86 é apresentado o comportamento dos indicadores que caracterizam a matéria orgânica para este rio. A primeira consideração foi que as coletas ocorreram em um período de estiagem, mas que possibilitaram a amostragem em períodos de déficit hídrico e em períodos de eventos de chuvas. Mesmo com esta variação a resposta foi que as variações na descarga não possibilitaram oscilações claras na concentração destes indicadores. A segunda consideração, que os maiores valores foram obtidos nos períodos de eventos de chuvas, e os menores nos períodos de déficit

hídrico. Para a estação RC01 foi observada uma tendência de que o aumento da descarga conduziu para uma redução nos valores da DBO_5 . A mesma tendência pode ser observada para a DQO. Para a estação de monitoramento RC02, não pode ser feita nenhuma conclusão a respeito da DBO_5 tendo em vista a constância dos valores obtidos para a sua concentração.

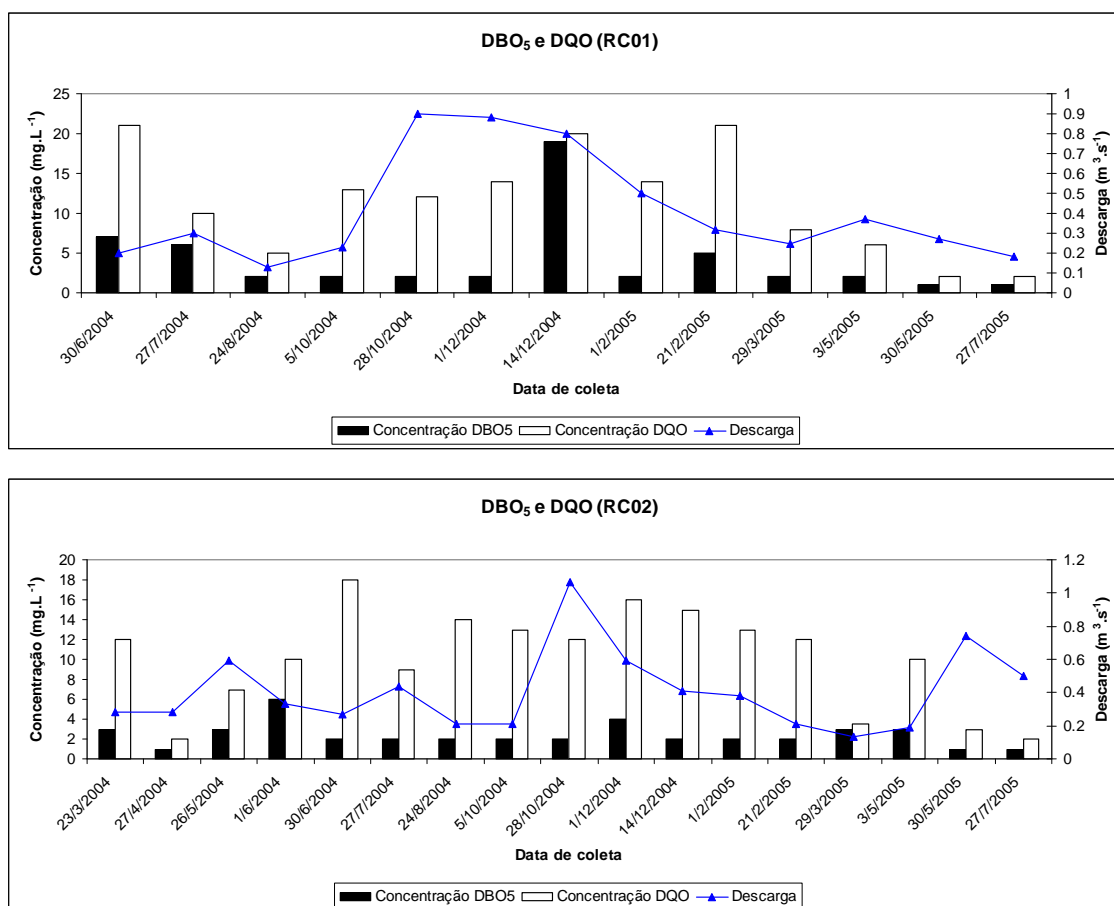


Figura 86 – Gráfico demonstrando a variação da DBO_5 e da DQO em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.

Na Figura 87 apresenta-se o gráfico para as estações de monitoramento do rio Pinheiro. Novamente fica difícil avaliar o comportamento do indicador DBO_5 tendo em vista a tendência que o valor manteve-se constante mesmo com a alteração da descarga, impossibilitando de fazer qualquer avaliação. No entanto, para a DQO foi observada uma tendência que em baixas descargas aumentaria a sua concentração. Pode-se dizer que este mesmo comportamento foi verificado para a estação de monitoramento RP02.

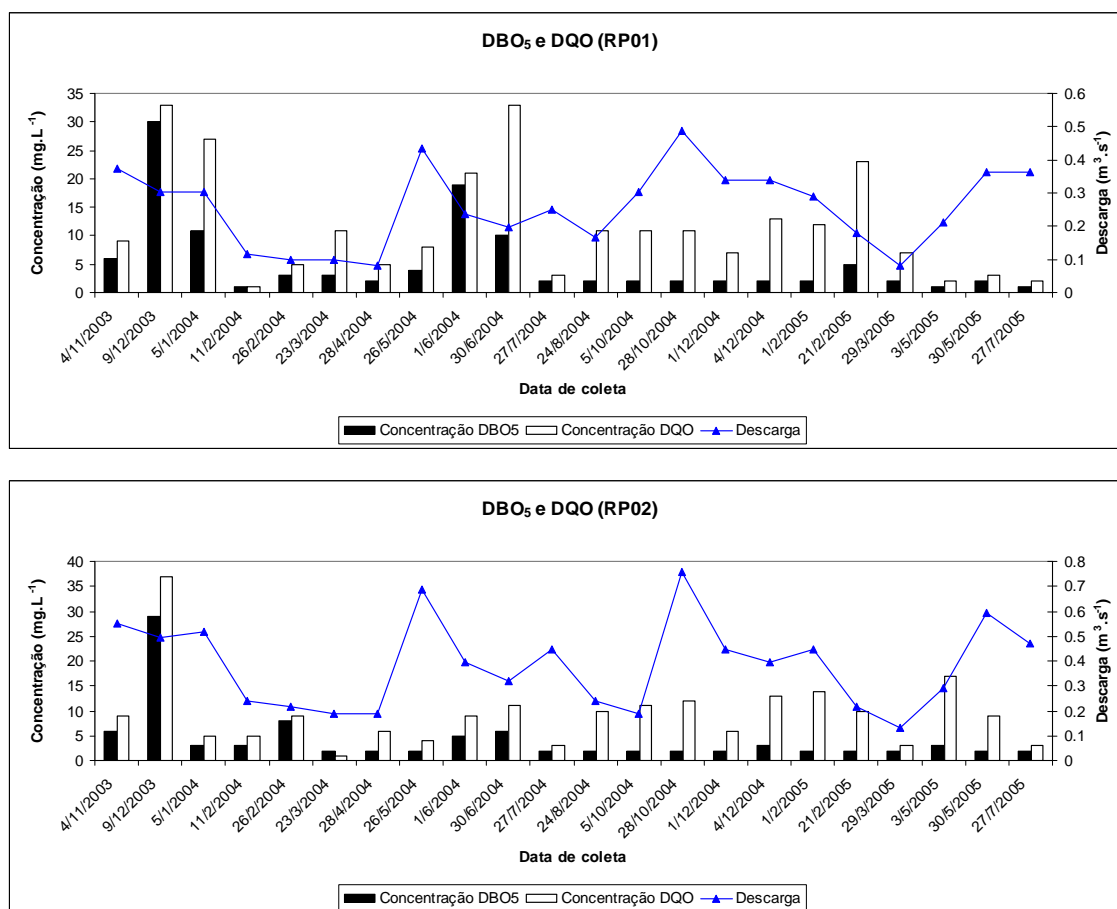


Figura 87 – Gráfico demonstrando a variação da DBO₅ e da DQO em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

Pode-se dizer que este aumento está relacionado ao fluxo de água da matéria orgânica ligada ao material particulado do solo, quando do escoamento superficial. Esta matéria orgânica teve origem nas atividades antrópicas desenvolvidas na área da bacia, como por exemplo, a utilização da adubação orgânica, e também na aplicação dos fertilizantes utilizados para a adubação química do solo. Conforme informado na Tabela 23, nos meses em que ocorreram maiores eventos de chuvas as práticas utilizadas na bacia foram a aplicação de dejetos de suínos para a adubação orgânica do solo, e o solo, nas áreas em que eram desenvolvidas as culturas, continuava exposto, o que poderia explicar os maiores valores para o indicador DQO.

2- Indicadores que caracterizam os processos de eutrofização

Como tendência esperada para os compostos nitrogenados seria o aumento da concentração em função do aumento do escoamento superficial. Para a estação de monitoramento RC01 foi observado que as maiores concentrações foram obtidas nos períodos em que ocorreu o déficit hídrico. Assim, pode-se dizer que a redução da descarga possibilitou um aumento na concentração dos compostos nitrogenados, sendo mais sensível para o nitrogênio orgânico total.

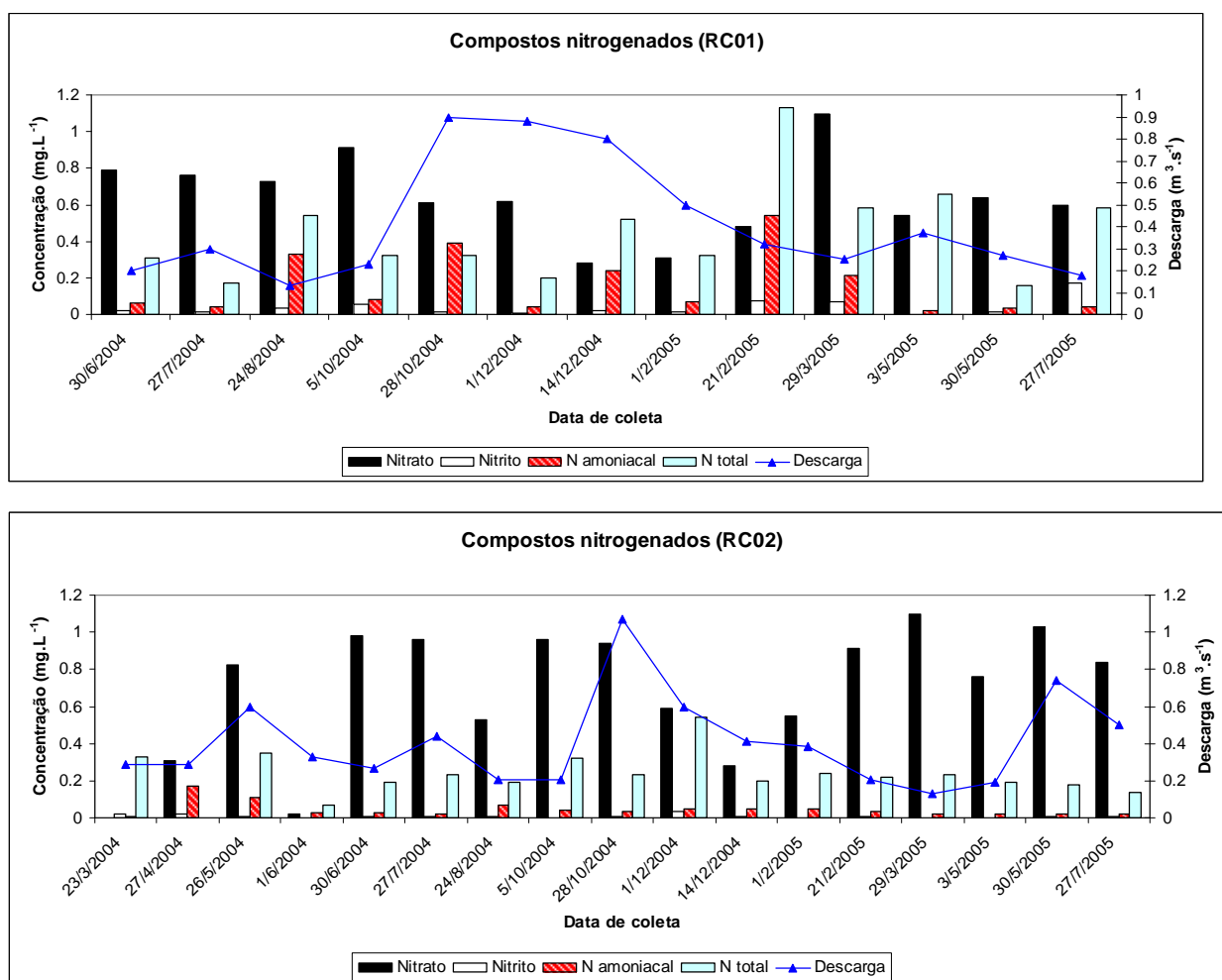


Figura 88 - Variação dos compostos nitrogenados em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.

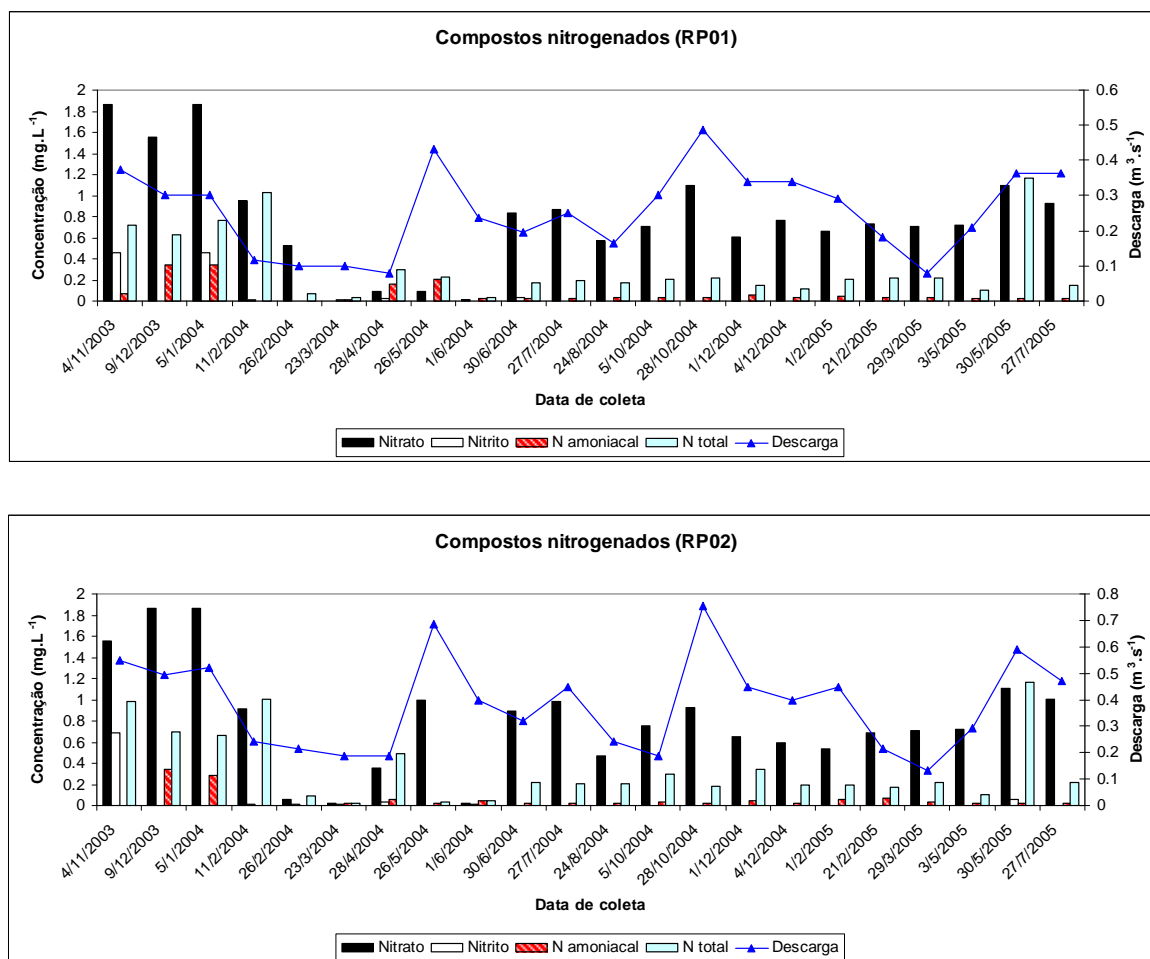


Figura 89 - Variação dos compostos nitrogenados em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

Para a estação de monitoramento RC02 verificou-se que ocorreu uma tendência de pequena variação na concentração dos compostos nitrogenados em relação à variação da descarga. Apenas a forma nitrato apresentou maiores variações, sendo que, pode-se inferir que uma redução na descarga conduziu para um aumento na concentração do nitrato. As estações de monitoramento do rio Pinheiro apresentaram uma tendência de que, nos períodos de eventos de chuvas, ocorreu uma maior concentração dos compostos nitrogenados, especialmente no período de 04/11/03 a 09/12/03, ou seja, o aumento na descarga produziu um aumento da concentração dos compostos nitrogenados, sendo esta tendência mais clara para a forma nitrato.

Para o indicador fósforo total, a figura 90 apresenta um comportamento idêntico para as estações de monitoramento do rio Conrado. Em geral, um aumento na descarga conduziu para uma redução na concentração do fósforo total. No entanto,

para as estações de monitoramento do rio Pinheiro seguiu a mesma tendência, mas foi observado que as maiores concentrações foram obtidas nos eventos de chuvas.

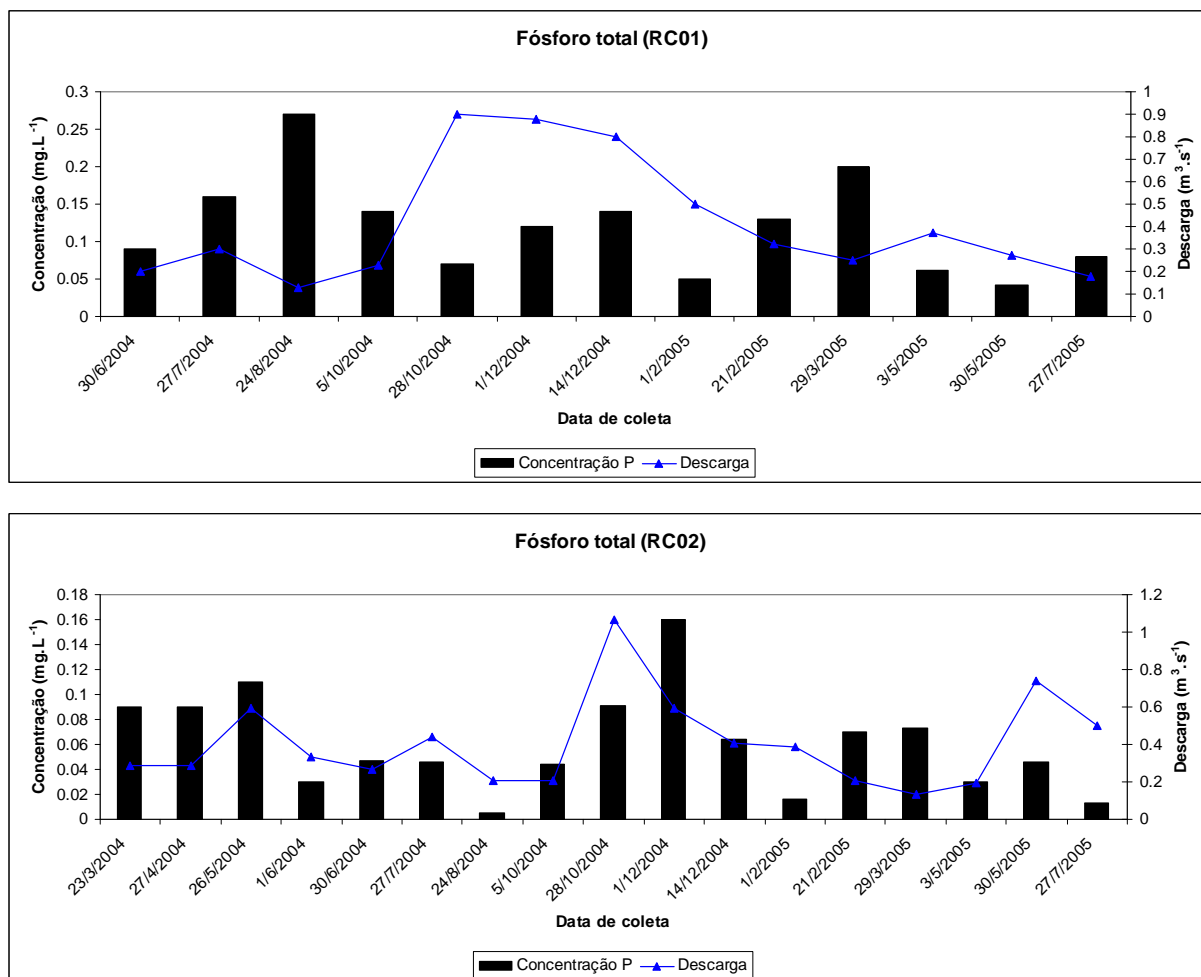


Figura 90 - Gráfico demonstrando a variação do fósforo total em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.

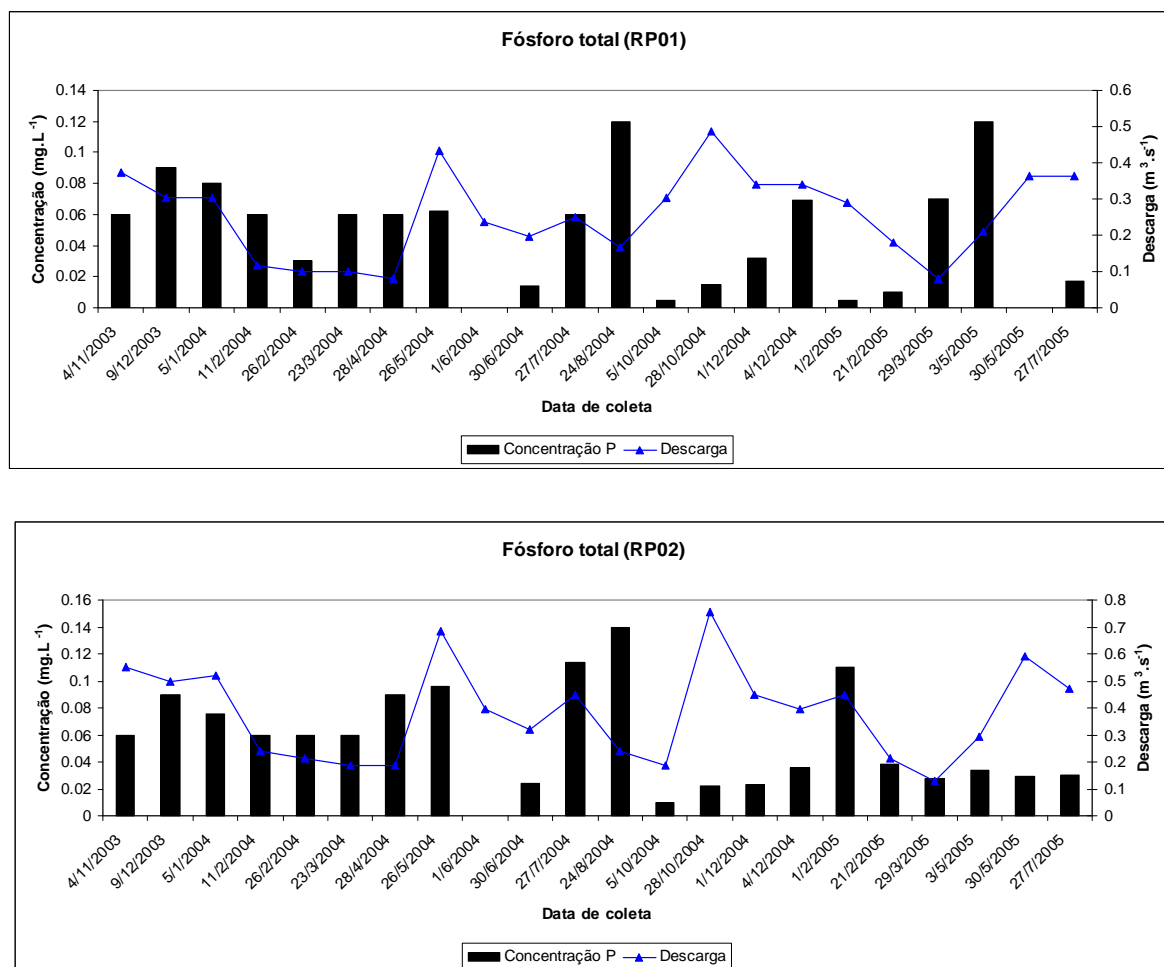


Figura 91 - Gráfico demonstrando a variação do fósforo total em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

3- Indicadores que caracterizam o balanço mineral

Alguns indicadores que caracterizam o balanço mineral foram analisados com relação à variação da descarga dos rios Conrado e Pinheiro. O primeiro indicador a ser analisado foi a condutividade elétrica. Este indicador apresentou pouca amplitude nos dados obtidos nas amostragens ficando difícil verificar uma tendência clara. Assim sendo, foi observado que nos períodos em ocorreram os déficits hídricos foram obtidas as maiores concentrações, inferindo-se uma tendência de que nas menores descargas foram obtidos os maiores valores para a condutividade elétrica para todas as estações de monitoramento.

A condutividade também respondeu ao aumento da descarga com a concentração dos sólidos dissolvidos, conforme apresentado nas Figuras 92 e 93. Para as estações de

monitoramento do rio Conrado esta relação ficou caracterizada muito bem, inclusive acompanhando o pico da descarga.

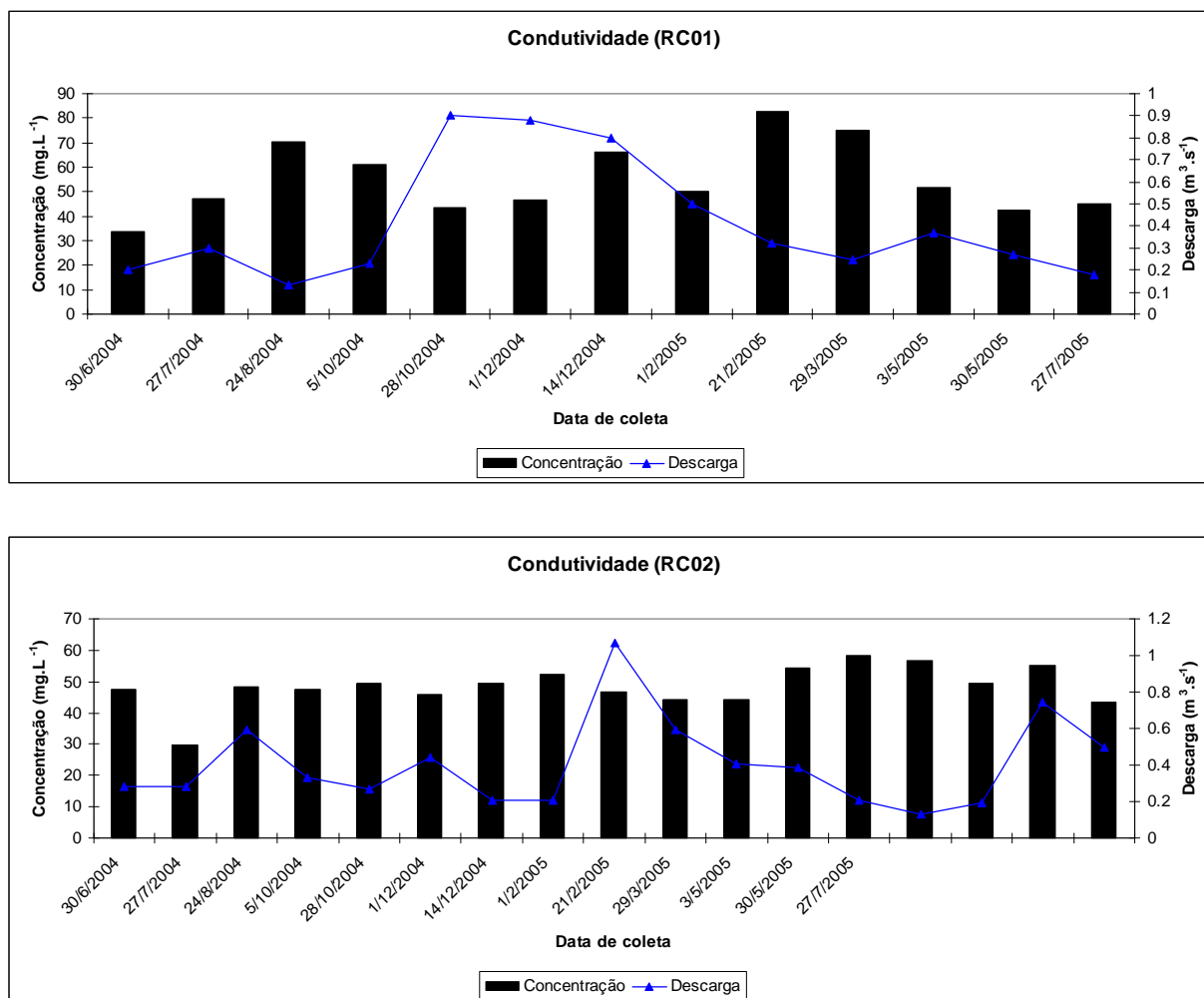


Figura 92 - Gráfico demonstrando a variação da condutividade elétrica em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.

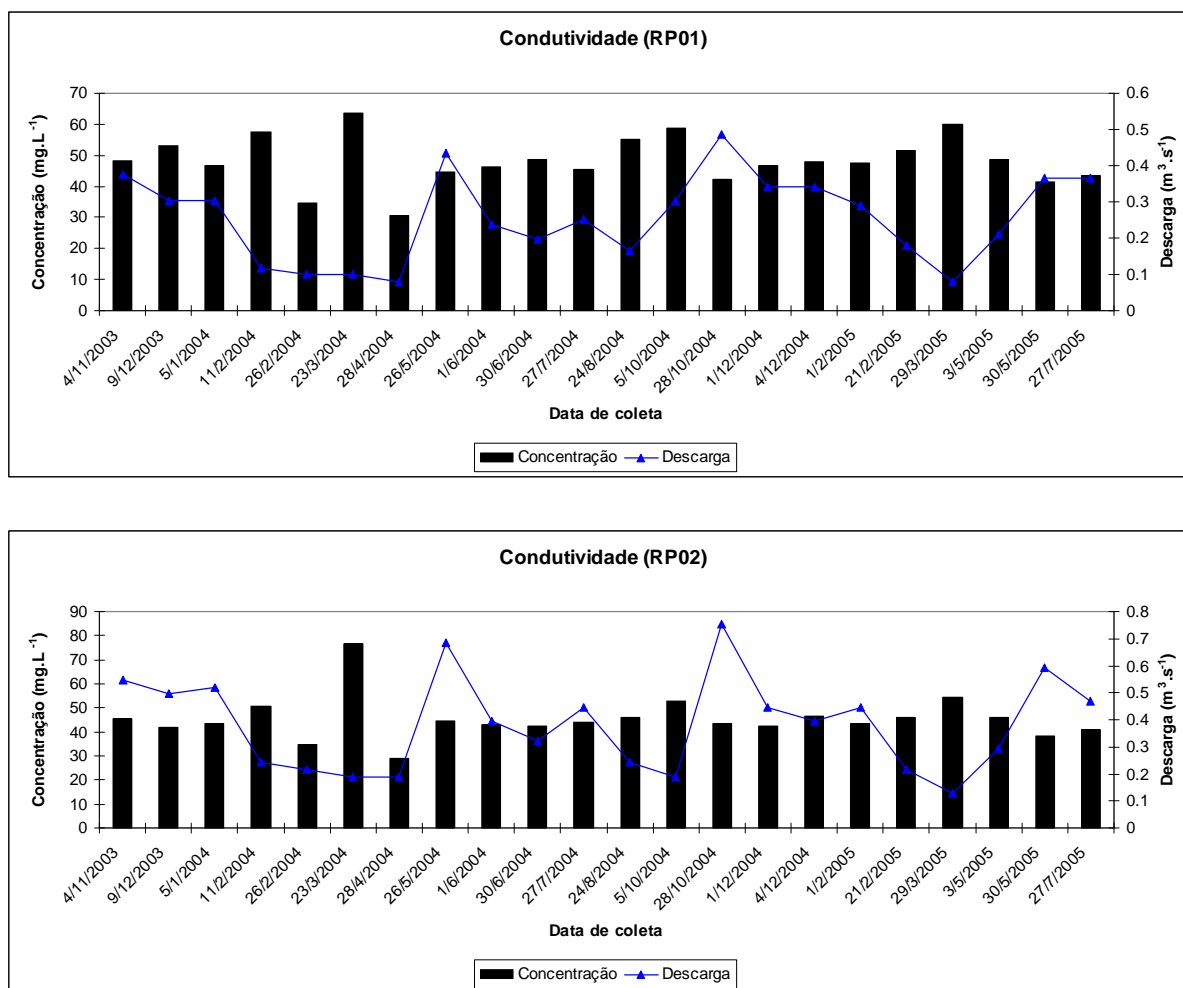


Figura 93 - Gráfico demonstrando a variação da condutividade elétrica em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

Para o indicador cálcio foi observado que nos períodos em que ocorreu o déficit hídrico foram obtidos os maiores valores, conforme demonstrado na Figura 94. Esta observação leva a inferir que nas menores descargas originaram os maiores valores para a concentração do cálcio. Esta análise pode ser estendida para as quatro estações de monitoramento. Maybeck et al. apud Chapman (1996) informou que os cátions apresentam uma tendência de aumentar a concentração em períodos de baixa vazão em função da reposição da águas para o corpo hídrico através do escoamento sub-superficial ou da descarga do aquífero.

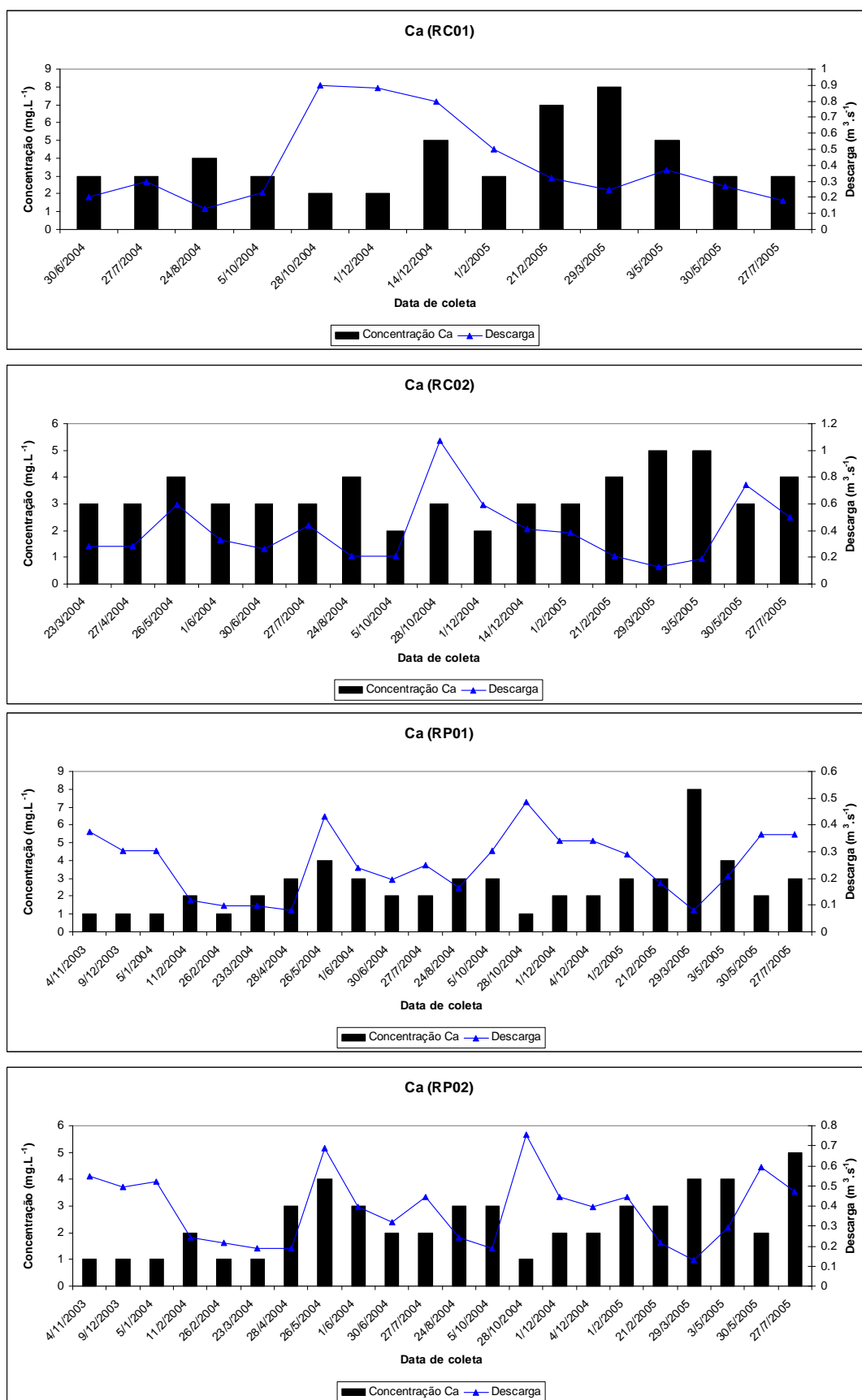


Figura 94 - Gráfico demonstrando a variação do cálcio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.

A mesma tendência foi verificado para o indicador magnésio, onde foi inferido que em períodos de baixa descarga apresentaram as maiores concentrações. Conforme pode ser visto na Figura 95, foi nos períodos em que ocorreram os déficits hídricos que apresentaram os maiores valores para a concentração do magnésio, muito embora a variabilidade destes fosse pequena.

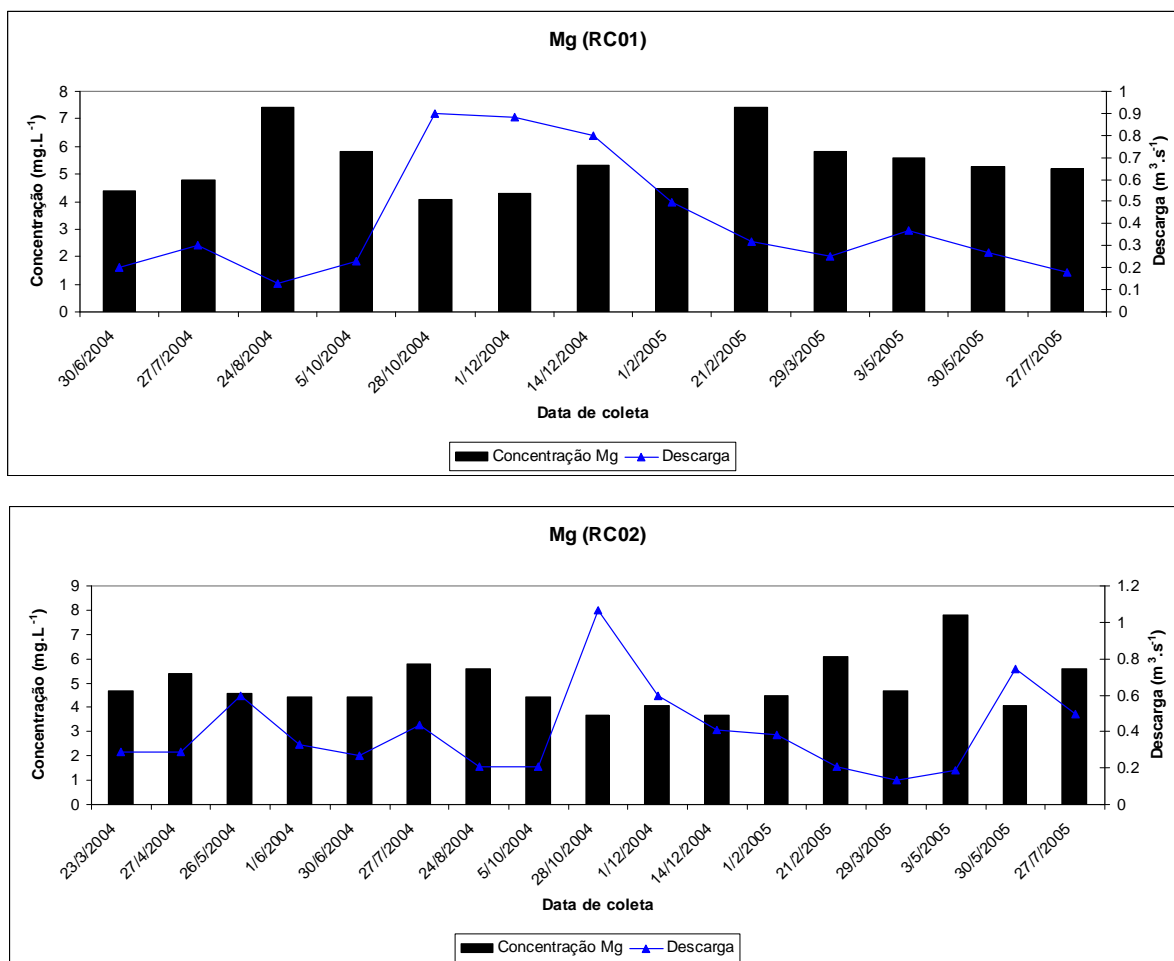


Figura 95 - Gráfico demonstrando a variação do magnésio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.

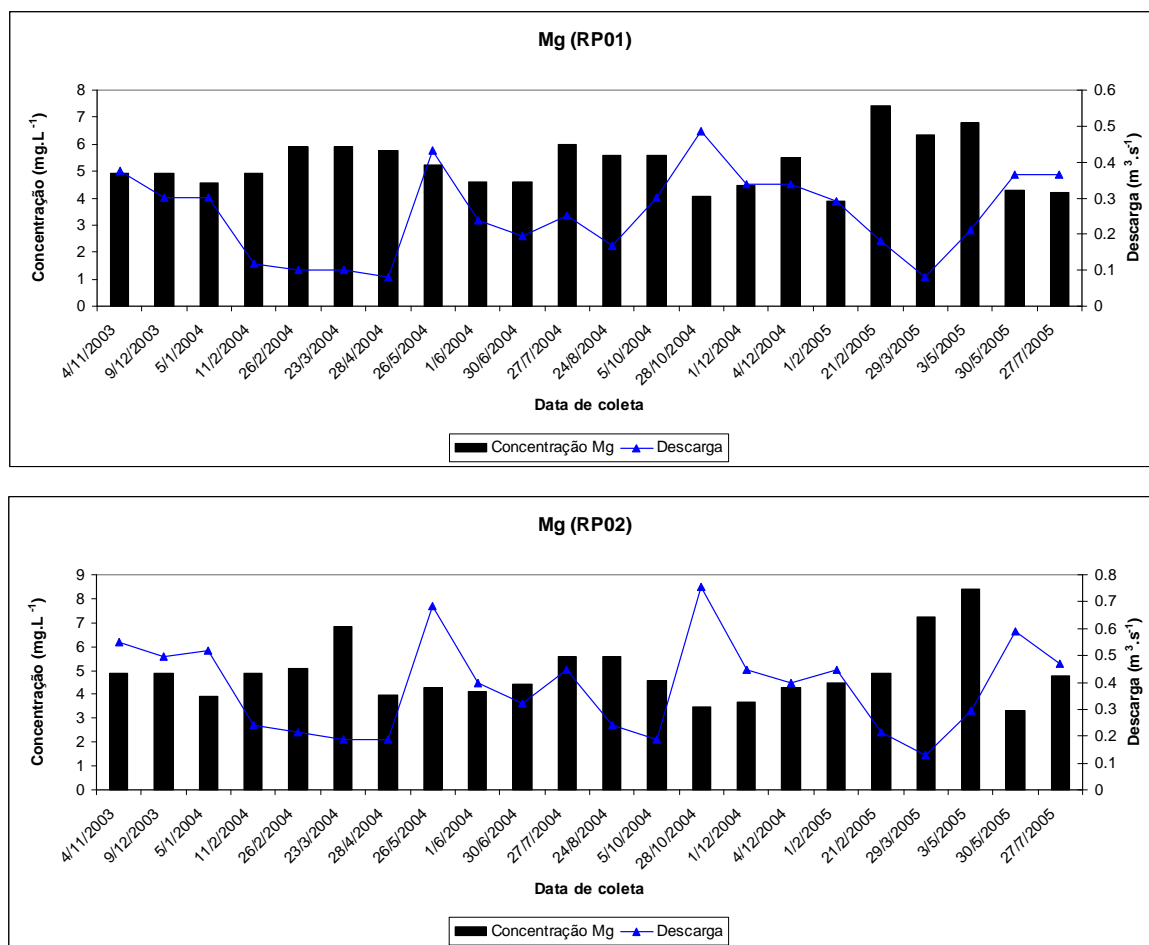


Figura 96 - Gráfico demonstrando a variação do magnésio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

Para o indicador sódio a Figura 97 mostra que os maiores valores foram obtidos em períodos em que ocorreram eventos de chuvas. Para a estação de monitoramento RC01, foi observado uma tendência de que, nas baixas descargas, foram obtidos as maiores concentrações de sódio. Já para a estação de monitoramento RC02 foi observado o contrário, ou seja, o aumento dos valores para a descarga produziu os maiores valores para a concentração do sódio.

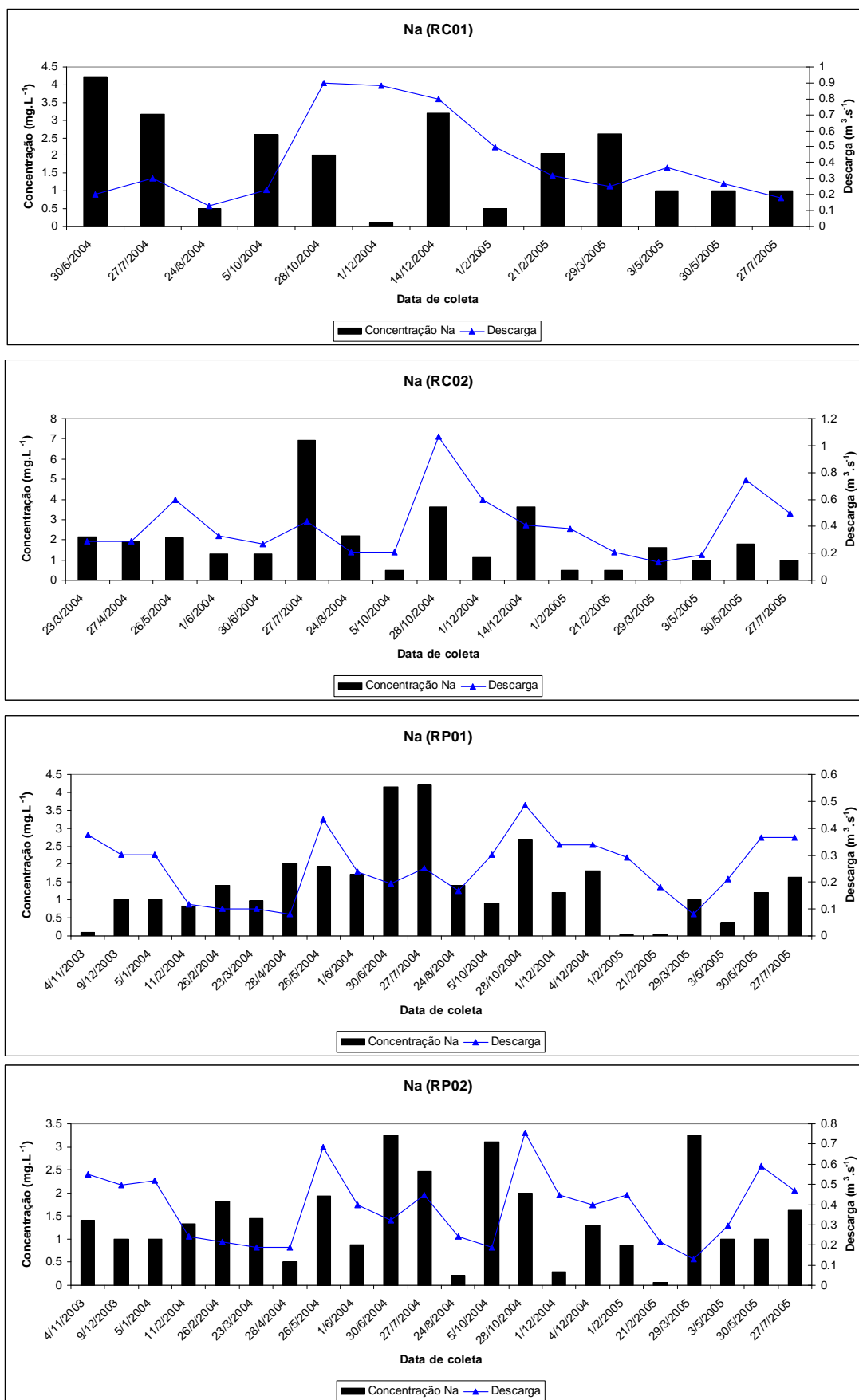


Figura 97 - Gráfico demonstrando a variação do sódio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.

Para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, não foi possível uma conclusão para a estação de monitoramento RP02. No entanto, para a estação de monitoramento RP01 foi inferido que um aumento no valor da descarga gerou um aumento no valor da concentração do sódio.

Por outro lado, para o indicador potássio, foi verificado uma tendência de que a redução nos valores da descarga produziram os maiores valores para a concentração deste elemento, conforme pode se verificado nas Figuras 98 e 99. Apenas para a estação de monitoramento RC02 não foi possível fazer qualquer afirmação com relação as alterações nos valores das descargas com uma tendência de comportamento para este indicador.

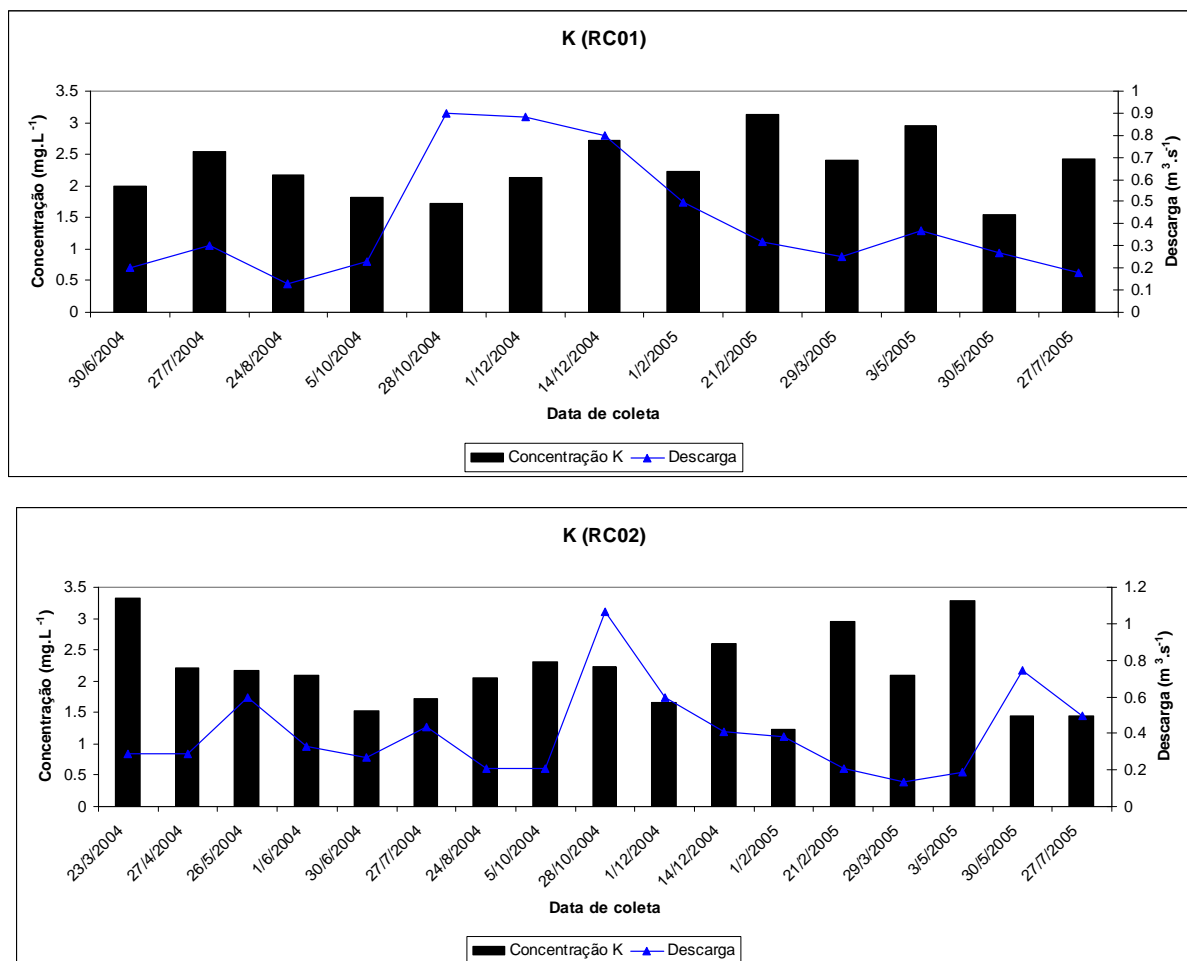


Figura 98 - Gráfico demonstrando a variação do potássio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Conrado.

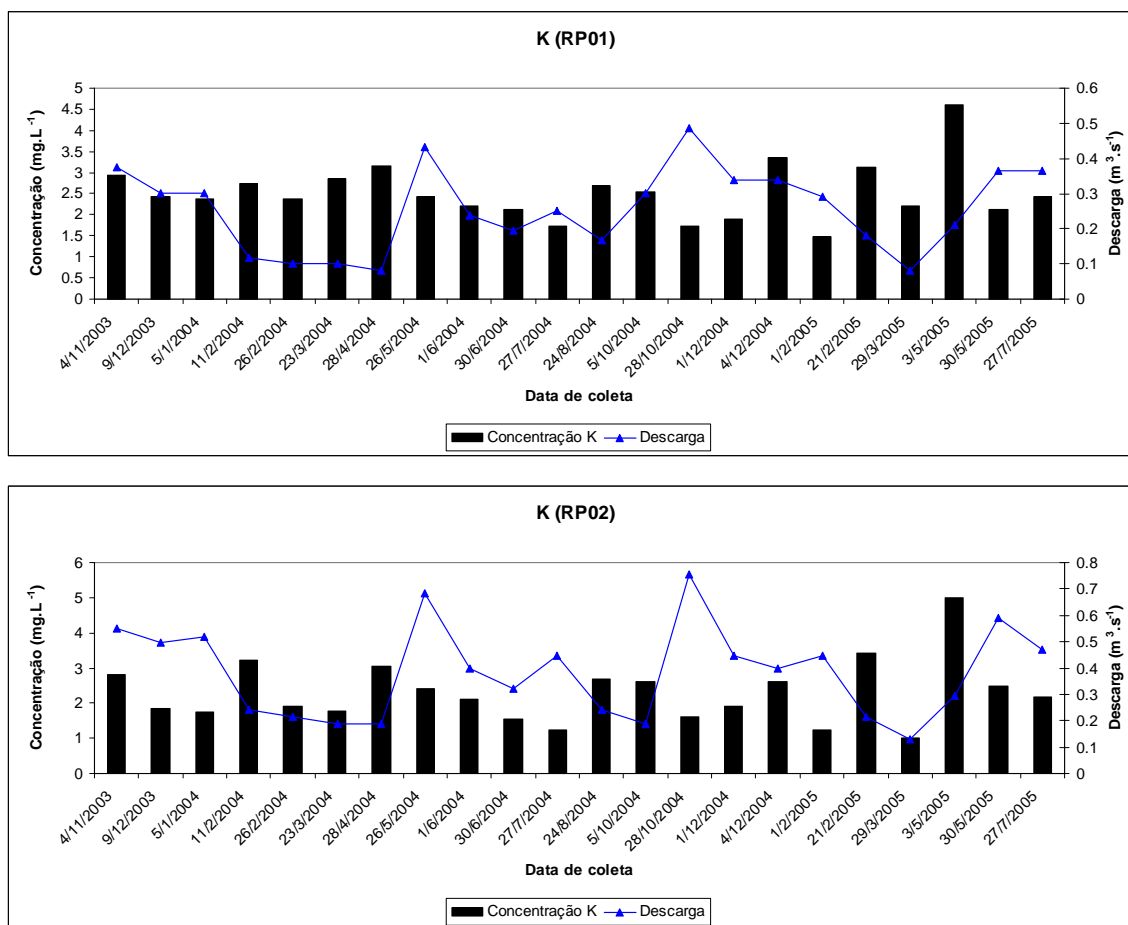


Figura 99 - Gráfico demonstrando a variação do potássio em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

4- Indicadores que caracterizam metais pesados

A Figura 100 mostra o comportamento das alterações da descarga com a concentração onde foi observado que os maiores valores foram obtidos nos períodos de déficit hídrico, ou seja, caracterizando uma tendência de que nos menores valores obtidos para a descarga produziram os maiores valores para o indicador ferro em todas as estações de monitoramento. A única exceção seria para o indicador manganês o qual, em função de sua baixa concentração, produziram-se valores constantes durante o período de amostragem.

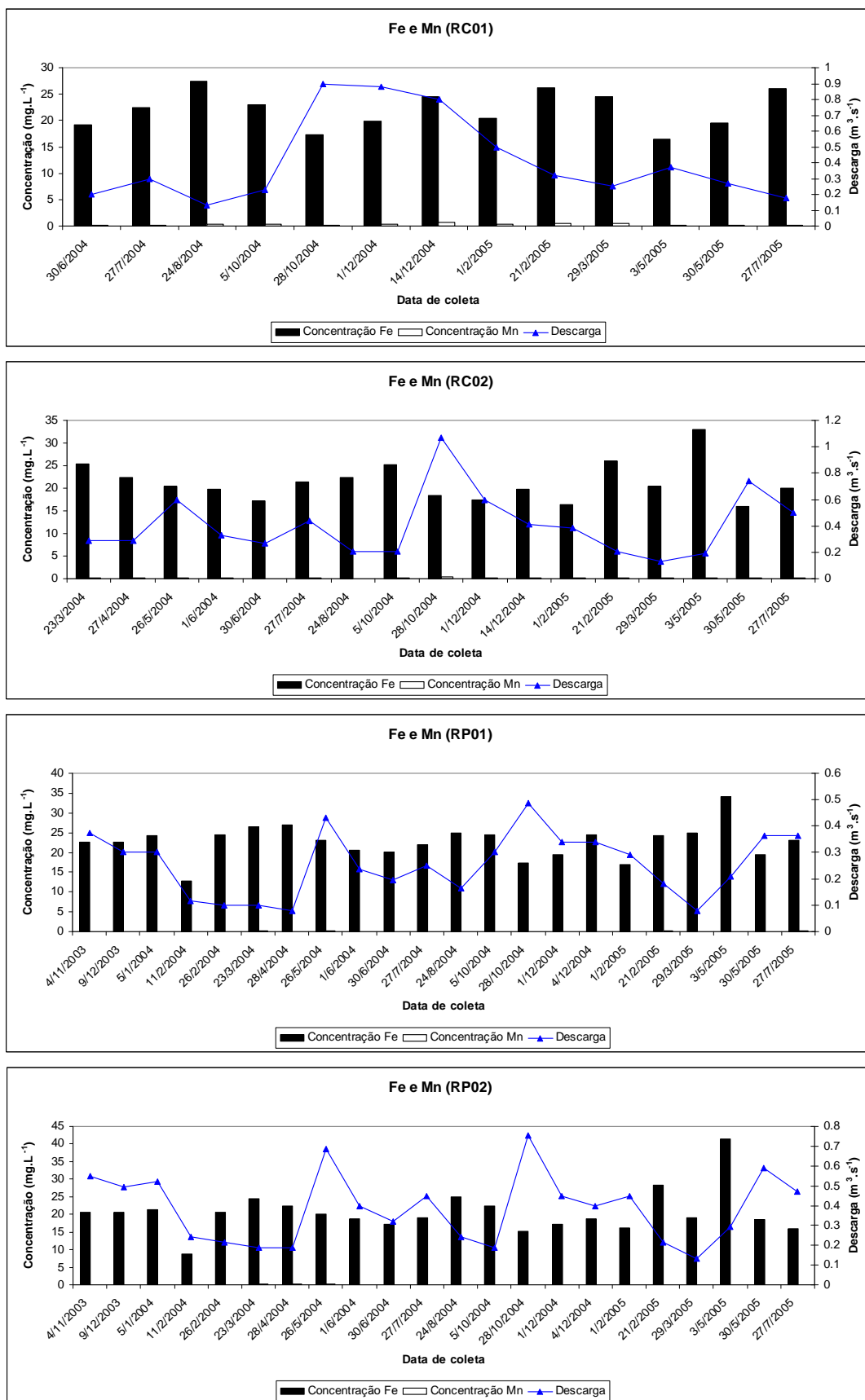


Figura 100 - Gráfico demonstrando a variação do ferro e manganês em relação aos valores da descarga para as estações de monitoramento dos rios Conrado e Pinheiro.

5.6 MONITORAMENTO DA ESTAÇÃO AUTOMÁTICA LOCADA NA FAZENDA SANTO ANTONIO

5.6.1 Problemas na operação da estação automática

Conforme citado por Burden et al. (2002), a grande dificuldade operacional da sonda foi em função da perda da capacidade de transmissão dos sinais pelos sensores, pelo depósito de material argiloso cobrindo ou formando uma camada sobre estes. Também contribuiu para esta situação períodos acentuados sem chuvas, alterando assim, o ponto inicial da locação da sonda, ficando esta em uma zona do canal com a prevalência de baixa velocidade das águas. Este fato foi corrigido posteriormente, e atualmente a estação de monitoramento vem gerando os dados nesta nova fase, com uma locação dos sensores na parte mais central do canal do rio Conrado. Também foi providenciado um reforço na proteção da tubulação, evitando assim choques de materiais transportados pela corrente da água contra esta, o que poderia danificar a estrutura ali instalada.

Um outro fator que contribuiu para a irregularidade dos dados transmitidos pelos sensores, foi o fato de que, o período estipulado inicialmente para a limpeza das sondas, bem como para a sua calibração, foi muito longo, o que trouxe uma série de problemas na consolidação dos dados gerados, e por extensão na sua consistência. No projeto original foi estimado que a manutenção e limpeza seria mensal. Porém, no decorrer da avaliação do sistema de medição automática, concluiu-se que a limpeza tem que ser feita com maior frequência, sendo estipulado um período de avaliação quinzenal, período idêntico ao processo de calibração. A Figura 101 demonstra a situação encontrada em relação à sonda, em uma dos períodos de manutenção, na estação de monitoramento da fazenda Santo Antônio.



Figura 101 – Acúmulo de sedimentos na sonda de medição.

Como as sondas registraram a cada quinze minutos a leitura dos sinais dos sensores das variáveis analisadas, procedeu-se então ao saneamento dos dados, onde foi estipulado que, se calculasse a média do dia para cada variável, sendo obedecido como critério de saneamento, a necessidade de ter, no mínimo, 70% das leituras registradas naquele dia. Então, calculou-se a média destes valores e montou-se a tabela do conjunto de dados para a estação automática da fazenda Santo Antônio no rio Conrado.

Entretanto, os fatores citados acima, conduziram para uma série de dificuldades na obtenção dos resultados das variáveis lidas pelos sensores em períodos coincidentes, o que nos obrigou a fazer avaliações dos indicadores em períodos diferenciados para cada uma, muito embora o esperado e ideal, seria a avaliação de todos os sensores operando em um mesmo período de tempo. Assim sendo, a discussão dos indicadores da estação automática ficou segmentada em períodos distintos para cada indicador, não sendo possível uma avaliação do conjunto. Foi também realizada uma avaliação da sensibilidade dos sensores, após o período de limpeza e calibração da sonda, com o objetivo de fundamentar as interferências do material argiloso das águas do rio Conrado em relação à transmissão dos sinais pelos sensores. Na seqüência, foi descrito o comportamento dos sensores e a resposta dos valores encontrados para cada indicador. A estação automática foi instalada no mês de março, mas os registros de dados iniciaram em 06/04/2004. Também, para alguns

indicadores, processou-se a comparação com os valores obtidos, para determinados indicadores, lidas pela estação automática e os valores encontrados para a estação de monitoramento à jusante do rio Conrado (RC02), amostras manuais mensais, locada no mesmo lugar. A seguir foi desenvolvida uma discussão sobre os indicadores da estação automática, exarada nos textos abaixo.

5.6.2 Oxigênio dissolvido

Iniciaremos a discussão com o sensor de oxigênio dissolvido. Como os dados da leitura iniciaram em 06/04/2004, foram utilizados para a análise os valores obtidos para o indicador oxigênio dissolvido, e para o indicador temperatura da água, no período de 07/04/04 a 20/04/05.

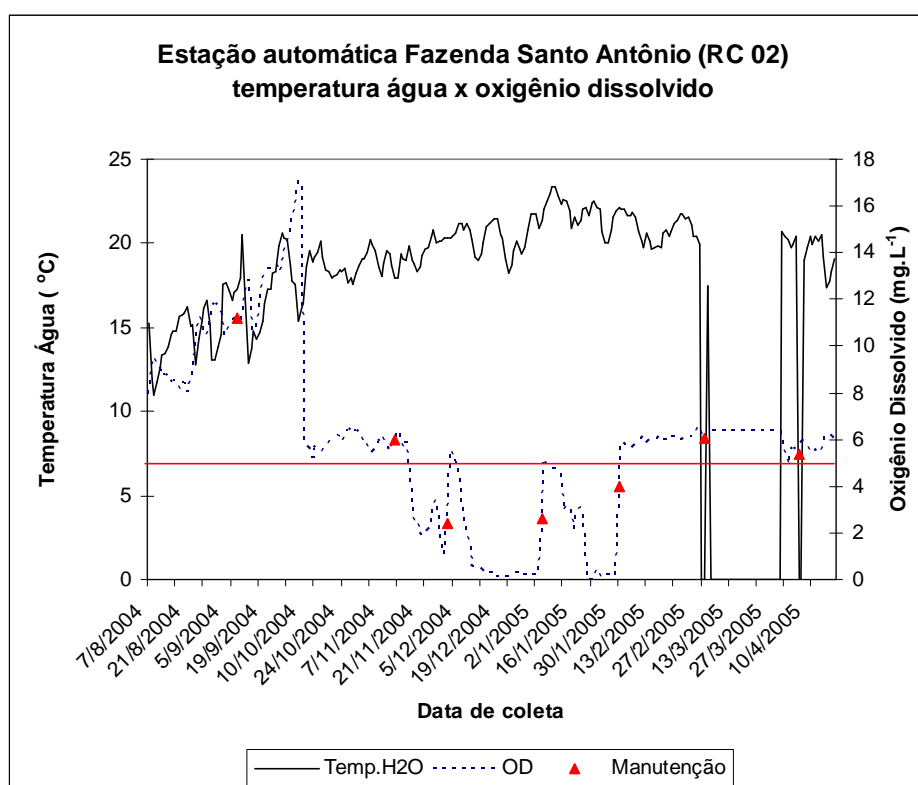


Figura 102 - Comportamento do sensor de oxigênio dissolvido e temperatura da água, bem como as datas de manutenção no sensor e perda de sinal.

Ainda, os dados analisados compreendem as médias dos dias em que ocorreram 70% das leituras dos valores, conforme informação do Setor de Informações de Hidrologia da Superintendência de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (SUDERHSA),

vinculada à Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do estado do Paraná, e parceira do Projeto PNMA-Suinocultura – II.

Na Figura 102, está representado o conjunto de dados para o sensor oxigênio dissolvido e para o sensor da temperatura da água, compreendido o período de 07/08/04 a 10/04/05.

A linha vermelha cheia representa o limite de 5 mg L^{-1} de O_2 estabelecido pela Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), e o triângulo vermelho representa as datas de manutenção e calibração da sonda. Desta forma, comparando o gráfico da temperatura da água e do oxigênio dissolvido, foi observado que, a maioria dos valores não seguem a tendência de quanto maior a temperatura, menor o teor de oxigênio dissolvido no meio líquido. Este comportamento foi verificado apenas na leitura dos dados de 07/08/2004 a 23/08/2004. Para este período, foi obtida uma média de $8,63 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 , que, comparada com a média dos valores obtidos para esta estação das amostras mensais (RC02), de $8,13 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 , não apresentou diferenças estatisticamente significante. Se compararmos com o valor obtido para a data de 24/08/2004, na estação de monitoramento RC02, para as amostras mensais, de 9 mg L^{-1} de O_2 , o valor também estaria próximo. Ainda, os valores anteriores ao início da geração de dados da estação automática, apresentaram dados para este indicador de: $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 (01/06/04); $8,3 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 (30/06/04); e $8,9 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 (27/07/04). A partir de 24/08/04 a 10/10/04, os valores apresentados foram extremamente elevados, sobretudo comparando aos valores lidos para o indicador temperatura, o que deixa dúvidas com relação ao comportamento do sensor de oxigênio dissolvido. A partir deste período, até a data de 06/11/04, os valores voltam a cair, apresentando uma média neste período de $5,67 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 , sendo o maior valor de $6,49 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 e o menor de $5,26 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2 . Na continuidade desta última data até 04/01/05, os valores caem para menos de 1 mg L^{-1} de O_2 , o que significaria que o corpo hídrico estaria em condições de anaerobiose, o que não foi comprovado pelos valores obtidos para os indicadores que caracterizam a matéria orgânica das amostras mensais para esta estação de monitoramento. Foi observado que neste período ocorreu a manutenção e calibração da sonda e, mesmo assim, o sensor de oxigênio dissolvido não respondeu à leitura.

Também foi observado que nesse período, ocorreram chuvas que poderiam ter conduzido argila para o interior da sonda, e assim, cobrindo a membrana tivesse afetado a resposta do sensor. Este, possui uma sensibilidade grande na resposta dos sinais, em função de depender da permeabilidade da membrana, a qual em condições de depósito de material argiloso perdeu totalmente a sensibilidade para a transmissão do sinal.

Todos os valores para o OD próximos de 0 mgL^{-1} de O_2 foram lidos após períodos de chuvas. O estranho é que neste período ocorreu uma manutenção da sonda (12/11/04) e o sensor não respondeu. Na data de 05/12/05 também ocorreu uma manutenção da sonda e em poucos dias ela voltou a registrar valores próximos de 0 mgL^{-1} de O_2 . O mesmo comportamento foi verificado na data de manutenção de 02/01/05. Na sequência do período ocorreram grandes alterações, e na data de 02/02/05 volta a se estabilizar a leitura, com uma média de $6,04 \text{ mgL}^{-1}$ de O_2 até na data de 06/03/05, a partir daí, ocorreu a estabilização da leitura de $6,37 \text{ mgL}^{-1}$ de O_2 .

Aparentemente o que pode ter contribuído para este comportamento, foi o grande intervalo para a manutenção da sonda, e por extensão do sensor, bem como a sua calibração.

5.6.3 Turbidez

Na Figura 103 foi mostrado o sensor do indicador turbidez nas mesmas condições do sensor de oxigênio dissolvido, em que se pode observar o depósito de material argiloso cobrindo o sensor no interior da sonda.



Figura 103 – Sensor de turbidez, quando em período de manutenção e calibração, coberto com material argiloso.

Na Figura 104, foi procurou-se relacionar os conjunto de dados dos resultados dos sinais transmitidos pelo sensor para o indicador turbidez. Ainda, foi plotado no mesmo gráfico, os valores registrados para a vazão, tendo em vista a relação direta desta com a turbidez. Levando-se em consideração, que a estação automática iniciou o registro dos valores transmitidos em 06/04/04, sendo estes relativos às médias da leitura do dia com mais de 70% de dados, somente a partir de 10/09/04 apareceram os primeiros dados dos valores para o indicador turbidez. Assim sendo, deve-se analisar o porquê do não funcionamento deste sensor, em relação ao tempo em que a sonda vinha funcionando, tendo em vista ter ocorrido as manutenções e calibrações da sonda. Logo, no gráfico, estão plotados os valores encontrados desta data até 06/11/04, com uma lacuna de 01/10/04 até 13/10/04 sem leitura. Após, os sinais foram registrados em 06/12/04 até 15/12/04, e novamente volta a ler em 05/03/05 travando em um valor de 10,3 NTU até 31/03/05. Na seqüência, foram registrados outros valores até 06/04/05, travando em um único valor, 26,70 NTU novamente em 20/04/05. Ainda, como a data da manutenção da sonda foi em 09/09/04, em que os valores plotados são imediatamente após este período. Neste intervalo, foi observado que o sensor para turbidez respondeu as alterações para o aumento da vazão de forma geral. Para as amostras mensais, a média dos valores encontrados para a turbidez, para a estação de monitoramento RC02 foi de 12,63 NTU, enquanto que a

média para os valores gerados pela estação automática foi de 16,53 NTU. Se levarmos em consideração o período de leitura de 10/09/04 a 22/10/04, antes dos valores lidos dobrarem, a média foi de 12,63 NTU, exatamente igual ao dos valores médios para as amostras mensais. Se compararmos a leitura deste indicador para a amostra mensal em 28/10/04 o valor encontrado foi de 14 NTU. O motivo do aumento dos valores para a turbidez pode ser explicado pelo valor da pluviosidade, e sua distribuição na sub-bacia do rio Conrado, com o conseqüente aumento da vazão do rio iniciado na data de 24/10/04, conforme pode ser visto no gráfico. A questão a ser respondida seria a seguinte: a falha de medição em relação à condição do ambiente também pode ser revelar no uso de um sensor com uma faixa de medição imprópria para as condições ambientais do local.

Finalmente, podemos considerar que este sensor, no período analisado, respondeu com consistência aos resultados, os quais ficaram próximos dos valores obtidos para as amostras mensais. A grande questão a ser analisada foi o curto período de geração de dados, embora sendo desenvolvido os períodos normais de manutenção e calibração da sonda, bem como o resgate dos dados registrado. Estabelecendo-se uma maior freqüência de manutenção e calibração do sensor, os resultados podem ser otimizados e dado a consistência necessária. A Figura 105 mostra a carga da turbidez referente ao período de leitura da estação de monitoramento.

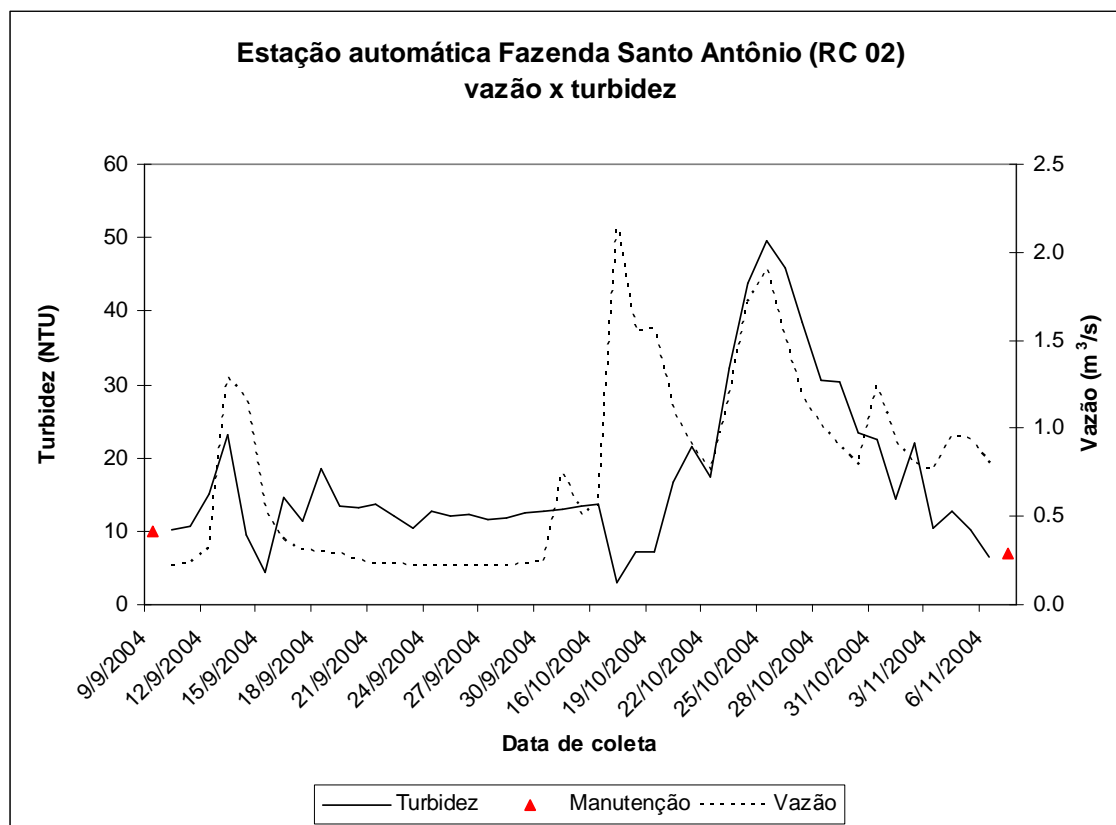


Figura 104 – Comportamento do sensor da turbidez e vazão bem como as datas de manutenção.

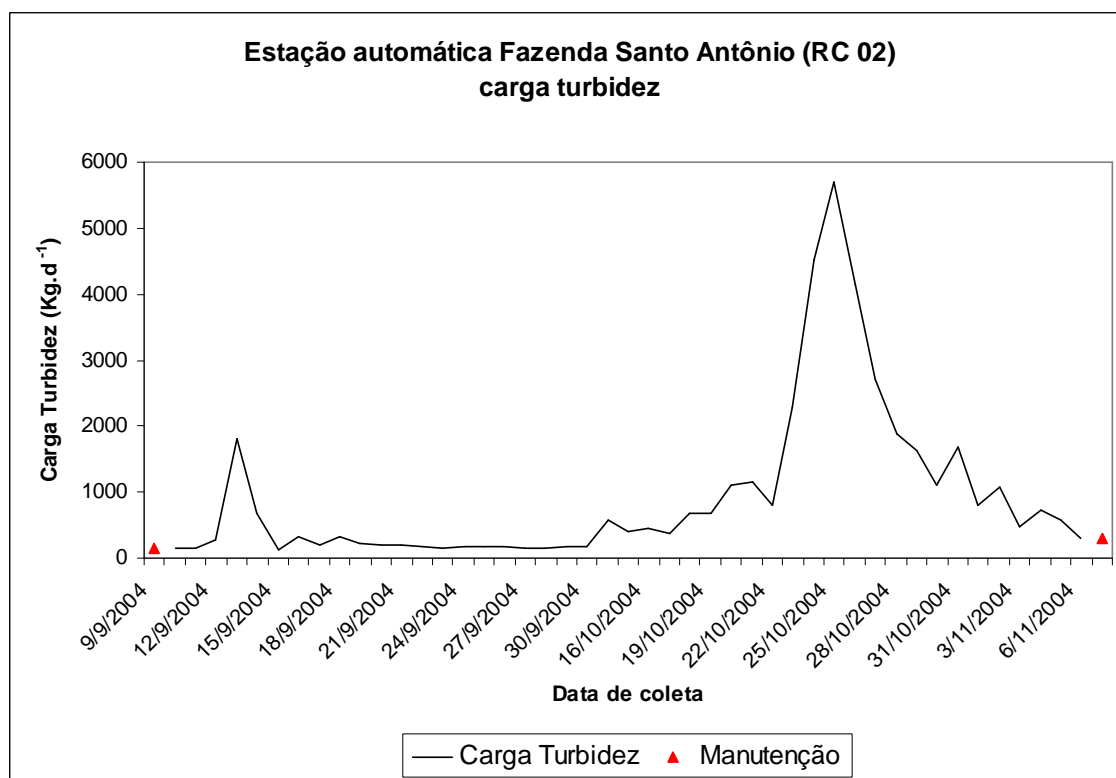


Figura 105 – Fluxo de massa da turbidez.

5.6.4 Vazão

A Figura 106 apresenta o registro para a vazão iniciada em 06/04/04 a o final do mês de 04/05. Pelo gráfico apresentado, foi observado que os picos máximos no período foram próximos a 17/07/04, e no intervalo de 10/10/04 a 22/11/04. Verificando o comportamento dos sensores das variáveis na sonda para este intervalo observou-se que ocorreu a seguinte situação: turbidez - os valores aumentaram com o pico para valores próximos de 50 NTU e com a diminuição da vazão voltaram a valores próximos de 10 NTU; oxigênio dissolvido ocorreu a redução para valores próximos de 0 mg L⁻¹ de O₂ no primeiro pico e, no segundo período, valores em torno de 2,5 mg L⁻¹ de O₂; nitrato - ocorreu um aumento nos valores lidos de 1,83 mg L⁻¹ de N para 2,15 mg L⁻¹ de N; nitrogênio amoniacal - ocorreu uma redução dos valores lidos de 2,13 mg L⁻¹ de N para 0,2 mg L⁻¹ de N que se manteve na grande maioria do período do aumento de vazão, pH houve a redução dos valores em torno de 0,4 unidades em relação aos valores lidos anteriormente, e condutividade - ocorreu um aumento dos valores lidos de 63 μScm⁻¹ para 148 μScm⁻¹, no primeiro pico de vazão, sendo que no segundo período de aumento de vazão, não ocorreu o envio de sinais pelo sensor.

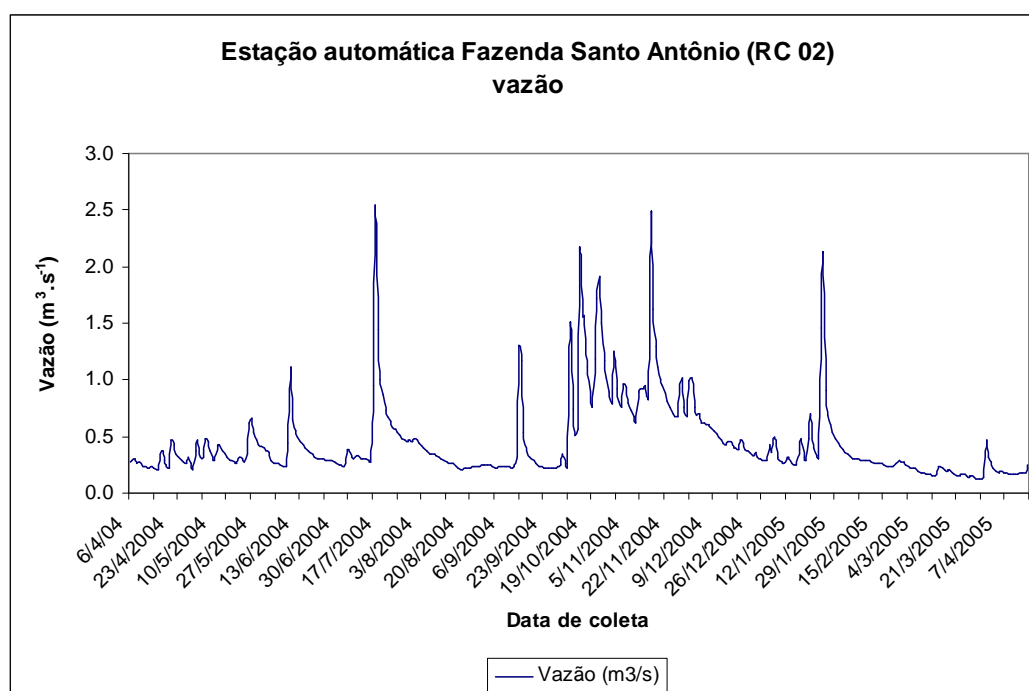


Figura 106 – Gráfico do registro da vazão.

5.6.5 Temperaturas da água e do ar

O período de registro dos valores emitidos pelos sensores da temperatura da água e da temperatura do ar ficou compreendido entre 04/04 ao início de 02/02/05. Na Figura 107 é apresentado o gráfico com a leitura dos sinais transmitidos.

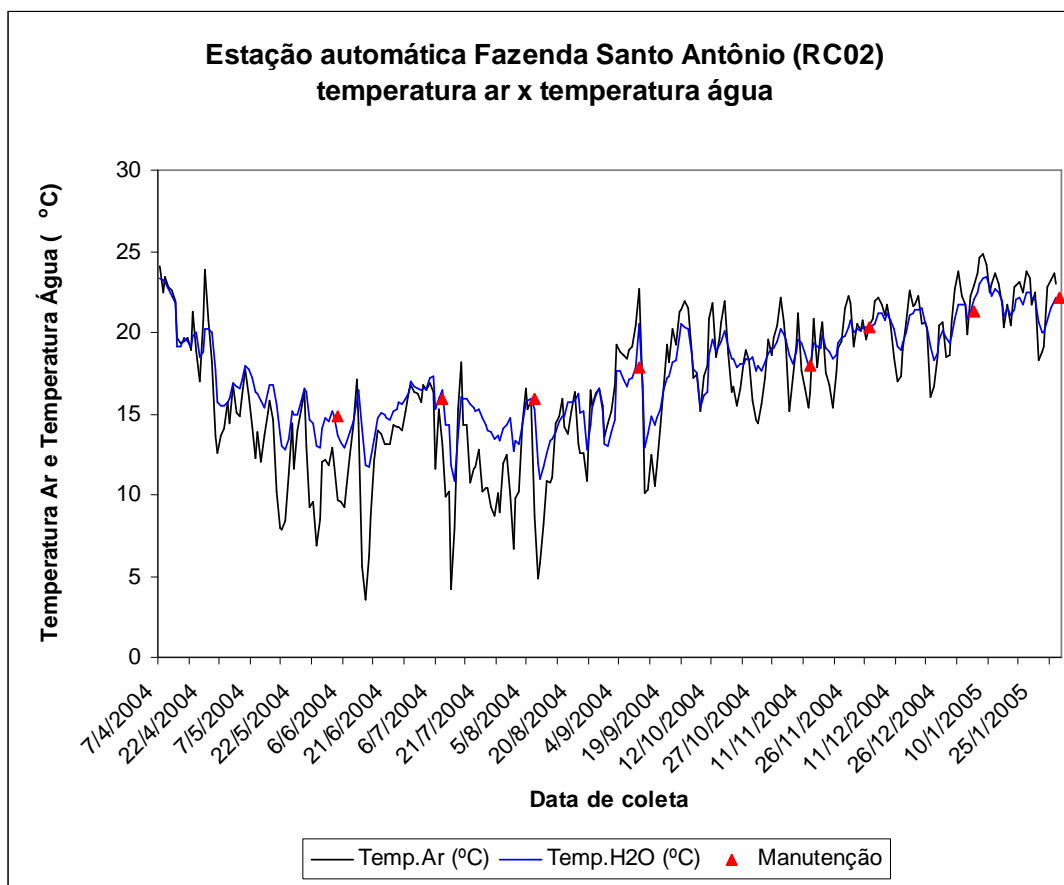


Figura 107 - Gráfico do registro da temperatura do ar e da água.

Para a variável temperatura da água, e para o conjunto de dados das amostras manuais mensais, o valor médio foi de $17,8 \pm 2,99$ °C, e para a temperatura do ambiente o valor médio foi de $21,99 \pm 5,87$ °C. Para o conjunto de dados da estação automática, o valor médio obtido para o indicador temperatura da água foi de $17,51 \pm 5,69$ °C, e para o indicador temperatura do ar foi de $16,58 \pm 4,61$ °C. Logo, não ocorreram diferenças entre os dois valores para a temperatura da água, e para a temperatura do ar os valores apresentaram com uma diferença em torno de 5 °C. Como para as amostras mensais, a temperatura do ambiente foi tomada no momento da

coleta, em sombra, e a da estação automática é uma média do dia registrada no mínimo 70% das leituras que explicaria a diferença encontrada na análise dos dados.

5.6.6 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O sensor de pH utilizado para a avaliação das águas do rio Conrado, está demonstrado na Figura 108. Este sensor é construído com um bulbo de vidro permeável a íons de referência, cheia de saturado e AgCl, com uma junta porosa de teflon. Ocorre a formação de uma ponte salina entre estes dois eletrodos, onde então, é medido o potencial gerado. A faixa de medição varia de 0 a 14 unidades.



Figura 108 – Sensor de pH.

Este sensor iniciou o envio dos sinais em 06/04/04 mantendo até 27/08/04. De 28/08/04 até o período de 08/09/04 não ocorreu o envio de sinais, voltando a ser enviado em 09/09/04 até a data de 01/10/04. No período de 02/10/04 a 05/10/04 também não ocorreu o envio de sinais, e em 06/10/04 volta a ser enviado os sinais travando este em 05/03/05 em um valor de 7,33 unidades de pH, ficando então travado até 31/03/05. Após esta data volta a enviar sinais até o período final de leitura em 24/04/05 onde trava novamente com um valor de 7,12 unidades de pH. Foi observado que a resposta para este sensor se materializou na maior parte do tempo em que funcionou a estação de automática.

A Figura 109 abaixo mostra os valores obtidos para o indicador pH na estação automática fazenda Santo Antônio (RC02).

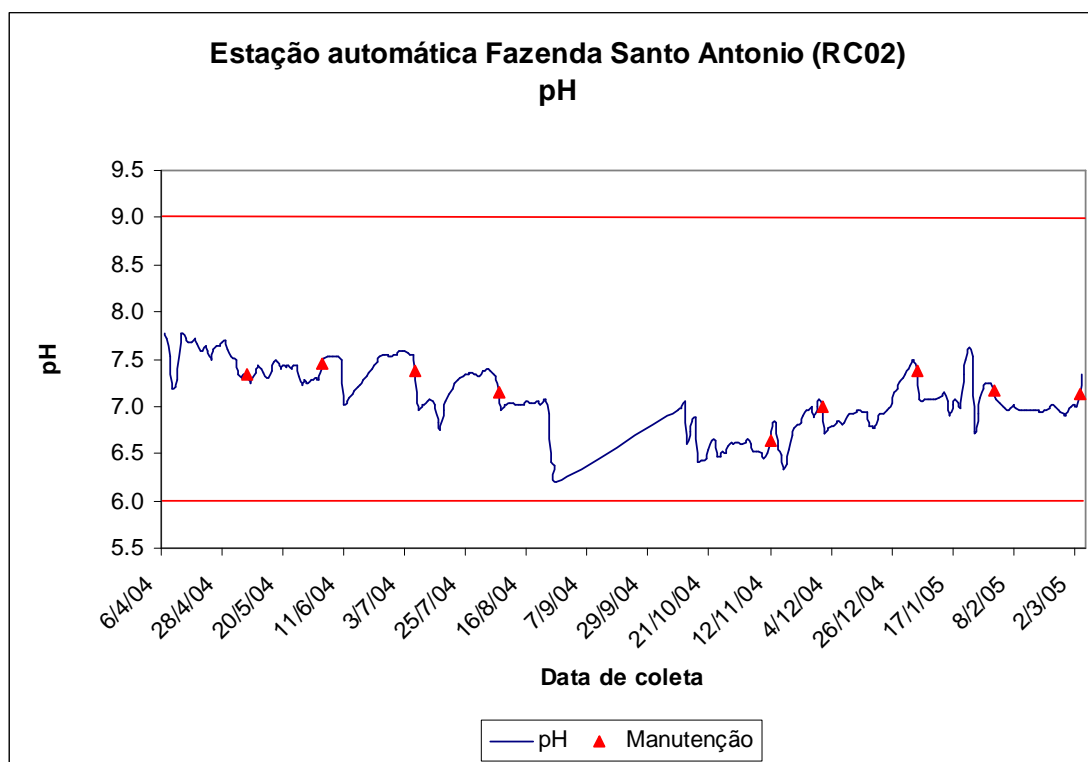


Figura 109 – Gráfico dos valores para o indicador pH.

As amostras manuais mensais apresentaram um valor médio, para o indicador pH de $7,15 \pm 0,25$ unidades de pH. Os valores obtidos pela estação automática apresentaram um valor médio de $7,1 \pm 0,33$, portanto próximos. Isto demonstra que para este indicador não ocorreram diferenças estatisticamente significante. A análise do período compreendido entre 16/08/04 a 29/04 foi onde a leitura do pH apresentou os menores valores para a série analisada.

Na Figura 110 está apresentado um gráfico relacionando a vazão com o pH. Pela relação pode-se observar que, quando ocorreu um aumento da vazão, a resposta para o indicador pH foi inversamente proporcional.

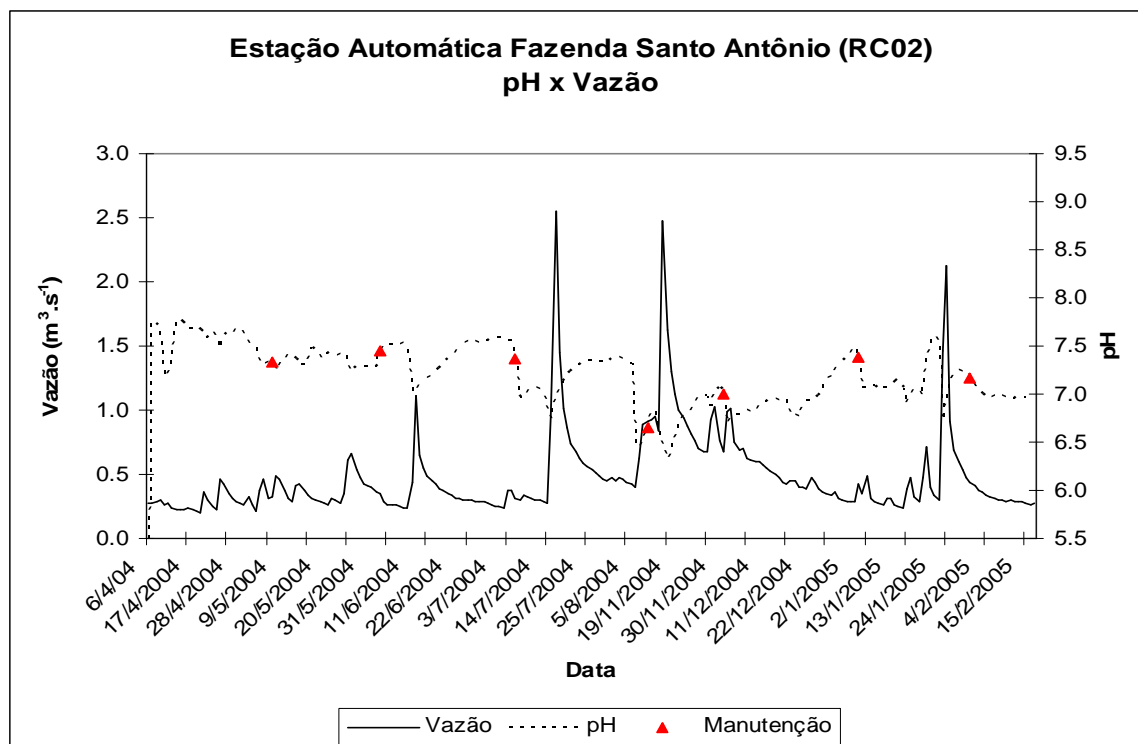


Figura 110 – Gráfico mostrando a relação da vazão com o pH na estação automática fazenda Santo Antônio (RC02).

5.6.7 Condutividade

Para a avaliação do conjunto de dados para o indicador condutividade elétrica, os dados a serem comparados foram lidos a partir de 13/04/04 a 22/6/04, e no intervalo de 23/06/07 a 22/07/04.

A Figura 111 apresenta o conjunto de dados do indicador condutividade elétrica para a estação automática RC02.

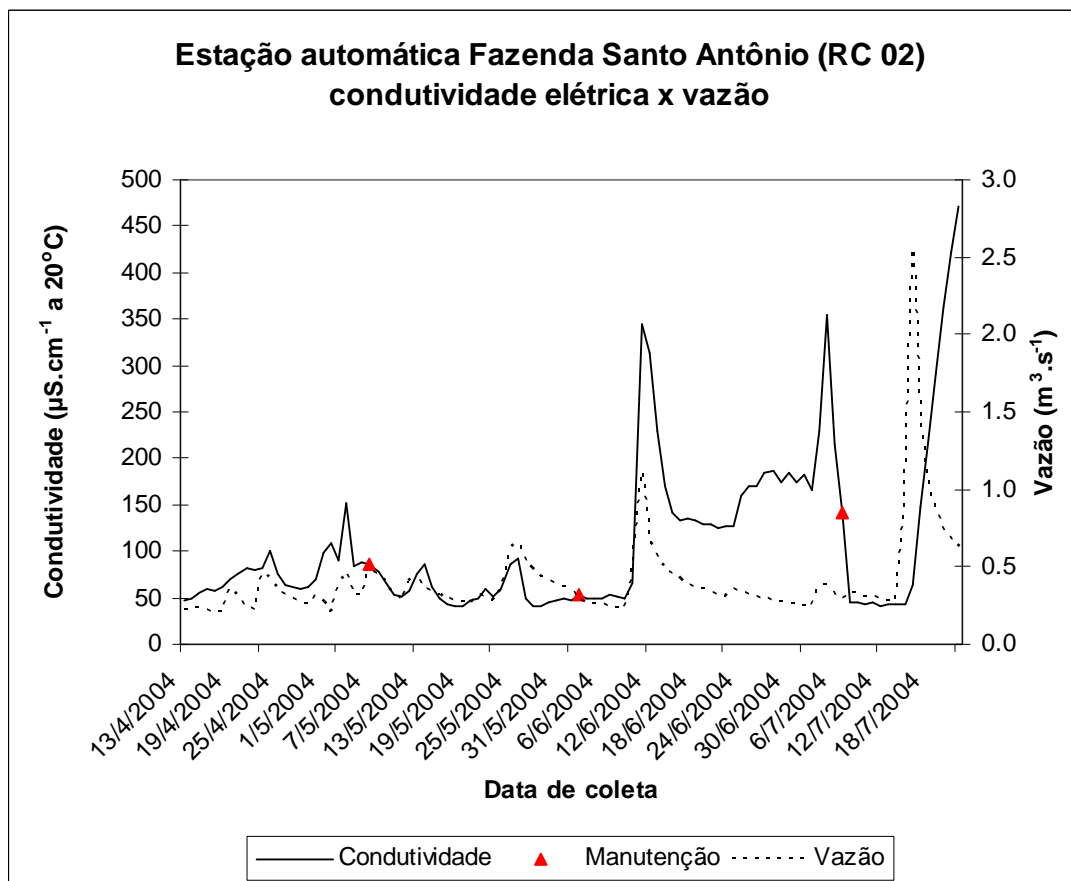


Figura 111 – Gráfico mostrando o comportamento do indicador condutividade elétrica em relação a variável vazão.

O valor médio encontrado de condutividade elétrica, para as amostras mensais foi de $47 \mu\text{Scm}^{-1}$ a 25°C . Para o primeiro período do envio dos sinais pelo sensor da condutividade elétrica, o valor médio encontrado, para o conjunto de dados, foi de $83,4 \mu\text{Scm}^{-1}$, e para o segundo período do envio dos sinais foi de $186,2 \mu\text{Scm}^{-1}$. Portanto, os valores encontrados na automática estão bem acima dos valores encontrados para o conjunto de dados das amostras mensais. Os valores encontrados no período de análise dos dados da estação automática e obtidos para as amostras mensais foram: $29,7 \mu\text{Scm}^{-1}$ (27/04/04); $48,2 \mu\text{Scm}^{-1}$ (26/05/04); $47,3 \mu\text{Scm}^{-1}$ (01/06/04); $49,4 \mu\text{Scm}^{-1}$ (30/06/04) e $49,5 \mu\text{Scm}^{-1}$ (27/07/04).

Observamos que após o período de manutenção os valores lidos estão próximos aos dos valores das amostras mensais. No entanto, um ponto brusco da alteração foi a passagem do dia 10/06/04 para 11/06/04, em que o valor da condutividade elétrica passou de $65 \mu\text{Scm}^{-1}$ para $345 \mu\text{Scm}^{-1}$. Nesta data também,

ocorreu uma variação brusca do potencial de oxi-redução e um aumento de vazão. Como o valor esperado para a condutividade elétrica deveria ser baixo em função de águas pouco carregadas quimicamente, estes picos de valores poderiam estar associados ao aporte de matéria, seja através da geologia e da área de drenagem, seja em função da precipitação na bacia em estudo. Observou-se que no dia do pico ocorreram chuvas na bacia hidrográfica, em que estas associadas ao processo erosivo teriam carregado matéria orgânica.

5.6.8 Potencial redox

O sensor do indicador potencial redox iniciou o envio dos sinais para o *datalogger* no período de 07/04/04 a 12/06/04. A partir desta data até 07/07/04 o conjunto de dados apresentou valores negativos. De 07/07/04 a 18/07/04 voltou a apresentar valores positivos. Desta data até 06/08/04 volta a apresentar valores negativos, e de 06/08/04 a 10/09/04 volta a apresentar valores positivos para o potencial redox. O sensor voltou a enviar sinais na data de 10/10/04 até 31/12/04. Desta data até 05/01/05 registra valores negativos, voltando a gerar valores positivos quando trava na data de 20/04/05 no valor de 705 mV.

Na Figura 112 mostra o sensor apresentado para o indicador potencial redox. Este sensor utiliza um anel de platina que doa e recebe elétrons. Assim, o estado da reação é medido pelo potencial desenvolvido entre o eletrodo de metal nobre inerte, no caso platina, e o eletrodo de referência (neste caso utilizou-se a mesma referência que o pH). Como se trata de uma reação química em meio líquido, os elétrons, então, são transferidos de uma substância para outra, desenvolvendo reações de óxido-redução, e através da intensidade deste processo é gerada uma voltagem, a qual é então transformada em sinal elétrico e convertida em valores.



Figura 112 – Foto do sensor de potencial redox.

Assim sendo, a Figura 113 apresenta o gráfico do indicador potencial redox relacionada com a vazão. Desta forma, foi observado no gráfico três períodos de valores negativos do potencial redox, ou seja: no período entre o meio do mês de junho a ao meio do mês de julho, e do final de julho até agosto e o último de janeiro a fevereiro de 2005.

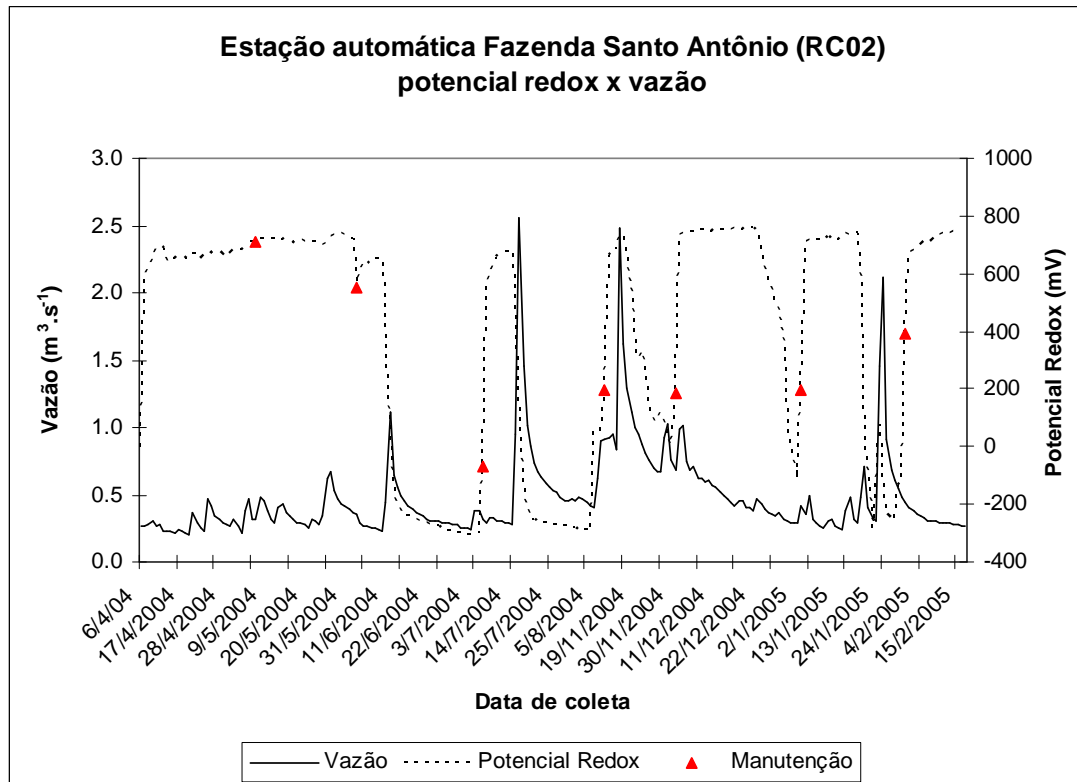


Figura 113 – Gráfico demonstrando a relação do indicador potencial redox e a vazão.

O comportamento apresentado pelo gráfico mostra que, quando o indicador potencial redox apresenta valores positivos, estes correspondem a períodos de baixa vazão, e que quando o indicador potencial redox apresentou valores negativos corresponderam a aumento de vazões nas águas do rio Conrado. Analisando o banco de dados para o registro da precipitação, foi verificado que, antes da geração dos valores negativos, ocorreram pequenas precipitações, e na continuidade os sensores acusaram valores negativos. Este fator pode estar relacionado ao efeito da poluição difusa, em que as chuvas propiciaram ambientes com maior intensidade de redutor em função da poluição superficial. Nos meses apontados no gráfico com um decréscimo de valores para o potencial redox, coincidem com a atividade de disposição de dejetos de suínos e preparo do solo para a plantação das culturas de inverno, nos primeiros e segundos casos e no terceiro caso, a atividade existente foi a de aplicação de agrotóxicos e o início da colheita das culturas de verão o que, em função do trânsito de máquinas pesadas pode ter favorecido os aspectos erosivos quando das chuvas, propiciando a presença de um ambiente redutor. Uma outra questão a ser analisado seria que poderia ter ocorrido a redução dos níveis de oxigênio nas águas superficiais pelos fatores acima exarados, e que, com o problema do depósito de argila, tenha ocorrido a cobertura do sensor, assim perdido o envio do sinal, e entendendo-se como um ambiente das águas em déficit de oxigênio.

5.6.9 Nitrito

Levando-se em consideração que a estação automática gerou os primeiros dados na data de 06/04/04, o sensor para o indicador nitrito apresentou o primeiro registro na data de 07/08/04. Como o período de vida útil deste sensor seria de 6 meses, logo em 07/02/05 foi a última data considerada para a análise dos valores emitidos pelo sinal do sensor, considerando que este não foi utilizado anteriormente. Uma outra limitação seria que este sensor deveria ser implantado para o uso conjunto com os sensores de pH e de condutividade elétrica. Uma outra restrição, seria que, para o seu uso em meio aquoso, deveria ser usado quando o valor obtido para a condutividade elétrica for inferior a $1000 \mu\text{Scm}^{-1}$, em função da interferência iônica.

No caso dos valores lidos para o indicador condutividade elétrica, não foi obtido nenhum valor acima deste limite.

O resultado foi expresso em mg L^{-1} de $\text{NO}_3\text{-N}$, com uma faixa de medição de 0-100 mg L^{-1} , e uma precisão de $\pm 5\%$ da leitura ou $\pm 2 \text{ mg L}^{-1}$. O primeiro período de análise foi compreendido entre 07/08/04 a 24/08/04. O segundo, compreendeu o intervalo de 12/09/04 a 20/09/04. O terceiro período foi de 10/10/04 a 06/03/05, onde o sinal do sensor no valor de 3,21 mg L^{-1} de $\text{NO}_3\text{-N}$, sendo que após 01/04/05, voltou a registrar os dados até 20/04/05, onde novamente travou no último valor, ou seja, mg L^{-1} de $\text{NO}_3\text{-N}$. No entanto, temos como limite a data de 07/02/05, adotada como referência para o vencimento da validade do sensor, e se, considerarmos que este vinha funcionando, o sensor teria a validade vencida no mês de outubro.

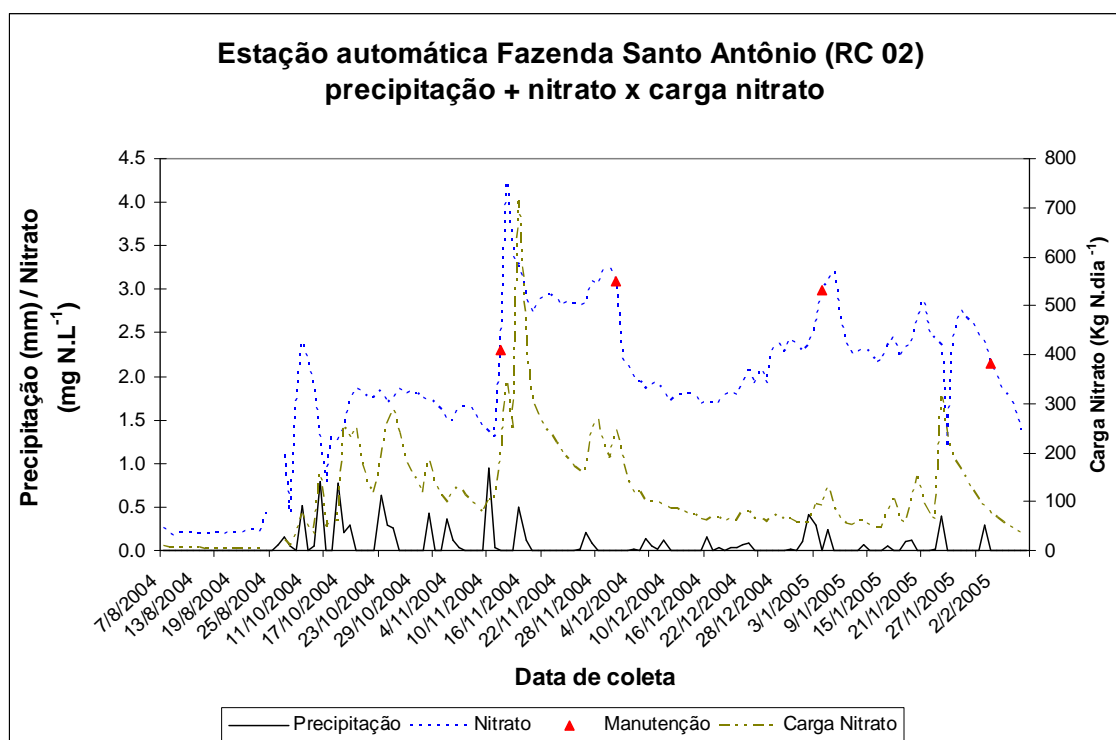


Figura 114 – Gráfico do indicador nitrato, da precipitação, bem como a carga do nitrato.

O valor médio obtido para o conjunto de dados das amostras mensais manuais foi de 0,78 mg L^{-1} de $\text{NO}_3\text{-N}$ (desvio padrão de 0,47). No primeiro grupo de dados o valor médio encontrado foi de 0,22 mg L^{-1} de N. No segundo grupo, o valor encontrado foi de 2,03 mg L^{-1} de $\text{NO}_3\text{-N}$, portanto superior ao valor encontrado para

as amostras mensais. Na Figura 114 é apresentado o gráfico para o conjunto de dados para o indicador nitrato relacionado ao da pluviometria. Pode se observar no gráfico que, após a data de manutenção, o valor diminuía, e quase sempre próximo à futura data de manutenção o valor se elevava.

Pode-se observar ainda que nas datas em que ocorreram chuvas houve também uma aumento no teor do indicador nitrato. Observou-se ainda que os maiores picos ocorreram nas datas de: 10/10/04 com um valor de 2,41 mg L⁻¹de N; 13/11/04 com um valor de 4,24 mg L⁻¹de N , 30/11/04 3,29 mg L⁻¹de N, 10/10/04 2,41 mg L⁻¹de N, 05/01/05 3,10 mg L⁻¹de N e 21/01/05 2,89 mg L⁻¹de N. Maybeck et al. em Chapman (1996) informou-se que, em águas sem a influência humana, o teores de nitrato seria menor que 1 mg L⁻¹ de NO₃-N. No entanto, para águas superficiais influenciadas pelas atividades humanas os teores de nitrato obtidos poderiam ser superiores a 5 mg L⁻¹ de NO₃-N sendo um indicativo de aporte de resíduos de esgotos ou de dejetos de animais, ou até mesmo o escorrimento superficial de fertilizantes. Todos os valores encontrados encontram-se abaixo do valor limite, para rios da classe 2, conforme a Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005).

5.6.10 Nitrogênio amoniacal

As mesmas considerações iniciais feitas para o indicador nitrato, com relação ao comportamento do sensor, são válidas para o indicador nitrogênio amoniacal. O resultado final é dado em NH₄⁺_(aq.) - N [mg L⁻¹], onde a faixa de medição varia de 0-100 mg L⁻¹, com uma precisão de ± 5% da leitura ou ± 2 mg L⁻¹. o conjunto de dados foi dividido em dois períodos em que foram transmitidos os sinais dos sensores. O primeiro período foi no intervalo de 13/04/04 a 08/08/04. O segundo, foi de 12/09/04 a 25/09/04. O valor médio encontrado para o conjunto de dados das amostras manuais mensais foi de 0,089 mg L⁻¹de NH₄⁺_(aq.) - N, sendo que o maior valor obtido o de 0,59 mg L⁻¹de N. Na Figura 115 mostra o gráfico encontrado para este indicador.

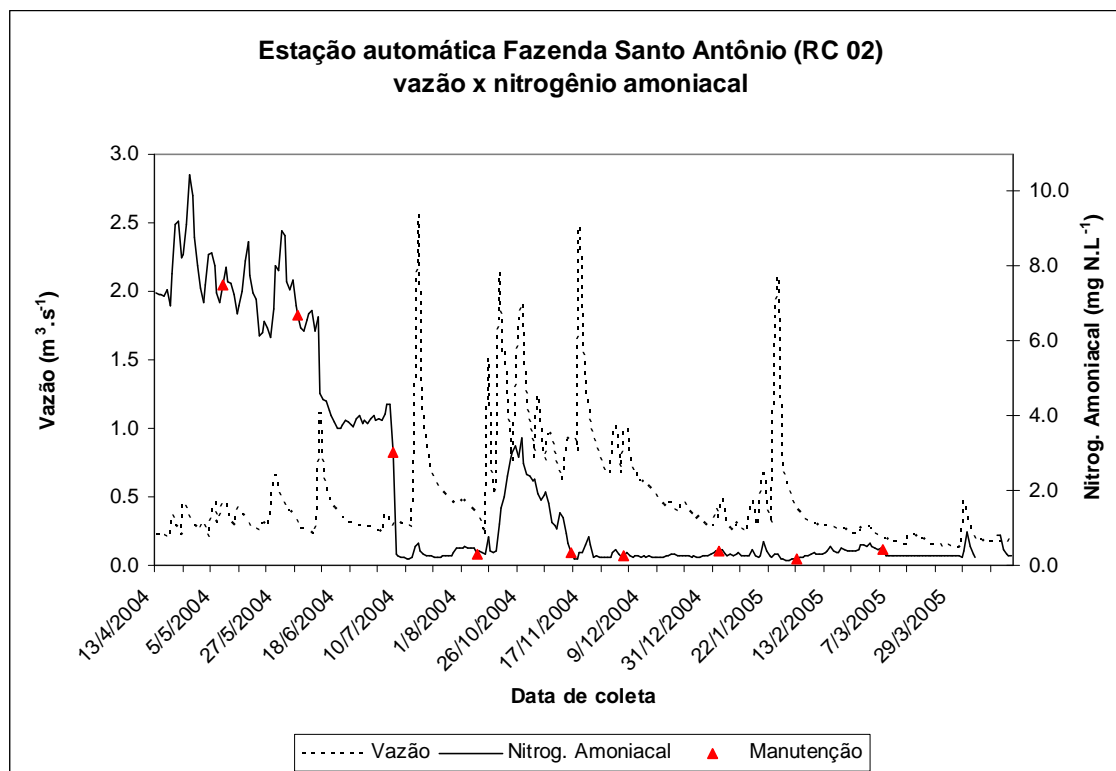


Figura 115 – Gráfico do indicador nitrogênio amoniaco e precipitação.

Foi observado no gráfico acima que o aumento da precipitação ocorreu um aumento no valor do indicador nitrogênio amoniaco. Para os dados da estação automática foi verificado que no primeiro período a média foi de $6,22 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{NH}_4^+_{(\text{aq.})} - \text{N}$, e para o segundo período de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{NH}_4^+_{(\text{aq.})} - \text{N}$, sendo que, pela Resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005), o limite para este indicador seria de $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ para valores de pH menor ou igual a 7,5. Portanto, os dados mostram que, para o primeiro período, o conjunto de dados apresentaram valores superiores a este limite.

Também foi feita uma avaliação estatística das observações utilizadas na geração dos gráficos de uma forma geral sem levar em consideração os períodos em que foram separados para a interpretação dos gráficos acima.

Na Tabela 46 estão apresentados os dados da estatística descritiva para o conjunto de dados obtidos para os indicadores da estação automática.

Tabela 46 – Análise da estatística descritiva dos indicadores para a estação automática

Indicador	Temp. amb. °C.	Temp. água °C	pH	O.D.mg L ⁻¹ de O ₂	N am. mg L ⁻¹	Cond. Elétrica µScm ⁻¹	NO ₃ ⁻ (aq.) mg L ⁻¹	Turbidez NTU
Nº Obs.	293	293	290	249	309	101	101	45
Média	16,58	17,51	7,1	5,87	2,15	109,6	1,71	17,15
Mediana	16,71	17,58	7,06	5,97	0,35	75	1,78	13,16
Mínimo	3,57	10,9	6,2	0,02	0,14	40	0,16	3,0
Máximo	28,87	23,39	7,78	17,17	10,41	471	4,24	49,63
Desvio Padrão	4,6	2,95	0,33	3,73	2,7	87,79	0,91	10,75
Coef. de Variação	27,74	16,85	4,65	63,54	125,58	80,10	53,21	62,68
Assimetria	-0,395	0	-0,2	0,47	1,25	0,04	-0,08	1,59
Curtose	-0,53	-0,967	-0,51	0,3	0,02	4,41	0,47	2,11
Média da RC02	21,9	17,8	7,15	8,13	0,089	47	0,78	12,63

Se adotarmos a definição de Andreotti (2005), definindo, que quando o valor para o coeficiente de variação para um conjunto de dados, for superior a 40 %, este não apresentaria homogeneidade para esse conjunto de dados. Desta forma, o nitrogênio amoniacal, condutividade elétrica, OD, nitrato, e a turbidez foram respectivamente os indicadores que apresentaram as maiores alterações para o coeficiente de variação. Por outro lado, o pH, temperatura da água e do ambiente apresentaram um coeficiente de variação menor que os 40%, inferindo-se, assim, certa homogeneidade no conjunto de dados.

5.7 AVALIAÇÃO DOS INDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA

No estado do Paraná, a qualidade das águas superficiais é apresentada à população na forma de um índice de qualidade de água, denominado IQA, anteriormente citado. Nas Figuras 116 e 117 é apresentada o IQA para as quatro estações de monitoramento. Este índice leva em consideração os seguintes indicadores: pH, OD, *E. coli*, DBO₅, nitrogênio total, fósforo total, turbidez e temperatura da água.

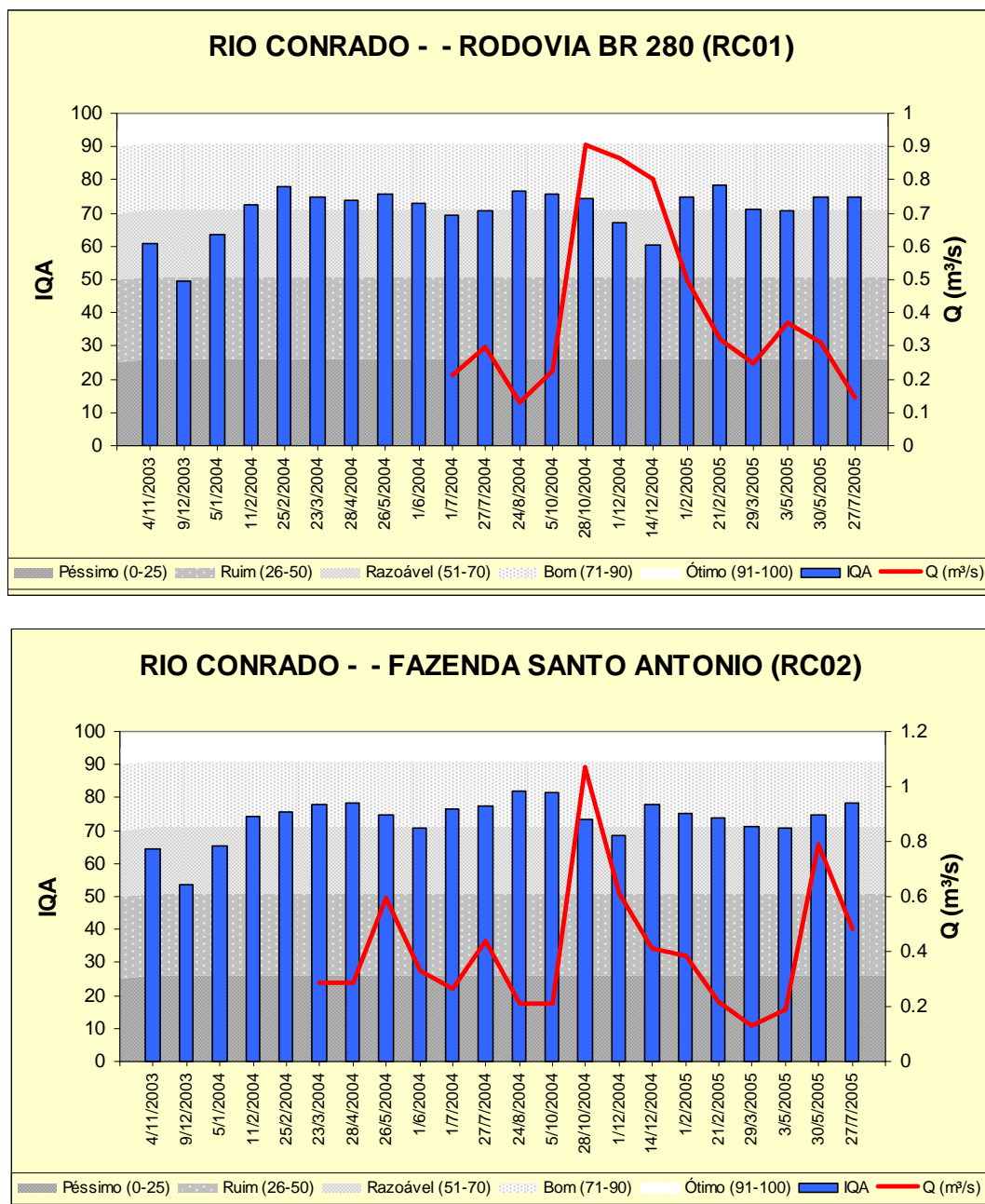


Figura 116 – IQA para as estações de monitoramento do rio Conrado.

A qualidade das águas foi mostrada por intervalos de classes e assim classificadas como péssima, ruim, razoável, bom, e ótimo. Deste conjunto de variáveis que compõem este índice infere-se uma idéia sobre a questão da tratabilidade da água para a finalidade do uso de abastecimento para a população.

Então, observa-se que, para a estação RC01, apenas na data de 09/12/03, a qualidade situou-se para a classificação como ruim. Em 59% dos períodos de coleta as águas apresentaram-se classificadas como águas boas. Para a estação de

monitoramento RC02, 68,18% foram consideradas como águas boas, e apenas nas datas de 09/12/03, 05/01/04 e 01/12/04, foram consideradas como razoáveis.

Analisando os gráficos para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, foi observado que na data de 28/08/04 a qualidade da água, para a estação RP01, foi classificada como ruim. Em 45,45% a classificação foi considerada boa. No entanto, para a estação de monitoramento RP02, 50% dos períodos tiveram a sua classificação como água boa, e 50% razoável.

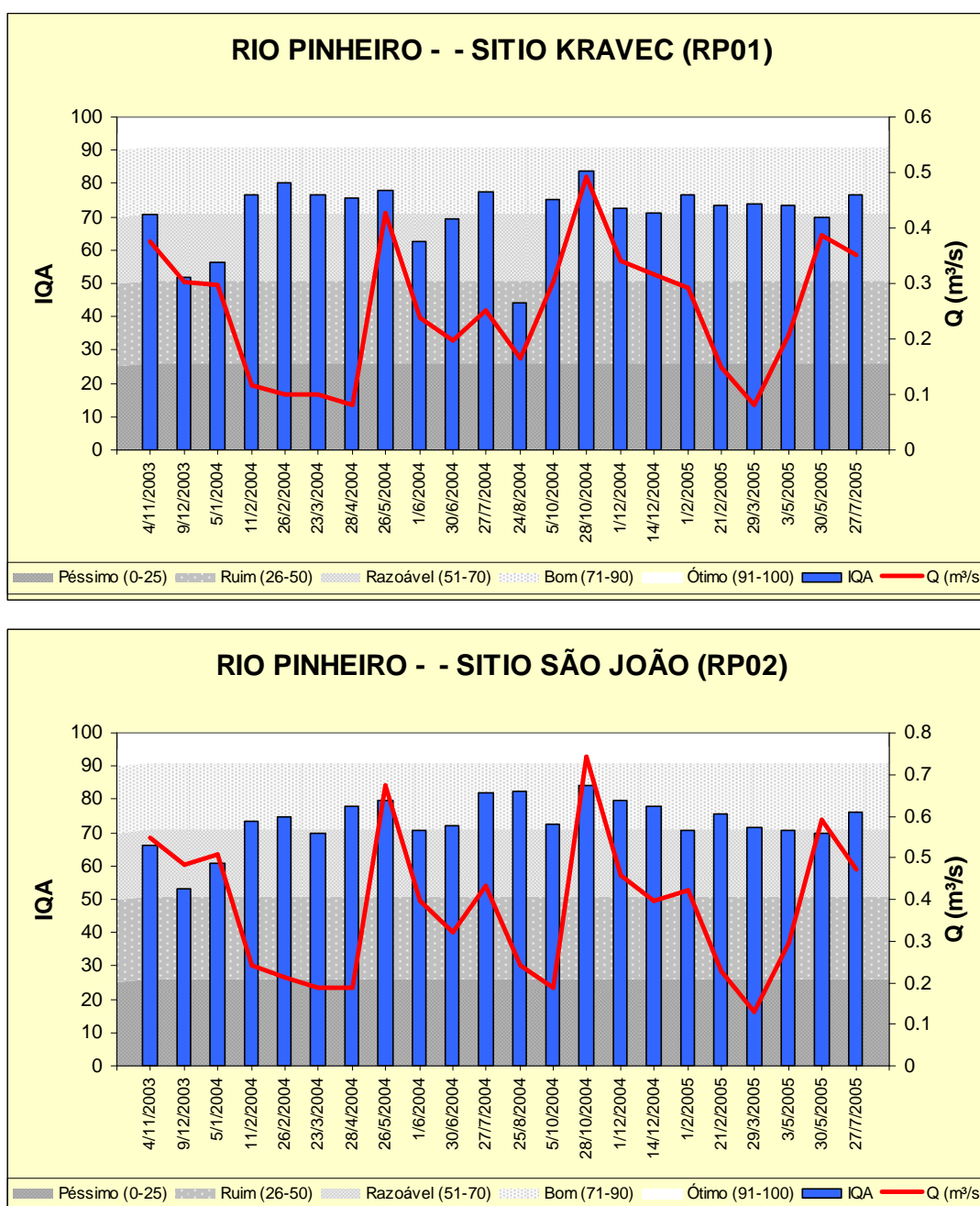


Figura 117 – IQA para as estações de monitoramento do rio Pinheiro.

No entanto, se fazem necessários alguns questionamentos. A Resolução do CONAMA N° 357/05, manifestou que, para águas de classe 2, uma das condições de qualidade seria a não verificação do efeito tóxico crônico a organismos, mediante ensaio ecotoxicológico, padronizado ou com o método científico reconhecido. Como o conjunto de dados apresentou efeito agudo para as quatro estações de monitoramento, a qualidade desta água seria classificada como ruim, ou talvez péssima. Evidentemente que este índice não levou em consideração a questão ecotoxicológica na sua avaliação, então não poderia ser expresso para informar sobre a qualidade das águas. Se compararmos com as datas em que ocorreram os maiores valores para a ecotoxicidade, a qualidade da água classificada foi boa.

Assim sendo foi aplicando este método, através de planilha, para a série temporal nas quatro estações de monitoramento, utilizando as variáveis analisadas e considerando as variáveis não determinadas como valor 0, ou seja, sem ser computada na qualidade da água. Na Figura 118 foi apresentado os resultados obtidos para esta avaliação.

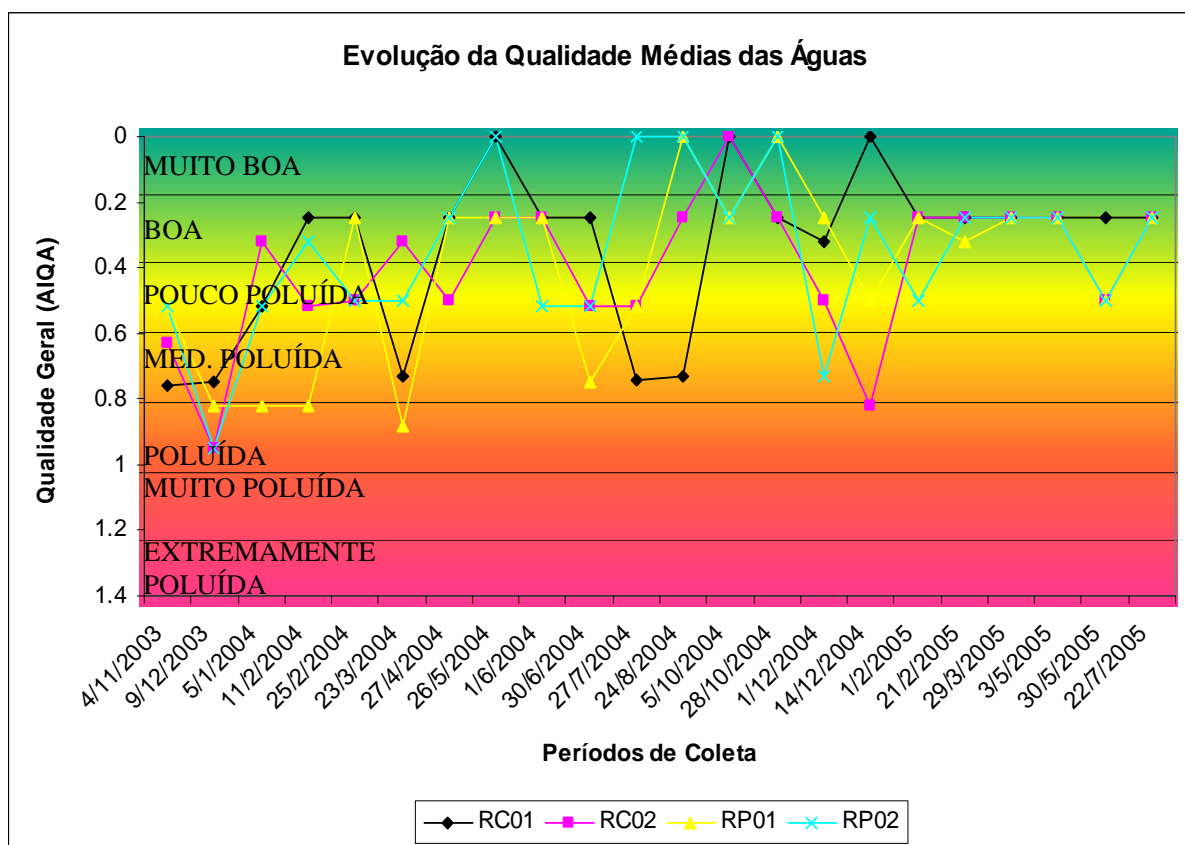


Figura 118 – Gráfico demonstrando variação temporal do AIQA.

Portanto foi observado que, para a estação de monitoramento do rio Conrado (RC01), foram obtidas as seguintes classificações: 13,66% a água como água muito boa; 59,09% como boa; 4,54% como pouco poluída; 22,72% como medianamente poluída. Para a estação RC02, 4,54% como muito boa; 50% como boa; 31,82% como pouca poluída; 9,1% como medianamente poluída e 4,54% poluída. Já para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, estação RP01 foram obtidas as seguintes classificações: 9,01% muito boa; 50% boa; 18,18% pouco poluída; 4,54% medianamente poluída e 18,18% poluída. Já para a estação de monitoramento RP02 foi obtida a seguinte classificação: 18,81% muito boa; 36,36% boa; 31,8% pouco poluída, 4,54% medianamente poluída e 4,54% poluída. Talvez o resultado se apresentasse um pouco diferente com a adaptação dos limites da antiga Resolução do CONAMA em relação aos limites da nova Resolução n ° 375/05 (BRASIL,2005) e também com a da variável ecotoxicológica *V. fischeri*, a qual demonstrou ser mais sensível às alterações na qualidade da água do que o organismo *D. magna*.

Agora analisando o conjunto de dados gerados pelo estudo nas quatro estações de monitoramento, foi observado que, para a escolha dos indicadores que poderiam compor um novo modelo, para as condições obtidas neste estudo, deve-se elencar algumas linhas de análise. A primeira, seria quais indicadores ultrapassaram os limites do ordenamento jurídico-administrativo existente. Sob este ponto de vista, os indicadores DBO₅, fósforo total, *E. coli*, coliformes termotolerantes e os organismos que caracterizam a ecotoxicologia, ultrapassaram, em algum período, a Resolução do CONAMA 357/05(BRASIL,2005). Considerando a análise estatística, esta apresentou um conjunto de indicadores dependendo do método adotado. No entanto, as que apresentaram alterações no coeficiente de variação devem ser consideradas com maior ênfase, pois representaram as oscilações que ocorreram na bacia, durante o período de análise.

Desta forma, foram escolhidas os seguintes indicadores: as que caracterizam a matéria orgânica, DBO₅ e DQO, que caracterizam os processos de eutrofização, fósforo total, nitrato, nitrogênio total, nitrito e nitrogênio amoniacal, que caracterizam os processos minerais, turbidez, condutividade elétrica, sólidos totais, alcalinidade total, dureza total, sulfato, potássio e sódio. Para os indicadores que caracterizam a

microbiologia *E. coli* e coliformes termotolerantes e os indicadores que caracterizam a ecotoxicidade. E finalmente, o pH, temperatura da água e OD.

5.8 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

5.8.1 Análise da comparação das médias entre as estações de monitoramento

5.8.1.1 Estações de monitoramento do rio Conrado

Avaliando o teste para as estações de monitoramento do rio Conrado, observamos que, de todo o conjunto de indicadores analisados, apresentaram diferenças estatísticas, ao nível de significância de 0,05 %, mediante o teste *t* de Student, os seguintes :fósforo total, oxigênio dissolvido, pH, turbidez, potássio, e ferro total. A Tabela 47 apresenta o resultado das variáveis que acusaram diferenças significativas, sendo que a tabela completa encontra-se no apêndice 5.

Tabela 47 – Comparativo das médias mediante o teste *t* de Student, ao nível de significância 5%, para as estações de monitoramento RC01 e RC02

<i>Indicador</i>	<i>Montante</i>	<i>Jusante</i>
Fósforo Total	0,13	0,07
Oxigênio Dissolvido	7,75	8,30
pH	7,05	7,07
Temperatura do ar	21,61	21,99
Turbidez	11,99	12,63
Potássio	1,86	1,41
Ferro total	0,30	0,19

A estação de monitoramento RC01 apresentou os maiores valores para os indicadores fósforo total, potássio e ferro total. Também apresentou uma condição de oxigenação menor que a estação à jusante. Talvez estes resultados sejam em função dos aspectos locais de maior proximidade com o divisor da bacia Iguazu – Uruguai. Outros fatores - o tipo de solo e da declividade mais acentuada, podem explicar as maiores variações obtidas.

No caso do indicador fósforo total, pode ser agregado mais um fator, este relacionado com o uso e ocupação do solo e do aporte de matéria nos corpos hídricos, via processos industriais, que associados às atividade de pecuária, poderia explicar este aumento. Aliás, o esperado seria que ocorresse o aumento em relação ao eixo da estação à jusante. Já com relação aos indicadores potássio e ferro total, a explicação poderia ter várias vertentes, tendo em vista que, nas condições naturais do estudo, a concentração de ferro foi baixa. Uma outra explicação seria em função do gradiente altimétrico e da geoquímica, mediante a ação do intemperismo, sendo esta acompanhada pelo comportamento dos indicadores que caracterizam o balanço mineral, muito embora não tenha sido encontrado diferenças significativas entre eles. Um outro fator que poderia explicar esta situação seria o efeito de diluição do rio em função do aporte dos tributários.

Os indicadores pH, OD e turbidez apresentaram maiores valores na estação de monitoramento RC02. A alteração nos valores para o oxigênio dissolvido, foi provavelmente, em função de dois fatores; a diferença altimétrica de montante para jusante, o que intensificaria a difusão do oxigênio atmosférico, e a intensificação do uso da pecuária no divisor de água, o que geraria maior aporte de matéria orgânica, o que é acompanhado pelos valores maiores dos indicadores que caracterizam a matéria orgânica. Já para a turbidez, a explicação seria o maior uso de rotação de culturas em áreas à jusante.

No entanto, para condições em que foram coletadas as amostras, e relacionando com a legislação ambiental, poderia neste caso, fixar a estação a jusante, para o monitoramento futuro de toda a bacia.

5.8.1.2 Estações de monitoramento do rio Pinheiro

Os valores obtidos para as médias dos indicadores para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, mostraram um melhor equilíbrio nas águas superficiais, entre uma estação e outra. Portanto, as águas superficiais do rio Pinheiro parecem ser mais equilibradas em relação às águas superficiais do rio Conrado. De todas os indicadores analisados, apenas sofreram variações significativas para o

oxigênio dissolvido e manganês. O que poderia explicar a diferença de valores entre as duas estações, no caso, para o indicador manganês, poderia ser o efeito da diluição ao longo do caminho percorrido em direção à estação à jusante do rio Pinheiro, ou ainda, uma maior atividade geoquímica próximo do divisor. Na Tabela 48, foi apresentado o resultado das variáveis que mostraram ser significativas, sendo que a Tabela completa encontra-se no apêndice 5.

Tabela 48 – Comparativo das médias mediante o teste *t* de Student, ao nível de significância 5%, para as estações de monitoramento RP01 e RP02.

<i>Indicador</i>	<i>Montante</i>	<i>Jusante</i>
Oxigênio dissolvido	8,31	8,24
Manganês	0,024	0,016

Novamente para as condições de amostragens sem a interferência das chuvas, pode-se optar por manter a continuidade do projeto apenas nas estações à jusante.

5.8.2 Associação entre as variáveis monitoradas – grau de correlação (*r*)

Para medir o grau de associação entre duas ou mais variáveis, utiliza-se o coeficiente de correlação de Pearson, cujo o mesmo mede a intensidade da relação linear entre dados emparelhados das variáveis *X* e *Y* em uma amostra (ANDRIOTTI, 2005). Quando $r=1$ considera-se uma correlação perfeita positiva e se $r=-1$ perfeita negativa entre duas variáveis, isto é, se uma aumenta, a outra diminui.

Por outro lado, quando $r=0$, significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra, e assim pode existir uma outra dependência que não seja linear e deverá ser investigado com outras ferramentas estatísticas. Como o valor do Coeficiente de Correlação *r* (ou correlação linear de Pearson), reflete a porcentagem da variação de *Y*, que é explicada pelo modelo de regressão linear, baixos valores de *r* não indicam que não há correlação entre as variáveis, apenas que esta não é linear. Esta é uma das evidências de que as informações ambientais dificilmente podem ser linearizadas, embora sejam interdependentes. Deve-se ter o devido cuidado na

interpretação dos coeficientes de correlação, pois, nem sempre existe a relação de causa e efeito, cuja interpretação dos coeficientes (r) necessariamente passa pelo conhecimento do problema estudado. Na Tabela 49, estão apresentadas as correlações obtidas para as quatro estações de monitoramento, levando-se em consideração apenas os índices $r > 0,70$. No apêndice 7, está, em anexo, a matriz de correlação completa para cada estação de monitoramento.

Observa-se que a maioria das associações obtidas refere-se às correlações naturalmente esperadas como seria o caso da relação entre os sólidos totais e suas formas fixas e voláteis, tendo em vista que foram determinadas de maneira complementar. Outros exemplos foram a alcalinidade total e bicarbonato e DBO_5 e DQO.

Tabela 49 - Variáveis correlacionadas com $r > 0,70$ para as quatro estações de monitoramento.

Estação de Monitoramento	Variáveis correlacionadas	Coefficiente de Correção (r)
RC01	E. coli X Colif. Termotolerantes	0,71
	Cond. Elétrica X STD	0,80
	Cond. Elétrica X Temp. do ar	0,73
	DBO_5 X DQO	0,77
	pH X STD	0,93
	pH X Temp. do ar	0,98
	STD X Temp. do ar	0,95
	ST X STF	0,94
	ST X STV	0,91
	STF X STV	0,72
	Bicarbonato X Alcalinidade total	1,00
RC02	DBO_5 X DQO	0,77
	DBO_5 X N. amoniacal	0,77
	Nitrito X N. amoniacal	0,94
	ST X STF	0,94
	ST X STV	0,93
	Bicarbonato X Alcalinidade total	0,92
RP01	Cond. Elétrica X DBO_5	0,77
	STD X ST	0,81
	STD X STF	0,83
	Cálcio X Sílica solúvel	0,71
RP02	E. coli X Colif. Termotolerantes	0,97
	E. coli X DBO_5	0,89
	E. coli X DQO	0,77
	Colif. termotolerantes X DBO_5	0,93
	Colif. termotolerantes X DQO	0,79
	Colif. termotolerantes X N. amoniacal	0,76
	DBO_5 X DQO	0,83
	ST X STF	0,89
	ST X STV	0,89
	Bicarbonato X Alcalinidade total	0,98

Uma outra questão a ser analisada foi que, relativamente à correlação linear entre as variáveis amostradas nas matrizes: a maioria das correlações foram baixas, ou seja, menor que $< 0,70$. Assim sendo, para a estação de monitoramento RC01 98,76 % das correlações foram baixas, para a RC02 97,87 %, para a RP01 98,22 % e para a RP02 98,76%.

Outro fato observado foi que, na estação de monitoramento RP02, ocorreram correlações na maior parte entre as variáveis associadas à presença de esgotos domésticos e dejetos de animais (*E. Coli*, Coliformes totais, DBO₅, DQO, Condutividade elétrica), ou seja, os indicadores que caracterizam a matéria orgânica e microbiológicas e os indicadores que caracterizam o balanço mineral. Para a estação de monitoramento RP01 ocorreram correlações entre os indicadores que caracterizam o balanço mineral, na maior parte, a apenas a DBO₅ indicador que caracteriza a matéria orgânica. Pode-se, então, inferir que à estação de monitoramento a jusante sofreu uma maior influência de carga orgânica que a estação de monitoramento à jusante.

Com relação às estações de monitoramento do rio Conrado, pode-se observar que, novamente a estação de monitoramento à jusante apresentou correlações com características de variáveis que compõem o balanço mineral, e ao indicadores que caracterizam a matéria orgânica e processos de eutrofização. Porém, na estação de monitoramento à montante RC01, ocorreu um número maior de correlações, com predomínio dos indicadores que caracterizam o balanço mineral, microbiológica e matéria orgânica. Como nas áreas à montante encontram-se as criações de animais, de forma mais intensiva, isto pode ser verificado pela apresentação das correlações das variáveis microbiológicas.

Desta forma, pode-se entender que os indicadores que mostraram correlação são aquelas mais significativas para o estudo do conjunto de dados obtidos. Logo, para a estação de monitoramento RC01, as variáveis que se caracterizaram como mais significativas foram: alcalinidade total, bicarbonato, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos totais dissolvidos, pH, condutividade elétrica, temperatura do ambiente, DQO, DBO₅, *E. coli* e coliformes termotolerantes. Para a estação de monitoramento RC02 foram: alcalinidade total, bicarbonato, sólidos totais, sólidos

fixos, sólidos voláteis, DQO, DBO₅, nitrito e nitrogênio amoniacal. Já para a estação de monitoramento do rio Pinheiro RP01 os indicadores foram: sólidos totais, sólidos fixos, DBO₅, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, cálcio e sílica total. E, finalmente, para a estação de monitoramento RP02, as variáveis foram: *E. coli* e coliformes termotolerantes, DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis. Assim sendo, 17 variáveis se mostraram correlacionadas, com valores acima de 0,70. Não ocorreu correlações negativas, acima de 0,70, para as quatro estações de monitoramento.

As maiores correlações ocorreram nas seguintes pares de indicadores:

Bicarbonato-Alcalinidade total, pH-Temp. do ar (RC01), Nitrito-N. amoniacal ST-STF (RC02), STD-STF, STD-ST (RP01), Bicarbonato-Alcalinidade total, *E. coli*- Colif. Termotolerantes (RP02). Entretanto as maiores correlações entre os indicadores que não são complementares foram: pH-STD, Nitrito-N. amoniacal, Cond. Elétrica- DBO₅, Colif. Termotolerantes-DBO₅, respectivamente para as estações de monitoramento RC01, RC02, RP01 e RP02.

5.8.3 Análise multivariada

5.8.3.1 Análise por agrupamentos

O objetivo principal da análise de agrupamentos foi tentar caracterizar indicadores que apresentassem comportamento similar nas respostas para o conjunto de dados, em função dos agrupamentos gerados. Estes agrupamentos por sua vez, deveriam exibir uma alta homogeneidade interna (dentro do agrupamento) e uma elevada heterogeneidade externa (entre os agrupamentos), o que conduziria a uma classificação bem sucedida, (HAIR et al., 2005). Assim sendo, foi comparada os indicadores com base na variável estatística, sendo esta um passo crítico na análise.

As condições desenvolvidas para a análise de agrupamentos foram: método de agrupamentos não hierarquizado, com a formação de núcleos de agrupamentos; medição da similaridade utilizando a distância euclidiana, sendo que a ligação entre os pontos foi o método da ligação média; e, finalmente, a apresentação dos resultados foi

através dos dendogramas, onde estes agruparam os indicadores em função da similaridade. A similaridade das variáveis é um conceito fundamental na análise de agrupamentos, pois é uma medida de correspondência ou semelhança entre os indicadores a serem agrupadas, sendo esta semelhança o comportamento temporal de sua concentração. A análise de agrupamentos leva em consideração um número de técnicas e algoritmos variados, no qual o objetivo final é a busca na separação de grupos de indivíduos semelhantes, segundo suas características. Com isto, teríamos uma redução no número de indicadores para compor o modelo proposto.

O resultado obtido foi um agrupamento idêntico para as quatro estações de monitoramento. A inferência maior é que o comportamento para as estações localizadas no rio Conrado, tanto à montante quanto a jusante foram os mesmos, e da mesma forma para as estações de monitoramento do rio Pinheiro. Isto conduz para que, nas condições em que foram feitas as amostragens, ou seja, coletas de no mínimo três dias sem chuvas, possa ser adotadas as estações à jusante para a continuidade do projeto de monitoramento.

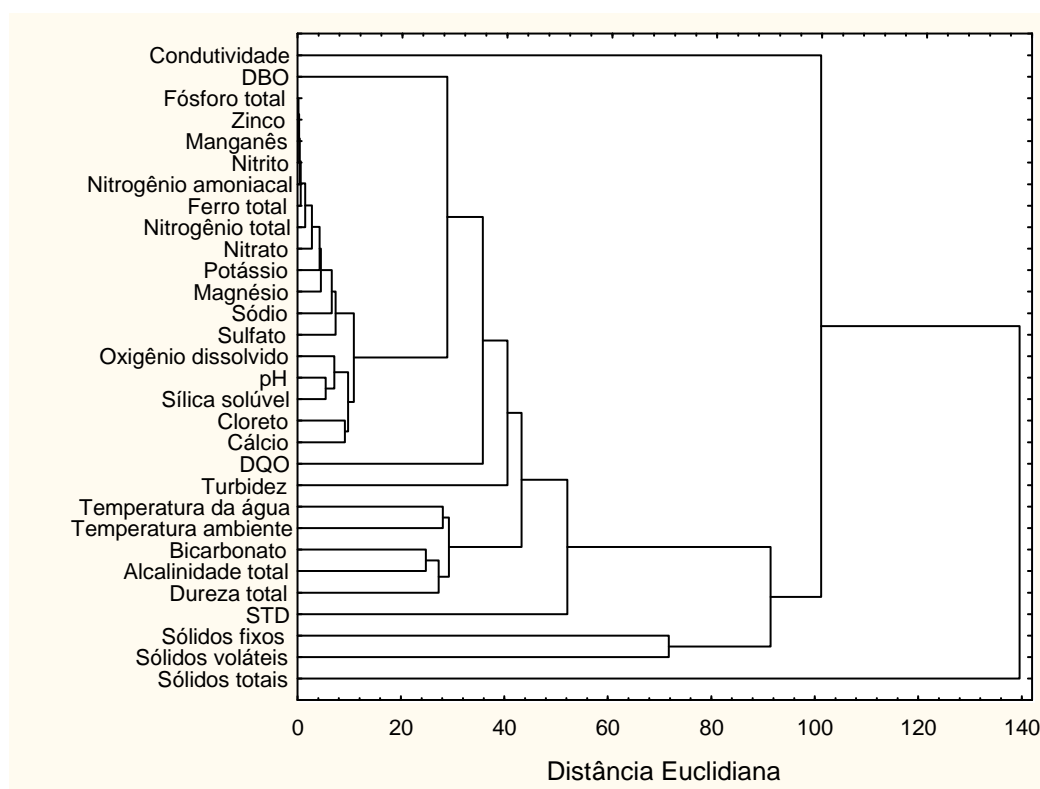


Figura 119 – Dendrograma para a estação de monitoramento RC01.

Desta forma foi analisado o dendograma de uma estação de monitoramento, no caso a estação à jusante do rio Conrado, em função de que, nesta estação, também temos a estação automática instalada. Os demais dendogramas encontram-se no apêndice 6. Na Figura 119, foi apresentado o dendograma obtido para uma estação de monitoramento.

O primeiro bloco foi formado pelas demais variáveis, sendo observado que, praticamente não ocorreu valor para o coeficiente de aglomeração, relacionado à distância, para os seguintes indicadores: fósforo total, zinco, manganês, nitrito, nitrogênio amoniacal. Este grupo formou um grupo maior, mas à pouca distância deste, com o ferro total, e este grupo um valor baixo do coeficiente de aglomeração com o nitrogênio total, e este grupo maior com o nitrato. Na seqüência este grupo se liga ao magnésio, e este novo conjunto se liga ao potássio, e este conjunto se liga ao sódio, e este novo conjunto se liga ao sulfato. Este conjunto se ligaria a um outro formado pelo grupo descrito na seqüência, ainda a uma distância próxima às variáveis de grupos menores formado pelos pares pH-silica solúvel e cálcio cloreto, sendo que este conjunto se liga ao OD. Este conjunto global se liga os indicadores DBO₅.

Considerando a distância euclidiana próximo a 30, foi obtido o conjunto descrito acima, representado por 18 indicadores, e um outro conjunto formado pelo grupo descrito abaixo, com mais 5 indicadores, totalizando 23 indicadores. Este grupo menor foi formado por um grupo de variáveis que caracterizam o balanço mineral, sendo que num primeiro grupo, ocorreu a formação do par alcalinidade total-bicarbonato. A variável bicarbonato foi determinada complementarmente aos valores obtidos para a alcalinidade total, e assim podemos considerar este par com uma única variável. Esta variável apresentou uma distância pequena com um outro grupo grupos formados pelos seguintes indicadores: temperaturas da água e ambiente e dureza total.

A uma distância próxima ao coeficiente de aglomeração de 35 o indicador DQO liga-se ao grupo das 17 variáveis, formando um conjunto maior. Este conjunto foi ligado aquele menor, de cinco variáveis pela variável turbidez a uma distância do coeficiente de aglomeração próximo a 45. Temo agora um conjunto composto por 25 variáveis.

Próximo ao coeficiente de aglomeração 50 o indicador STD une este grande grupo ao grupo formado pelos sólidos fixos e voláteis a uma distância para o coeficiente de aglomeração de 75. Na seqüência, a variável condutividade elétrica une toda às

variáveis a um valor do coeficiente de aglomeração próximo a 105. E então, num valor de 140 para o coeficiente de aglomeração o indicador sólidos totais une todo o conjunto.

Apresentaram-se, com um comportamento atípico, os seguintes indicadores, respectivamente na ordem de grandeza decrescente do coeficiente de aglomeração ou da distância: sólidos totais, condutividade elétrica, sólidos totais fixos e voláteis, STD, turbidez, DQO e DBO₅.

A leitura final que poderia ser feita, seria a alta semelhança entre a maioria das variáveis, o que dificultaria um processo de eliminação destas. No entanto, podemos considerar como selecionadas, primeiro, os variáveis que se mostraram atípicas, como: sólidos totais, STD, condutividade elétrica, turbidez, DQO e DBO₅, portanto variáveis que caracterizam o aporte de matéria orgânica e o balanço mineral. Posteriormente, pode-se escolher os seguintes indicadores que se situaram a uma distância menor, a alcalinidade, dureza total, OD, pH, nitrato e nitrogênio total, temperatura da água. E, em menor escala, o cálcio, cloreto, potássio sódio e magnésio e sílica solúvel.

5.8.3.2 - Análise fatorial

A Análise fatorial aborda o problema de analisar a estrutura das inter-relações (correlações) entre um grande número de variáveis, definindo um conjunto de dimensões latentes comuns, chamadas de fatores. Ao resumir os dados, a análise fatorial obtém dimensões latentes que, quando interpretadas e compreendidas, descrevem os dados em um número muito menor de conceitos que as variáveis individuais originais (HAIR et al. 2005).

Os dados do rio Conrado, apresentados na Tabela 50 apresentam 3 e 4 Fatores respectivamente.

Tabela 50 - Análise fatorial com rotação varimax dos conjunto de dados para a estação RC01.

Variáveis	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4
Cobre	0,95692	0,112254	0,251307	0,074211
<i>E. coli</i>	0,04889	-0,028946	0,218209	-0,942244
Coliformes termotolerantes	0,19400	0,357220	0,132379	-0,856836
Condutividade elétrica	0,34023	0,035060	0,847578	0,047860
DBO ₅	0,92840	0,196031	0,223070	-0,135664
DQO	0,93002	0,137695	0,191723	-0,107508
Fósforo total	0,95699	0,112034	0,251177	0,074468
Nitrato	0,95611	0,111676	0,255587	0,069608
Nitrito	0,95717	0,111894	0,250794	0,073125
Nitrogênio amoniacal	0,95694	0,112522	0,252419	0,072369
Nitrogenio kjeldhal	0,95472	0,115521	0,258895	0,073064
Oxigênio dissolvido	0,95868	0,101815	0,238304	0,079972
pH	0,45764	0,274779	0,816486	0,036698
Sólidos totais dissolvidos	0,43338	0,207849	0,861064	0,071333
Sólidos totais	-0,04299	0,984706	0,099966	-0,108147
Sólidos fixos	0,15299	0,900331	0,309222	0,008583
Sólidos voláteis	0,38832	0,854182	0,000016	-0,157940
Temperatura da água	0,94264	0,055262	0,278357	-0,008871
Temperaturado do ar	0,45233	0,223023	0,845040	0,026101
Turbidez	0,86666	0,307075	0,248820	-0,066737
Zinco	0,95696	0,111931	0,251412	0,073974
Bicarbonato	0,90287	0,101638	0,260696	0,066399
Alcalinidade Total	0,92918	0,055445	0,262687	0,069144
Cloreto	0,95512	0,118249	0,254678	0,0694
Sulfato	0,95504	0,113367	0,251970	0,085148
Sódio	0,95489	0,092123	0,257808	0,094208
Variáveis	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4
Cálcio	0,93895	0,113915	0,291962	0,097408
Manganês	0,95662	0,104485	0,257254	0,068424
Potássio	0,95788	0,111065	0,250170	0,079195
Sílica solúvel	0,95466	0,105224	0,259870	0,071115
Dureza total	0,96176	0,081345	0,161038	0,101433
Ferro total	0,95701	0,110458	0,252387	0,074973
Manganês	0,95683	0,112632	0,251450	0,074284
Proporção explicada	0,67942	0,096645	0,136625	0,05524
Proporção acumulada explicada	0,67942	0,776065	0,91269	0,96793

Os 4 fatores, para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC01, indicam um ajuste satisfatório, cuja variância amostral é de 96,7%, sendo o Fator 1 responsável por 78% da variância; e os indicadores pertencentes aquele Fator são: Cobre, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos,

temperatura da água, turbidez, zinco, bicarbonato, alcalinidade, cloretos, sulfato, sódio, cálcio, manganês, potássio, sílica solúvel, dureza total, ferro total e manganês; ao passo que o Fator 2 representa os indicadores: sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis; o Fator 3 por condutividade, pH, sólidos totais dissolvidos e temperatura do ar e o Fator 4 por *E. coli* e coliformes termotolerantes.

Tabela 51 - Análise fatorial com rotação varimax para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC02

Variáveis	Fator1	Fator2	Fator3
Cobre	0,96976	0,225284	0,081926
<i>E. coli</i>	-0,06916	-0,041417	-0,863390
Coliformes termotolerantes	-0,09817	-0,325426	-0,795572
Condutividade elétrica	0,90110	-0,046315	0,096563
DBO ₅	0,95257	0,147881	0,039112
DQO	0,94770	0,098212	0,070342
Fósforo total	0,96980	0,225445	0,081387
Nitrato	0,97157	0,221342	0,067883
Nitrito	0,97006	0,224766	0,080039
Nitrogênio amoniacal	0,97008	0,225385	0,078686
Nitrogênio kjeldhal	0,97144	0,220579	0,074096
Oxigenio dissolvido	0,96506	0,231976	0,098818
pH	0,96948	0,225307	0,083615
Sólidos totais dissolvidos	0,79946	0,043014	0,364136
Sólidos totais	0,02956	0,984898	0,142107
Sólidos fixos	0,37917	0,864103	0,216320
Sólidos voláteis	0,46999	0,829783	0,077804
Temperatura da água	0,97250	0,172569	0,051326
Temperatura do ar	0,95376	0,108535	-0,025675
Turbidez	0,88946	0,239265	0,103377

Variáveis	Fator1	Fator2	Fator3
Zinco	0,96981	0,225099	0,081804
Bicarbonato	0,91704	0,228423	0,115422
Alcalinidade total	0,93936	0,216585	0,118957
Cloreto	0,96203	0,257304	0,067185
Sulfato	0,96161	0,228499	0,096657
Sódio	0,96513	0,230525	0,104113
Cálcio	0,96722	0,222498	0,083515
Manganês	0,96880	0,222106	0,100363
Potássio	0,96906	0,228915	0,082127
Sílica solúvel	0,97120	0,214795	0,081553
Dureza total	0,94309	0,198141	0,107999
Ferro total	0,96971	0,225487	0,082227
Manganês	0,96973	0,225265	0,082034
Proporção explicada	0,78113	0,112480	0,053971
Proporção acumulada explicada	0,78113	0,89361	0,947581

Os 3 Fatores para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC02, explicam mais de 94% da variância amostral de cada variável, cujo Fator 1 é composto seguintes indicadores: Cobre, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal, oxigênio dissolvido, pH, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, temperatura do ar, turbidez, zinco, bicarbonato, alcalinidade, cloretos, sulfato, sódio, cálcio, manganês, potássio, sílica solúvel, dureza total, ferro total e manganês; ao passo que o Fator 2, representa os indicadores: sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis e o Fator 3 por *E. coli* e coliformes termotolerantes.

Os fatores para o conjunto de dados das estações de monitoramento do rio Pinheiro, foram apresentados nas Tabelas 52, 53 .

Observa-se que, tanto para a estação de monitoramento RP01 e a RP02, tiveram uma proporção acumulada de 94,7 e 96,7% respectivamente, cujo Fator 1 representa os indicadores: Cobre, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, turbidez, zinco, bicarbonato, alcalinidade, cloretos, sulfato, sódio, cálcio, manganês, potássio, sílica solúvel, dureza total, ferro total e manganês; o Fator 2 os indicadores sólidos totais, fixos e voláteis e o Fator3 as variáveis *E. coli* e coliformes termotolerantes.

Tabela 52 - Análise fatorial com rotação varimax , para o conjunto de dados da estação de monitoramento RP01

Variáveis	Fator1	Fator2	Fator3
Cobre	0,95782	0,064783	0,273619
<i>E. coli</i>	-0,13122	-0,904501	0,119286
Coliformes termotolerantes	-0,03118	-0,940671	0,001098
Condutividade elétrica	0,87312	-0,033208	0,015403
DBO ₅	0,88765	-0,164733	0,395680
DQO	0,83098	-0,170891	0,419022
Fósforo total	0,95799	0,064298	0,273143
Nitrato	0,95778	0,052327	0,275030
Nitrito	0,95748	0,064020	0,274905
Nitrogênio amoniacal	0,95767	0,061776	0,274879
Nitrogênio kjeldhal	0,95754	0,057916	0,274747
Oxigênio dissolvido	0,95858	0,068086	0,262609
pH	0,95669	0,065629	0,276246
Sólidos totais dissolvidos	0,95467	0,127833	0,219729
Sólidos totais	0,11512	-0,093074	0,983214
Sólidos fixos	0,49201	0,006899	0,759934
Sólidos voláteis	0,51737	-0,065663	0,749497
Temperatura da água	0,92429	0,061565	0,308728
Temperatura do ar	0,94916	0,007243	0,225048
Turbidez	0,92909	0,147526	0,203121
Zinco	0,95779	0,064720	0,273767
Bicarbonato	0,90597	0,178413	0,146155
Alcalinidade total	0,93032	0,175229	0,176715
Cloreto	0,94941	0,048230	0,303868
Sulfato	0,95398	0,073335	0,277857
Sódio	0,96137	0,084434	0,252022
Cálcio	0,96059	0,066933	0,258961
Manganês	0,95833	0,065204	0,272978
Potássio	0,95917	0,057638	0,271984
Sílica solúvel	0,96115	0,054134	0,253684
Dureza total	0,94705	0,056800	0,208882
Ferro total	0,95796	0,064896	0,273163
Manganês	0,95784	0,064824	0,273517
Proporção explicada	0,76986	0,059238	0,124807
Proporção acumulada explicada	0,76986	0,829098	0,953905

Tabela 53 - Análise fatorial com rotação varimax , para o conjunto de dados da estação de monitoramento RP02.

Variáveis	Fator1	Fator2	Fator3
Cobre	0,96993	0,045160	0,235445
<i>E. coli</i>	0,05621	-0,991671	0,036657
Coliformes termotolerantes	0,04039	-0,990063	-0,070537
Condutividade	0,77784	0,034408	0,246481
DBO ₅	0,95203	-0,206412	0,200007
DQO	0,94037	-0,241694	0,140514
Fósforo total	0,96992	0,044937	0,235486
Nitrato	0,97015	0,033321	0,234096
Nitrito	0,97023	0,045612	0,233958
Nitrogênio amoniacal	0,96983	0,041999	0,236369
Nitrogênio kjeldhal	0,97019	0,040549	0,233528
Oxigênio dissolvido	0,97078	0,049249	0,224238
pH	0,96970	0,050618	0,234736
Sólidos totais dissolvidos	0,93150	0,090672	0,256045
Sólidos totais	0,09916	0,010615	0,993701
Sólidos fixos	0,46971	-0,047148	0,824561
Sólidos voláteis	0,55837	0,098833	0,754584
Temperatura da água	0,95244	0,036007	0,211992
Temperatura do ar	0,97152	0,013804	0,121625
Turbidez	0,88544	0,054274	0,354137
Zinco	0,97000	0,045151	0,235147
Bicarbonato	0,92341	0,090819	0,242554
Alcalinidade total	0,93778	0,126312	0,244598
Cloreto	0,96847	0,030413	0,241529
Sulfato	0,97116	0,048366	0,224868
Sódio	0,96878	0,062042	0,229320
Cálcio	0,97323	0,050523	0,211913
Manganês	0,96983	0,051546	0,231879
Potássio	0,96847	0,033948	0,243570
Sílica solúvel	0,96460	0,042489	0,239545
Dureza total	0,92852	0,041337	0,190859
Ferro total	0,96985	0,045302	0,235797
Manganês	0,96993	0,045248	0,235364
Proporção explicada	0,78686	0,065260	0,113598
Proporção acumulada explicada	0,78686	0,85212	0,96718

6 CONCLUSÕES

6.1 BALANÇO HÍDRICO

Com relação ao balanço hídrico, este apresentou déficit hídrico nos meses de março, abril e agosto de 2004 e janeiro a março de 2005.

6.2 CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA

A classificação geoquímica das águas dos rios Pinheiro e Conrado apresentou a classificação de águas bicarbonatada cálcicas- magnesianas, para o conjunto de dados, para as quatro estações de monitoramento.

6.3 MONITORAMENTO DAS AMOSTRAS MENSAIS

6.3.1 Análise físico-química

Considerando a avaliação da estatística descritiva, mediante a análise do coeficiente de variação, os seguintes indicadores apresentaram valores acima dos 40%, para as estações de monitoramento do rio Conrado: DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, sulfato e manganês. Somam-se a estas, mais dois indicadores, potássio (RC01) e sódio (RC02). E para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, apresentaram coeficiente de variação maior que 40% os seguintes indicadores: DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal, turbidez, sólidos totais, fixos e voláteis, sulfato, potássio, sódio e manganês. Soma-se a estas, apenas o indicador sódio (RP01).

Para os indicadores que caracterizam a matéria orgânica, o indicador DQO mostrou um comportamento idêntico para as duas estações de monitoramento, inferindo-se que, provavelmente, não existiria diferença no processo de oxidação das formas orgânicas e inorgânicas oxidáveis, para a condição de coletar amostras sem a

interferência de cargas difusas. No entanto, ocorreram valores superiores de 27,3% e 13,7% respectivamente, para o conjunto de dados das estações de monitoramento RC01 e RC02, para o indicador DBO_5 com relação à Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005). Entretanto, para as estações de monitoramento RP01 e RP02, o percentual de valores superiores obtido foi, respectivamente, de 27% e 18%.

Para os indicadores que caracterizam os processos de eutrofização, o indicador fósforo total apresentou, para o conjunto de dados analisados, das estações de monitoramento do rio Conrado, 90,9% de valores superiores ao limite de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ descrito na Resolução nº 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005), para a estação RC01 e de 72,7% para a estação RC02. Por outro lado, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, ocorreram 54,4%, para a estação RP01, e 50% para a estação RP02, conforme a resolução citada. Entretanto, para os indicadores dos compostos nitrogenados, não foram verificados valores superiores em relação ao limite da resolução acima citada. Por outro lado, para as estações de monitoramento do rio Conrado, a estação de monitoramento RC01 apresentou uma característica de ter concentrações maiores dos nutrientes em função da atividade de criação de animais no divisor da bacia hidrográfica do rio Conrado e rio Uruguai. No entanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, a estação RP02 apresentou esta tendência. Para as estações de monitoramento do rio Conrado, a estação de monitoramento RC02 apresentou características do maior aporte de compostos nitrogenados na forma de nitrogênio oxidado. No entanto, para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, a estação RP01, apresentou esta tendência.

Não foram observadas diferenças entre as quatro estações de monitoramento que demonstrassem a contribuição mais consistente das práticas agrícolas desenvolvidas nesta bacia.

Os indicadores pH, OD, condutividade elétrica, temperatura da água e do ar, e sílica total apresentaram valores para o coeficiente de variação menores que 40%. Entre todas as variáveis o pH foi a que apresentou o menor coeficiente de variação (2,94% na estação RC02, e 4,26% na estação RP01).

Com relação aos indicadores que compõem o balanço mineral, apenas o sulfato, sólidos totais, fixos e voláteis, sódio e potássio apresentaram coeficientes de

variação superior a 40%. No entanto, foi observado que, para o conjunto de dados, que apresentaram maiores valores para as estações à montante para os dois rios: dureza total, sólidos totais dissolvidos, cloretos, sulfatos, sólidos totais, além da condutividade elétrica para a estação à montante do rio Conrado. Para os cátions básicos, foi observado que, para as estações do rio Conrado que os maiores valores foram obtidos para a estação de monitoramento RC01. Já para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, os indicadores sódio e potássio apresentaram resultados iguais, e o cálcio e magnésio tiveram os maiores valores para a estação a RP01. O rio Pinheiro mostrou ser um rio mais equilibrado, em termos de composição química, e também com menos alterações que o rio Conrado.

Para os indicadores que compõem os metais pesados, não ocorreu a sensibilidade do método para os indicadores cobre e zinco. No entanto, para os indicadores, ferro total e manganês, as estações de monitoramento do rio Conrado apresentaram os maiores valores.

6.3.2 Análise biológica

6.3.2.1 Análise ecotoxicológica

Com relação ao monitoramento ecotoxicológico, e baseado nos valores médios para o conjunto de dados, todas as estações ultrapassaram os limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA n ° 357/05 (BRASIL, 2005). Foi verificado, que para o rio Conrado, a estação de monitoramento RC02 apresentou maior toxicidade para o organismo *D. magna* e a estação RC01 para o organismo *V. fischeri*. Para as estações de monitoramento do rio Pinheiro, as duas apresentaram resultados idênticos para o organismo *D. magna*. No entanto, a estação de monitoramento RP01 apresentou maior toxicidade para o organismo *V. fischeri*.

O organismo *V. fischeri* mostrou maior sensibilidade nos testes agudos. As datas em que apresentaram os efeitos tóxicos aos organismos, para a estação de monitoramento dos rios, foram: Conrado 25/02/04, 23/03/04 e 27/04 /04; e para o rio

Pinheiro foram 23/03/04, 27/07/04, 30/06/04 3 e 29/03/05. Nestas datas, as principais atividades desenvolvidas na bacia foram o preparo do solo para a implantação de culturas de inverno e disposição de dejetos para adubação no solo e pastagem. Em algumas destas datas, foi verificado o aumento nos valores da DQO, mas não foi encontrada correlação entre as variáveis analisadas.

6.3.2.2 Análise microbiológica

Com relação os indicadores microbiológicos, em todas as estações apresentaram o coeficiente de variação maior que 40%, o que conferiu alta heterogeneidade para o conjunto de dados. As estações localizadas no rio Pinheiro apresentaram maior coeficiente de variação para a variável *E. coli*, sendo a RP02 com a maior variação (208,29%), e para a variável coliformes termotolerantes a RP01 (202%).

O rio Pinheiro foi o que apresentou uma maior carga microbiológica.

Em relação a Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005) ocorreram valores superiores ao limite em todas as estações de monitoramento nos seguintes percentuais: 31,8% (RC01); 13,7% (RC02); 27,3% (RP01) e 40,9% (RP02).

As datas em que ocorreram as violações foram, para *E. coli*: 12/03, 01/04, 04/04, 10/04, 02/05 e 05/05. Já para os coliformes termotolerantes foram: 11/03, 02/04, 12/04. As atividades desenvolvidas foram: aplicação de dejetos de suínos no solo e em pastagens e criação de animais na área de preservação permanente.

6.3.2.3 Análise do macroinvertebrados bentônicos

Para o monitoramento através do MIB não foi verificada diferenças para as duas campanhas, com exceção da estação de monitoramento RC01 para a primeira campanha. As águas superficiais foram consideradas de ótima qualidade. Estes indicadores não mostraram relação com as variáveis físico-químicas.

6.3.3 Análise dos agrotóxicos

O conjunto de dados obtidos para as estações de monitoramento do rio Pinheiro e Conrado mostraram a identificação de vários princípios ativos de agrotóxicos nas águas superficiais, mesmo que alguns destes princípios ativos estejam proibidos de serem utilizados no Brasil, como foi o caso do Endrin.

Os resultados obtidos para os princípios ativos dos agrotóxicos mostraram-se evidências, que a capacidade instrumental existente no estado, sobretudo o laboratório do IAP, não atende à demanda exigida, em relação à capacidade dos níveis de detecção exigido pelos limites da Resolução do CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), e ofertas analíticas de princípios ativos dos compostos.

Ficou também evidente a dificuldade na aplicação da Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), bem como os seus critérios legais, pois a resolução não contempla os agrotóxicos mais utilizados, nas atividades agrícolas, na região de estudo, bem como os seus limites máximos aceitáveis nas águas superficiais.

Para o grupo de agrotóxicos organoclorado, e em relação aos limites estabelecidos na Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005), foi verificada violações nas seguintes estações de monitoramento: RC02, na data de 27/07/04, produto Endossulfan II, sendo a concentração detectada de $6,6 \mu\text{gL}^{-1}$, 118 vezes o limite estabelecido na resolução acima citada; RP01, na mesma data, produto Endrin, sendo a concentração detectada de $27,73 \mu\text{gL}^{-1}$, 6.532 vezes o limite estabelecido na resolução citada e RP02, na data de 26/05/04, produto Endrin, sendo a concentração detectada de $10,58 \mu\text{gL}^{-1}$, 2.720 vezes o limite estabelecido na mesma resolução.

Nas condições do monitoramento das amostras mensais, sem a influência dos eventos de chuva, deve-se cessar a coleta e análise destes princípios ativos. No entanto, para a análise do comportamento dos coletores ascentendentes, deve ser mantido a avaliação dos agrotóxicos.

6.4 MONITORAMENTO DA ESTAÇÃO AUTOMÁTICA

Não foi possível fazer afirmações positivas ou negativas sobre a utilização da estação automática fixa, cujo principal objetivo seria a identificação de alterações na qualidade das águas superficiais em função de lançamento direto de efluentes, ou a identificação de cargas difusas quando do escoamento superficial, provenientes de atividades rurais, tendo em vista o pouco tempo de operação e as condições climáticas diferenciadas no período do estudo. No entanto, ficaram evidentes algumas questões operacionais, que serviram para dificultar a resposta dos sensores, como a questão da frequência de limpeza da sonda, calibração e manutenção, a qual, antes estimada em um mês, e verificada com o estudo, a necessidade de ser mais freqüente, ou seja, semanal.

Outra questão a ser abordada, seria a adaptação desta sonda para rios do Brasil, onde estes, quando em eventos de chuvas, aportam uma grande quantidade de materiais argilosos que se depositam, e assim, impedem o envio do sinal pelo sensor da variável. Talvez a dificuldade operacional deva-se ao posicionamento da sonda, posta na horizontal e próxima à margem esquerda, pois em épocas de baixa vazão, reduzia a circulação do fluxo. Com o estudo, foi corrigida esta posição e a mesma hoje localiza-se mais para o centro do canal, o que deverá reduzir o depósito de material argiloso no interior da sonda.

Com relação à consistência dos dados gerados pela estação automática, fica difícil uma afirmação em função do pouco tempo de funcionamento. No entanto, alguns sensores menos sensíveis aos problemas acima citados, apresentaram pouca variação para o conjunto de dados, e próximos aos valores médios das amostragens manuais mensais, embora a situação de amostragem seja diferente das amostras manuais mensais, onde estas foram coletadas sem a influência da chuva e, as automáticas, nas duas situações.

Os indicadores: pH, temperatura da água e ambiente apresentaram um conjunto de dados de onde infere-se uma consistência ao longo do funcionamento da estação automática, e inclusive com resultados próximos aos obtidos pelos valores médios em campo, quando das coletas das amostras manuais mensais, muito embora

os valores gerados na estação automática representaram a média do dia, enquanto os valores gerados para as amostras manuais mensais, foram tomados à sombra, quando da data da amostragem.

O sensor de OD teve a geração de dados prejudicados em função de que para o envio dos sinais, dependia da sensibilidade da membrana, que, ao ser submetido a eventos de chuvas, foi coberta com o material argiloso. No início do funcionamento da estação automática, e antes do evento da primeira chuva, os dados gerados apresentaram uma proximidade com o valor médio das amostras manuais mensais.

O sensor de turbidez funcionou por pouco período de tempo, e neste tempo, os dados gerados por esta variável, ficaram próximos ao valor médio encontrado pelas amostras manuais mensais. Isto permite uma consistência na resposta do sensor desde que em um estado de manutenção adequada.

O sensor para a variável condutividade elétrica respondeu, com relação ao estímulo de eventos de chuva e aumento de vazão, uma vez que, para águas superficiais pouco carregadas quimicamente, seus valores deveriam ser baixos. Não foi possível relacionar uma consistência com o conjunto de dados das amostras mensais, tendo em vista os picos de valores em função dos eventos de chuvas.

O sensor para o potencial redox também foi prejudicado pela ação do depósito de material argiloso, não sendo possível fazer uma análise da consistência de seus dados. No entanto, as oscilações apresentadas poderiam estar relacionadas ao efeito da poluição difusa, em que os eventos de chuva propiciaram ambientes com maior intensidade redutora, em função da poluição superficial.

Com relação aos sensores do indicador nitrato a maior dificuldade foi a utilização de poucos dados gerados, em função do seu tempo de vida útil. No entanto, estes dados apresentaram valores que não superaram o valor limite da Resolução do CONAMA nº 357/05 (BRASIL, 2005).

Para o sensor do indicador nitrito, embora tenha gerado um número maior de dados que o sensor do indicador nitrato, os dados gerados apresentaram grandes oscilações em seus valores, ao longo do período, inferindo-se uma instabilidade na confiança dos dados gerados. Em grande parte destes, superaram o valor limite da Resolução do CONAMA nº 375/05 (BRASIL, 2005).

Os indicadores nitrogênio amoniacal (125,58%), condutividade elétrica (80%), OD (63,54%), turbidez (62,68%), nitrato (53,21%) apresentaram valores, para o coeficiente de variação, superiores a 40%, o que inferiu uma heterogeneidade para o conjunto de dados analisados.

6.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

6.5.1 **Análise estatística entre as estações de monitoramento à montante e a jusante dos rios Pinheiro e Conrado**

Através do teste t de Student compararam-se os resultados obtidos para as variáveis das estações de monitoramento do rio Conrado e do rio Pinheiro. Para as estações de monitoramento do rio Conrado foi verificada diferenças estatísticas nos seguintes indicadores: fósforo total, OD, pH, temperatura do ar, turbidez, potássio e ferro total. Os indicadores fósforo total e potássio apresentaram maior média para a estação RC01, e os demais indicadores para a estação RC02. Para as estações localizadas no rio Pinheiro, apresentaram diferenças estatísticas os indicadores OD e manganês, sendo os maiores valores para a estação RP02. O rio Pinheiro mostrou-se um rio mais equilibrado em termos de variações dos valores para as variáveis.

Para as condições de coletas de amostras sem eventos de chuvas, os resultados mostraram que, para o rio Pinheiro, pode ser adotada a estação RP02 para a avaliação da qualidade das águas na continuidade do projeto. No entanto, para as estações do rio Conrado, deve-se ter continuidade por mais um ciclo hidrológico para avaliar se o comportamento atual prevalecerá.

6.5.2 **Análise estatística – correlações**

Para a estação de monitoramento RC01 os indicadores que mostraram correlação acima de 0,70 foram: alcalinidade total, bicarbonato, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos totais dissolvidos, pH, condutividade elétrica, temperatura do ambiente, DQO, DBO₅, *E. coli* e coliformes termotolerantes.

Para a estação de monitoramento RC02, foram: alcalinidade total, bicarbonato, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, DQO, DBO₅, nitrito e nitrogênio amoniacal.

Para a estação de monitoramento RP01 foram: sólidos totais, sólidos fixos, DBO₅, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, cálcio e sílica total.

Para a estação de monitoramento RP02, foram : *E. coli* e coliformes termotolerantes, DQO, DBO₅, nitrogênio amoniacal, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis.

As maiores correlações foram obtidas para os seguintes pares de indicadores: Bicarbonato-Alcalinidade total, pH-Temp. do ar (RC01), Nitrito-N. amoniacal ST-STF (RC02), STD-STF, STD-ST (RP01), Bicarbonato-Alcalinidade total, *E. coli*- Colif. Termotolerantes (RP02).

As maiores correlações entre os indicadores que não são complementares foram: pH-STD, Nitrito-N. amoniacal, Cond. Elétrica- DBO₅, Colif. Termotolerantes- DBO₅. Portanto, indicadores que caracterizam o aporte de matéria orgânica.

6.5.3 Análise multivariada

6.5.3.1 Agrupamentos

A leitura final que poderia ser feita, é de alta semelhança entre a maioria dos indicadores, o que dificultaria um processo de eliminação destas. No entanto, podemos considerar como selecionadas, primeiro os indicadores que se mostraram atípicas, como: sólidos totais, STD, condutividade elétrica, turbidez, DQO e DBO₅, portanto, variáveis que caracterizam o aporte de matéria orgânica e o balanço mineral. Posteriormente, pode-se escolher, os seguintes indicadores que se situaram a uma distância menor, no caso: a alcalinidade, dureza total, OD, pH, nitrato e nitrogênio total, temperatura da água. E, em menor escala, o cálcio, cloreto, potássio, sódio e magnésio e sílica solúvel.

6.5.3.2 Fatorial

Para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC01, indicaram um ajuste satisfatório, cuja variância amostral é de 96,7%, sendo o Fator 1, responsável por 78% da variância; e os indicadores pertencentes àquele Fator são: cobre, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, turbidez, zinco, bicarbonato, alcalinidade, cloretos, sulfato, sódio, cálcio, manganês, potássio, sílica solúvel, dureza total, ferro total e manganês. Para o Fator 2 foram os seguintes indicadores: sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis. Para o Fator 3: condutividade elétrica, pH, sólidos totais dissolvidos e temperatura do ar. E, no caso do Fator 4, foram a *E. coli* e coliformes termotolerantes.

Para o conjunto de dados da estação de monitoramento RC02, explicaram mais de 94% da variância amostral de cada variável, cujo Fator 1 é composto das pelos seguintes indicadores: Cobre, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal (total), oxigênio dissolvido, pH, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, temperatura do ar, turbidez, zinco, bicarbonato, alcalinidade, cloretos, sulfato, sódio, cálcio, manganês, potássio, sílica solúvel, dureza total, ferro total e manganês; ao passo que o Fator 2, representa os indicadores: sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis e o Fator 3, por *E. coli* e coliformes termotolerantes.

Para o conjunto de dados das duas estações de monitoramento do rio Pinheiro, tiveram uma proporção acumulada de 94,7 e 96,7% respectivamente, cujo Fator 1 representaram os indicadores sobre, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, fósforo total, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, nitrogênio kjeldhal (total), oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, turbidez, zinco, bicarbonato, alcalinidade, cloretos, sulfato, sódio, cálcio, manganês, potássio, sílica solúvel, dureza total, ferro total e manganês; o Fator 2 os indicadores sólidos totais, fixos e voláteis e o Fator 3 as variáveis *E. coli* e coliformes termotolerantes.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se a continuidade da pesquisa, avançando na melhoria do processo de análise e interpretação das informações, inclusive buscando ferramentas de avaliação do comportamento conjunto dos indicadores e a avaliação dos efeitos de contribuição da poluição difusa, pelo acúmulo de mais registros de eventos de precipitação.

Proceder a avaliação dos agrotóxicos na área do projeto, referenciado aos eventos de chuvas, procurando identificar o grupo do princípio ativo destes produtos nas águas superficiais, sobretudo pela importância, sob o ponto de vista do monitoramento de bacias hidrográficas.

Realizar a continuidade do projeto, pelas amostragens dos coletores ascendentes, para uma melhor avaliação sobre o transporte de elementos químicos na bacia hidrográfica em estudo, visando elaborar uma avaliação do comportamento da concentração dos indicadores com relação aos eventos das grandes chuvas. No entanto, é fundamental manter o monitoramento mesmo para pequenos eventos de chuvas para que se tenha uma avaliação do comportamento destes elementos nesta situação.

Otimizar a análise das séries temporais, nas estações de monitoramento, considerando-se a carga poluente obtida pela multiplicação da concentração dos indicadores monitorados pela vazão do rio. Com isso, espera-se que o efeito da diluição provocado pelas bacias hidrográficas incrementais da área de estudo sejam compensados nos resultados;

- realizar amostras manuais em situações de eventos de chuvas, procurando medir a interferência da água proveniente do escoamento superficial na qualidade da água da bacia hidrográfica, para as estações a montante dos rios Conrado e Pinheiro.

- organizar o conjunto de dados gerados nas avaliações obtidas pela amostragens manuais mensais, amostragens mecânicas e automatizada, procurando compor um sistema de informações ambientais, o qual possibilitará um embrião de modelo de gerenciamento desta bacia

hidrográfica. Determinar as peculiaridades locais relativas ao uso da água na condução das atividades agropecuárias;

- interpretar o conjunto de dados gerados pela amostragem mecânica (coletores ascendentes), que em conjunto com a série de dados pela continuidade das amostras mensais e da estação automática, permitam estimar os limites máximos e mínimos dos indicadores analisados, para que se possa construir um modelo de avaliação da qualidade das águas para bacia em estudo.

- interpretar os resultados obtidos, seja pelo método de coleta automática, mecânica, e amostras manuais mensais, de maneira que se busquem informações sobre os processos de uso e ocupação da bacia em estudo, visando a geração de propostas que venham a melhorar a qualidade das águas superficiais dos rios formadores da bacia.

8 REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, A.; GOMES, L. C. **Reservatório de Segredo: bases ecológicas para o manejo.** Maringá :Eduem, 1997.

AMATO, C. D'; TORRES, J. P. M.; MALM, O. **DDT (Dicloro Difenil, Tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão.** Revista Química Nova, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, 995-1002, 2002.

ANDREOTTI, J. L. S. **Fundamentos de estatística e geoestatística.** São Leopoldo – RS: Editora Unisinos, 2005.

APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** 18ª Edição, Washinton, 1992.

ARAÚJO, I.C.P. et al. **Monitoramento da qualidade da água no Brasil.** Disponível em <[http:// www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)>. Acesso em nov/2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2. ed. São Paulo: Bookmann, 2002.

BELLIENI, G. et al. **Mineral chemistry of continental stratoid volcanics and related intrusives from the Paraná basin.** In: The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin. Edited by PICCIRILLO, E. M. e MELFI, A. J. EDUSP, SP, 1988.

BENETTI, A.; BIDONE, F. **O meio ambiente e os recursos hídricos.** In: TUCCI, C.E.M. org. Hidrologia: ciência e aplicação. Porto Alegre: Editora da UFRGS/EDUSP, 1993.

BIGARELLA, J. J. **Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais.** Volumes I e II. Florianópolis: Editora da UFSC, 1994.

BITTENCOURT, A. V. L.; HINDI, E. C. **Tópicos de hidroquímica: fundamentos para a compreensão da qualidade das águas naturais e avaliação da interferência antrópica.** In: III curso sudamericano sobre evaluación y vulnerabilidad de acuíferos (Asunción-Paraguai), p. 105-168, 2000.

BITTENCOURT, A. V. L. **Sólidos hidrotransportados na bacia hidrográfica do Rio Ivaí: aplicação de balanços hidrogeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa.** 1978. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

BOLLMANN, H.; MOTTA MARQUES, D. da. **Bases para a estruturação de indicadores da qualidade da água.** Separata de: Revista Brasileira de Recursos Hídricos - RBRH, v. 5, n.1, p. 37-60, 2000.

BOLLMANN, H; NIEWEGLOWSKI A.M.A.; SILVA, E.M.F.M. da; DIAS, L.N. In: INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Monitoramento da qualidade das águas dos rios da bacia do Alto Iguaçu no período de 1992 a 2005**. Curitiba, 2005. p.72.

BRAGA, R.; CARVALHO, P. F. De. **Recursos hídricos e planejamento urbano e regional**. LPM-DEPLAN-UNESP. Rio Claro, 2003.

BRANCO, S. M. **A água e o homem**. In PORTO,R.L.L.et al. Hidrologia ambiental. EDUSP: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991.

BRANCO, S. M. et al. **Geoquímica ambiental**. Editora da Universidade de São Paulo, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991.

BRASIL. IBGE. **Manual Técnico de Geomorfologia**. Rio de Janeiro: IBGE – Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, 1994.

BRASIL. PNMA II - PROGRAMA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE II. **Monitoramento da Qualidade da água**. Curitiba : Ministério do Meio Ambiente, 2002. 64p.

BRASIL. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 15 set. 2005.

BRITISH COLUMBIA (Canadá). **Guidelines for interpreting water quality data**: versão 1.0, 1999. Disponível em: <<http://srmwww.gov.bc.ca/risc/pubs/aquatic/interp/interp-01.htm>>. Acesso em 01 out. 2005.

BURDEN et al. **“Environmental Monitoring Handbook”**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2002.

CALIFORNIA (Estados Unidos). **Environmental monitoring branch / department of pesticide regulation**. Environmental Fate of Metolachlor. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emppm/pubs/fatememo/metolachlor.pdf>>. Acesso em 05 mai 2006.

CANADA (New Brunswick Water/Economy Agreement). **Monitoring surface water quality** – A guide for citizens, students and communities in Atlantic Canada. New Brunswick: / Environment Canada, 1994. 76 p.

_____. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian water quality guidelines for the protection aquatic life**: Introduction. In: Canadian Environmental Quality Guidelines. Winnipeg, 1999. p.159.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Salvador: Bureau Gráfica e Editora Ltda, 1985.

CNEC Engenharia S.A. **Estudos de impacto ambiental e relatório de impacto ambiental da UHE.Mauá**. São Paulo, 2004.

CETESB. **Guia de preservação e análises de água**. 1ª edição, São Paulo, 1978.

CHAPMAN, D. **Water quality assessment: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. London: Chapman e Hall, 1996.

CHAPRA, S. C. **Surface water-quality modeling**. New York: McGraw-Hill, 1997.

CHESWORT, S. W. **The residua system of chemical weathering: a model for chemical breakdown of silicate solids at the surface of the earth**. J. Soilsci. P. 24, 69-81. 1973

CHISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia Fluvial**. São Paulo: Edgard Blücher, 1981.

CHORLEY, R.J.; SCHUMM, S. A.; SUGDEN, D. E.. **Geomorfology**. London: Methuen, 1984.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. 2 ed., EDVSP-São Paulo: Edgard Blücher, 1980.

_____. **Geomorfologia**. Editora Edgard Blücher Ltda., USP, 1974, 149 p.

CLARKSON, C.C. **River quality monitoring: selection of water quality sampling sites and characterization of a pollutant plume in stream**. Amherst: 1979. 127p. Thesis (M. Sc.) – University of Massachusetts.

COIMBRA, R.C. **Monitoramento da qualidade da água**. In: PORTO, R. L. org. Hidrologia Ambiental. São Paulo: EDUSPA/Associação brasileira de Recursos Hídricos, 1991. (Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v. 3) p. 391-411.

CUNHA, S. B. de; GUERRA, A.J.T. **Avaliação e perícia ambiental**. Rio de Janeiro: Ed. Bertrand do Brasil, 2 ed., 2000.

_____. **Geomorfologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: Ed. Bertrand do Brasil, 5 ed., 2004.

DEMAYO, A.; STEEL A. **Data handling and presentation**. In CHAPMAN, D. Water quality assessment. Cambridge University Press. 1996.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle da poluição ambiental**. In: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Curso de gestão ambiental e monitoramento da qualidade da água: textos de referência. Brasília: MMA, 1992. p. 37-81.

DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAUN - DVWK. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes.** 1999.

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters.** 2 nd ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1998, 437p.

EMBRAPA, SNLCS. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná.** Curitiba, 1984. 413p. (Boletim Técnico, 57).

EMBRAPA. **Tabela Periódica dos Herbicidas.** Londrina, 2004.

ESTEVEZ, F. de A. **Fundamentos de Limnologia.** 2 ed, Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

EVERITT, B.S. **Introduction to optimization methods and their application in statistic.** London: Chapman & Hall, 1987.

EXTOXNET. **Canadian water quality guidelines for the protection aquatic life: Nitrate ion.** In: Canadian Water environmental quality guideline. Winnipeg, 1999. p.7.

_____. **Control of water pollution from agriculture** – FAO – Irrigation and drainage paper 55. Roma: FAO, 1996. 75p. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/W2598E/W2598E00.htm>>. Acesso em: 01 jul. 2003.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Dicofol.** In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 01 nov. 2005.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Glyphosate.** In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/glyphosa.htm>>. Acesso em 02 out. 2003.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Methoxychlor.** In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/methoxyc.htm>> Acesso em 01 nov. 2005.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Endossulfan.** In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 01 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles: Chlorpyrifos.** In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 03 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Chlordane. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 04 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Metolachlor. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 05 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Bentazon. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 05 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Atrazine. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 05 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Alachlor. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 05 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Molinate. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 06 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Pendimethalin. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 06 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Trifluralin. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 07 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** 2,4-D. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 08 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Cypermethrin. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 08 mai. 2006.

_____. Extension Toxicology Network. **Pesticide information profiles:** Permethrin. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm>>. Acesso em 08 mai. 2006.

_____. **Pesticide information profiles:** DDT. In: EXTOXNET. 1996. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/methoxyc.htm>> Acesso em 01 nov. 2005.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Assessing soil contamination**. A reference manual. Roma: FAO, 2000. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/X2570E00.htm>>. Acesso em: 30 set. 2005.

FATOKI, O. S.; AWOFOLU, R. O. **Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection**. Journal of Chromatography A, South Africa, n. 983, 225-236, 2003.

FENZL, N. **Introdução a hidrogeoquímica**. Belém/PA:UFP,1988.

FERREIRA, J. H. D. **Relação dos parâmetros meteorológicos do Estado do Paraná associados a anomalia da temperatura da superfície do mar no Pacífico Equatorial**. Dissertação apresentada ao Programa de mestrado em Geografia, área de concentração Análise regional e ambiental. UEM, Maringá, 2000.

FORTESCUE, J. A. C. **Environmental geochemistry**. New York: Springer-Verlag, 1980.

FOX, R. W.; McDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2001.

FRIEDRICH, G.; CHAPMAN, D.; BEIM, A. **The use of biological material**. In CHAPMAN, D. Water Quality Assessment: A guide of the use of biota sediments and water in environmental monitoring. 2ª ed. London: Taylor & Francis Group, 1996.

FULFARO, V. J.; LANDIM, P. M. B. **Compartimentação e evolução tectônica da bacia do rio Paraná**. Rev. Brás. Geoc., 12, 560-611, 1988.

FURCH, K. **Water chemistry of the Amazon: the distribution of chemical among the freshwaters**. In: SIOLI, ed The Amazon. Limnology and landscape ecology of a mighty river and its basin. The Hague, Dr. W., June, p. 169-1999, 1984.

GIBBS, R. J. **Mechanisms of metal transport in rivers**. Science, 180:71-73, 1973.

GIORGETTI, M. F. **Especialização/mestrado em hidráulica e saneamento: programa pré-requisito**. EESC/USP/Dpto. de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, 1980.

HAIR, J. F.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.; BLACK, W. C. **Análise multivariada de dados**. 5 ed. Porto Alegre: Ed. Bookman., 2005.

HANEY, P. D.; SHIMIDT, J. **Representative sampling and analytical methods in stream studies**. Sewage and industrial wastes: the journal of the Federation of Sewage Works Association, v. 30, n. 6, p. 812-20, 1958.

HARMANCIOGLU, S. D.; ALPASLAN, M. N.; SING, V. P. **Assesment of the entropy principle as applied to water quality monitoring network design**. In: HIPEL, K. W. et al. ed. Time series analysis in hidrology an environmental engineering. Dordrech: Kluwer, 1994.

HARMANCIOGLU, S. D.; OZKUL, S. D.; ALPASLAN, M. N. **Water quality monitoring and network design**. In: HARMANCIOGLU, N. B.; SINGH, V. P.; ALPASLAN, M. N. Environmental data management. Dordrech: Kluwer, 1998.

HENDERSON, P. **Inorganic chemistry**. Pergamon Press Ld.Oxford, England, 1982.

HORTON, R. E. **Erosional development of streams**. Geological Society American Bulletin, v. 56 p.275-370, 1945.

HUIBREGTSE, K. R.; MOSER, J. H. **Handbook for sampling and sample preservation of water and wasterwater**. Cincinnati: Environmental Protection Agency, 1976. (EPA – 600/4-76-049, Sep.).

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A (IPT). **Estudos das instabilizações de encostas da Serra do Mar na região de cubatão objetivando a caracterização do fenômeno “corrida de lava”e prevenção de seus efeitos**. São Paulo: 1989. (IPT – relatório n. 26258).

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis**. En glewoods clifs: Prentice – Hall, 1990, 607 pg.

JOLLY, I.; CAITCHEON, G.; DONNELLY, T.; HAFNER, S. **Physical and chemical indicators of water quality**. In: WALKER, J.; REUTER, D.J. (ED.). Indicators of Ctchment health: a technical perspective. Melbourne: CSIRO, 1996.

JUNQUEIRA, M. V. ; AMARANTE, M. C. ; DIAS, C.F.S.; FRANÇA, E.S. **Biomonitoramento da qualidade das águas da Bacia do Alto Rio das Velhas (MG/Brasil) através de macroinvertebrados**. Acta Limnol. Bras., Minas Gerais, 2000.

KAMRIN, M. A. **Pesticides profiles** – Toxicity and environmental impact and fate. New York: Lewis publishers, 1997. 693p.

KLEIN, R. M.; Leite, P. F., 1990. **Geografia do Brasil** – Região Sul – Vegetação. Secretaria de Planejamento e Coordenação da Presidência da República/ IBGE – Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística/ Diretoria de Geociências. Rio de Janeiro/RJ: 1990. P. 113-150.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. FATMA/GTZ, Florianópolis, 2004.

LACHANCE, M.; BOBÉE, B.; HAERMELI, J. **Methodology for the planning and operation of water network with temporal and spatial objectives: application to acid lakes in Québec.** In: International symposium of design of water quality information system, Fort Collins, Jun. 7-9, 1989.

LEAL, M. S. **Gestão ambiental de recursos hídricos: princípios e aplicações.** Rio de Janeiro: CRPM/ANEEL, 1998.

LIMA, C.A.R.M.A.; AGOSTINHO, A.A. e FABRÉ, N.N. **Trophic aspects of fish communities in brazilian rivers and reservoirs.** In: TUNDISI, J.G.; BICUDO, C.E.M. & TUNDISI, T.M. (eds.) *Limnology in Brasil.* Rio de Janeiro: ABC/SBL 384p. 1995.

LIMA, W. P. **Gerenciamento da qualidade ambiental: o papel do manejo da microbacia.** In: Simpósio IPEF, 6, Piracicaba-SP, 1996. Anais. Piracicaba: IPEF, 1996. V. 1, p. 31-39.

LO, S. J.; KUO, J. T.; WANG, S. M. **Water quality monitoring systems.** *Computers & Operations Research*, v. 3, p. 127-43, 1996.

LOFTIS, J.C. **Statistical and economical considerations for improving regulatory water quality monitoring networks.** Fort Collins: Colorado State University, 1990.

LOYOLA, R. G. N. **Atual estágio do IAP no uso de indicadores biológicos de qualidade.** In: Simpósio de ecossistemas brasileiros: Conservação. Londrina, 2000.

MAACK, R. **Geografia física do Estado do Paraná.** 2. ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1981, 442 p.

MAGALHÃES JR., A. P. **A situação do monitoramento de águas no Brasil – instituições e iniciativas.** RBRH: Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 5, n.3, p. 113-35, jul./set. 2000.

MARQUES, A. **Tectônica e sedimentação da bacia do Rio Paraná.** III simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, v.1, p.441-473, 2000

MARQUES, R., SOUZA, L. C. de. **Matas ciliares e áreas de recarga hídrica.** In: ANDREOLI, C.V., CARNEIRO, C. *Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados.* Curitiba: SANEPAR, 2005. p.161-188.

McNEELY, R. N.; NEIMANS, V. P.; DWYER, L. **Water quality somebook a guide to water quality parameters.** Environmental. Canadá, 1979.

MELTON, M. A. **A derivation of strahler's channel-ordering system.** *Journal of Geology*, v. 67, n. 67, p. 345-46, 1959.

MEYBECK, M. **River water quality global ranges, time and space variabilities, proposal for some redefinitions.** Verh. Internat. Verein. Limnol. Stuttgart, 1996.

MEYBECK, M.; HELMER R.. **An introduction to water quality.** In CHAPMAN, D. (1996) Water quality assessment. Cambridge University Press, 1996.

MILANI, E. J., FRANÇA, A. B., SCHNEIDER, R. L. **Bacia do Paraná.** Bol. Geoc. Petrobrás 8(1):69-82, 1994.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. **Principles and applications of aquatic chemistry.** John Wiley & Sons, Inc. New York, 1993.

MORRINSON, D. F. **Multivariate statistical methods.** 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1976.

MOTA, F. S. **Meteorologia agrícola.** São Paulo: Ed. Nobel, 1983.

NAKANDAKARE, K. C. **Controle de qualidade de análises físico-químicas em estudos de geoquímica das águas,** 2002.

NAKANO, O.; CASADEI BATISTA, G. **Noções básicas sobre pragas e métodos para seu controle – Módulo 4.1.** Brasília: Associação Brasileira de Educação Agrícola Superior – ABEAS. 1988. p. 63.

NIEWEGLOSKY, A.M. A. **Indicadores de qualidade de água na bacia hidrográfica do rio Toledo.** Dissertação de tese de mestrado, Pós-Graduação em Agronomia, Setor de Ciências Agrárias, UFPR, 2006.

NIEWEGLOWSKI, A. M. A.; SILVA, E. M. F. M.; KNIE, J. **Importância dos parâmetros ecotoxicológicos em estudos ambientais.** In: Paraná. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente - SUREHMA e Deutsche Gesellschaft Fur Technische Zusammenarbeit – GTZ (GmbH). **Manual de Avaliação de Impactos Ambientais.** Curitiba: SEMA/IAP/GTZ. 3 ed. Suplemento 3. 1999.

NIEWEGLOWSKI, A. M. A.; SILVA, BOSA, M. T. N, FABRÍCIO FILHO, J. A., LEMIESZEK, M. B., TERRA, N. R., KNIE, J. **Manual de métodos para avaliação da toxicidade.** Programa de impactos ambientais de barragens – PIAB/GTZ, 1997.v.1, p.102.

NIEWEGLOWSKI FILHO, M. **Manual técnico de defesa sanitária vegetal.** Apostila de aula na UFPR, Curitiba, 2003.

O'CONNOR, D. J. **Oxygen balance of na estuary.** J. Sanit. Engrg. Div. V. 86, 1960.

_____. **The temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in streams.** Water resourches. V.3, 1967.

ODUM, E.P. **Ecologia**. Rio de Janeiro; Guanabara, 1988.

OLIVEIRA, S. **Relatório da qualidade ambiental no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1993.

OMETTO, J. C. **Bioclimatologia vegetal**. Ed. Agronômica Ceres, São Paulo, 1981.

OREA, D. G. **Evaluacion de impacto ambiental**. Madrid: Editorial Agrícola Española, 1998. 2060p.

PARANÁ. COPEL. Companhia Paranaense de Energia Elétrica do Paraná. **Estudos do Impacto Ambiental da Usina Hidroelétrica São João**. Curitiba, 2001.

PARANÁ. IAP – Instituto Ambiental Do Paraná. **Monitoramento da qualidade das águas dos rios da região metropolitana de Curitiba, no período de 1992 a 2005**. Curitiba, IAP p. 79: 2005.

PARANÁ. IAPAR. Instituto Agronômico do Paraná. **Cartas Climáticas Básicas do Paraná**. Londrina, 1994.

PARANÁ. MINERAIS DO PARANÁ S. A. - MINEROPAR. **Atlas da geologia do Estado do Paraná**. Curitiba, 2000.

PARANÁ. MINERAIS DO PARANÁ S. A. – MINEROPAR. **Atlas geoquímico do Estado do Paraná**. Curitiba, 2001.

PARANÁ. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. **Coletânea de legislação ambiental**. Curitiba. Governo do Estado do Paraná. 1996.

PARANÁ. SEMA. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Enquadramento dos cursos d'água do Estado do Paraná**. Curitiba, 1992. 41p.

PARANÁ. SUDERHSA. Superintendência dos Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Atlas hídrico do Estado do Paraná**. Curitiba, 1998.

PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M.S.M. **Geochemical stratigraph of Paraná continental flood basalts**: a contribution from borehole samples. In: The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin. Edited by PICCIRILLO, E. M. E MELFI, A. J. EDUSP, SP, 1988.

PELAEZ-RODRIGUEZ, M; PERET, A. M.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ROCHA, O. **Análise da qualidade da água e aplicação do índice de proteção da vida aquática (IVA) em duas sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Jacaré-Guaçu**. Em: Ecotoxicologia: perspectiva para o Século XXI. São Carlos – SP, Rima, 2002.

PEREIRA, R. S. **Modelos de qualidade de água**. Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. Vol.1 n.1, 2004.

PEREZ, G. R. **Fundamentos de limnologia neotropical**. Editora da Universidade de Antioquia, Medellín, 1992.

PICCIRILO, E. M.; MELFI, A. J. **Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin**. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, 1998. 600p

PINEDA, M. D.; SCHÄFER, A. **Adequação de critérios e métodos de avaliação da qualidade das águas superficiais baseadas no estudo ecológico do rio Gravataí, Rio Grande do Sul, Brasil**. Ciência e Cultura, v.39, 1987.

POMEROY, R. D.; ORLUB, R. D. **Problems of setting standards and of surveillance for water quality control**. Sacramento: State Water Quality Control Board, 1967.

PORTO, M. **Integrating water management: quantity and quality**. In: Policy and Institutions for Integrated Water Resources Management – IWRM, São Paulo, 2000. Proceedings. São Paulo International Water Resources Association, 2000. p. 95-98.

PRADO, H. **Solos do Brasil: gênese, morfologia, classificação e levantamento**. 2 ed. revisada e ampliada, 2001.

PROVENCER, M.; LAMONTAGNE, M. P. **A method for establishing a water quality index for different use (iqe)**. Service Qualité des Eaux, Ministère des Richesses Naturelles, Quebec, 1979.

REISDORFER LANG, C.; ALFARO ANDRADE, A.; LOMAN, E.; FONTE, J. R. da. **Mecanismos de ação dos herbicidas – biologia, controle e resistência de plantas daninhas e impacto ambiental dos herbicidas**. Trabalho de Pós-graduação (Disciplina de Matologia) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Departamento de fitotecnia e fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 2003.

RODRÍGUEZ, M. P. **Avaliação da qualidade da água da bacia do alto jacaré-guaçu/SP (ribeirão do feijão e rio do monjolinho) através das variáveis físicas, químicas e biológicas**. Tese de Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental, São Carlos, 2001.

ROMESBURG, H. C. **Cluster analyse for researches**. Califórnia. Lifetime learning Publications, 1984. pg. 499-504.

RUHRVERBAND, R. **Relatório sobre a qualidade das águas do rio Ruhr**. 1973

RUXTON, B. P. **Measures of the degree of chemical weathering of rocks**. J. Geol. 76. 51-8 - 527. 1968.

SANDERS, T. G. et al. **Design of network for monitoring water quality**. Highlands Ranch: Water Resouches Publications, 1983.

_____. **Rational design criteria for a river quality monitoring nework**. Amherst.: 229 p. Dissertation (Ph. D.) – University of Massachusetts, 1974.

SANTA CATARINA. FATMA. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes**. Parte I: Características gerais, nutrientes, elementos-traço e substâncias nocivas inorgânicas, características biológicas. Florianópolis: FATMA/GTZ, 1998 p.108.

SCHOBENHAUS, C., ALMEIDA CAMPOS, D., DERZE, G.R. e ASMUS, H. E.. **Geologia do Brasil**. Brasília, DNPM, 1894.

SHARP, W.E. **Stream order as a measure of sample source uncertain**. Water resources Research, v. 6, n. 3, p. 919-26, Jun. 1971.

SOARES, P. F. **Projeto e avaliação do desempenho de redes de monitoramento de qualidade de água utilizando o conceito de entropia**. Tese de doutorado em Engenharia. 2000.

SOARES, P. F.; PORTO, M. F. A. **Maximização da relação benefício-custo aplicado a modelagem da qualidade da água em rios**. In: Simpósio de hidráulica e recursos hídricos dos países de língua oficial portuguesa. Coimbra, Portugal, Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 1999.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. Califórnia: Academic Press, 1995. 267 p.

_____. **Environmental soil chemistry**. Califórnia: Academic Press, 1995, 267p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STRAHLER, A.N. **Equilibrium theory of erosional slopes approached by frequency distribution analysis** In: Schumm, S.A. ed. River morfology. Strondsburgh: Dowden Hutchirson e Ross, 1972. p. 230-233.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed. John Wiley e Sons, Inc. New York, 1996.

TARDY, Y. **Characterization of the Principal Weathering Types by the Geochemistry of Waters From Some European and African Crystalline Massifs**. Strasbourg - France: Chemical Geology; 1971, p 7 253-271.

TEIXEIRA, W. et. al. **Decifrando a terra**. Ed. USP, 2001. Tese de mestrado em Química, Universidade Regional de Blumenau SC, 2005.

THOMAS, M. F. **Tropical Geomorfology**: a study of weathering and landform development in warm climates. 2 ed. London: McMillan, 1979. 332p.

THORNTON, K. W. **Perspectives on reservoir limnology**. In: THORNTON, K. W.; KIMMEL, B. L.; PAYNE, F. E. (Eds.). *Reservoir Limnology: Ecological Perspectives*. New York : John Wiley e Sons, 1990.

TOLEDO, L. G. de; NICOLELLA, G. **Índice de qualidade de águas em microbacia sob o uso agrícola e urbano**. *Scientia Agrícola*, v. 59, n. 1, 2002.

TOMAZONI, J. **Método para o levantamento utilitário de microbacias hidrográficas e classificação da cobertura pedológica de acordo com a sua capacidade de uso através do geoprocessamento**. Tese de Doutor. Depto. de Geologia, UFPR, 2003

TUCCI, C. E. M. **Hydraulic and water quality model for a river network**. Dissertation (Ph. D) – Civil engineering Department, Colorado State University, Fort Collins, 1978.

TUCCI, C.E.M. **Impactos da variabilidade climática e uso do solo sobre os recursos hídricos**. Agência Nacional de Águas – ANA. 2003.

USDA. **National handbook of water quality monitoring**. Washington: Department of Agriculture, 1996.

USDA. United States Department of Agriculture. **Environmental Indicators of Pesticides Leaching and Runoff from Farm Fields**. National Resources Conservation Service - NRCS, 2000. 15p. Disponível em: <http://www.nrcs.usda.gov/technical/land/pubs/eip_pap.html>. Acesso em: 05 mar. 2004.

USEPA (Estados Unidos). United States Environmental Protection Agency. **Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response**. EPA, 2005. 14p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/international/toxics/pop.htm>>. Acesso em: 10 out. 2005.

VALLE, C. E. **Qualidade ambiental: o desafio de ser competitivo protegendo o ambiente**. São Paulo: Pioneira, 1995.

VIANELLO, R. L.; ALVES, A. R. **Meteorologia básica e aplicações**. Viçosa/MG :UFV, 2000.

VON SPERLING, E. **Introdução à qualidade de água**. Viçosa/MG: ABEAS/UFV, 1997.

_____. **Introdução a qualidade de água e tratamento de esgotos**. Viçosa/MG: DESA/EFMG, 1995.

WAGNER, R. J. et al. **“Guidelines and standard procedures for continuous water-quality monitors – Station operation, record computation and data reporting”** U.S. Geological Survey Techniques. Disponível em <<http://pubs.water.usgs.gov/tm1d3>>. Acesso em maio de 2006.

WARD, R. C. **Management and monitoring of water quality**. Fort Collins: Chemical and Bioresource Engineering Department, Colorado State University, 1999.

WARD, R. C.; LOFTIS, J. C.; McBRIDE, G. B. **Design of water quality monitoring system**. New York: Nostrand Reinhold, 1990. *Water Quality: Management and Planning*. Ed. Bem Chie yen. Water Resorc Plublication, USA, 1981.

WATTHIER, E. A. K.. **Método de pré-concentração e extração de agroquímicos organoclorados em águas superficiais utilizando microextração líquido-líquido**. Tese de mestrado apresentado na FURB, Blumenau, Santa Catarina, 2005.

WEEKS, C. R. **Pollution in urban stormwaterrunoff**. In: *Urban storm*, 1981.

WETZEL, R. G.. **Limnology**. Phyladelphia : W.B. Saunders, 1983.

WHITE, I. D.; MATERSHEAD D. N.; HARRISON S. J. **Environmental Systems**. Second edition Londres: Chapman e Hall, 1992.

YEUNG, I. M. H. **Multivariate analysis of the Hong Kong Victoria Harbor water quality data**. *Environmental Monitoring and Assesment*, v. 59, p. 331-42, 1999.

YEVJEVICH, V. **Probability and statistics in hydrology**. Fort Collins: Water Resources Publications, 1972.

ZAMBOLIM, L.; ZUPPI DA CONCEIÇÃO, M.; SANTIAGO, T. **O que os engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos fitossanitários**. Viçosa/MG : UFV, 2003, 376p.