



Curso de Graduação em Geologia  
Instituto de Geociências  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



# **ANÁLISE DA RELAÇÃO ENTRE AS ÁREAS DE PRESERVAÇÃO PERMANENTE (APPs) E A QUALIDADE DA ÁGUA FLUVIAL NO MUNICÍPIO DE PAULÍNIA (SP)**

Trabalho de Conclusão de  
Curso (TCC) para o curso  
de graduação em Geologia.

**Discente:** Francisco Ferreira de Campos

**Orientador:** Prof. Dr. Lindon Fonseca Matias

**Co-orientador:** Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Campinas, SP  
Dezembro de 2011

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a meus pais, Bernadete e Nivaldo, e minha irmã Natália, que me apoiaram durante toda a graduação.

Agradeço também ao Prof. Lindon Fonseca Matias, meu orientador desde o primeiro ano de faculdade: este trabalho não seria possível sem você!

Agradeço meu co-orientador Prof. Wanilson Luiz Silva pelas sugestões que enriqueceram o texto.

Agradeço todos os meus amigos da Geologia e Geografia, Aline, Camila, Carol, Dani, Fernanda, Figuinha, Giseli, Gustavo, Jaque, Lídia, Luana, Mayra, Nathália, Nina e todos os outros pelos cinco anos que passamos juntos em aulas e aventuras em campo.

Agradeço aos membros do grupo GEOGET que me auxiliaram nos trabalhos de campo e às técnicas do laboratório, Aparecida, Lúcia e Margareth, que me ajudaram com as análises geoquímicas das amostras.

Por fim, agradeço ao PIBIC/CNPq/UNICAMP e à FAPESP pela concessão de bolsas de iniciação científica que contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE QUADROS .....	vi
LISTA DE SIGLAS .....	vii
LISTA DE UNIDADES .....	viii
1. Introdução .....	1
2. Fundamentação Teórica .....	1
2.1. Caracterização da Área de Estudo: Paulínia/SP .....	1
2.2. Legislação Ambiental e Áreas de Preservação Permanente (APPs) .....	7
2.3. Legislação Ambiental e Águas Superficiais: padrões de qualidade .....	13
3. Materiais e Métodos .....	15
3.1. Delimitação das APPs e mapeamento do uso e ocupação da terra .....	16
3.2. Amostragem e análise geoquímica das águas superficiais .....	19
3.2.1. Determinação de Alcalinidade .....	22
3.2.2. Cromatografia de Íons .....	23
3.2.3. ICP-MS .....	24
4. Resultados .....	24
5. Discussão .....	35
6. Considerações Finais .....	43
7. Referências .....	44
APÊNDICE 1: Padrões de Qualidade	
APÊNDICE 2: Uso na APP e na sub-bacia de cada ponto	
APÊNDICE 3: Resultados de ICP-MS	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização do município de Paulínia.....	2
Figura 2: Mapa de Uso e Ocupação e Sub-bacias do Município de Paulínia (SP) .....	3
Figura 3: Mapa que mostra os remanescentes de mata em Paulínia/SP.....	5
Figura 4: Mapa Geológico do Município de Paulínia (SP) .....	6
Figura 5: Mapa da Hidrografia do Município de Paulínia (SP).....	8
Figura 6: Mapa Pedológico do Município de Paulínia (SP) .....	9
Figura 7: Representação gráfica dos limites determinados na legislação para APPs de cursos d'água e lagos e lagoas (sem escala) .....	10
Figura 8: Fluxograma com as etapas para realização da pesquisa .....	15
Figura 9: Modelo Digital de Elevação e Mapa de Declividades do Município de Paulínia/SP.....	18
Figura 10: Mapa de Localização dos Pontos Amostrados (Paulínia/SP) .....	20
Figura 11: Fotos ilustrando os procedimentos realizados em campo.....	21
Figura 12: Fotos ilustrando os procedimentos realizados em laboratório. ....	22
Figura 13: Esquema ilustrativo da titulação das amostras de água.....	23
Figura 14: Mapa de Uso e Ocupação das APPs do Município de Paulínia (SP) .....	25
Figura 15: Exemplos dos tipos de uso e ocupação que ocorrem nas APPs de Paulínia/SP.. ...	26
Figura 16: Porcentagens da atividade de espécies de dióxido de carbono dissolvido em função do pH (1 atm; 25 °C).....	29
Figura 17: Representação do erro do balanço de cargas para as amostras analisadas .....	31
Figura 18: Classificação das amostras de águas superficiais de acordo com o diagrama de Piper .....	33
Figura 19: Mapa qualitativo dos pontos com concentrações acima dos valores CONAMA/CETESB.....	34
Figura 20: Presença de lixo em cursos d'água com APP associadas ao uso urbano.....	36



Figura 21: Permanência de animais (cavalos) na APP (P04). .....	37
Figura 22: Variação da concentração de $\text{SO}_4^{2-}$ no Rio Atibaia conforme atravessa o município de Paulínia .....	38
Figura 23: Diagrama Eh x pH do sistema (A) Fe-O-H e (B) Mn-O-H. Fonte: .....	39
Figura 24: Padrões de ETR nas amostras apresentando anomalias de La e Gd.....	40
Figura 25: Mapa dos Pontos com Valores Divergentes dos Padrões de Qualidade do CONAMA e CETESB e Uso e Ocupação das APPs de Paulínia (SP) .....	42

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Áreas que segundo a legislação devem ser consideradas para a criação de APPs e dimensões que estas devem possuir. ....	10
Quadro 2: Parâmetros físico-químicos das águas medidos em campo.....	27
Quadro 3: Resultados de cromatografia de íons para concentração dos íons maiores (mg/L) .	30

## LISTA DE SIGLAS

ALOS – Advanced Land Observing Satellite (Satélite de Observação Avançada da Terra)

APP – Área de Preservação Permanente

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Eh – Potencial Redox

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

ETR – Elementos Terras Raras

GPS – Global Positioning System (Sistema de Posicionamento Global)

ICP-MS – Inductively coupled plasma mass spectrometry (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)

IDH-M – Índice de Desenvolvimento Humano Municipal

IGC – Instituto Geográfico Cartográfico

MDE – Modelo Digital de Elevação

OD – Oxigênio Dissolvido

PASS – Post-Archean Australian Shale (Folhelho Australiano Pós-Arqueano)

pH – Potencial Hidrogeniônico

PIB – Produto Interno Bruto

PRISM – Panchromatic Remote-sensing Instrument for Stereo Mapping (Instrumento de Sensoriamento Remoto Pancromático para Mapeamento Estéreo)

Replan – Refinaria de Paulínia

RMC – Região Metropolitana de Campinas

SIG – Sistema de Informações Geográficas

UTM – Universal Transversa de Mercator

## LISTA DE UNIDADES

$\mu\text{g/L}$  – microgramas por litro

$\mu\text{L}$  – microlitros

$\mu\text{m}$  – micrômetros

$\text{km}^2$  – quilômetros quadrados

m – metros

$\text{mg/L}$  – miligramas por litro

$\text{mol/L}$  – mol por litro

$\text{mS/cm}$  – milisiemens por centímetro

mV – milivolts

NTU – unidades nefelométricas de turbidez

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho estuda as relações entre a presença de Áreas de Preservação Permanente (APPs) em diferentes estágios de preservação/degradação com diversos tipos de uso e ocupação da terra e a qualidade da água dos cursos d'água no município de Paulínia (SP). Paulínia abriga diversas indústrias, principalmente do ramo petroquímico e apresenta, nos últimos anos, um crescimento urbano e populacional acentuado quando comparado aos outros municípios da Região Metropolitana de Campinas. O aumento da ocupação vem ocasionando usos conflitantes nas APPs, o que impede que elas cumpram plenamente suas funções ambientais, entre elas a proteção dos recursos hídricos.

A metodologia empregada prevê a análise geoquímica de amostras de água dos principais cursos d'água de Paulínia para determinação de sua composição e parâmetros físico-químicos, assim como utilização de técnicas de geoprocessamento para mapeamento dos dados geoquímicos e análise de sua relação com os tipos de uso e ocupação da terra e estágios de degradação/preservação das APPs. O trabalho pretende colaborar para um melhor conhecimento da influência que as APPs do município de Paulínia possuem na qualidade da água dos cursos d'água a que estão associadas.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### *2.1. Caracterização da área de estudo: Paulínia/SP*

O município de Paulínia, localizado na porção centro-leste do Estado de São Paulo (Figura 1), pertence à Região Metropolitana de Campinas – RMC e possui 139,33 km<sup>2</sup> (SEADE 2011). A partir da década de 1960, quando ocorreu sua emancipação do município de Campinas, no ano de 1964, e a instalação de diversas indústrias petroquímicas, capitaneadas pelo polo petroquímico da Refinaria de Paulínia (Replan), o município registrou um alto crescimento urbano e populacional (Matias 2009).

A alta arrecadação municipal, fruto dos impostos arrecadados junto às indústrias, possibilita que os serviços públicos de saúde e educação oferecidos sejam de qualidade, o que atrai um contingente populacional significativo para a cidade (Cunha & Duarte 2000), alcançando um total de 82.150 habitantes em 2010 (IBGE 2010). Refletindo esta situação, o Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDH-M) de Paulínia, que no ano 2000 era de 0,847, classifica o município como sendo de alto desenvolvimento humano. Já a sua

importância econômica é evidenciada pelo seu PIB que alcançou em 2008 um total de 6,7 bilhões de reais, o que corresponde a quase 10% do PIB de toda a RMC (SEADE 2011).

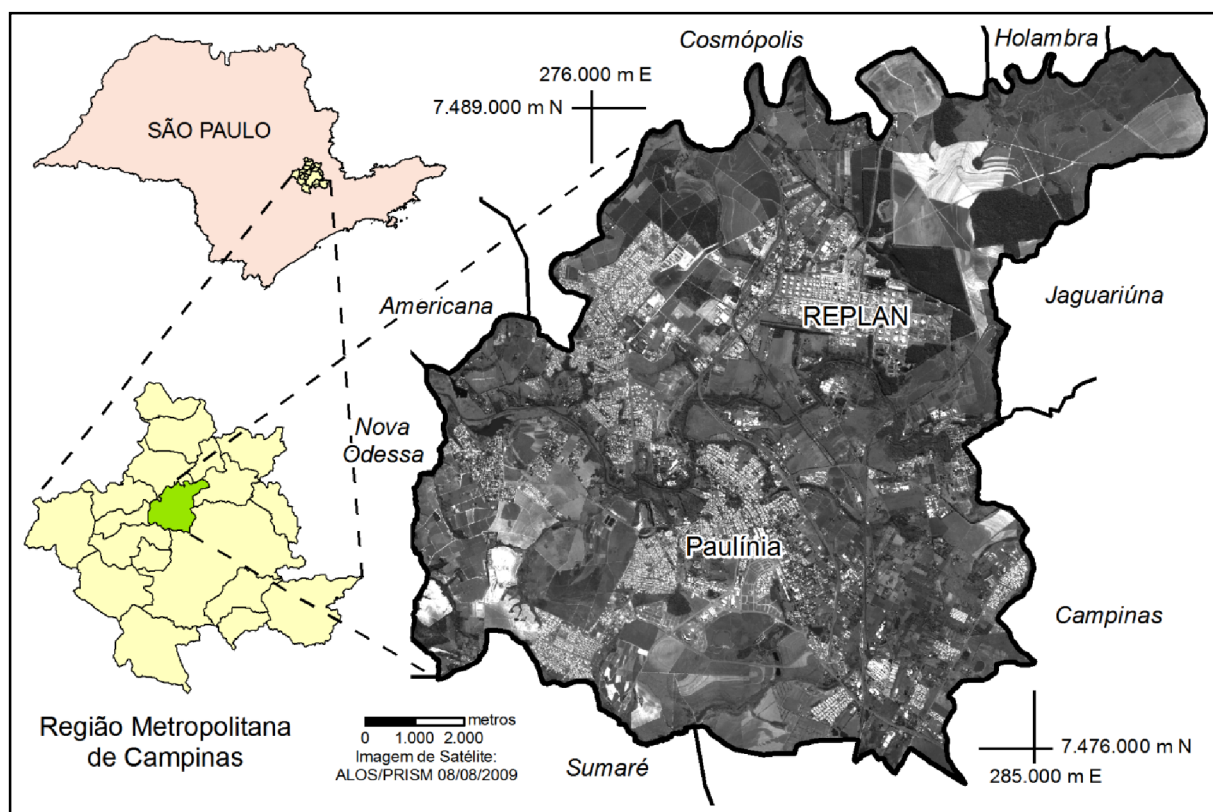


Figura 1: Localização do município de Paulínia

O crescimento populacional em Paulínia, numa taxa de 4,81% ao ano, no período 2000-2010, supera a taxa registrada para a RMC que foi de 1,70% ao ano no mesmo período (SEADE 2011), acarretando uma expansão da área urbana com a ocupação de novos espaços (Figura 2). Muitas vezes, por falta de planejamento adequado ou por domínio de interesses da especulação fundiária e imobiliária, essa ocupação transgride as áreas em que o ambiente deveria ser integralmente preservado devido a sua importância ou fragilidade, acarretando não só a degradação da qualidade ambiental no município, mas também gerando problemas sociais (Campos & Matias 2010).

Barbosa (1994), ao analisar o início do processo de industrialização de Paulínia, fazendo um apanhado de recortes de jornais entre 1963 e 1988, aponta que a questão ambiental, especialmente relacionada à poluição do ar e da água, já era um tema de preocupação municipal quando houve a instalação das primeiras indústrias. O fato de Paulínia ter se tornado um município industrial causou preocupação na população, pois a autora comenta que:

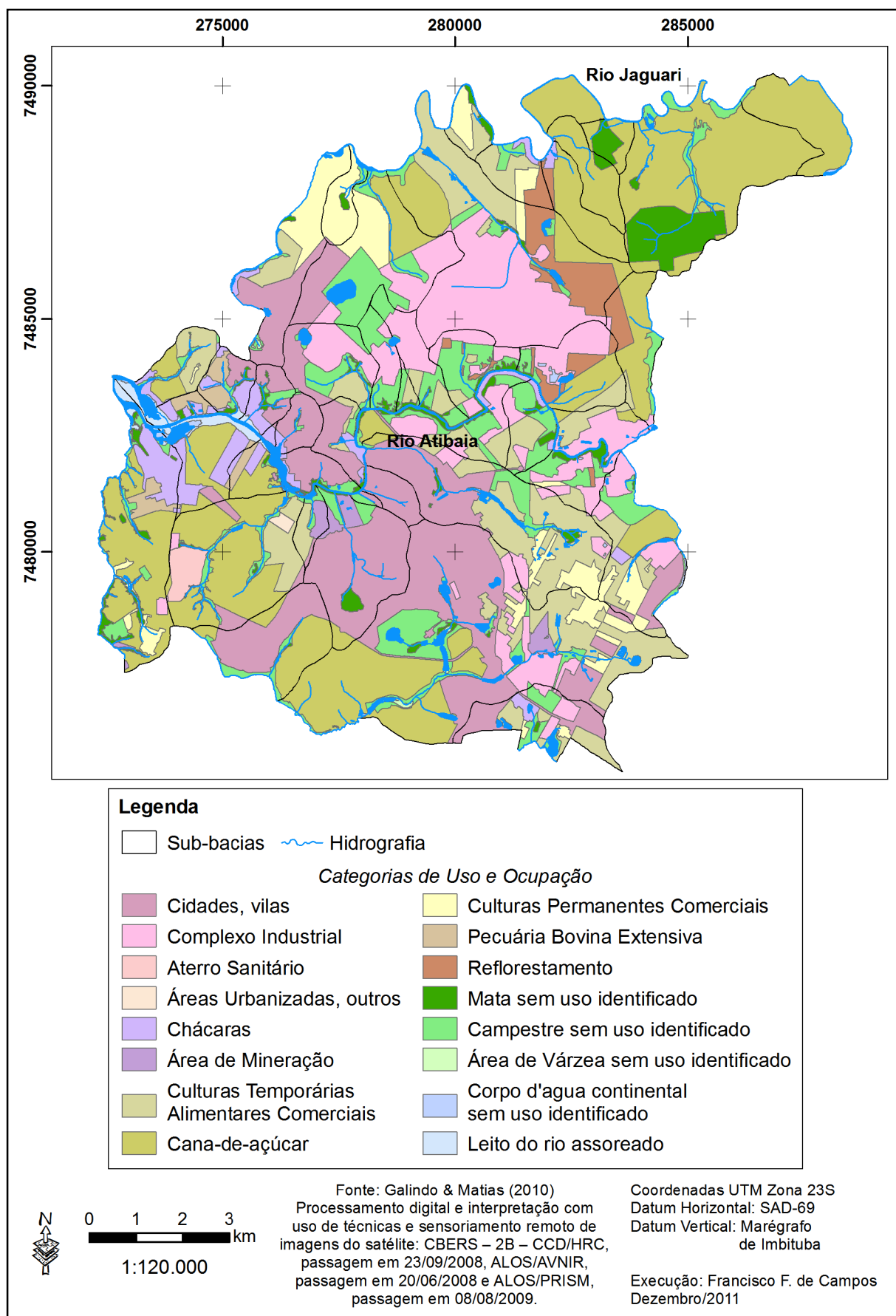


Figura 2: Mapa de Uso e Ocupação e Sub-bacias do Município de Paulínia (SP)

Essa mudança [aumento do perímetro urbano para 75% da área total do município] ocasionou um aumento significativo do número de indústrias e do incremento populacional, ocasionando um ônus significativo para a população local, tanto nos aspectos de agressão como fruto do impacto sócio-ambiental quanto na dificuldade que a população como um todo teve que começar a enfrentar com relação ao aumento da demanda por infra-estrutura básica. (Barbosa 1994, p. 50)

Originalmente, a cobertura vegetal da região era composta de Floresta Latifoliada, associada aos solos mais férteis provenientes das rochas intrusivas básicas; Cerrado, associado aos solos arenosos mais pobres; e Campos, que são clareiras naturais formadas por gramíneas, pequenas árvores e arbustos (Christofoletti & Federici 1972). Miachir (2009, p. 26) observa que “Paulínia encontra-se em uma zona de tensão ecológica, devido ao contato de diferentes fisionomias vegetais” e que isso significa que as espécies de cada região fitoecológica podem ocorrer tanto misturadas quanto mantendo sua identidade ecológica característica.

Na atualidade, o que se observa em Paulínia são remanescentes da mata densa original, sendo na maior parte áreas muito degradadas e atualmente em processo de recuperação. As zonas em recuperação se apresentam em todos os estágios de sucessão, desde a fase inicial somente com gramíneas até vegetação de médio a alto porte, praticamente reconstituindo a fisionomia original (Figura 3) (Miachir 2009).

A vegetação resultante da agricultura é predominantemente caracterizada pela monocultura de cana-de-açúcar em plantações de grandes extensões, entretanto, também há em Paulínia alguns núcleos de policultura em pequenas propriedades, com culturas de laranja, algodão, tomate, arroz, mandioca, horticultura, entre outras (Aguiar 1995, Matias 2009).

Geologicamente, a área de estudo encontra-se próxima ao contato entre a Bacia Sedimentar do Paraná, a oeste, e o Embasamento Cristalino, a leste (Figura 4). Segundo IPT (2009), as rochas aflorantes mais antigas datam do Permo-Carbonífero e são pertencentes ao Subgrupo Itararé. As unidades litoestratigráficas pertencentes a este subgrupo são ritmitos turbidíticos (Irt), que ocorrem na região central do município, lamitos com seixos (Ils), que predominam na região sudoeste, arenitos finos laminados (Iaf), com ocorrência restrita ao norte da área e arenitos médios a grossos (Iam), que afloram na porção nordeste e sul. Diabásios (D) de idade Juro-Cretácea também ocorrem na área principalmente na forma de diques e ocasionalmente como sills, predominantemente na região sudeste do município. Os depósitos Cenozóicos são os mais abundantes na região, sendo compostos por siltitos laminados, argilitos e arenitos grossos (Csl), que são predominantes na região central de



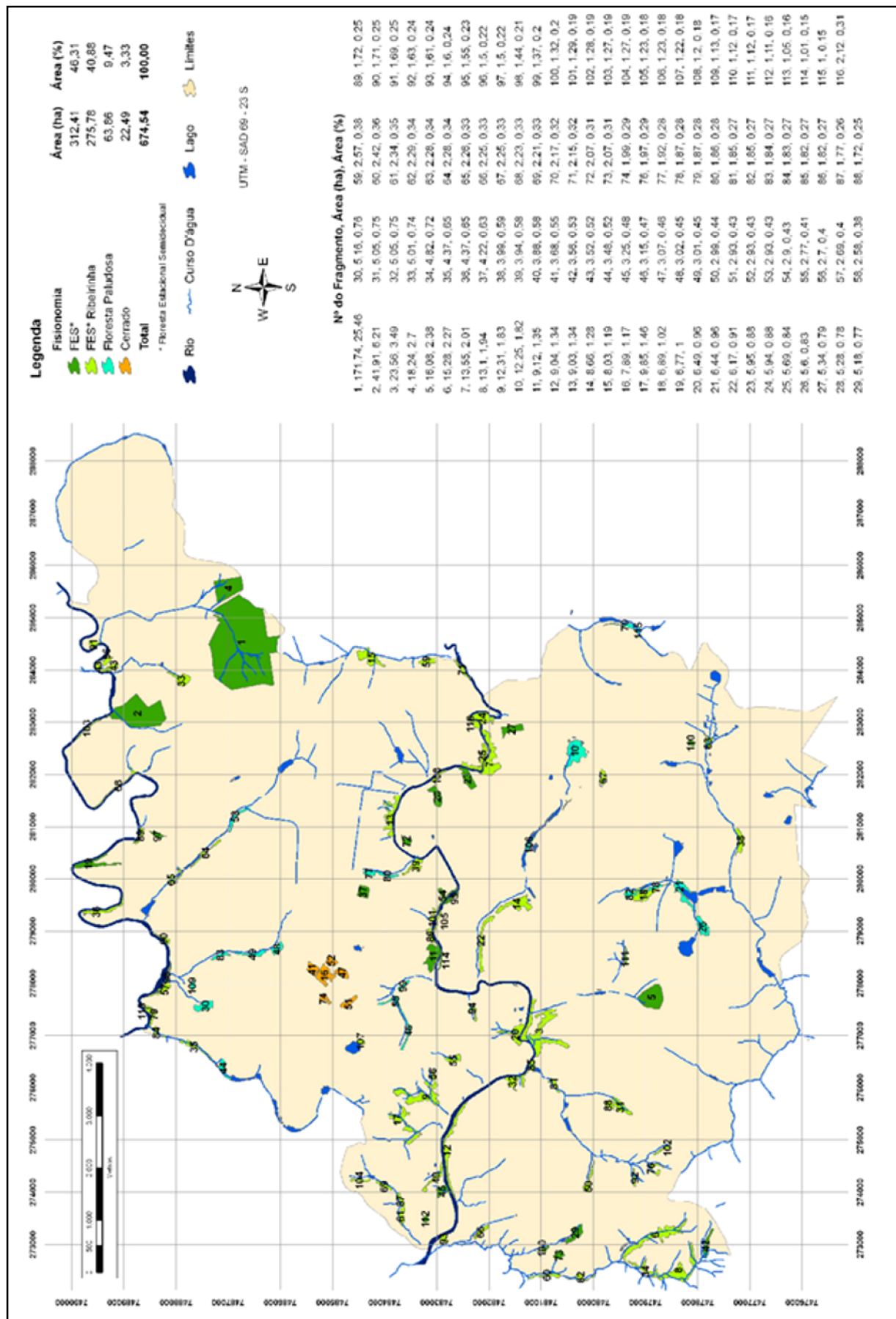


Figura 3: Mapa que mostra os remanescentes de mata em Paulínia/SP (Fonte: Miachir 2009)

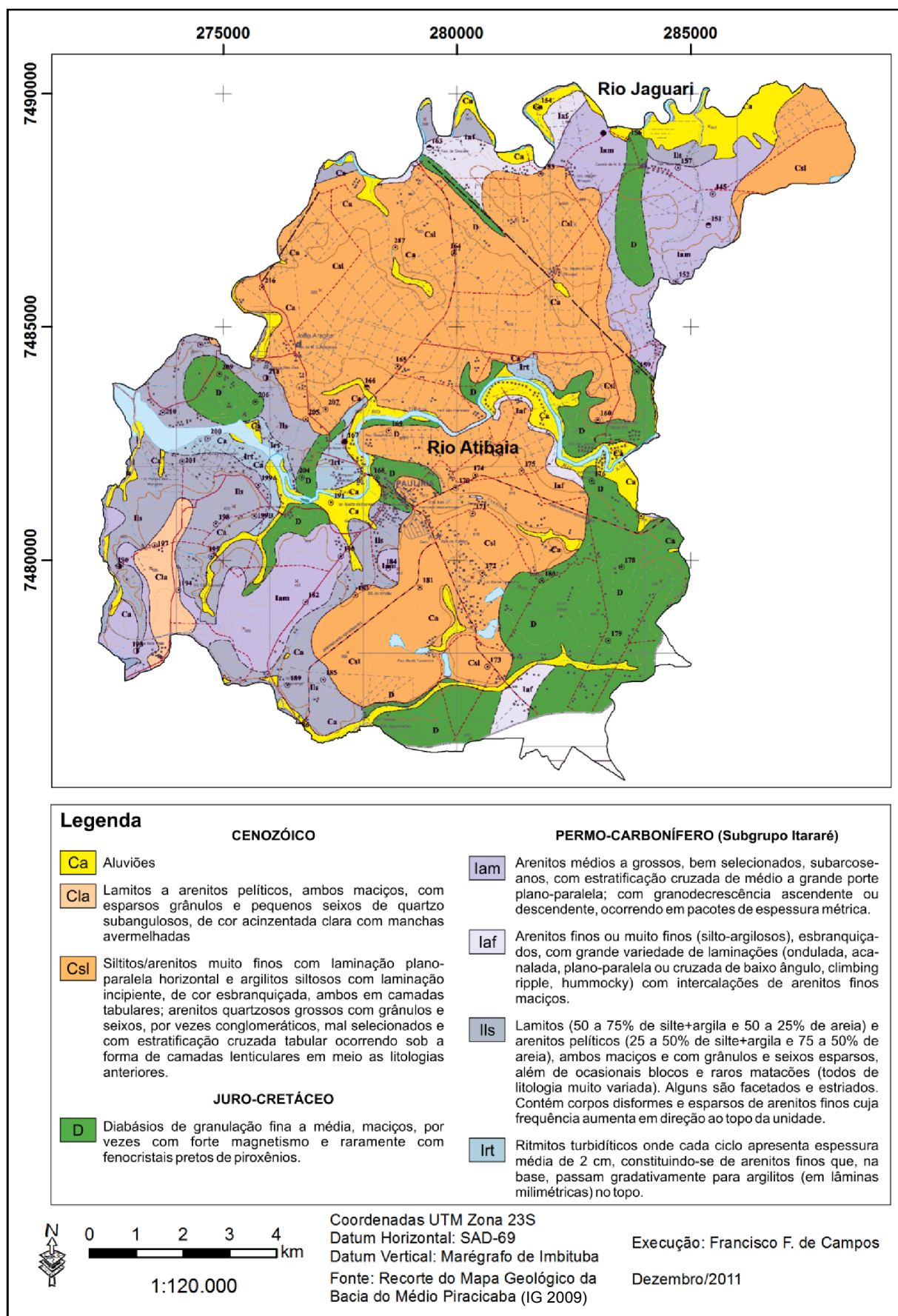


Figura 4: Mapa Geológico do Município de Paulínia (SP)

Paulínia, coberturas arenosas (Cla), aflorando numa pequena porção a sudoeste, e depósitos aluvionares (Ca) associados às duas principais drenagens do município: o Rio Atibaia e o Rio Jaguari, que também é o limite norte do município.

Esses dois rios formam as duas sub-bacias homônimas em que Paulínia se insere, sendo geridas político-administrativamente pelos Comitês das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Juntas, elas abrangem uma área de drenagem de 6.158,74 km<sup>2</sup> nos estados de São Paulo e Minas Gerais, com forma alongada na direção leste-oeste (STS 2009). Localmente no município são poucos os afluentes desses dois rios, de forma que a densidade hidrográfica é baixa. O padrão de drenagem identificado segundo a classificação apresentada por Christofolletti (1974), é o dendrítico subsidiário, onde a configuração geral da drenagem assemelha-se a uma árvore e os tributários unem-se à corrente principal em sua maioria formando ângulos agudos (Figura 5).

A ocorrência de diversos tipos de solos em Paulínia também está relacionada à presença das diversas litologias já mencionadas. A pedologia do município consiste principalmente de latossolos, latossolos vermelhos, latossolos húmicos, argissolos vermelhos, luvisolos e solos hidromórficos (Figura 6). Paulínia também se encontra próxima ao limite entre dois domínios geomorfológicos, a Depressão Periférica, a oeste, e o Planalto Ocidental, a leste. Desse modo, a região apresenta formas de relevo transicionais entre os dois domínios, compostas predominantemente por colinas amplas, colinas amplas com topos subhorizontalizados e planícies fluviais. Tais formas possuem declividades predominantemente baixas, de até 23%, e pequenas amplitudes, de até 115 metros, dando à Paulínia a configuração de um relevo suave (Bocarde 2003, Brollo 2001).

## *2.2. Legislação Ambiental e Áreas de Preservação Permanente (APPs)*

As Áreas de Preservação Permanente (APPs) são áreas definidas pelo Código Florestal Brasileiro de 1965 - Lei 4.771/65 (Brasil 2008) e nas Resoluções CONAMA n<sup>os</sup> 302 e 303 de 2002 (CONAMA 2009) visando à proteção do ambiente. A função dessas áreas é de “[...] preservar os recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica, a biodiversidade, o fluxo gênico de fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem-estar das populações humanas.” (BRASIL 2008, s/n). Para cumprir tal fim é vedado o uso e ocupação nessas áreas, devendo-se preservar sua configuração original, que poderia ser com a presença de vegetação ou não. Para cada situação prevista em lei que gera as APPs, são definidos os limites e dimensões destas, sintetizadas no Quadro 1 e ilustradas na Figura 7.

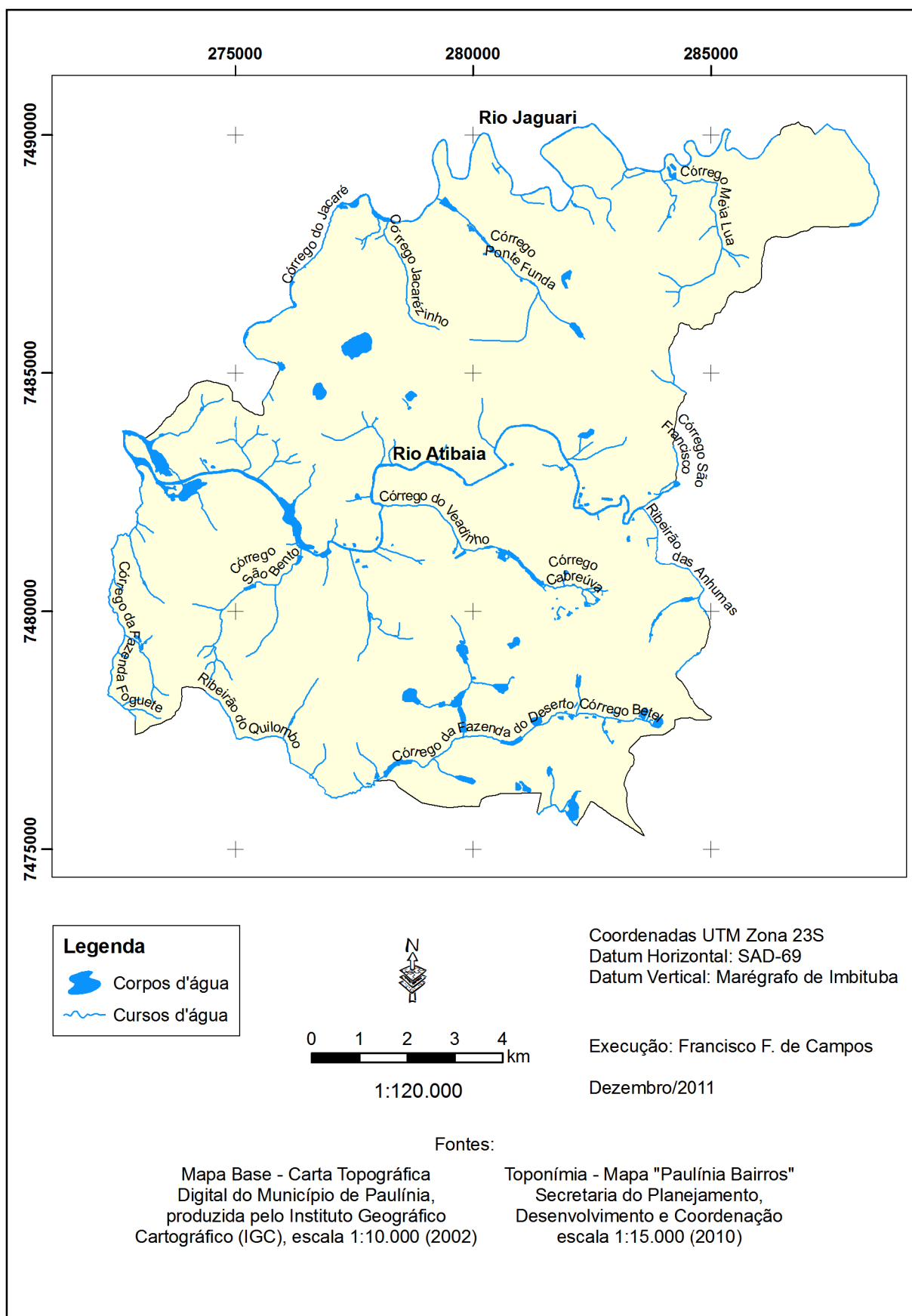


Figura 5: Mapa da Hidrografia do Município de Paulínia (SP)

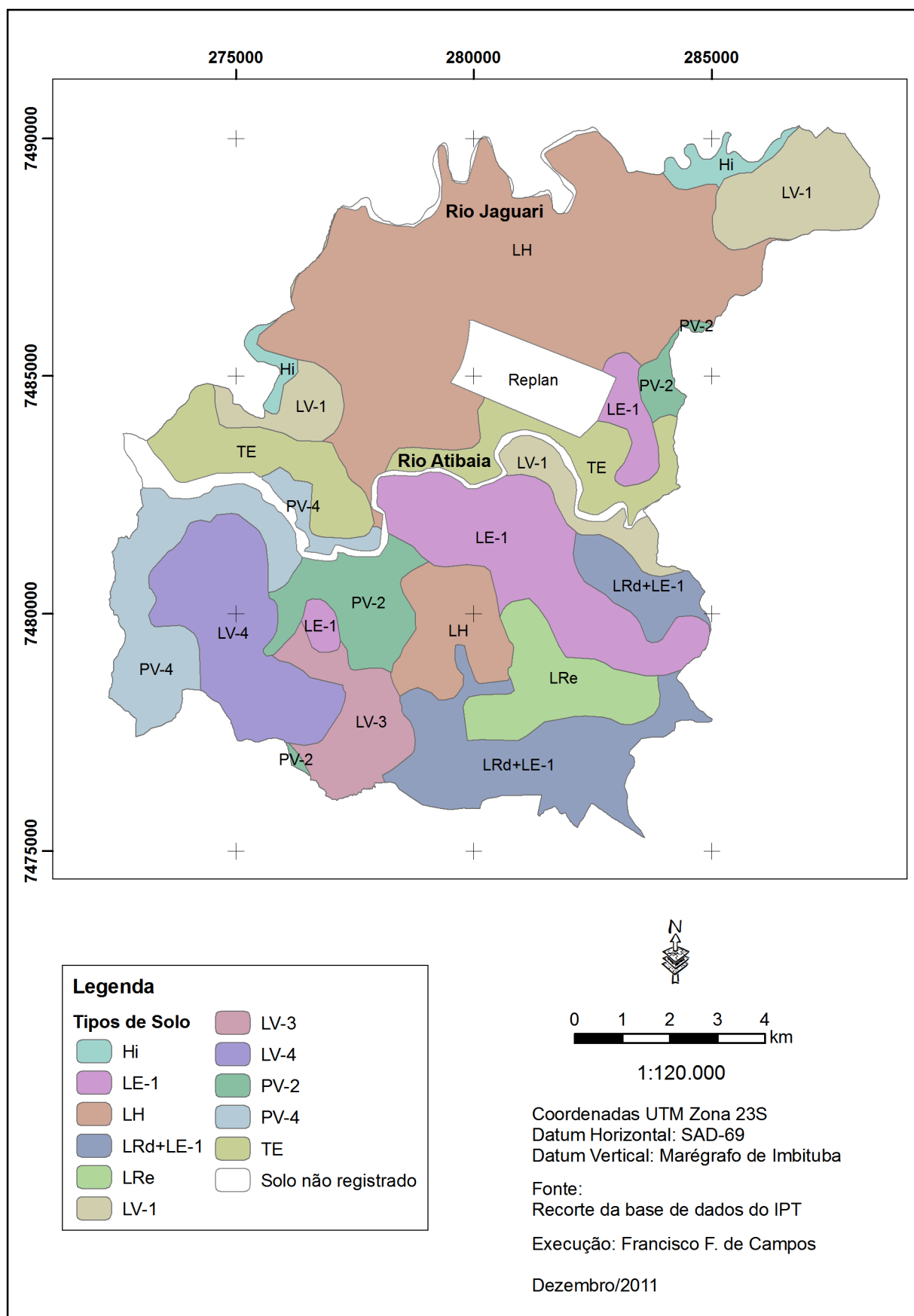


Figura 6: Mapa Pedológico do Município de Paulínia (SP)

Quadro 1: Áreas que segundo a legislação devem ser consideradas para a criação de APPs e dimensões que estas devem possuir

<i>Área de Preservação Permanente</i>	<i>Critério para Delimitação</i>	<i>Extensão da APP</i>
Rios e Cursos d'Água	Largura do Rio (m)	Largura da faixa marginal de APP (m)
	< 10	30
	10 – 50	50
	50 – 200	100
Nascentes ou olhos d'Água	APP com raio de 50 m ao redor da nascente	
Lagos e Lagoas	Localização	Largura da faixa marginal de APP (m)
	Área Urbana Consolidada	30
	Área Rural, com corpo d'água < 20 ha de superfície	50
	Área Rural, com corpo d'água > 20 ha de superfície	100
	Acumulações artificiais não resultantes do barramento de cursos d'água e com < 5 ha de superfície não necessitam de preservação de faixa marginal	
Topos de Morro	APPs delimitadas a partir da curva de nível correspondente a 2/3 da altura mínima de elevação em relação à base	
Encostas	APPs delimitadas nas áreas com declividade > 45° na linha de maior declive	

FONTE: Adaptado a partir de BRASIL (2008) e CONAMA (2009).

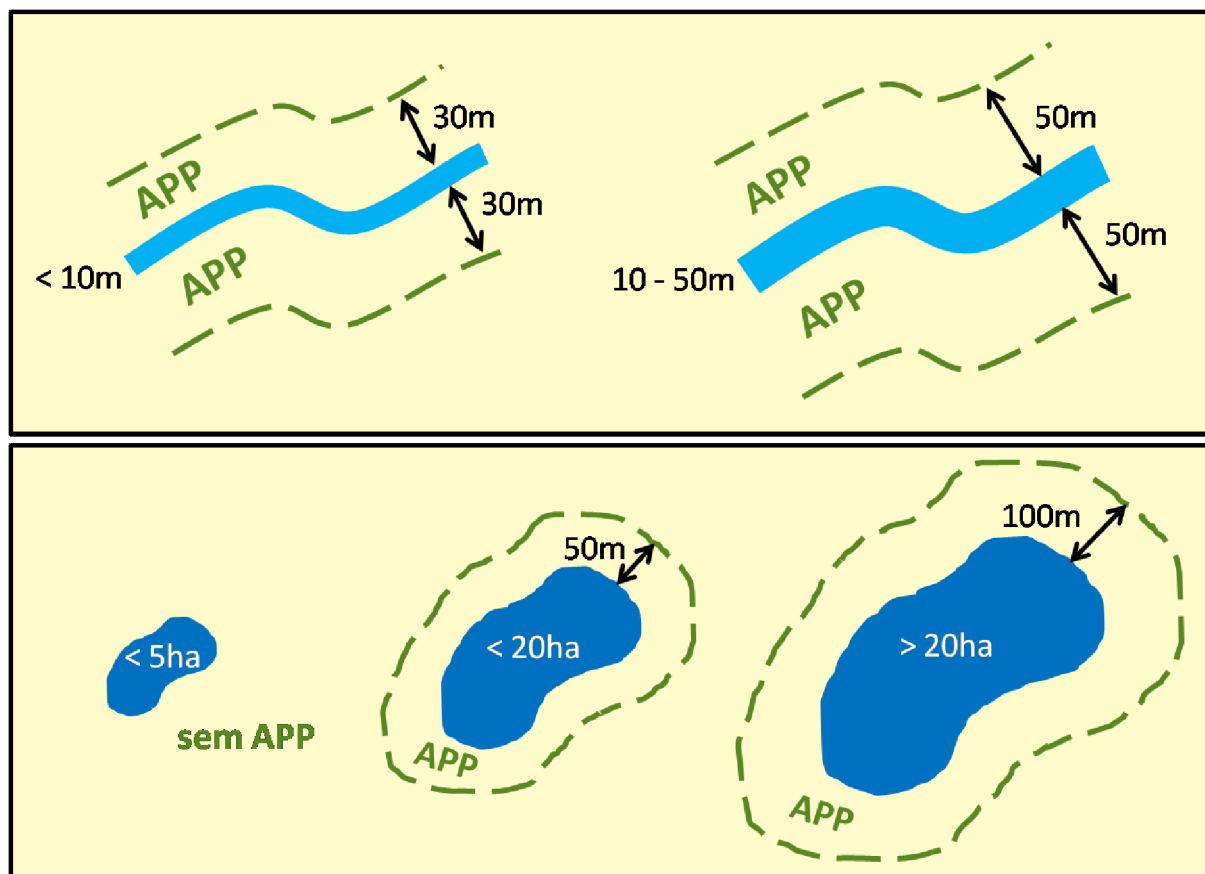


Figura 7: Representação gráfica dos limites determinados na legislação para APPs de cursos d'água e lagos e lagoas (sem escala). A medição para os cursos d'água é feita a partir do nível máximo no período de cheias.

A Resolução CONAMA nº 369 de 2006 dispõe sobre os casos em que são permitidos o uso e ocupação em APPs, partindo sempre do princípio de que as APPs são caracterizadas “[...] pela intocabilidade e vedação de uso econômico direto.” (CONAMA 2009, s/n). As exceções são utilidade pública (p. ex.: obras de infraestrutura), interesse social (p. ex.: regularização fundiária sustentável de área urbana) e intervenções e supressões eventuais ou de baixo impacto ambiental. Independentemente do caso, é necessária autorização do órgão ambiental competente para realizar qualquer intervenção nas APPs. Outra situação possível é a que surgiu devido à lei 11.977/09 (Brasil 2009), que dispõe principalmente sobre o programa habitacional “Minha Casa, Minha Vida”. Ela permite que os municípios façam a regularização fundiária de interesse social em APPs, desde que a regularização promova a melhoria das condições ambientais com relação à situação que antes era irregular.

Tessler (2005) menciona alguns questionamentos que são feitos a respeito da legislação ambiental e sua aplicabilidade em áreas urbanas. A autora aponta que a restrição de uso da propriedade, tanto pública quanto privada, nas APPs não fere o direito à propriedade, pois a Constituição Federal rege que estas devem cumprir sua função social e ambiental. Sobre a aplicação do Código Florestal em áreas urbanas, questão que é muito relevante em municípios como Paulínia onde o perímetro urbano compreende 88,5% da área total do município (Bargos 2010), Tessler (2005) diz que na legislação não há nenhuma indicação de que ela seja restrita a áreas rurais e a lei nº 7.803/89 explicitou que as áreas urbanas também estão sujeitas ao Código Florestal (a lei nº 2.109/99 tentou reverter esta situação e invalidar sua aplicação em áreas urbanas e de expansão urbana, porém o artigo específico foi vetado pelo poder Executivo).

Entretanto, no primeiro semestre de 2009 iniciou-se a discussão na Câmara dos Deputados para a alteração do Código Florestal de 1965. Em outubro do mesmo ano, a Comissão Especial dos Códigos Ambiental e Florestal, criada para analisar o assunto, realizou sua primeira reunião, em meio a um grande embate entre as bancadas ambientalista e ruralista<sup>1</sup>. O extenso relatório produzido pelo deputado Sr. Aldo Rebelo (Partido Comunista

---

<sup>1</sup> A bancada ruralista defende que sejam reduzidas as dimensões das APPs, com regularização das áreas que tenham atividades consolidadas em APPs que ocorreram até 22/07/2008 (sem aplicação de multa), isenção da obrigatoriedade de recomposição da vegetação nas APPs e flexibilização da restrição às atividades econômicas nessas áreas, alegando a necessidade de áreas para produção de alimentos. Já a bancada ambientalista busca a manutenção das atuais categorias e dimensões das APPs e a restrição do uso destas áreas, argumentando que em um primeiro momento a produção agrícola nas APPs pode aumentar a produção de alimentos, porém a longo prazo a degradação ambiental devido a não manutenção destas áreas causará a infertilidade do solo, sendo esta alteração no Código Florestal, portanto, somente um interesse econômico imediatista do agronegócio.



do Brasil - São Paulo) foi votado e aprovado em 06/07/2010 na Comissão Especial, apesar de grandes controvérsias (Câmara dos Deputados 2011 a).

As alterações propostas no projeto inicial e no relatório modificariam profundamente as APPs. Primeiramente, as APPs de topos de morro e de altitudes superiores a 1.800 metros deixariam de existir. Seria também criada uma nova faixa de 15 metros para APPs de rios ou cursos d'água de largura inferior a 5 metros. Todavia, seria permitido aos Estados reduzirem ou aumentarem em até 50% as faixas mínimas de APPs considerando-se o Zoneamento Ecológico-Econômico estadual e o Plano de Recursos Hídricos da bacia hidrográfica. Restingas, várzeas e outras áreas específicas não seriam mais consideradas APPs, mas poderiam ser definidas como tal pelo Poder Público em ato específico. Por fim, as APPs em áreas urbanas consolidadas seriam regidas pelas leis municipais (Rebelo 2010).

Novas discussões e negociações foram realizadas após o projeto de lei ser encaminhado ao plenário da Câmara, a tal ponto que muito da nova lei foi alterado até a sua aprovação em 24/05/2011. Ainda há, entretanto, grande polêmica sobre seu conteúdo que versa principalmente sobre as APPs e a Reserva Legal. No texto enviado para o Senado Federal foram mantidas as mesmas categorias e dimensões das APPs da lei atual. Dentre as principais mudanças estão as APPs de cursos d'água, cuja medição se dará a partir do nível regular da água, e não mais do nível máximo no período de cheias, além de que, em cursos d'água com largura inferior a 10 metros em áreas rurais consolidadas, será obrigatória apenas a recomposição de 15 metros da APP, ao invés de 30 metros, como prevê a lei atual. Já nas APPs de topo de morro, encostas e altitudes acima de 1.800 metros, será permitida a presença de culturas lenhosas perenes, atividades florestais e de pastoreio. Devido à aprovação da emenda 164, também será permitida a manutenção de atividades agrossilvopastoris, de ecoturismo e de turismo rural em todas as categorias das APPs caso estejam em áreas consideradas consolidadas até a data de 22/07/2008, entretanto, outros tipos de atividades também poderão ser permitidos pelos governos estaduais por meio do Programa de Regularização Ambiental (PRA). Por fim, a nova lei isentará os proprietários das multas e outras sanções previstas na lei atual devido ao uso irregular ocorrido até 22/07/2008 de áreas protegidas (APPs e reserva legal), tendo como contrapartida que ele assine um termo de regularização das áreas de proteção (Câmara dos Deputados 2011 a/b).

Na opinião dos ambientalistas, de um ponto de vista legal, a medida beneficiará àqueles que atualmente descumprem o Código Florestal, concedendo-lhes uma anistia quanto as APPs e Reserva Legal que eles não possuem, enquanto punirá aqueles que cumprem a lei



vigente, pois estes também poderiam ter usado por todos esses anos suas áreas de proteção sem sofrerem nenhuma consequência (Câmara dos Deputados 2011 a).

No caso específico de Paulínia, a lei nº 2.094 de 18 de junho de 1997 (Paulínia 2011) dispõe sobre as APPs no município, mas somente resgata os conceitos e dimensões prescritos no Código Florestal e resoluções CONAMA vigentes. Contudo, caso as alterações à legislação ambiental em nível nacional se concretizem, há uma possibilidade que esta lei também seja modificada.

### *2.3. Legislação Ambiental e Águas Superficiais: padrões de qualidade*

A água é um recurso de extrema importância tanto para a humanidade quanto para o bom funcionamento dos sistemas do ambiente. Entretanto, durante seu percurso, a água incorpora substâncias naturais ou de origem antrópica e tem sua composição e propriedades físico-químicas alteradas (Iritani & Ezaki 2009). A natureza dessas alterações pode ser classificada em dois tipos de fontes: pontuais e difusas. As fontes pontuais são principalmente representadas por efluentes domésticos e industriais, enquanto que as fontes difusas consistem principalmente em resíduos de produtos químicos utilizados na agricultura, escoamento superficial urbano, limpeza de pátios de indústrias, intensificação de processos erosivos naturais, entre outros (Prado 2004). A depender das alterações ocorridas, ao invés de cumprirem sua parte vital em um ecossistema, as águas de um rio podem tornar-se inóspitas para a vida aquática, inutilizáveis para o consumo humano e até um vetor de poluição no ambiente. Nesse sentido, as APPs visam proteger de forma mais direta os cursos d'água aos quais elas estão relacionadas, de forma a minimizar os efeitos adversos citados.

O foco da legislação ambiental sobre águas fluviais se dá principalmente na especificação de valores máximos e/ou mínimos para parâmetros físico-químicos e para concentrações de metais e outros elementos ou substâncias, de acordo com seu enquadramento em diversas classes de uso.

A Resolução CONAMA nº 357 de 2005 (CONAMA 2011), em âmbito federal, divide as águas em três tipos principais: águas doces (salinidade  $\leq 0,5\text{‰}$ ), salobras (salinidade  $> 0,5\text{‰}$  e  $< 30\text{‰}$ ) e salinas (salinidade  $> 30\text{‰}$ ), que por sua vez são subdivididas em até cinco classes, de acordo com os usos a que elas se destinam. Nesta classificação, considerando a caracterização do município de Paulínia já apresentada, os cursos d'água do município podem ser considerados como pertencentes à classe 2, que são destinados:

- ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho)
- à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- à aquicultura e à atividade de pesca.

Contemplando também os usos das classes inferiores (3 e 4), que são:

- a irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- a recreação de contato secundário;
- a dessedentação de animais;
- a navegação; e
- a harmonia paisagística.

A legislação estadual de São Paulo também aborda este mesmo tema. O Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 (São Paulo 2011), que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição ambiental, classifica as águas interiores do estado de maneira muito similar à legislação federal, de forma que os corpos d'água da área de estudo, devido aos seus usos, são classificados como pertencentes às classes 2 e 3.

Radojević & Bashkin (2005, p. 4) comentam que “A maioria das substâncias consideradas poluentes são, na realidade, constituintes naturais do ambiente, mas em concentrações geralmente inofensivas”. Por esse motivo, as legislações ambientais definem limites de concentração de elementos e substâncias e de valores de parâmetros físico-químicos. O comportamento nocivo ou não de uma substância no ambiente é algo muito complexo de ser determinado. Nos seres vivos, por exemplo, um dos fatores que o influencia é a dosagem, de forma que, em pequenas doses, elementos considerados poluentes podem ser benéficos à saúde, enquanto que elementos essenciais que apresentem concentrações menores que as indicadas podem causar doenças. De qualquer forma, há um valor máximo de dosagem das substâncias a partir da qual elas se tornam nocivas à saúde. Os limites são estabelecidos tendo em vista que o valor máximo permitido seja algumas vezes menor do que os níveis considerados tóxicos. Quando se tratam de concentrações de um poluente no ambiente, esses limites são chamados de ‘padrões de qualidade’. As duas legislações citadas, nível federal e estadual, definem os padrões de qualidade para a água, de acordo com a classe em que ela se enquadra (Apêndice 1).

Trabalhos como os de Prado (2004), Campos (2008) e Pinheiro *et al.* (2009) avaliaram a associação entre a alteração na qualidade das águas com fatores como as mudanças no uso e ocupação da terra no entorno do corpo d'água. Prado (2004) concluiu que no reservatório de Barra Bonita (SP) houve um aumento significativo do nível trófico da água, de forma diferenciada para cada compartimento do mesmo, relacionado às alterações no uso e cobertura da terra e ao aumento populacional traduzidos em fontes pontuais e difusas de poluição.

Já o trabalho de Campos (2008), que analisou o uso da terra entre 1980 e 2004 na bacia do Arroio dos Pereiras (Irati/PR), concluiu que as atividades e tipos de uso da terra possuem influência direta na qualidade da água, principalmente devido ao esgotamento doméstico e à contaminação por metais pesados.

Por fim, na bacia hidrográfica do Rio Macaé (RJ), Pinheiro *et al.* (2009) realizaram um diagnóstico da qualidade das águas visando estabelecer relações de causa-efeito entre os parâmetros de qualidade e as fontes poluidoras de cada sub-bacia. Através de análises físico-químicas e o mapeamento do uso e ocupação da terra, os autores concluíram que o rio estudado possui em alguns trechos qualidade de água incompatível com o uso presente.

Nos diversos trabalhos revisados pode-se perceber que as geotecnologias possuem um papel central nos estudos envolvendo a análise das relações entre uso e ocupação da terra e qualidade da água em rios e demais cursos d'água. Isso se deve ao fato de que elas permitem a obtenção, gerenciamento e análise de dados espacializados de forma prática, precisa e eficiente, com um baixo custo operacional (Bonham-Carter 1994).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas envolvidas na realização deste trabalho foram sintetizadas em um fluxograma (Figura 8).

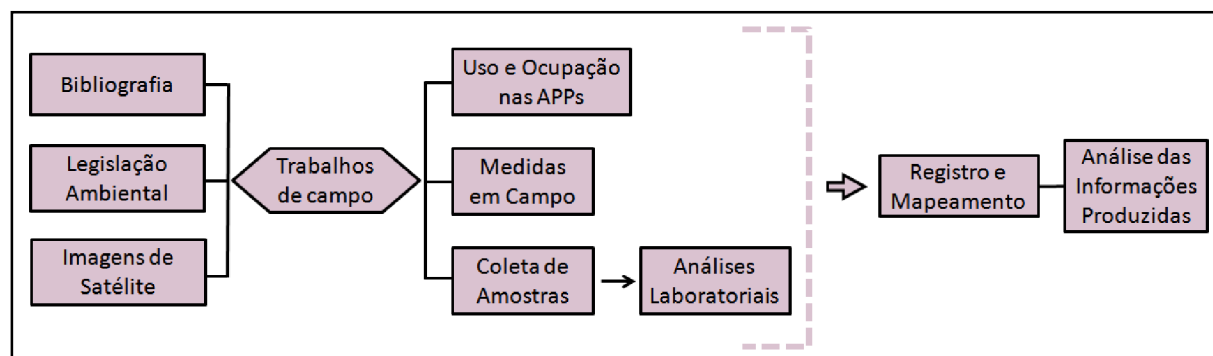


Figura 8: Fluxograma com as etapas para realização da pesquisa

### 3.1. Delimitação das APPs e mapeamento do uso e ocupação da terra

Para estruturar o banco de dados georreferenciados que serviu de base para a delimitação das APPs, utilizou-se a Carta Topográfica Digital do Município de Paulínia, produzida pelo Instituto Geográfico e Cartográfico (IGC) do Estado de São Paulo, na escala 1:10.000 (cartas 071/097, 071/098, 072/096, 072/097, 072/098, 073/096, 073/097, 073/098, 074/097 e 074/098) (IGC 2002), que possui os seguintes temas: limite do município, hidrografia, sistema viário, curvas de nível e pontos cotados. As larguras das APPs foram inseridas na tabela de dados do arquivo tipo *shapefile* de cada tema, associando-as conforme as feições geométricas que representam os cursos d'água. Neste trabalho, utilizou-se o Sistema de Informações Geográficas (SIG) *ArcGIS* 9.3 para realizar as tarefas de geoprocessamento (Zeiler 1999).

As APPs dos cursos d'água, de acordo com o levantado na pesquisa bibliográfica, são determinadas pelas larguras dos respectivos rios. No tema hidrografia, os rios (com exceção dos rios Atibaia e Jaguari) são representados por linhas simples, então não é possível determinar quais são as larguras dos mesmos. Dessa forma, as larguras foram medidas com auxílio do programa *Google Earth*, através das imagens de satélite disponibilizadas, e para cada rio foi inserida no banco de dados a largura de sua APP. Para os lagos e lagoas, conforme determinação da legislação, as APPs são definidas de acordo com a localização (área urbana consolidada ou área rural), o tipo (se resulta do barramento de um rio ou não) e o tamanho dos corpos d'água. Desse modo, utilizando a imagem do *Google Earth* foram separados os lagos/lagoas entre os que estavam em áreas urbanas consolidadas e os que estavam em áreas rurais. Aos que estavam em áreas urbanas consolidadas foi atribuído no banco de dados o valor de 30 metros de largura de APP, da mesma forma que havia sido feito anteriormente para os demais cursos d'água. Os que estavam em áreas rurais tiveram de ser separados entre menores e maiores que 20 hectares de área. Utilizando o programa *ArcGIS* foram calculadas as áreas dos lagos/lagoas e com essas áreas pôde-se adicionar ao banco de dados o valor de 50 metros de APP aos lagos com áreas inferiores a 20 hectares e 100 metros àqueles com áreas superiores a 20 hectares. Aos lagos e lagoas com área inferior a 5 hectares e não resultantes do barramento de um rio foram adicionados ao banco de dados o valor zero, pois eles não necessitam possuir APP.

A carta topográfica do IGC não possui um tema com nascentes, que pela legislação são locais que devem possuir APPs. Para isso, foi criado um novo tema com o posicionamento do início de cada rio a partir do tema hidrografia, gerando o tema com as

nascentes. A esses pontos de localização de nascentes foi associado ao banco de dados o valor de 50 metros de raio para delimitação das APPs.

As APPs da hidrografia foram desenhadas no mapa utilizando-se a ferramenta delimitação de área equidistante (*buffer*), que construiu um polígono ao redor dos elementos geométricos representantes dos corpos d'água com a largura que havia sido especificada no banco de dados.

Passou-se então à delimitação das APPs de topos de morro e encostas. No mapa base, os temas de curvas de nível e pontos cotados possuem em seu banco de dados, associado a cada elemento de linha e ponto, o valor de sua respectiva altitude. Com esses dados é possível criar um Modelo Digital de Elevação (MDE) (Figura 9), que é uma representação tridimensional do relevo que permite que sejam feitos diversos tipos de análise, entre elas o cálculo de declividades (clinografia). O MDE foi gerado utilizando-se o módulo *3D Analyst* do *ArcGIS*, tomando como base os valores de altitude das curvas de nível e dos pontos cotados. Para obter um resultado melhor, o tema da hidrografia foi utilizado para indicar as quebras no relevo, representadas pelos fundos de vale.

Um dos critérios utilizados pela legislação para definir morros e encostas é a declividade, portanto foi realizado o cálculo de declividades do terreno e estas foram classificadas em maiores que 30°, para definir os morros, e em maiores que 45°, para definir as encostas. Entretanto, constatou-se que nenhuma área no município possui tais características, resultando que as categorias de APPs associadas a elas também não estão presentes.

Nas APPs mapeadas realizou-se a identificação do uso e ocupação da terra através da interpretação visual (*on screen*) de uma imagem do satélite ALOS (*Advanced Land Observing Satellite*), sensor PRISM (*Panchromatic Remote-sensing Instrument for Stereo Mapping*), com resolução espacial de 2,5 metros, referente passagem em 08/08/2009, seguida da realização de um trabalho de campo onde foram visitadas as APPs e observadas as formas de uso e ocupação presentes no local como forma de averiguação do que havia sido interpretado através da imagem de satélite, além do registro fotográfico das áreas.

As categorias de uso e ocupação da terra foram classificadas no banco de dados como estando em acordo (mata e campo) ou em desacordo (urbano, agricultura e solo exposto) com a legislação, possibilitando a geração de um mapa com este tema e o cálculo de área das APPs no município de Paulínia.

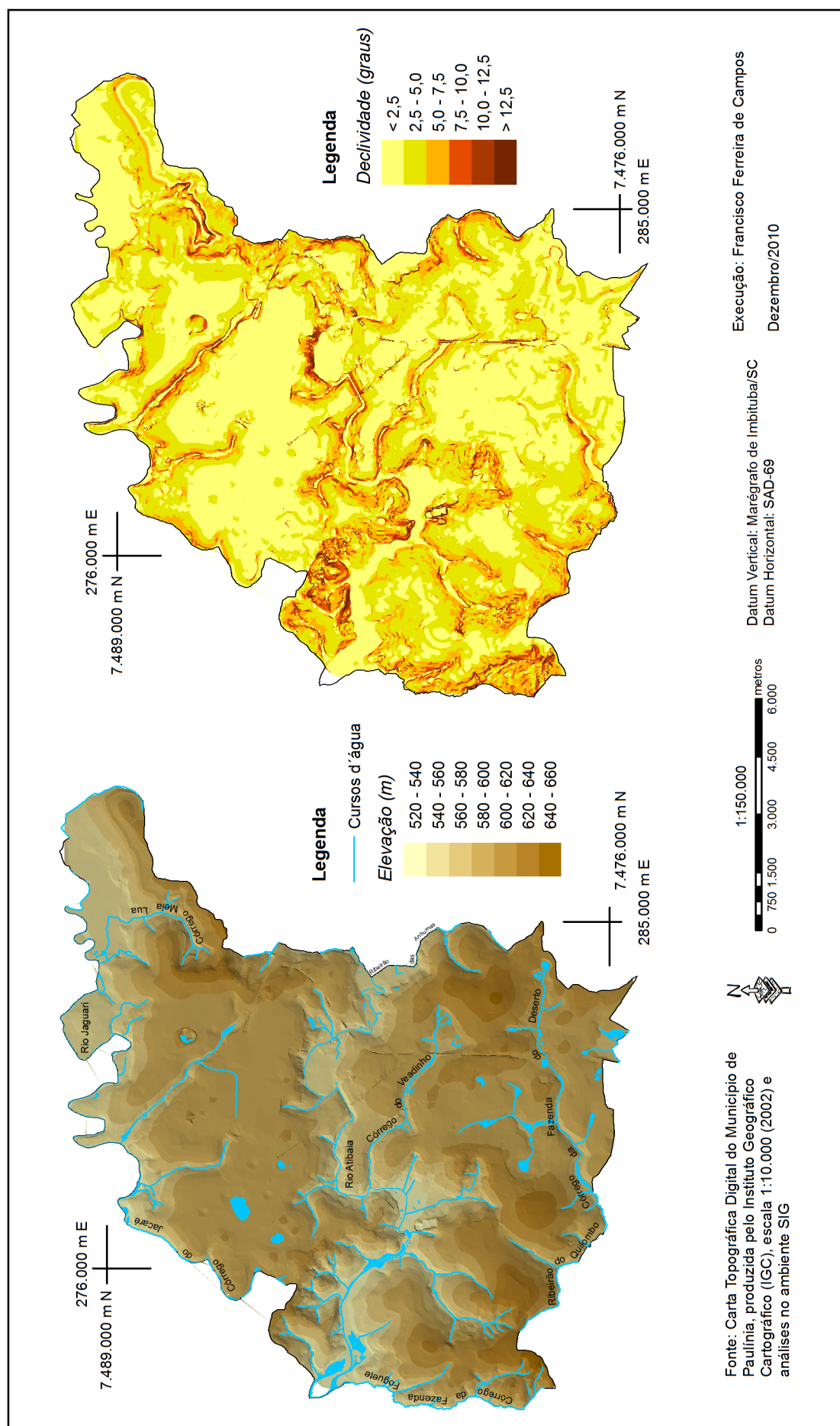


Figura 9: Modelo Digital de Elevação e Mapa de Declividades do Município de Paulínia/SP

### *3.2. Amostragem e análise geoquímica das águas superficiais*

Para avaliar os parâmetros de qualidade, foram identificados e distribuídos nos cursos d'água de Paulínia 17 pontos para amostragem e análise da qualidade da água (Figura 10). Os pontos foram escolhidos de forma a abranger os diversos tipos de uso e ocupação presentes nas APPs das margens dos cursos d'água, o que permitirá verificar se há relação entre o uso da APP e os parâmetros, e comparar os resultados obtidos em cada ponto.

O procedimento de amostragem foi realizado entre os dias 12 e 14 de julho de 2011. Esse período foi o escolhido por estar na estação seca do ano, e assim os cursos d'água estão com sua vazão mais baixa e os constituintes da água apresentam maior concentração. Nos dias de amostragem não ocorreu precipitação no município de Paulínia e nem nas cabeceiras dos rios Atibaia e Jaguari, que possuem nascente distante da área de estudo (Agritempo 2011).

Durante o trabalho de campo, em cada ponto de amostragem foi realizado o seguinte procedimento (Figura 11):

- Foram anotados em ficha apropriada o horário e as coordenadas UTM do local, obtidas através de receptor GPS Garmin;
- Fez-se a descrição das características fisiográficas do ponto, como presença de cobertura vegetal ou tipo de ocupação da terra, tipo de curso d'água (córrego, rio) e outros elementos considerados relevantes;
- A medida dos parâmetros físico-químicos da água foi realizada utilizando-se um multissensor Horiba W-22XD e, em alguns pontos (P01-P03; P07; P14-P17) também o multissensor Horiba U-10, em caráter complementar. Os aparelhos foram calibrados no início de cada dia do trabalho de campo utilizando-se uma solução tampão de pH=4. Os parâmetros medidos foram temperatura, pH, turbidez, oxigênio dissolvido, condutividade e Eh. As medidas foram feitas mergulhando-se o multissensor diretamente no corpo d'água ou numa amostra coletada em um balde com volume de 7 litros, caso necessário;
- Três amostras foram coletadas em cada ponto:
  - Ambientou-se uma garrafa plástica de 500 mL de volume e foi coletada uma garrafa cheia de amostra de água não filtrada, para determinação de alcalinidade por titulação. As garrafas foram identificadas com a letra P seguida do número do ponto sendo amostrado (p. ex. P01).

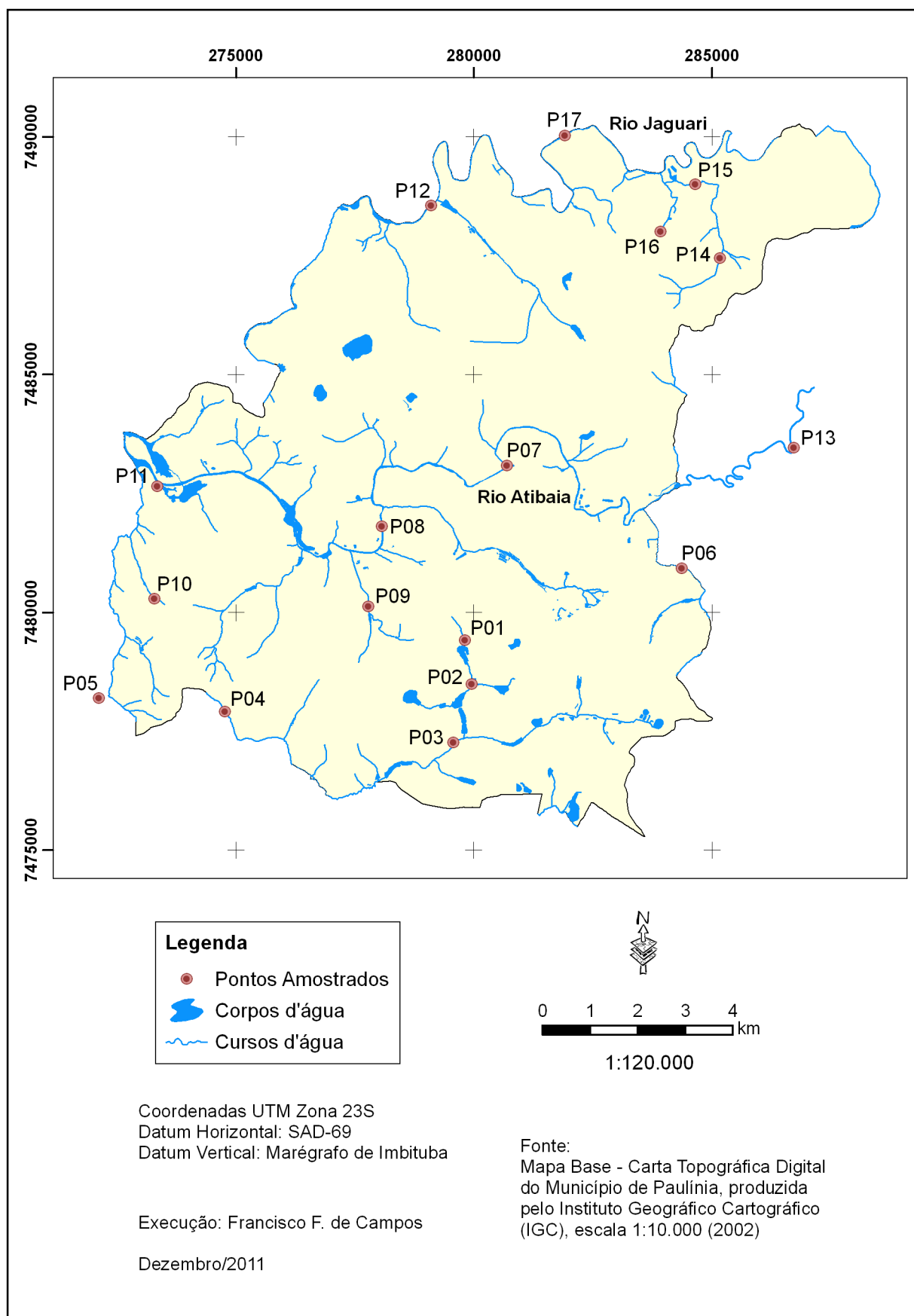


Figura 10: Mapa de Localização dos Pontos Amostrados (Paulínia/SP)



- Ambientou-se um tubo plástico de 50 mL com água filtrada por meio de filtro Millex 0,22  $\mu\text{m}$  com membrana Durapore (PVDF). Em seguida, coletou-se aproximadamente 30 mL de amostra filtrada pelo mesmo filtro para análise por meio de cromatografia de íons. De acordo com a quantidade de material em suspensão das amostras foi necessária a utilização de mais filtros para obter o volume desejado de amostra filtrada. Estes tubos foram identificados com a letra P seguida do número do ponto sendo amostrado (p. ex. P01).
- Ambientou-se um tubo plástico de 50 mL com água filtrada por meio de filtro Millex 0,22  $\mu\text{m}$  com membrana Durapore (PVDF). Em seguida, coletou-se aproximadamente 30 mL de amostra filtrada pelo mesmo filtro para análise por meio de ICP-MS. Essa amostras foram acidificadas com 4 gotas de  $\text{HNO}_3$  destilado para baixar o pH para valores inferiores a 2. Estes tubos foram identificados com a letra P seguida do número do ponto sendo amostrado com o sufixo –A, para indicar que esta era a amostra acidificada (p. ex. P01-A).
- Os recipientes foram acondicionados em local apropriado (isopor refrigerado) para preservar suas características geoquímicas até serem entregues ao laboratório no final do dia, onde ficaram armazenados em geladeira até o momento da análise.



Figura 11: Fotos ilustrando os procedimentos realizados em campo.

As amostras coletadas foram analisadas no Laboratório de Geoquímica Analítica (Instituto de Geociências/UNICAMP) para determinação de seus constituintes maiores por meio de cromatografia de íons, alcalinidade por meio de titulação e elementos inorgânicos (metais) por meio de ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado) (Figura 12).

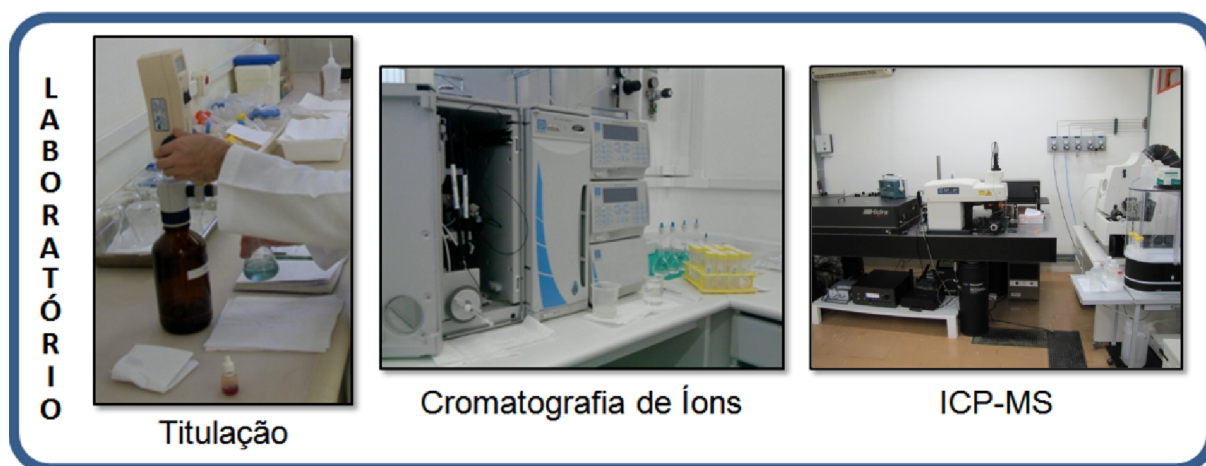


Figura 12: Fotos ilustrando os procedimentos realizados em laboratório.

### 3.2.1. Determinação de Alcalinidade

A determinação de alcalinidade nas amostras foi feita no mesmo dia em que foram coletadas por meio de titulação (Figura 13). Para este procedimento foram utilizados uma bureta digital com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol/L, padronizada no laboratório pela titulação com solução padrão de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , indicador misto de verde de bromocresol e vermelho de metila, frascos cônicos (erlenmeyer) e proveta de 50 mL.

A proveta e o frasco cônico foram ambientados com um pouco da amostra. Em seguida, mediu-se 50 mL da amostra de água que foi transferida para um frasco cônico. Adicionou-se três gotas de indicador misto verde de bromocresol vermelho de metila de forma que a amostra adquiriu uma coloração azul. A amostra foi titulada com solução de HCl até que ficasse incolor (caso houvesse excesso de HCl a coloração tornava-se rosa). O volume empregado foi anotado e o procedimento repetido três vezes para cada amostra analisada. Obteve-se o valor médio para cada amostra, possibilitando o cálculo da concentração de  $\text{HCO}_3^-$  (mg/L) nas amostras de água. (Radojević & Bashkin 2005)

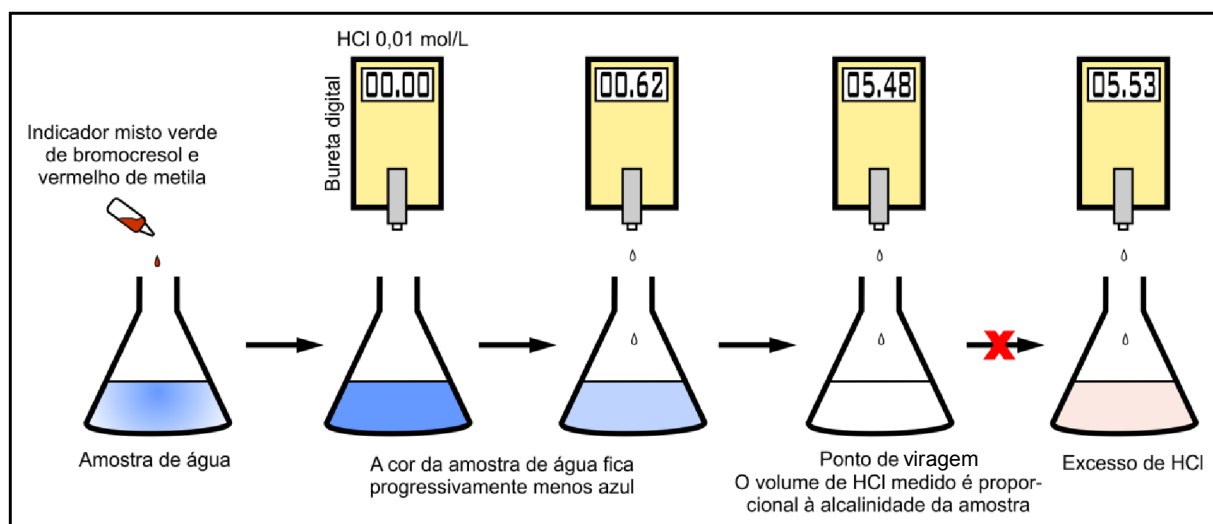


Figura 13: Esquema ilustrativo da titulação das amostras de água.

### 3.2.2. Cromatografia de Íons

O princípio da cromatografia consiste na separação dos diversos íons dissolvidos na amostra de forma que eles possam ser identificados e quantificados individualmente (Radojević & Bashkin 2005).

As análises cromatográficas foram feitas com um sistema cromatográfico Dionex ICS 2500. O aparelho foi calibrado com soluções-padrão de concentrações conhecidas gerando uma curva de calibração, e como controle de qualidade foram medidos os íons do material de referência DIONEX diluídos 20X para verificar se os resultados obtidos estavam dentro dos esperados. Com o auxílio de seringa e agulha, injetou-se 1 mL da amostra no aparelho, sendo que somente 25  $\mu$ L ficaram retidos no *loop* e o resto descartado. No momento apropriado, a passagem do eluente pelo *loop* transportou a amostra até a coluna de resina de troca iônica, responsável pela separação dos íons devido às diferentes velocidades de passagem pela resina. Um condutivímetro acoplado no final da coluna é responsável por detectar a mudança na condutividade elétrica devido aos íons que saem, gerando um cromatograma de condutividade x tempo. Pela comparação das áreas dos picos nestes cromatograma combinados com a informação da curva de calibração, o sistema calcula a concentração de cada íon presente na amostra.

A análise deve ser feita separadamente para ânions e cátions, já que usam colunas de separação e eluentes diferentes. Para a determinação dos ânions utilizou-se como eluente uma solução de KOH e para a determinação dos cátions uma solução de ácido metil sulfônico.

### 3.2.3. ICP-MS

A técnica analítica do ICP-MS permite a determinação de elementos-traço devido aos seus baixos limites de detecção (menor que 0,01 µg/L para a maioria dos elementos) (De Vivo *et al.* 2008).

Com esta técnica puderam ser medidos 56 elementos, o que aumenta consideravelmente, com relação a cromatografia de íons, o espectro para comparação com os parâmetros de qualidade do CONAMA e CETESB, possuindo, inclusive, resultados de mais elementos do que aqueles estabelecidos na legislação.

As análises foram feitas utilizando o aparelho ICP-MS X SeriesII (Thermo) equipado com CCT (*Collision Cell Technology*). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ.cm), obtida por sistema de purificação e filtragem Milli-Q (Millipore). O ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) foi purificado por sub-ebulição. Os frascos utilizados para as diluições foram previamente limpos com HNO<sub>3</sub> 5% e enxaguados com água ultrapura. O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (x) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco (LD= x +3s). A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 10 mg/L (*High Purity Standards*). Como controle de qualidade foi efetuada a análise dos materiais de referência NIST SRM 1640 (*Trace Elements in Natural Water*) e SLRS-4 (*River Water Reference Material for Trace Metals*), além de análises replicatas de duas amostras (P01 e P10).

## 4. RESULTADOS

Atualmente as APPs em Paulínia compreendem 11,64 km<sup>2</sup> (8,35% da área total do município), e pertencem às categorias geradas pela presença da hidrografia (rios, cursos d'água, nascentes, lagos e lagoas). A maior parte delas (40,72%) encontra-se ocupada por campo, caracterizada por uma vegetação de baixo porte em estágio secundário de recuperação, de forma que essas áreas cumprem somente de forma parcial as funções esperadas por uma APP. A agricultura, solo exposto e uso urbano somam 29,98% das APPs e estão em desacordo com o que estabelece a legislação ambiental, enquanto somente 29,30% das APPs possuem sua vegetação original preservada (Figuras 14 e 15).

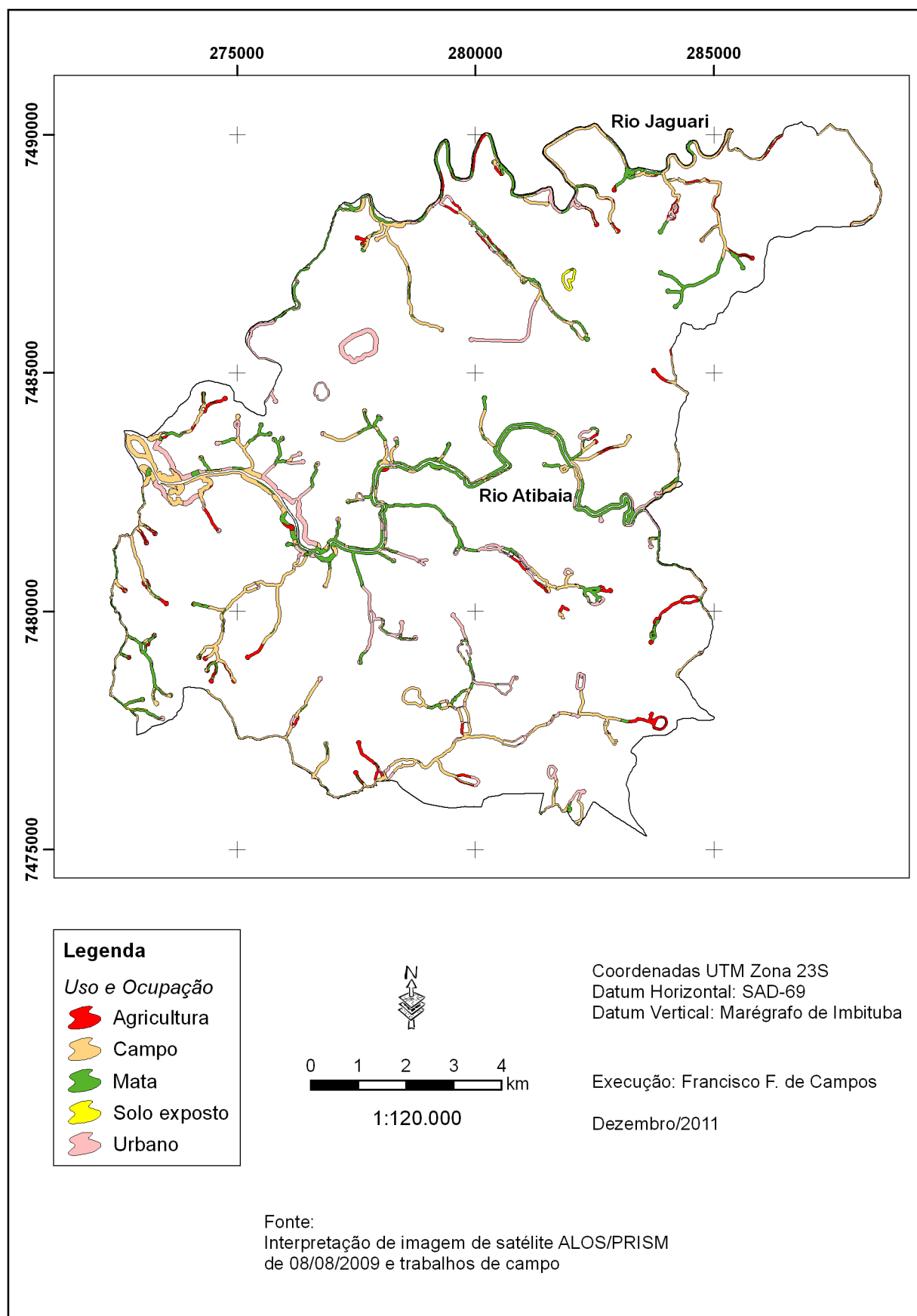


Figura 14: Mapa de Uso e Ocupação das APPs do Município de Paulínia (SP)



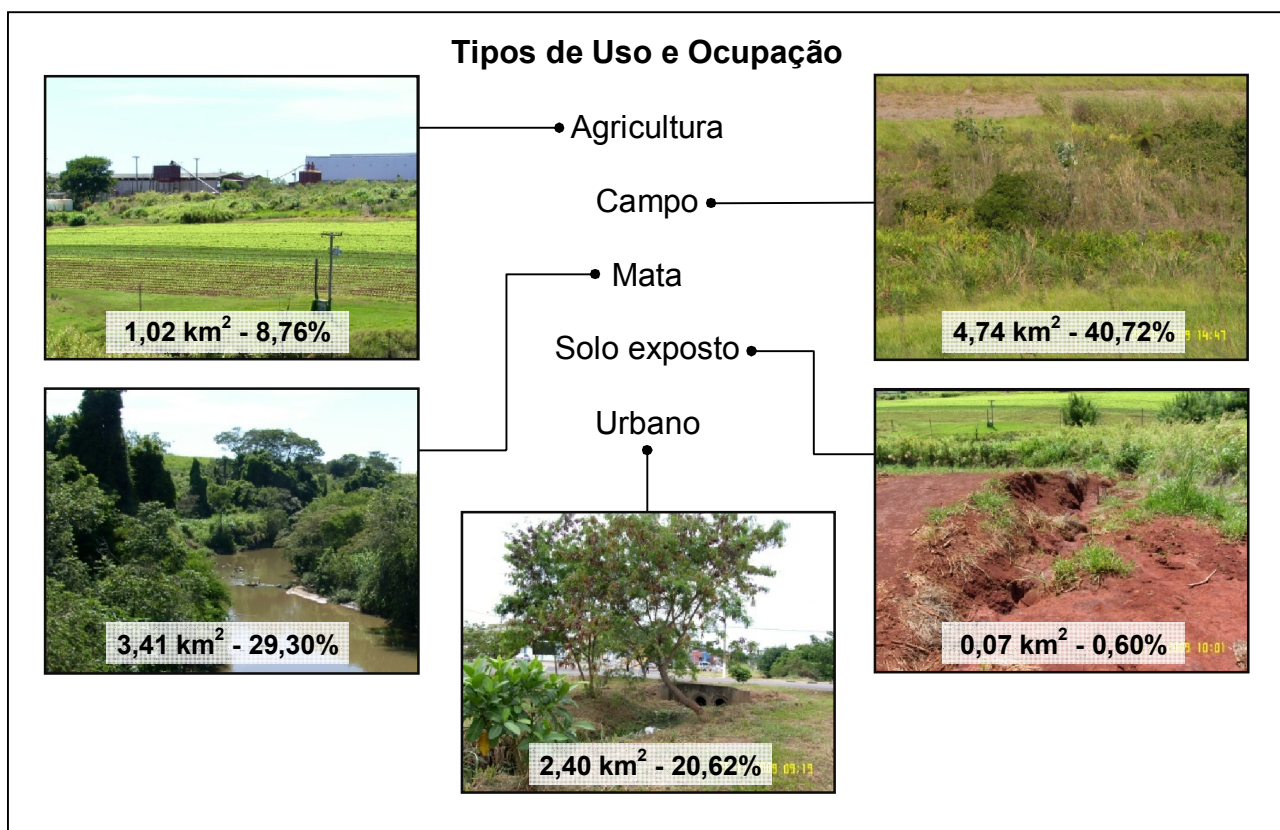


Figura 15: Exemplos dos tipos de uso e ocupação que ocorrem nas APPs de Paulínia/SP, com suas respectivas áreas de ocorrência e proporção com relação ao total de APPs existentes (fotos tiradas durante os trabalhos de campo).

Apesar da porcentagem de APPs não preservadas não ser um valor muito alto, deve-se ressaltar que há um quadro crescente de ocupação dessas áreas no município e que elas possuem influência sobre uma área muito maior do que a sua própria (por exemplo, uma APP não preservada de uma nascente influencia todo o curso d'água). Nesse contexto, as mudanças causadas no uso e ocupação da terra implicam em uma pressão sobre o ambiente de Paulínia, inclusive com aumento da demanda por água e consequente geração de efluentes. Por outro lado, a ocupação das APPs favorece o acúmulo de lixo nos cursos d'água e intensifica os processos erosivos em suas margens, o que fragiliza todo o sistema.

O Apêndice 2 mostra o uso específico observado na APP dos locais onde os cursos d'água foram amostrados e compara com o uso da sub-bacia na qual o ponto está inserido.

Os primeiros dados geoquímicos obtidos foram os parâmetros físico-químicos medidos em campo (Quadro 2).

Quadro 2: Parâmetros físico-químicos das águas medidos em campo.

Ponto	X (m)	Y (m)	Alt. (m)	Dia	Hora	pH	Cond. (mS/cm)	Turb. (NTU)	OD (mg/L)	T (°C)	Eh (mV)	Alcal. (mg/L)
P01	279802	7479412	595	12/7	09:42	6,14	0,149	2*	2,8*	24,10	80	51,1
P02	279950	7478494	593	12/7	10:53	6,38	0,075	2*	3,6*	21,50	196	27,9
P03	279556	7477261	588	12/7	11:40	6,29	0,168	13*	7,4*	19,85	212	37,8
P04	274765	7477917	598	12/7	13:19	6,17	0,109	-	-	20,30	304	37,4
P05	272120	7478193	580	12/7	14:45	6,75	0,787	-	-	24,60	187	45,1
P06	284360	7480921	575	12/7	15:44	7,05	0,474	-	-	24,40	311	139,1
P07	280683	7483083	540	13/7	08:44	5,00	0,390	9*	6,7*	20,30	268	47,3
P08	278071	7481805	549	13/7	09:39	4,87	0,373	-	-	20,00	384	45,9
P09	277778	7480127	553	13/7	10:35	5,91	0,118	-	-	22,50	226	48,7
P10	273281	7480282	591	13/7	11:44	5,27	0,030	-	-	24,00	411	3,4
P11	273349	7482649	537	13/7	12:47	5,19	0,339	-	-	24,00	387	52,7
P12	279102	7488551	549	13/7	14:53	5,67	0,111	-	-	22,85	356	37,0
P13	286716	7483458	557	14/7	09:25	5,00	0,101	-	-	22,00	276	28,2
P14	285167	7487449	561	14/7	12:05	5,45	0,002	4	4,40	17,30	252	8,7
P15	284644	7489003	548	14/7	13:32	4,40	0,022	16	4,00	19,30	367	5,5
P16	283914	7488009	575	14/7	14:25	4,65	0,014	1	4,45	25,20	413	3,5
P17	281903	7490027	550	14/7	15:06	4,53	0,113	17	7,40	24,10	405	38,8

Alt.=Altitude; Cond.=Condutividade; Turb.=Turbidez; OD=Oxigênio Dissolvido; T=Temperatura; Alcal.=Alcalinidade –  $[\text{HCO}_3^-]$ . Coordenadas UTM Fuso 23S. \*Valores medidos em 11/04/2011

Os valores de pH das amostras variam de 4,40 a 7,05; sendo moderadamente ácidas a neutras. Parte destes valores estão abaixo dos valores estabelecidos pelo CONAMA para as águas de Classe 2 que vão de 6,0 a 9,0. O pH é um parâmetro muito importante das águas naturais pois tem influência sobre os processos químicos e biológicos que nelas ocorrem, como processos de precipitação, co-precipitação e sorção, o crescimento da biota aquática e a especiação de metais tóxicos (Radojević & Bashkin 2005, De Vivo *et al.* 2008).

O potencial redox (Eh) é utilizado para avaliar a disponibilidade de elétrons para reações de oxi-redução. Este é um parâmetro importante, pois influencia a especiação de elementos polivalentes como Mn, Fe, Cr, As, entre outros, e junto com o pH, caracteriza os diversos campos de ocorrência de compostos que podem ser formados (óxidos, hidróxidos, sulfetos, sulfatos, carbonatos etc.). Ele também controla a capacidade das águas para a autodepuração de poluentes orgânicos e inorgânicos, pois influencia a atividade microbológica. Os principais sistemas que determinam o Eh são formados por  $\text{O}_2$ , Fe, S e alguns compostos orgânicos (Radojević & Bashkin 2005). Os valores de Eh no Quadro 2 se

referem ao eletrodo normal de hidrogênio, entretanto o equipamento utilizado possui o eletrodo de referência Ag/AgCl com 3,33 mol KCl como solução interna. Para correção dos valores obtidos com este eletrodo para o eletrodo normal de hidrogênio foi utilizada a equação (1):

$$Eh = Eh_{medido} + 206 - 0,7(T - 25) \text{ mV} \quad (1)$$

Onde: Eh: valor obtido usando como referência o eletrodo normal de hidrogênio

$Eh_{medido}$ : valor obtido usando como referência o eletrodo Ag/AgCl

T: temperatura

O valor de Eh usual para águas superficiais com O<sub>2</sub> livre está entre +100 e +500 mV (Radojević & Bashkin 2005). Com exceção da amostra P01, todos os valores do Eh estão dentro dos valores esperados.

Os valores de turbidez para todas as amostras encontraram-se abaixo de 100 NTU, estando todas abaixo do valor estabelecido pelo CONAMA. Os valores mais altos obtidos foram 16 e 17 NTU, entretanto não foi possível realizar a medição da turbidez de todos os pontos devido a um defeito no sensor deste parâmetro. A turbidez se refere à redução de transparência da água devido à presença de material particulado ou em suspensão (Brownlow 1996).

O oxigênio dissolvido (OD) é essencial para a oxidação, decomposição, ciclagem da matéria orgânica circulante nos ecossistemas e respiração dos organismos aquáticos. As principais fontes de oxigenação para água são a atmosfera e a fotossíntese, e as perdas de oxigênio dissolvido são relacionadas à perda para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e a oxidação de íons metálicos. Os níveis de OD na água são afetados por fatores como a temperatura e pressão atmosférica, salinidade, aspectos químicos e atividade bioquímica.

Os parâmetros de qualidade do CONAMA e CETESB estabelecem que para as águas de classe 2, o limite de OD não deve ser inferior à 5 mg/L e para classe 3 não deve ser inferior a 4 mg/L. Da mesma forma que o parâmetro turbidez, o OD também não pôde ser medido em todos os pontos devido a um defeito no sensor de um dos aparelhos utilizados. Entretanto, dos pontos medidos observa-se que somente os valores de OD das amostras P03, P07 e P17 atenderam as recomendações do CONAMA para classe 2 e as amostras P14, P15 e P16 estavam acima do limite mínimo da CETESB para classe 3. Já as amostras P01 e P02 possuem OD abaixo dos valores estabelecidos na legislação.

A alcalinidade das águas é resultante da presença de sais de bases fortes e de ácidos fracos, sendo os bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos os principais íons responsáveis pela



alcalinidade. Estes íons chegam aos rios através da dissolução da rocha, da água de chuva ou do despejo de efluentes. Este parâmetro representa a capacidade que a água possui para a neutralização de ácidos (De Vivo *et al.* 2008). O dióxido de carbono dissolvido em água se distribui em três formas: o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), o íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e ácido carbônico dissolvido ( $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ ) (Brownlow 1996). A ocorrência destas diferentes espécies é dependente, principalmente, do valor de pH da água (Figura 16). Portanto, em pH baixos as espécies de dióxido de carbono contribuem pouco para a alcalinidade (Hem 1985). Como o método de titulação não distingue quais os íons que estão contribuindo para a alcalinidade, em alguns tipos de águas naturais e águas poluídas outros íons podem estar afetando o valor medido e não só o carbonato e bicarbonato (Brownlow 1996).

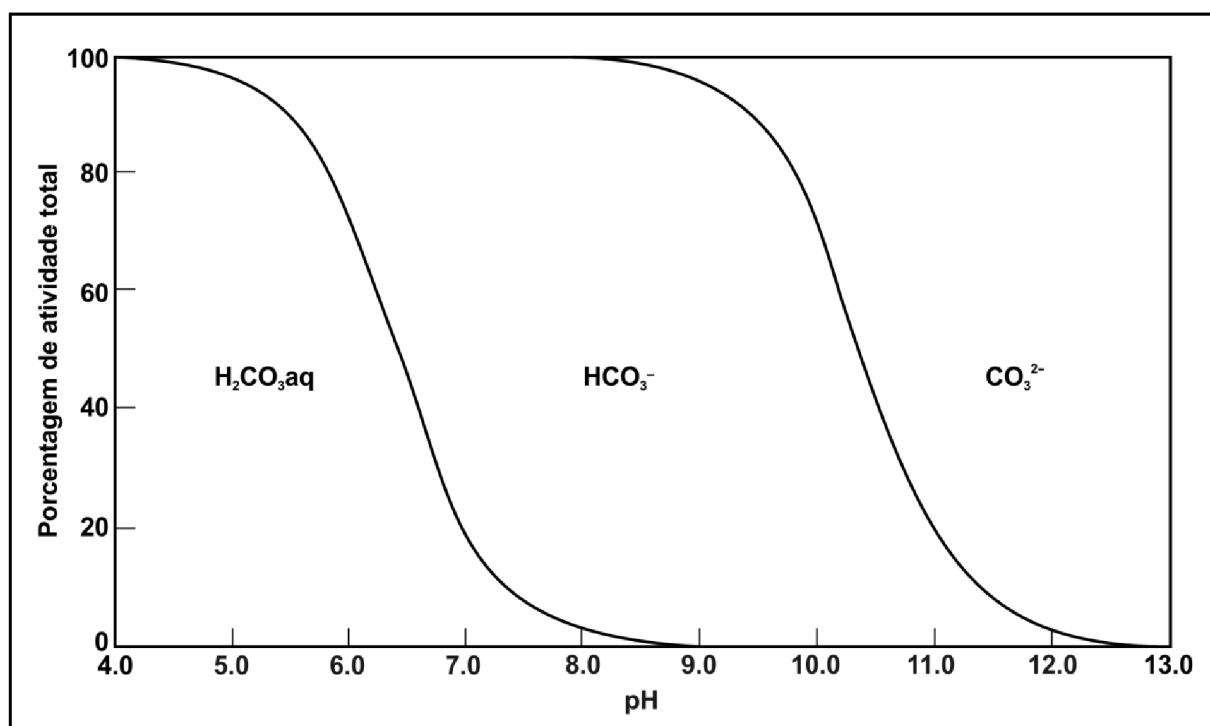


Figura 16: Porcentagens da atividade de espécies de dióxido de carbono dissolvido em função do pH (1 atm; 25 °C). Adaptado de Hem (1985).

Os valores de alcalinidade ideal não estão indicados pelo CONAMA, pois segundo Peixoto (2007), não tem significado relevante do ponto de vista da classificação das águas para consumo humano. Entretanto, elevados valores de alcalinidade (acima de 400 mg/L de  $\text{HCO}_3^-$ ) deixam a água desagradável ao paladar e dificilmente são consumidas. De acordo com Langmuir (1997), a concentração média de  $\text{HCO}_3^-$  em rios é de 58 mg/L. A variação da alcalinidade para os pontos amostrados é muito grande, sendo a menor 3,4 mg/L (P10) e a maior 139,1 mg/L (P06).

A condutividade é a medida da habilidade de uma solução em conduzir uma corrente elétrica em decorrência de presença de espécies iônicas carregadas. Os valores de condutividade podem ser relacionados com o total de sólidos dissolvidos (TDS) da água (De Vivo *et al.* 2008) de forma que quanto maior a condutividade medida, mais íons dissolvidos ela possui. Os valores medidos em campo variaram entre 0,002 mS/cm (P14) e 0,787 mS/cm (P05).

Os resultados da análise das amostras por meio da cromatografia de íons estão apresentados no Quadro 3 e os resultados obtidos por meio da análise por ICP-MS estão apresentados no Apêndice 3.

Quadro 3: Resultados de cromatografia de íons para concentração dos íons maiores (mg/L)

Ponto	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P
P01	<LD	24,1	2,56	1,62	0,55	3,28	0,97	9,28	0,21	2,99	<LD	1,27	0,15
P02	<LD	8,44	1,32	0,82	0,50	3,19	0,12	4,75	0,01	0,91	0,07	0,14	<LD
P03	<LD	14,9	1,92	2,65	2,20	9,07	2,79	11,3	0,05	15,8	<LD	0,46	<LD
P04	<LD	13,1	<LD	1,97	1,84	4,15	0,05	9,73	<LD	2,42	<LD	0,55	0,07
P05	<LD	22,6	<LD	160	7,20	18,9	0,58	18,7	0,38	0,08	<LD	0,96	<LD
P06	0,06	30,9	17,5	8,25	3,93	14,9	0,46	52,5	0,18	7,83	<LD	0,40	0,17
P07	0,05	72,5	2,37	4,90	2,17	7,38	0,16	24,0	0,22	76,0	<LD	2,01	<LD
P08	0,02	74,7	2,20	4,78	2,17	7,23	0,16	24,4	0,25	78,7	<LD	2,17	<LD
P09	0,04	10,3	6,12	1,78	1,38	4,84	0,02	2,08	0,01	0,84	<LD	0,06	<LD
P10	0,04	1,42	<LD	0,65	1,16	0,72	<LD	1,76	<LD	0,20	<LD	1,90	<LD
P11	<LD	71,2	2,87	4,85	2,19	7,25	0,17	23,5	0,25	71,7	<LD	2,30	0,03
P12	<LD	11,8	0,38	2,83	2,01	5,87	0,09	7,60	0,11	4,10	<LD	1,52	0,05
P13	<LD	10,4	0,24	3,35	1,85	5,58	0,11	9,61	0,10	4,37	<LD	1,97	<LD
P14	<LD	1,34	<LD	0,57	0,36	0,91	0,01	0,27	<LD	0,47	<LD	<LD	<LD
P15	<LD	2,01	<LD	0,08	0,71	0,84	0,01	3,90	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD
P16	<LD	0,91	<LD	0,61	0,17	0,33	<LD	0,63	<LD	0,07	<LD	0,37	<LD
P17	<LD	13,6	0,61	3,14	2,05	6,02	0,1	8,48	0,17	5,25	<LD	1,69	0,07
LD	0,004	0,020	0,020	0,050	0,030	0,050	0,001	0,015	0,005	0,010	0,005	0,003	0,015

LD = Limite de Detecção.

O balanço de cargas é uma forma de avaliar a qualidade dos resultados analíticos. O erro relativo do balanço de cargas aceitável é de  $\pm 5\%$  (De Vivo *et al.* 2008). O balanço de cargas é definido pela equação (2), onde as concentrações dos cátions e ânions estão em meq/L:

$$\text{Erro do balanço de cargas (\%)} = \frac{\Sigma \text{cátions} - \Sigma \text{ânions}}{\Sigma (\text{cátions} + \text{ânions})} \times 100 \quad (2)$$

Onde:  $\Sigma \text{cátions} = [\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]$

$\Sigma \text{ânions} = [\text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-} + \text{HCO}_3^-]$

Realizado o cálculo do balanço de cargas, das 17 amostras analisadas, nove apresentaram valores satisfatórios com erro menor que  $\pm 5\%$ , seis apresentaram erro entre  $\pm 5\%$ - $10\%$ , uma amostra apresentou erro de  $15\%$  e outra apresentou erro de  $65\%$  (Figura 17).

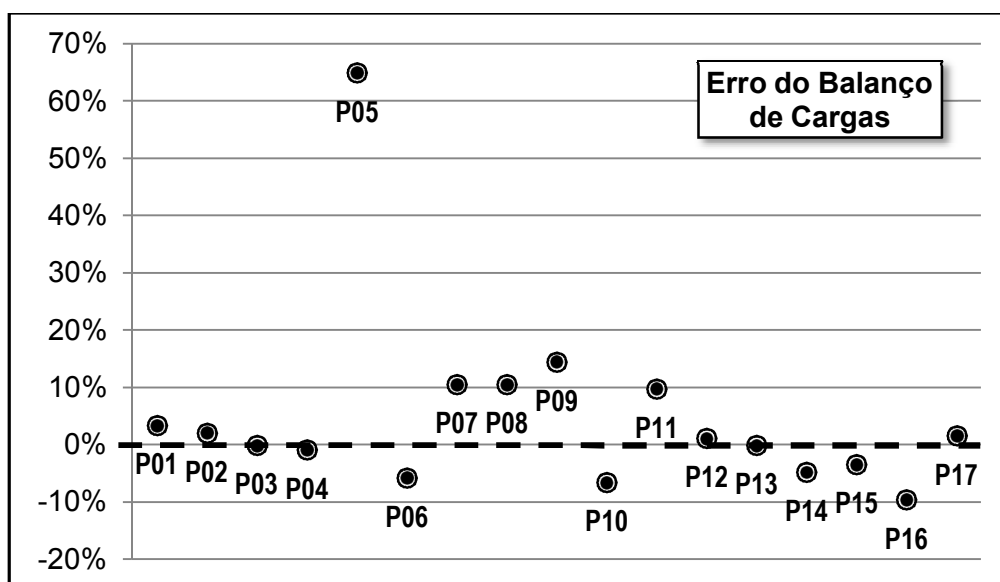


Figura 17: Representação do erro do balanço de cargas para as amostras analisadas

Erros acima do considerado satisfatório não necessariamente são devidos a problemas no método analítico, mas podem ser derivados de características particulares da amostra que entram em conflito com as limitações intrínsecas ao método.

Segundo De Vivo *et al.* (2008) uma fonte de erro, por exemplo, é a presença de íons orgânicos dissolvidos que não são medidos na cromatografia de íons: de forma geral eles possuem concentrações desprezíveis em águas superficiais, porém estas podem passar a ser consideráveis quando se trata de amostras de águas superficiais no meio urbano, como são parte das amostras deste trabalho (P06-P09; P11). Outra fonte de erro pode advir de amostras que possuem baixa concentração de íons dissolvidos (P10; P16), de forma que os valores obtidos estão próximos do limite de detecção do método, diminuindo a precisão analítica.

A amostra P05, de modo particular, apresentou o erro de  $65\%$  no balanço de cargas, entretanto é especialmente notável a alta concentração de potássio na amostra ( $160 \text{ mg/L}$ ) e também que ela apresenta concentrações bem mais elevadas com relação às demais amostras

em 35 dos 56 elementos medidos através do ICP-MS. Além disso, neste ponto foi medida condutividade de 0,787 mS/cm, a mais alta dentre todas as amostras, o que corrobora a hipótese de que possa haver outros íons dissolvidos que não foram considerados mas que estejam influenciando o balanço de cargas da água. Portanto, seria necessária uma análise mais detalhada dos fatores que contribuem na composição desta água para melhor avaliar as peculiaridades desta amostra.

O diagrama de Piper é utilizado para a classificação e comparação de distintos grupos de águas com relação aos cátions e ânions dominantes. Os diagramas são criados a partir da plotagem das proporções dos principais cátions e ânions em dois diagramas triangulares e combinando as informações dos dois triângulos em um losango situado entre os mesmos. Traçam-se as proporções nos gráficos triangulares e suas escalas correspondem a 100%. Os gráficos do Diagrama de Piper mostram as proporções relativas dos principais íons, mas não suas concentrações absolutas.

Quando um cátion ou ânion perfaz mais de 50% de um conteúdo iônico total, a água é classificada por esta espécie predominante. Se isso não acontece, a água é classificada pelos íons mais abundantes.

Segundo o diagrama de Piper (Figura 18), as águas da maioria das amostras (P01, P02, P04, P05, P06, P09, P12, P13, P16 e P17) são classificadas como águas bicarbonatadas-sódicas. Já as águas das amostras P07, P08 e P11 são classificadas como sendo sulfatadas-sódicas, por possuírem concentração mais alta do íon  $\text{SO}_4^{2-}$ . As amostras P10, P14 e P15 são mistas com relação aos cátions, porém quanto aos ânions as duas primeiras são bicarbonatadas e a última sulfatada. Da mesma forma, a amostra P03 é mista com relação aos ânions, porém quanto aos cátions ela é classificada como sódica.

Os cátions medidos utilizando a cromatografia (com exceção do  $\text{NH}_4^+$ ) também foram medidos por meio do ICP-MS. Comparando-se os valores obtidos para os cátions com seus elementos correspondentes nos resultados de ICP-MS observa-se que ambos são muito próximos, o que reforça a acurácia das duas técnicas analíticas.

Confrontando os resultados das análises com os parâmetros de qualidade do CONAMA e da CETESB observa-se algumas amostras onde as concentrações excedem as recomendadas. A figura 19 apresenta de maneira qualitativa os pontos e elementos cujas concentrações estão acima dos valores estabelecidos na legislação.

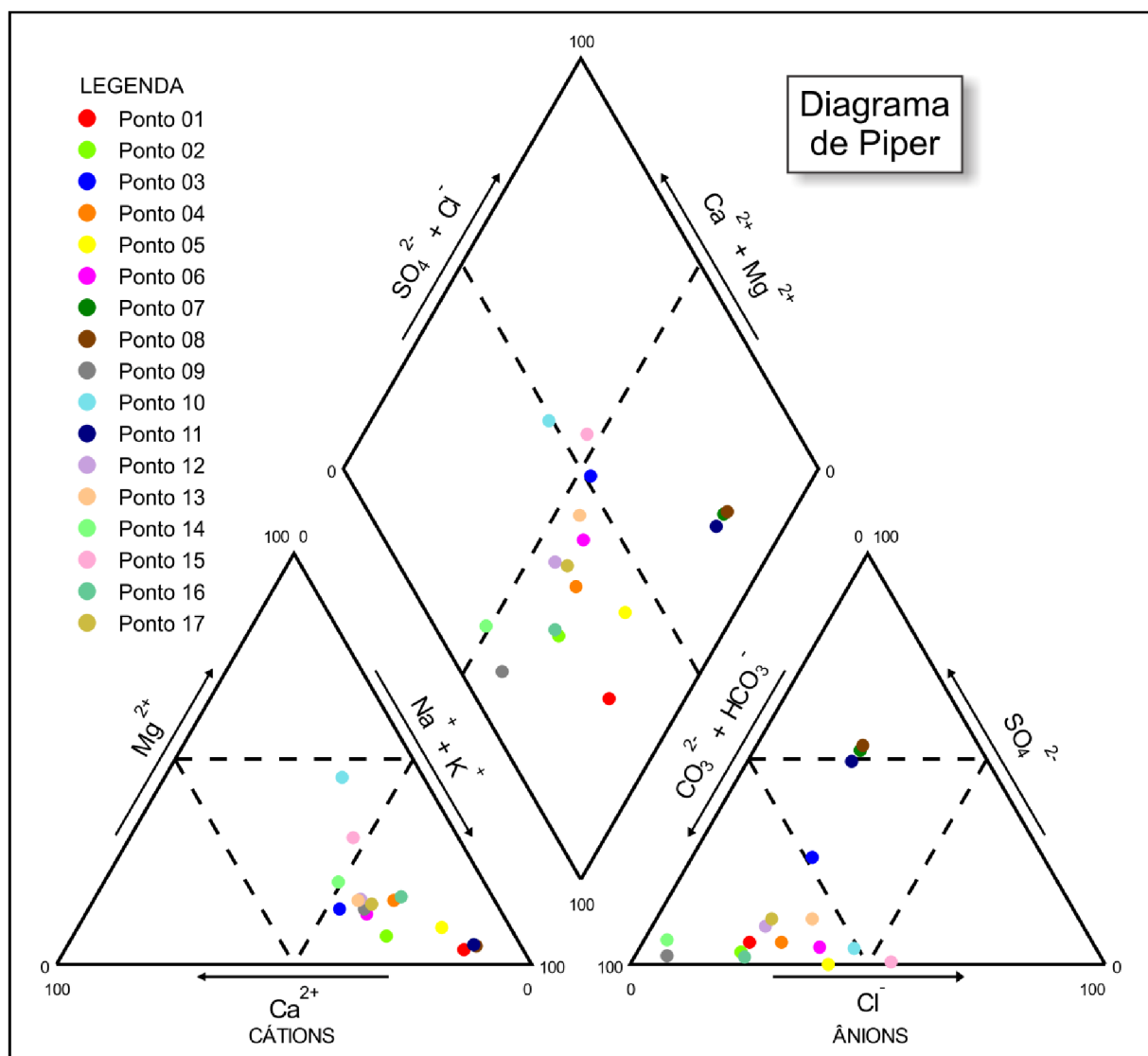


Figura 18: Classificação das amostras de águas superficiais de acordo com o diagrama de Piper

Nos pontos P01-P03, P06-P09, P11 e P17 a concentração do cátion  $\text{NH}_4^+$  varia de 0,61 a 17,5 mg/L, acima do 0,6 mg/L recomendados pela CETESB. Da mesma maneira, o ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  encontra-se em excesso nas amostras P01, P04, P06, P12 e P17, variando de 0,05 a 0,17 mg/L, quando o máximo permitido pelo CONAMA é de 0,05 mg/L. O flúor possui concentração de 2,79 mg/L no ponto P03, sendo 1,4 mg/L o valor máximo recomendado.

Com relação aos metais, a máxima concentração de ferro permitida é de 300  $\mu\text{g/L}$ , porém ele encontra-se acima deste valor nas amostras P01, P02 e P06, variando entre 336 e 666  $\mu\text{g/L}$ . Já o manganês atingiu a concentração de 536,52  $\mu\text{g/L}$  na amostra P05 e 111,87  $\mu\text{g/L}$  na amostra P06, enquanto o alumínio atingiu 123  $\mu\text{g/L}$  na amostra P01, quando o máximo permitido para ambos os elementos é de 100  $\mu\text{g/L}$ .

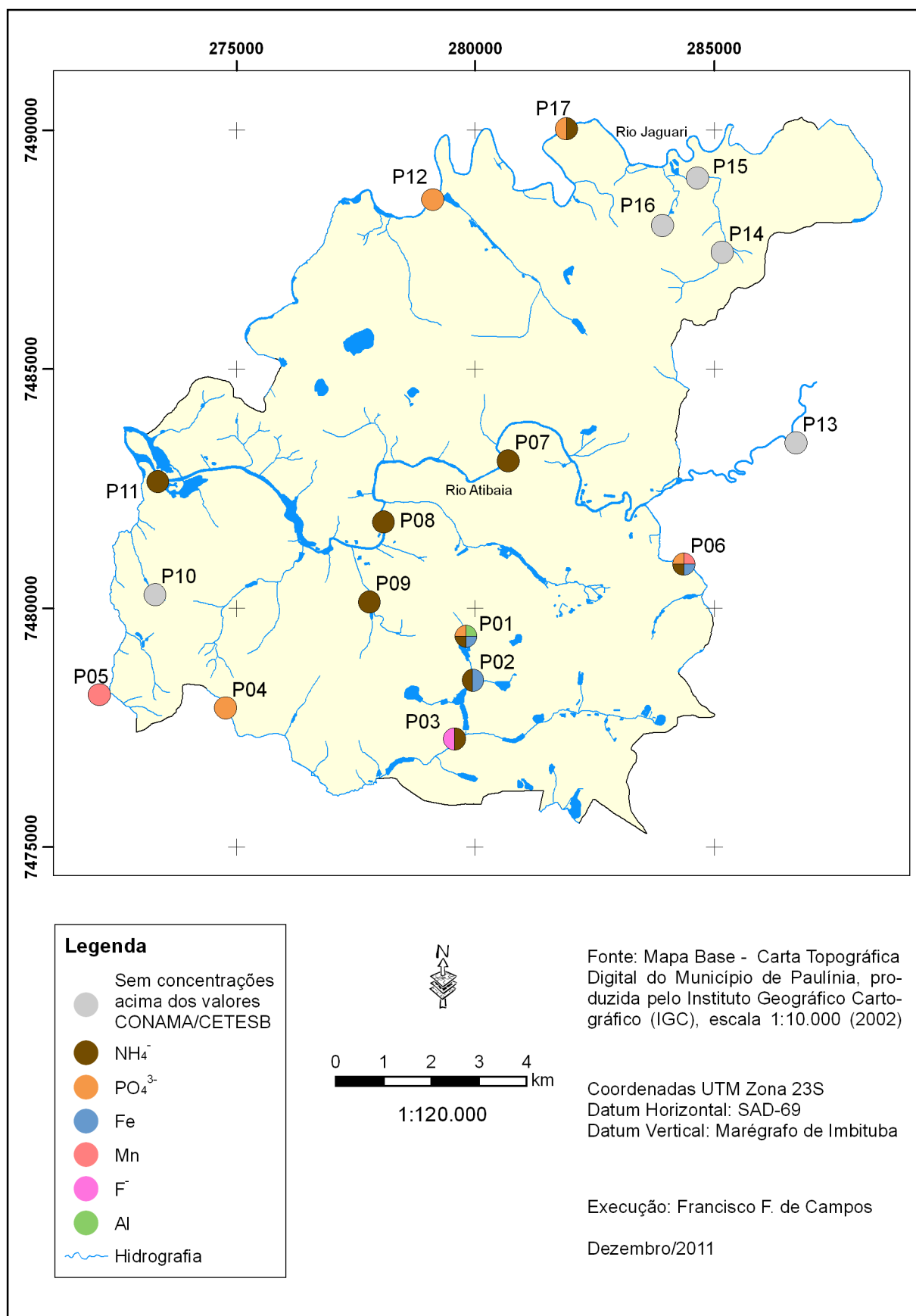


Figura 19: Mapa qualitativo dos pontos com concentrações acima dos valores CONAMA/CETESB

## 5. DISCUSSÃO

O primeiro quesito a ser observado ao tentar correlacionar o uso das APPs com a qualidade da água é, antes de tudo, o próprio aspecto da água, pois como definido pelo CONAMA devem estar virtualmente ausentes, ou seja,

- não [ser] perceptível pela visão, olfato ou paladar [...];
- b) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais [...];
- c) óleos e graxas [...];
- d) substâncias que comuniquem gosto ou odor [...];
- e) corantes provenientes de fontes antrópicas [...];
- f) resíduos sólidos objetáveis [...] (CONAMA 2011)

Nos pontos analisados onde na APP havia mata preservada (P10 e P16) a água apresentava-se incolor, inodora e, aparentemente, sem elementos de origem antrópica. Já em alguns pontos onde havia o uso urbano ou de campo associado com um uso urbano ao entorno (P01, P02, P04 e P06) foram observados coloração escura na água, manchas de óleo, cheiro desagradável, resíduos como garrafas plásticas, embalagens, equipamentos eletrônicos, pedaços de madeira e entulho de construção civil, o que por si só já caracterizam uma degradação da qualidade da água (Figura 20).

Geoquimicamente, estes pontos apresentaram concentrações mais altas de  $\text{NH}_4^+$ , enquanto que este íon não foi detectado nos pontos onde há presença de mata. Stolfi (2010) analisou amostras de água superficial na região da Mata Santa Genebra (Campinas/SP), área próxima à área deste estudo e encontrou concentrações de amônia variando de 0,1 a 16,6 mg/L, valores semelhantes aos encontrados em Paulínia. Segundo Radojević & Bashkin (2005), a principal fonte de amônia é o lançamento de efluentes domésticos, onde o íon  $\text{NH}_4^+$  é formado pela quebra bacteriológica da uréia,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Além disso, o baixo OD compromete a vida aquática nos pontos P01 e P02.

Já o nitrato apresentou valores mais elevados, porém ainda abaixo dos limites estabelecidos, nos pontos dos rios Atibaia e Jaguari, onde os usos na APP são diversos, mas que possuem áreas industriais e agrícolas próximas. Galloway (2004) descreve que o íon  $\text{NO}_3^-$  é proveniente principalmente de deposição atmosférica, escoamento superficial de fertilizantes agrícolas e oxidação da amônia por processos biológicos, o que estaria de acordo com o observado.





Figura 20: Presença de lixo em cursos d'água com APP associadas ao uso urbano (A) P01 e (B) P04. A foto (C) mostra o aspecto do curso d'água que possui a APP com mata preservada.

O fosfato também foi um íon que apresentou valores elevados em diversas amostras. Radojević & Bashkin (2005) afirmam que o  $\text{PO}_4^{3-}$  é um nutriente para organismos vivos, mas que pode se tornar um contaminante quando em excesso. Seu principal efeito é a eutrofização das águas, pois dentre os três nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo) ele é geralmente o de menor concentração e, portanto, o nutriente limitante do sistema. Os autores também apontam que as principais fontes de fosfato são várias, desde naturais, como intemperismo de rochas, liberação pelos sedimentos de fundo e excreção por animais, quanto antropogênicas, como lançamento de efluentes tratados e não tratados, escoamento superficial de áreas agrícolas e alguns tipos de efluentes industriais. Nos cursos d'água onde o fosfato foi detectado, ele aparenta estar relacionado com despejo de esgoto e possivelmente com a utilização de fertilizantes e a criação e permanência de animais na APP, inclusive utilizando o córrego para dessedentação (Figura 21).





Figura 21: (A) e (B) Permanência de animais (cavalos) na APP (P04).

A amostra P03 apresentou concentração de  $F^-$  acima do estabelecido pelo CONAMA, que é 1,4 mg/L. Segundo Fuge & Andrews (1988), nas águas para consumo o flúor geralmente é adicionado como forma de prevenção de cáries dentárias – na concentração de  $\sim 1$  mg/L. Os autores também apontam que uma das fontes de contaminação de solos e águas é o uso de fertilizantes fosfatados, cujo conteúdo de flúor pode variar entre 8.500 e 38.000 mg F/kg. A APP deste ponto encontra-se totalmente utilizada por agricultura de cana-de-açúcar, podendo ser, portanto, esta atividade uma das causas do excesso de flúor.

Os pontos que apresentaram as concentrações mais altas de  $SO_4^{2-}$  foram o P07, P08 e P11, todos no Rio Atibaia (Figura 22). Considerando-se também o ponto P13 que está localizado à montante do limite de Paulínia, observa-se que a concentração de  $SO_4^{2-}$  é baixa logo antes de entrar no município, mas sobe para a ordem de 70 mg/L logo em seguida, permanecendo neste valor por todo o trecho em que percorre o município. Uma das possíveis fontes do sulfato é o lançamento de efluentes tratados pela ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) de Barão Geraldo, que fica localizada entre os pontos P13 e P08. Efluentes das indústrias que se localizam nas margens do Rio Atibaia, ou mesmo a deposição do sulfato pela chuva devido à emissão de  $SO_2$  na atmosfera pelas indústrias (Radojević & Bashkin 2005) que também podem contribuir no aumento da concentração de  $SO_4^{2-}$ .

O ferro é um elemento abundante na Terra, entretanto nas águas superficiais geralmente apresenta concentrações baixas pois em ambientes oxidantes ele se encontra na forma de óxidos insolúveis (Radojević & Bashkin 2005). Plotando-se os pontos em um diagrama Eh x pH de espécies de ferro em água num sistema Fe-O-H (Takeno 2005) (Figura 23 A), verifica-se que a espécie presente nas amostras que excederam o limite estabelecido pelo CONAMA, é o íon  $Fe^{2+}$  (P01), espécie esta que permanece em solução na água, enquanto que em P02 e P06 é o  $Fe_2O_3$ , espécie sólida. Em águas superficiais o intervalo de

concentração usual de ferro varia entre 1-5000 µg/L. As concentrações observadas em Paulínia podem ser resultantes tanto de um processo natural, quanto de uma contaminação antropogênica. Segundo Radojević & Bashkin (2005), a principal fonte natural de ferro é o intemperismo químico de rochas, enquanto que as principais fontes antropogênicas são de efluentes de indústrias relacionadas à fundição de ferro, têxtil, de tintas e agrícola. Não há evidências claras que possam indicar qual das duas alternativas é a mais correta no caso em estudo, pois apesar da questão da industrialização ser preponderante em Paulínia, também há uma área significativa de afloramentos de diabásio, que é uma rocha máfica rica em minerais que contém ferro.

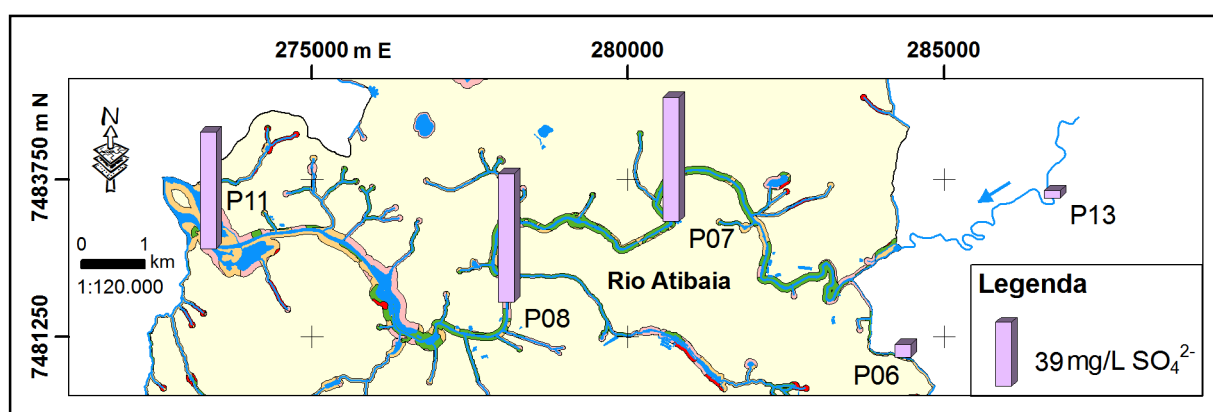


Figura 22: Variação da concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  no Rio Atibaia conforme atravessa o município de Paulínia. O tamanho das barras representam um valor de concentração proporcional ao da barra apresentada na escala.

O comportamento do elemento manganês em águas superficiais é similar ao do ferro. Sua fonte principal também é o intemperismo de rochas, especialmente as rochas máficas e alguns tipos de rochas sedimentares que possuem acúmulo de Mn (Hem 1985). Nas condições de Eh x pH medidas nos pontos P05 e P06 o manganês se encontra na forma do íon  $\text{Mn}^{2+}$  (Takeno 2005) (Figura 23 B). Desta forma, a geologia do município pode ser o fator responsável pelas concentrações elevadas de manganês encontradas nas amostras.

O alumínio, devido às suas características físicas, usualmente possui baixas concentrações em águas superficiais, entretanto, em ambientes ácidos ( $\text{pH} < 4$ ) o elemento se torna solúvel aumentando consideravelmente sua concentração na fração dissolvida da água. Mesmo nessas condições, ocorre a formação de alguns argilominerais ricos em Al (Hem 1985). Este metal geralmente não é considerado tóxico, apesar de estudos indicarem que sua solubilização em águas com pH baixo está relacionado a mortandade de peixes e anfíbios (Radojević & Bashkin 2005). No tratamento de efluentes e de água para consumo é utilizado sulfato de alumínio como floculante para remoção de partículas em suspensão e diminuição

da turbidez (Holt 2000), mas a quantidade e parâmetros de operação são cuidadosamente monitoradas, porém, segundo Hem (1985), estudos mostraram que a concentração de alumínio na água tratada era maior do que a da água bruta, indicando que alguns resíduos do processo permanecem. Holt (2000) afirma que os resíduos do tratamento são uma das principais fontes de alumínio em águas superficiais. Stolfi (2010), no estudo já mencionado anteriormente, encontrou valores acima de 100 µg/L de Al em diversos cursos d'água com pH na faixa de 5,5-6,0, e associou-os ao elevado conteúdo de matéria orgânica, características pedológicas (ocorrência de organossolos e gleissolos) e despejo de efluentes domésticos e industriais. Esse mesmos fatores podem ser responsáveis pelo excesso de alumínio encontrado no ponto P01, porém não se pôde relacionar nenhuma fonte específica.

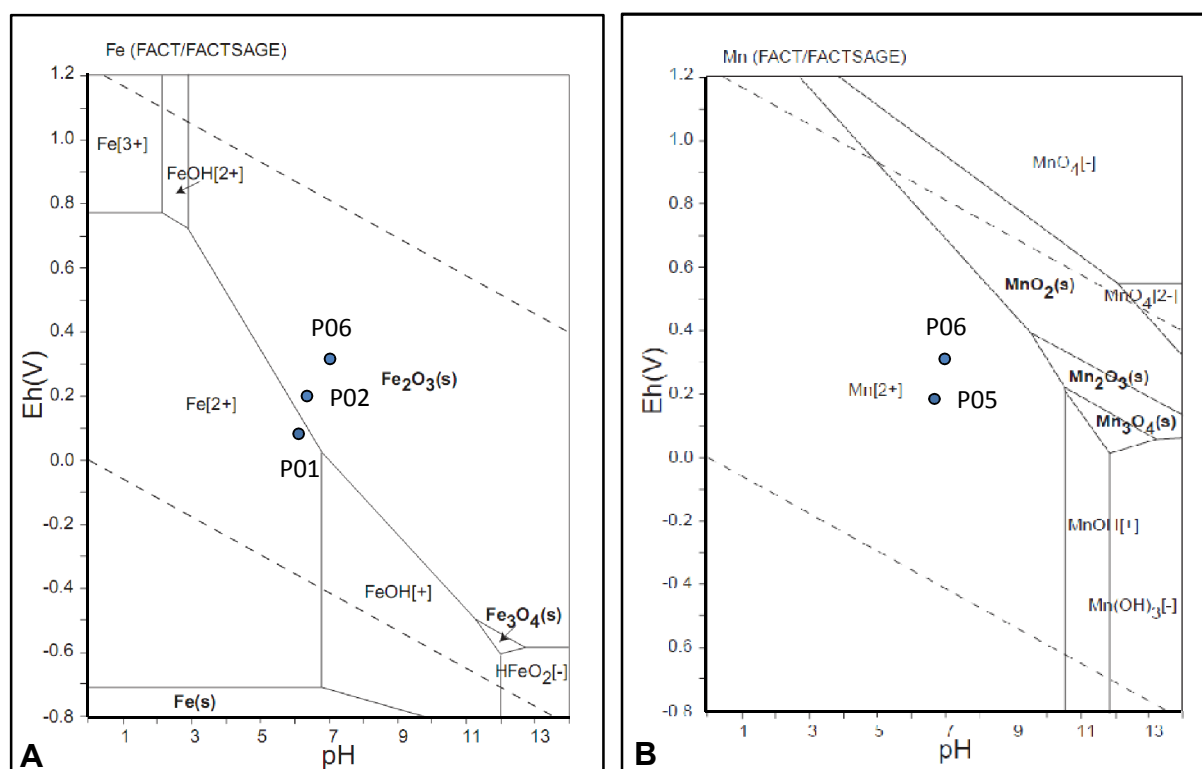


Figura 23: Diagrama Eh x pH do sistema (A) Fe-O-H e (B) Mn-O-H. Fonte: Takeno (2005)

É importante ressaltar que é muito comum a ocorrência de colóides em suspensão dos três metais mencionados, ferro, manganês e alumínio. Os colóides possuem dimensão < 1 µm e não são totalmente retidos pelo filtro de 0,22 µm. No momento da acidificação da amostra para análise por ICP-MS os colóides são solubilizados e isto pode causar que os valores medidos são maiores do que a concentração real destes metais dissolvidos na água.

Considerando-se a industrialização de Paulínia torna-se importante também observar os valores obtidos para elementos-traço como os elementos terras raras (ETR), já que estes

são usados na composição de catalisadores e processos em refinarias e na indústria petroquímica (Kulkarni *et al.* 2006). Baseando-se no método empregado por Kulaksiz & Bau (2011), os dados de ETR foram normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PASS – Post-Archean Australian Shale) (McLennan 1989), o que geralmente resulta num padrão liso de forma que anomalias podem ser facilmente reconhecidas. O resultado desta operação evidenciou a presença de duas anomalias de ETR em diversas amostras, especialmente no Rio Atibaia: uma de gadolínio (Gd) e outra de lantânio (La), como mostrado na figura 24.

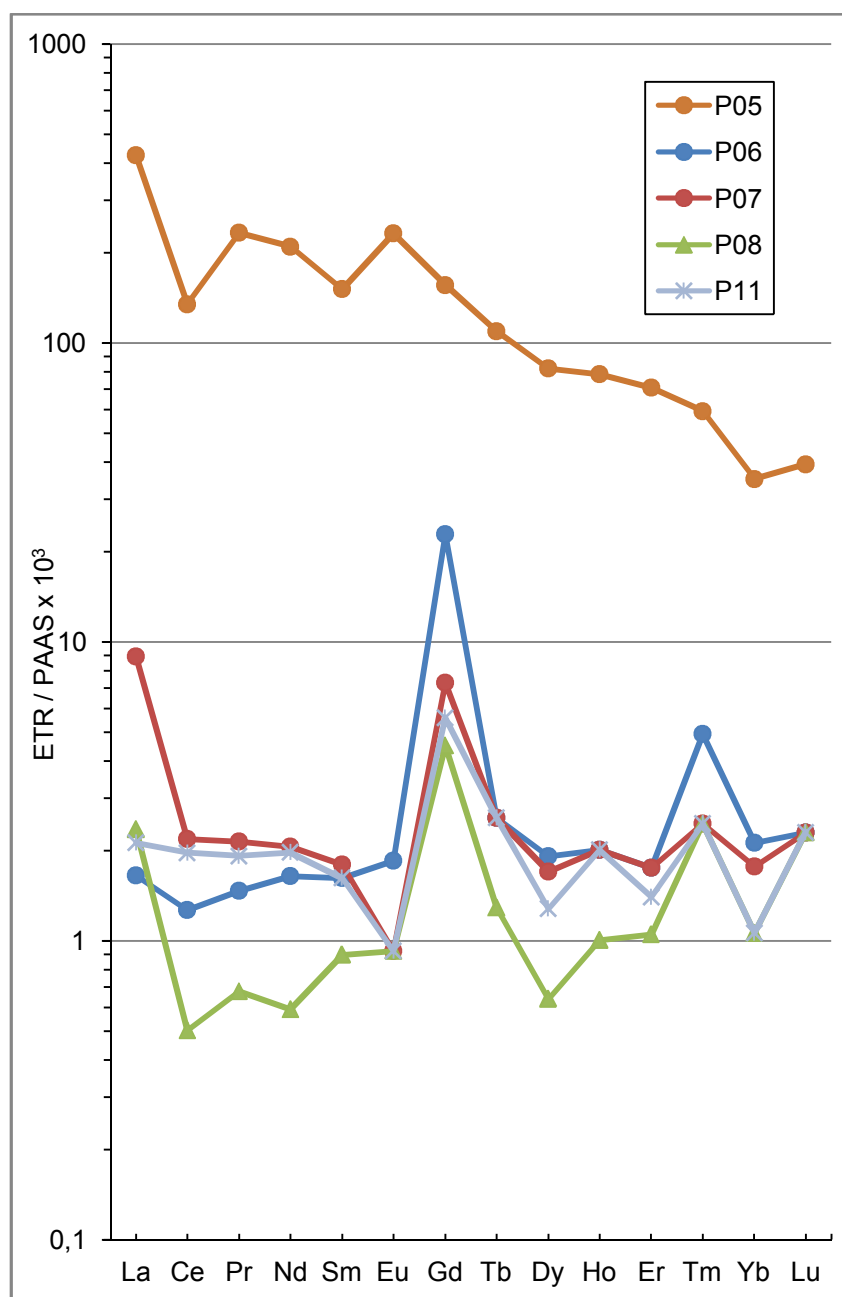


Figura 24: Padrões de ETR nas amostras apresentando anomalias de La e Gd

Kulaksiz & Bau (2011) comentam que atualmente as anomalias de Gd são comuns em países com sistemas de saúde desenvolvidos e atribui sua ocorrência à utilização de contrastes que contêm em sua composição Gd para realização de exames de ressonância magnética, atingindo os cursos d'água por meio dos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE). Essa explicação condiz com o quadro que se apresenta na área de estudo, onde vizinho do limite do município, no distrito de Barão Geraldo (Campinas), há um grande complexo hospitalar, compreendendo centro médicos, hospitais específicos e o Hospital das Clínicas da Unicamp (Universidade Estadual de Campinas) e a ETE de Barão Geraldo lança os efluentes no Rio Atibaia, a montante do limite de Paulínia, o que pode ser uma das fontes de Gd.

O caso do La é mais peculiar, pois no recente artigo de Kulaksiz & Bau (2011) foi registrada a primeira anomalia de La dissolvido de origem antropogênica em águas naturais (Rio Reno/Alemanha) e a fonte do microcontaminante foi determinada como sendo pontual resultante do efluente de uma indústria de produção de catalisadores. Em Paulínia não foi possível localizar a fonte de La, pois faz-se necessário um estudo mais amplo de caracterização da anomalia e identificação das fontes possíveis, o que fugia do escopo do objetivo deste trabalho. Entretanto, é notável mencionar que no Rio Atibaia aparenta ocorrer o segundo caso registrado de anomalia de La dissolvido de origem antropogênica.

O mapeamento das informações geoquímicas obtidas por meio das análises mostrou que em todo o município foram encontrados valores divergentes dos parâmetros de qualidade do CONAMA e CETESB, seja nas concentrações dos elementos ou nos parâmetros físico-químicos (Figura 25). Entretanto, na área mais urbanizada do município percebe-se claramente uma maior incidência de pontos com valores acima dos estabelecidos, enquanto que analisando mais especificamente o uso nas APPs, as áreas com mata foram as que apresentarem menor frequência de contaminantes.

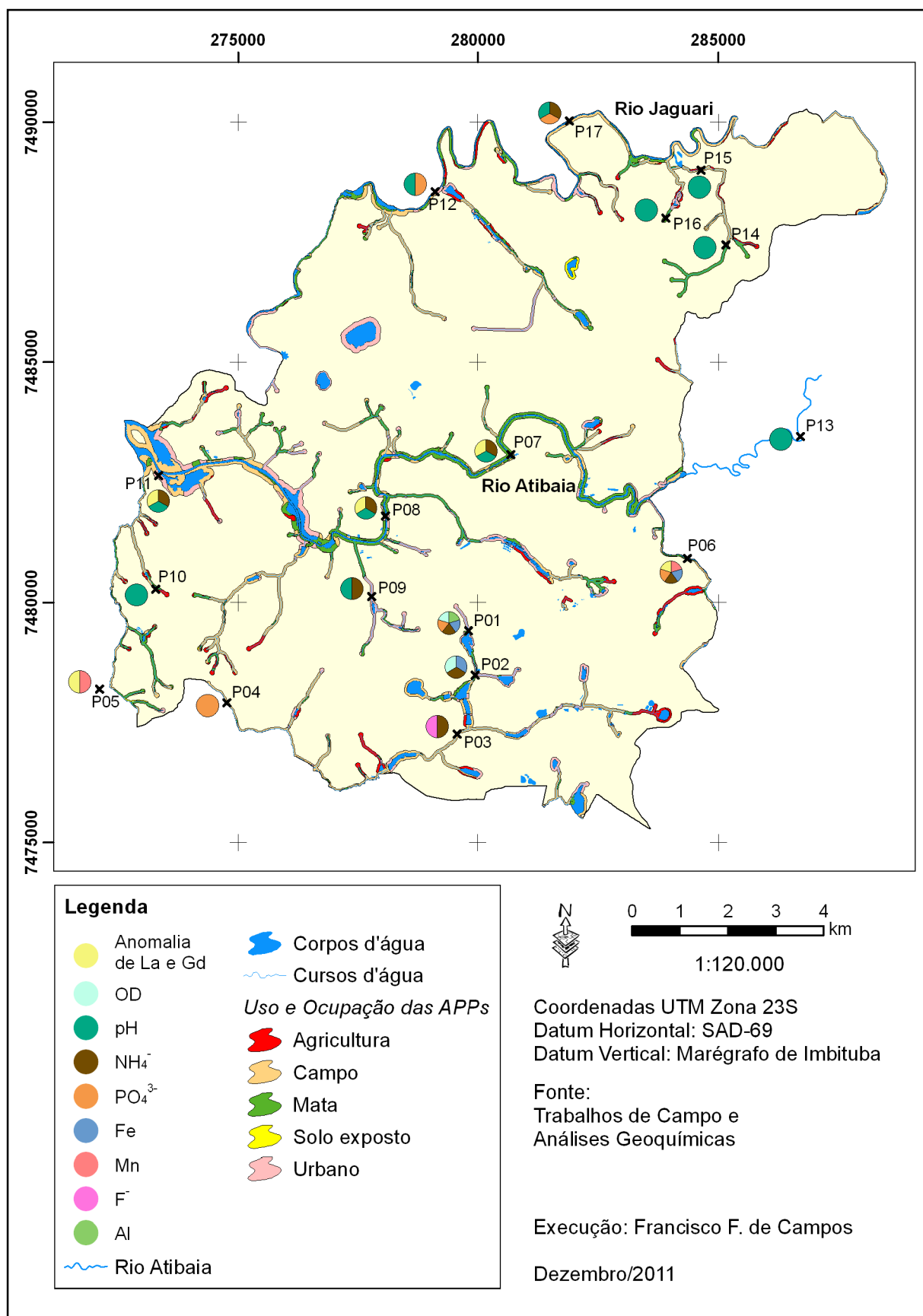


Figura 25: Mapa dos Pontos com Valores Divergentes dos Padrões de Qualidade do CONAMA e CETESB e Uso e Ocupação das APPs de Paulínia (SP)

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma das funções das APPs definidas pela legislação é de preservar os recursos hídricos, desta forma, deveria ser mantida a vegetação natural das áreas marginais a corpos d'água e não ocupá-las com outros usos como agricultura e elementos urbanos. Através do uso de geotecnologias foi possível mapear as APPs existentes em Paulínia e constatou-se que um terço delas possui uso inadequado frente ao que determina a legislação.

Analisando a composição da água em locais onde as APPs possuem diversos tipos de uso, buscou-se avaliar a relação que estas possuem com o corpo d'água que deveriam preservar. Utilizando-se como referência os parâmetros de qualidade de água estabelecidos pelo CONAMA e CETESB, verificou-se que alguns quesitos estão inapropriados.

A relação mais direta observada entre as APPs e a qualidade d'água foi de que a mata preservada dificulta o acesso, trânsito e permanência de pessoas próximo ao curso d'água, praticamente eliminando a presença de lixo e outros objetos no leito. Além disso, também amortiza a quantidade de lixo que chegaria ao curso d'água advindos do carreamento pelo escoamento superficial de chuvas (exceto os que chegam através das galerias pluviais).

Quanto à composição química das águas, verificou-se que, estando a APP preservada ou não, atividades que ocorrem fora desta zona possuem grande influência no curso d'água, seja por meio de tubulações de efluentes, escoamento superficial advindo de áreas urbanas e agrícolas ou mesmo devido a contaminantes na atmosfera. Isto ocorre pois as bacias hidrográficas funcionam como um sistema, portanto atividades realizadas na bacia a afetam como um todo, produzindo efeitos especialmente no curso d'água que está nela inserido.

Constatou-se nos cursos d'água concentrações acima daquelas estabelecidas dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  e dos elementos Fe, Al e Mn. Notou-se que grande parte dos elementos analisados nas amostras não possuem limites de concentração máxima definidos em que eles passam a possuir efeito danoso aos seres humanos e ao ambiente como um todo, talvez por não serem tão comuns. Entretanto, com a utilização cada vez mais intensa de aditivos agrícolas, tradicionais ou recentemente desenvolvidos, e com a presença de uma gama maior de elementos envolvidos nos processos industriais, torna-se necessário que sejam avaliados os efeitos que estes “novos” elementos poderão ter quando liberados no ambiente.

Portanto, além da importância de se preservar o ambiente natural das APPs pelas diversas funções que elas possuem, deve-se também atentar ao planejamento da ocupação territorial, principalmente na questão de infraestrutura como implantação de rede canalizada

de água e esgoto, destinação e tratamento de efluentes domésticos e industriais e práticas de manejo do solo que diminuam lixiviação de elementos utilizados em fertilizantes e corretivos, pois estas são as principais vias de acesso dos contaminantes às águas superficiais.

## 7. REFERÊNCIAS

Aguiar E. A. 1995. Planejamento ambiental como instrumento a prevenção de doenças infecto-contagiosas e parasitárias : estudo de caso : Paulínia, SP. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 142 p.

AGRITEMPO 2011. Informações sobre precipitação. Disponível em: <http://www.agritempo.gov.br/> Acesso em: 10 nov 2011.

Barbosa S. R. da C. S. G. 1994. Industrialização, ambiente e condições de vida em Paulínia, SP: as representações de qualidade ambiental e saúde para médicos e pacientes. Dissertação de Mestrado, Instituto de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Estadual de Campinas, 226 p.

Bargos D. C. 2010. Mapeamento e análise das áreas verdes urbanas como indicador da qualidade ambiental urbana: estudo de caso de Paulínia-SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 139 p.

Bocarde F. 2003. Análise dos conflitos: uso e ocupação da terra e fragilidade de aquíferos em Paulínia, SP, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 105 p.

BRASIL. 2008. Código Florestal Brasileiro de 1965. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L4771compilado.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L4771compilado.htm). Acessado em: 17 mar 2008.

BRASIL. 2009 Lei 11.977/09. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2009/lei/l11977.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/l11977.htm). Acessado em: 18 nov 2009.

Brollo M. J. 2001. Metodologia Automatizada para Seleção de Áreas para Disposição de Resíduos Sólidos. Aplicação na Região Metropolitana de Campinas, SP. Tese de Doutorado, USP.

Brownlow, A.H. 1996. *Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 580 pp.



CÂMARA DOS DEPUTADOS 2011. Agência Câmara de Notícias. Disponível em: <http://www2.camara.gov.br/agencia/>. Acessado em 1 jul 2011 (a).

CÂMARA DOS DEPUTADOS 2011. Projeto de Lei 1.876/1999 - Novo Código Florestal. Disponível em: [http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra;jsessionid=C3C37E31B500810DE61EBDDCE165B19E.node2?codteor=879647&filename=Tramitacao-PL+1876/1999](http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=C3C37E31B500810DE61EBDDCE165B19E.node2?codteor=879647&filename=Tramitacao-PL+1876/1999). Acessado em: 1 jul 2011 (b).

Campos F. F. & Matias L. F. 2010. Geoprocessamento Aplicado ao Mapeamento dos Impactos Socioambientais nas Áreas de Preservação Permanente (APPs) do município de Paulínia (SP). *In: 45º Congresso de Geologia, Anais*.

Campos V. D. 2008. Dinâmica de Uso e Ocupação da Terra na Bacia Hidrográfica do Arroio dos Pereiras em Irati - PR e sua Influência na Qualidade das Águas Superficiais. Dissertação de Mestrado, UEPG.

Christofolletti, A. 1974. *Geomorfologia*. São Paulo: Edgard Blücher.

Christofolletti, A. & Federici. H. 1972. *A Terra Campineira*. Campinas: Indústrias Gráficas Mousinho.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE 2009. Resolução nº 302, de 20 de março de 2002. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res30202.html>. Acessado em: 21 abr 2009.

\_\_\_\_\_ 2009. Resolução nº 303, de 20 de março de 2002. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res30302.html>. Acessado em: 21 abr 2009.

\_\_\_\_\_ 2009. Resolução nº 369, de 28 de março de 2006. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res36906.xml>. Acessado em: 21 abr 2009.

\_\_\_\_\_ 2011. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: [www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf). Acessado em: 18 mar 2011.

Cunha J. M. P. da, Duarte F. A. S. 2000. Migração, redes sociais, políticas públicas e a ocupação dos espaços metropolitanos periféricos: o caso de Paulínia/SP. *In: ABEP, XII Encontro Nacional de Estudos Populacionais, 1, Anais*. Disponível em:

[http://www.abep.nepo.unicamp.br/docs/anais/pdf/2000/Todos/Migraçao Redes Sociais Políticas Públicas e a Ocupação dos Es.pdf](http://www.abep.nepo.unicamp.br/docs/anais/pdf/2000/Todos/Migraçao%20Redes%20Sociais%20Políticas%20Públicas%20e%20a%20Ocupação%20dos%20Es.pdf). Acessado em 04 mar 2008.

De Vivo B., Belkin H. E. & Lima A. (Eds.) 2008. *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*. Elsevier, Hungary, 429 pp.

Fuge R. & Andrews M. J. 1988. Fluorine in the UK environment. *Environmental Geochemistry and Health*, **10**:96-104. DOI: 10.1007/BF01758677

Galindo C. A. & Matias L. F. 2010. Diagnóstico do Uso da Terra no Município de Paulínia (SP) Frente às Proposições do Plano Diretor Municipal (2006). In: AGB, XVI Encontro Nacional dos Geógrafos, *Anais*.

Galloway J. N. 2004. The Global Nitrogen Cycle. In: Holland H. D. & Turekian K. K. (Eds.) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier/Pergamon, Amsterdam, p.: 557-583.

Hem D. J. 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254, 272 p. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/html/pdf.html> Acesso em: 3 nov 2011.

Holt M. S. 2000 Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. *Food and Chemical Toxicology*, **38**:S21-S27. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00136-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00136-2) Acessado em 05 nov 2011.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA 2010. Primeiros resultados do Censo 2010. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas\\_pdf/total\\_populacao\\_sao\\_paulo.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/tabelas_pdf/total_populacao_sao_paulo.pdf). Acessado em: 30 nov 2010

IG – INSTITUTO GEOLÓGICO 2009. *Subsídios para o planejamento regional e urbano do meio físico na porção média da Bacia do Rio Piracicaba (SP)*. Instituto Geológico, São Paulo, 69 pp.

Iritani M. A. & Ezaki S. 2009. *As águas subterrâneas do Estado de São Paulo*. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 104 pp.

Kulaksiz S. & Bau M. 2011. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment*

*International*, **37**:973-979. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.018>  
Acessado em 31 out 2011.

Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P. 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, **40**:508-520. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.063> Acessado em 31 out 2011.

Matias L. F. 2009. *Geoprocessamento Aplicado à Análise das Transformações no Uso da Terra no Município de Paulínia – SP (1964-2006)*. Relatório Final de Pesquisa, FAPESP, Campinas.

McLennan S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **21**:169–200.

Miachir J. I. 2009. Caracterização da vegetação remanescente visando à conservação e restauração florestal no município de Paulínia – SP. Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 135 p.

PAULÍNIA 2011. Código do Meio Ambiente do Município de Paulínia. Disponível em: <<http://www.camarapaulinia.sp.gov.br/camver/LEIMUN/1997/02094.pdf>> Acessado em: 20 jun 2011.

Peixoto J. 2007. Análises físico-químicas: turbidez, cor, pH, temperatura, alcalinidade e dureza. Laboratório de Tecnologias Ambientais – MIEB, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal. Disponível em: <http://www.biologica.eng.uminho.pt/TAEL/downloads/analises/cor%20turbidez%20ph%20t%20alcalinidade%20e%20dureza.pdf> Acessado em: 20 mar 2010.

Pinheiro M. R. de C., Werneck B. R., Oliveira A. F. de, Moté F., Marçal M. dos S., Silva J. A. F. da, Pereira M. I. P. 2009. Geoprocessamento aplicado à gestão dos recursos hídricos na bacia hidrográfica do Rio Macaé-RJ. In: XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, *Anais*, p. 4247-4254. Disponível em: <http://marte.dpi.inpe.br/col/dpi.inpe.br/sbsr@80/2008/11.18.00.53.42/doc/4247-4254.pdf>. Acessado em: 20 nov 2010.

Prado R. B. Geotecnologias Aplicadas à Análise Espaço Temporal do Uso e Cobertura da Terra e Qualidade da Água do Reservatório de Barra Bonita, SP, como Suporte à Gestão de Recursos Hídricos. 2004. Tese de Doutorado, USP.

Radojević M. & Bashkin V. N. 2005. *Practical Environmental Analysis*. The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge.

Rebelo A. 2010. Parecer do relator deputado federal Aldo Rebelo (PCdoB-SP) ao Projeto de Lei nº 1876/99 e apensados. Brasília: Câmara dos Deputados. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/sileg/integras/777725.pdf>. Acessado em: 22 jun 2010.

SÃO PAULO 2011. Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto\\_Estadual\\_8468\\_76.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto_Estadual_8468_76.pdf). Acessado em: 02 jun 2011.

SEADE – FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS 2011. Perfil Municipal – Paulínia. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br/produtos/perfil/perfil.php>> Acessado em: 20 jun 2011.

Stolfi C. M. 2010. Parâmetros de referência para estudos de qualidade de águas em área de remanescente de Mata Atlântica urbano. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 74 p.

STS ENGENHARIA LTDA 2009. Plano da Bacia Hidrográfica dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2008-2011. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/Paginas.php?CodPagina=87>. Acessado em: 18 set 2009.

Takeno N. 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, 287 p.

Tessler M. I. B. A 2005 A jurisprudência ambiental em zona costeira: Aplicação do Código Florestal em áreas urbanas. *Boletim Científico da Escola Superior do Ministério Público da União*, **15**:151-170. Disponível em: <http://boletimcientifico.esmpu.gov.br/boletins/boletim-cientifico-n.-15-2013-abril-junho-de-2005/a-jurisprudencia-ambiental-em-zona-costeira-aplicacao-do-codigo-florestal-em-areas-urbanas1>. Acessado em: 13 out 2009.

Zeiler M. 1999. *Modeling our World: The ESRI® Guide to Geodatabase Design*. Redlands, ESRI, 200 pp.

## APÊNDICE 1

Padrões de qualidade segundo as legislações federal e estadual para águas Classe 2 (exceto onde indicado). O traço (-) significa valor não estabelecido. Adaptado de: CONAMA (2011) e São Paulo (2011).

	<b>Resolução CONAMA 357/2005</b>	<b>Decreto nº 8.468/1976 (CETESB)</b>
<b>Parâmetros Físico-Químicos</b>	<b>Valores Estabelecidos</b>	
pH	6,0 - 9,0	-
Oxigênio Dissolvido (OD)	> 5 mg/L O <sub>2</sub>	> 5 mg/L (Classe 3: > 4 mg/L)
Turbidez	100 UNT	-
<b>Substâncias Inorgânicas</b>	<b>Valores Máximos de Concentração</b>	
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al	-
Antimônio	0,005 mg/L Sb	-
Arsênio total	0,01 mg/L As	0,1 mg/L
Bário total	0,7 mg/L Ba	1,0 mg/L
Berílio total	0,04 mg/L Be	-
Boro total	0,5 mg/L B	-
Cádmio total	0,001 mg/L Cd	0,01 mg/L
Chumbo total	0,01 mg/L Pb	0,1 mg/L
Cianeto livre	0,005 mg/L CN	0,2 mg/L
Cloreto total	250 mg/L Cl	-
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl	-
Cobalto total	0,05 mg/L Co	-
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu	1,0 mg/L
Cromo total	0,05 mg/L Cr	0,05 mg/L
Estanho	-	2,0 mg/L
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe	-
Fluoreto total	1,4 mg/L F	1,4 mg/L
Fósforo total (ambiente lântico)	0,030 mg/L P	-
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico)	0,050 mg/L P	-
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,1 mg/L P	-
Lítio total	2,5 mg/L Li	-
Manganês total	0,1 mg/L Mn	-
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg	0,002 mg/L
Níquel total	0,025 mg/L Ni	-
Nitrato	10,0 mg/L N	10,0 mg/L de N

	<b>Resolução CONAMA 357/2005</b>	<b>Decreto nº 8.468/1976 (CETESB)</b>
Nitrito	1,0 mg/L N	1,0 mg/L de N
Nitrogênio amoniacal total	3,7 mg/L N, para $\text{pH} \leq 7,5$ (4,8 mg/L $\text{NH}_4^-$ )	0,5 mg/L de N (0,6 mg/L $\text{NH}_4^-$ )
	2,0 mg/L N, para $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$	
	1,0 mg/L N, para $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$	
	0,5 mg/L N, para $\text{pH} > 8,5$	
Prata total	0,01 mg/L Ag	-
Selênio total	0,01 mg/L Se	0,01 mg/L
Sulfato total	250 mg/L $\text{SO}_4$	-
Sulfeto ( $\text{H}_2\text{S}$ não dissociado)	0,002 mg/L S	-
Urânio total	0,02 mg/L U	-
Vanádio total	0,1 mg/L V	-
Zinco total	0,18 mg/L Zn	5,0 mg/L

## APÊNDICE 2

Uso na APP e na sub-bacia de cada ponto

Ponto	Uso na APP	Uso na sub-bacia*
<b>P01</b>	Urbano – Rua, barracões com comércios e pequenas indústrias, aulas de direção. A água tem aspecto sujo, cor escura e odor ruim, com garrafas plásticas, embalagens e outros resíduos sólidos.	Cidades, vilas; agricultura; complexo industrial; campestre.
<b>P02</b>	Urbano/Mata – À montante, o córrego encontra-se canalizado por baixo de uma ponte (avenida). À jusante, há uma pequena mata preservada, porém parte da vegetação de baixo e médio encontra-se queimada. O local é uma APA Municipal.	Cidades, vilas; agricultura; complexo industrial; campestre.
<b>P03</b>	Campo – Córrego em meio ao canavial, encaixado com fluxo intenso d'água, com capim alto sobrepondo quase todo seu leito.	Cidades, vilas; agricultura; complexo industrial; campestre.
<b>P04</b>	Campo/Urbano – Córrego de divisa entre Paulínia e Sumaré. Ocupação urbana atinge quase o córrego, onde também há criação de galinhas e cabras, e cavalos ficam pastando no local. Há bastante presença de lixo no córrego, como garrafas, plásticos, pedaços de madeira, panos e equipamentos eletrônicos.	Cidades, vilas; Cana-de-açúcar; campestre.
<b>P05</b>	Campo – Pasto com taboa onde ocorre o espriamento de um pequeno córrego.	Cana-de-açúcar; chácara.
<b>P06</b>	Campo/Mata/Urbano – Ribeirão com sinais de assoreamento, numa margem há capim alto e uma estrada e na outra há uma faixa de mata preservada.	Agricultura; complexos industriais; Cidades, vilas.
<b>P07</b>	Mata – Mata com complexo industrial próximo a margem do Rio Atibaia. O local é uma APA (Área de Proteção Ambiental) Municipal.	Campestre; complexos industriais; agricultura
<b>P08</b>	Urbano/Mata – Estreita faixa de vegetação de grande porte em ambas as margens seguida de área urbana do centro de Paulínia.	Cidades, vilas;
<b>P09</b>	Urbano – Córrego muito assoreado, sem mata ciliar. A água corre laminarmente em alguns canais preferenciais nos bancos de areia formados, havendo inclusive árvores vivas dentro do canal principal do córrego. No entorno há ruas e paisagismo (Parque Ecológico).	Cidades, vilas; mata; campestre.
<b>P10</b>	Mata – Mata bem preservada próxima a nascente do córrego. Há captação de água para consumo particular.	Cana-de-açúcar; chácara.
<b>P11</b>	Urbano/Campo – Represa Salto Grande (Minipantanal). Há paisagismo na margem e ruas asfaltadas, no corpo d'água há barco de passeio e outras atividades de lazer.	Cana-de-açúcar; chácara.
<b>P12</b>	Urbano/Campo/Mata – Na margem do Rio Jaguari há algumas áreas de mata, algumas ocupações por casa e também algumas áreas de campo.	Complexo industrial; agricultura; reflorestamento; campestre.

<b>P13</b>	Urbano/Campo/Mata – Na margem esquerda há ocupação por pequenas chácaras e na margem direita presença de mato alto com algumas área de vegetação de grande porte.	-
<b>P14</b>	Mata/Agricultura – Córrego na saída da Mata Meia-Lua. Encontra-se a jusante entulhado por estrada de acesso a agricultura de cana, que ocorre até a margem do córrego.	Cana-de-açúcar; mata; campestre.
<b>P15</b>	Agricultura – Córrego em meio a plantação de cana.	Cana-de-açúcar; mata; campestre.
<b>P16</b>	Mata – Córrego em meio a mata preservada. Há captação de água para consumo particular.	Cana-de-açúcar; mata; campestre.
<b>P17</b>	Campo/Mata – Na margem do Rio Jaguari há vegetação de baixo porte e uma faixa de mata seguida pela agricultura de cana.	Cana-de-açúcar.

\*Fonte: Galindo & Matias (2010)



### APÊNDICE 3

#### Resultados de ICP-MS

	Concentração dos elementos medidos para cada amostra em µg/L*																	
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	(LD)
<b>Li</b>	1,48	0,54	0,43	0,31	1,23	1,23	7,02	4,10	0,59	1,27	1,95	0,87	0,38	0,28	0,30	0,43	1,78	0,01
<b>Be</b>	0,007	0,009	0,016	0,004	0,154	<LD	<LD	<LD	0,006	0,188	0,004	<LD	<LD	0,013	0,017	0,068	<LD	0,004
<b>B</b>	6,8	11,6	26,8	6,8	6,5	27,5	25,6	25,7	4,9	<LD	36,5	10,0	28,8	1,0	<LD	<LD	9,2	0,8
<b>Na<sup>s</sup></b>	20,29	8,27	13,04	11,62	18,08	34,56	52,70	54,13	8,76	1,81	51,56	10,04	9,19	1,73	2,37	1,27	11,60	0,008
<b>Mg<sup>s</sup></b>	0,62	0,58	2,30	1,80	6,04	3,37	2,01	2,02	1,21	0,97	1,99	1,78	1,67	0,28	0,57	0,14	1,83	0,001
<b>Al</b>	128	6,99	58,2	4,70	62,8	28,3	39,6	17,1	29,2	42,3	36,1	19,3	33,3	14,1	4,62	34,6	24,7	0,8
<b>K<sup>s</sup></b>	2,05	1,11	3,19	2,38	147,80	8,91	5,62	5,58	2,36	0,83	5,86	3,52	4,01	0,71	0,12	0,75	3,88	0,03
<b>Ca<sup>s</sup></b>	3,35	3,22	10,05	4,57	20,90	17,21	8,53	8,55	5,16	0,86	8,82	6,68	6,59	0,92	0,85	0,25	7,28	0,00001
<b>Sc</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
<b>Ti</b>	2,11	0,22	0,41	0,20	4,14	0,86	2,16	1,70	1,42	0,69	2,24	0,71	0,76	0,22	0,08	1,09	0,70	0,0001
<b>V</b>	0,53	0,16	0,44	0,14	<LD	1,03	1,32	1,23	0,50	0,17	2,80	0,56	0,33	<LD	<LD	0,27	0,53	0,1
<b>Cr</b>	0,12	0,06	0,05	0,09	0,04	0,15	0,15	0,12	0,07	0,14	0,17	0,14	0,13	0,19	0,03	0,10	0,18	0,007
<b>Mn</b>	28,52	47,18	91,03	4,14	536,52	111,87	56,12	48,40	73,79	8,72	75,26	54,60	42,54	22,49	42,79	4,92	48,68	0,02
<b>Fe</b>	439	666	248	42,1	163	336	285	40,2	222	4,8	208	167	245	214	76,1	31,5	221	1,2
<b>Co</b>	0,45	0,62	0,64	0,06	6,07	0,63	0,20	0,17	0,17	0,69	0,23	0,17	0,11	0,10	0,45	0,15	0,17	0,01
<b>Ni</b>	0,57	0,31	0,67	0,23	4,80	4,16	1,57	1,57	0,26	0,44	1,94	0,56	0,76	0,18	0,13	0,38	0,57	0,1
<b>Cu</b>	0,62	0,32	0,53	0,35	0,89	0,83	4,24	3,67	0,30	<LD	6,53	0,69	0,60	0,18	<LD	0,42	0,84	0,1
<b>Zn</b>	9,91	2,90	6,07	1,72	5,49	3,93	2,69	1,72	0,73	0,87	1,92	0,96	0,63	0,91	1,33	3,48	1,15	0,2
<b>Ga</b>	0,026	0,003	0,006	0,003	0,074	0,023	0,021	0,015	0,021	0,006	0,021	0,017	0,016	0,005	0,002	0,008	0,020	0,001
<b>Ge</b>	0,011	0,013	0,017	0,005	0,109	0,035	0,058	0,060	0,012	0,009	0,043	0,008	0,007	0,007	<LD	0,004	0,005	0,001
<b>As</b>	0,18	0,15	0,21	0,18	0,45	0,37	0,21	0,21	0,35	<LD	0,23	0,14	0,12	0,25	0,11	<LD	0,15	0,1
<b>Se</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	0,611	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,2
<b>Rb</b>	2,41	1,09	1,75	2,00	51,65	4,91	3,11	3,12	1,63	0,58	3,33	2,25	2,86	0,70	0,13	0,64	2,78	0,006
<b>Sr</b>	17,92	17,90	72,90	30,89	149,06	92,10	79,78	76,55	27,24	9,83	76,24	59,67	58,61	9,87	10,65	4,13	63,53	0,006
<b>Y</b>	0,06	0,11	0,02	0,03	3,79	0,05	0,04	0,02	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,11	0,01	0,15	0,06	0,0002
<b>Zr</b>	0,143	0,011	0,043	0,030	<LD	0,013	0,010	<LD	0,043	0,009	0,016	0,005	0,008	0,096	<LD	0,056	0,012	0,001
<b>Nb</b>	0,013	<LD	0,013	<LD	<LD	0,006	0,004	<LD	0,003	<LD	0,011	0,002	0,002	<LD	<LD	0,001	0,001	0,001
<b>Mo</b>	0,720	0,025	0,358	0,296	2,587	0,639	0,401	0,388	0,143	0,034	0,394	0,292	0,179	0,041	0,008	0,008	0,255	0,005
<b>Ag</b>	<LD	0,007	<LD	<LD	<LD	0,005	<LD	0,003	<LD	0,004	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,003
<b>Cd</b>	<LD	0,008	0,002	0,004	0,073	0,002	<LD	0,004	<LD	0,004	0,004	<LD	0,002	0,003	0,003	0,027	<LD	0,002
<b>Sn</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008
<b>Sb</b>	0,09	0,07	0,04	0,03	0,03	0,09	0,20	0,17	0,03	<LD	0,20	0,04	0,08	0,01	0,003	0,003	0,04	0,003
<b>Cs</b>	0,08	0,10	0,10	0,10	1,53	0,17	0,09	0,08	0,12	0,07	0,10	0,04	0,07	0,01	0,003	0,04	0,04	0,001
<b>Ba</b>	13,8	16,3	9,31	106	162	48,2	55,9	54,1	25,3	42,0	53,0	40,0	52,5	17,8	43,13	52,23	42,61	0,01
<b>La</b>	0,05	0,06	0,01	0,03	16,17	0,06	0,34	0,09	0,04	0,15	0,08	0,07	0,07	0,16	0,01	0,17	0,08	0,001

Concentração dos elementos medidos para cada amostra em µg/L*																		
	P01	P02	P03	P04	P05	P06	P07	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	(LD)
<b>Ce</b>	0,14	0,14	0,02	0,09	10,75	0,10	0,18	0,04	0,14	0,37	0,16	0,13	0,17	0,49	0,03	0,43	0,18	0,004
<b>Pr</b>	0,02	0,03	0,00	0,01	2,07	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,06	0,00	0,05	0,02	0,001
<b>Nd</b>	0,07	0,13	0,01	0,04	7,14	0,06	0,07	0,02	0,04	0,11	0,07	0,06	0,07	0,24	0,01	0,20	0,09	0,001
<b>Sm</b>	0,022	0,031	0,004	0,010	0,841	0,009	0,010	0,005	0,010	0,013	0,009	0,010	0,013	0,038	0,004	0,044	0,014	0,001
<b>Eu</b>	0,012	0,006	0,002	<LD	0,252	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,010	<LD	0,012	0,002	0,0002
<b>Gd</b>	0,021	0,022	0,005	0,007	0,730	0,107	0,034	0,021	0,010	0,015	0,026	0,009	0,012	0,032	0,002	0,037	0,013	0,0004
<b>Tb</b>	0,010	0,005	0,002	0,002	0,085	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,004	<LD	0,006	0,002	0,0001
<b>Dy</b>	0,016	0,020	0,004	0,004	0,385	0,009	0,008	0,003	0,006	0,009	0,006	0,006	0,006	0,017	<LD	0,032	0,010	0,001
<b>Ho</b>	0,008	0,005	0,002	0,002	0,078	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,004	<LD	0,006	0,002	0,0001
<b>Er</b>	0,011	0,013	0,003	0,006	0,202	0,005	0,005	0,003	0,004	0,005	0,004	0,004	0,003	0,011	0,002	0,017	0,006	0,0003
<b>Tm</b>	0,007	0,003	0,002	0,001	0,024	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	<LD	0,001	0,002	<LD	0,003	0,001	0,0001
<b>Yb</b>	0,013	0,015	0,004	0,003	0,099	0,006	0,005	0,003	0,004	0,003	0,003	0,005	0,003	0,011	0,001	0,014	0,004	0,0002
<b>Lu</b>	0,006	0,003	0,001	0,001	0,017	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	<LD	0,002	0,001	0,00005
<b>Hf</b>	0,049	0,003	0,036	0,002	0,005	0,003	0,001	0,001	0,002	<LD	0,002	0,001	0,001	0,004	<LD	0,001	0,001	0,0002
<b>Ta</b>	0,002	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001
<b>W</b>	0,025	0,014	0,013	<LD	0,009	0,030	0,038	0,027	0,006	<LD	0,042	0,004	0,053	0,007	<LD	<LD	0,011	0,002
<b>Tl</b>	0,016	0,008	0,008	0,030	0,318	0,006	0,012	0,013	0,006	0,031	0,012	0,011	0,015	0,006	0,008	0,026	0,013	0,0002
<b>Pb</b>	0,077	0,029	0,023	0,017	0,214	0,104	0,117	0,036	0,046	0,342	0,097	0,038	0,061	0,037	0,014	0,080	0,072	0,004
<b>Bi</b>	0,011	0,004	0,003	0,003	0,002	0,004	0,002	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002
<b>Th</b>	0,065	0,008	0,021	0,006	0,013	0,008	0,010	0,002	0,008	0,004	0,009	0,005	0,007	0,016	0,001	0,006	0,008	0,0004
<b>U</b>	0,011	0,006	0,013	0,004	0,180	0,061	0,024	0,019	0,024	0,012	0,032	0,012	0,011	0,004	0,001	0,012	0,012	0,0002

\*exceto para os elementos indicados por §, cuja concentração está expressa em mg/L; LD = Limite de Detecção