

Volume 6

Análise Qualitativa

4. METODOLOGIA

Para a avaliação da qualidade das águas superficiais na área de estudo, a equipe técnica (SDM/UNISUL/CPRM) fez inicialmente um reconhecimento por sub-bacia, identificando as peculiaridades e principais processos produtivos de cada uma, de modo a obter um cenário atual da condição da qualidade dos recursos hídricos na Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão.

Esta avaliação requer uma análise de diversas variáveis, pois além da necessidade de se conhecer a composição físico-química natural da água, deve-se também levar em consideração as substâncias incorporadas ao ambiente e as eventuais ações sinérgicas entre elas.

Algumas metodologias foram consultadas, entre elas podemos citar a proposta por ANTELO (1995) que apresenta critérios para macro e microlocalização de estações, buscando alcançar a melhor representatividade na escolha dos pontos de amostragem e dos parâmetros selecionados, incluindo aqueles que indicam o estado físico e a composição química da água, além dos complementares que são indicativos de poluição de natureza orgânica e/ou inorgânica.

4.1 ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM

As estações de amostragem foram demarcadas observando a localização das fontes poluidoras e a qualidade das águas à montante e à jusante destas, com o objetivo de avaliar o comprometimento e o potencial de uso dos recursos hídricos em cada sub-bacia. Na bacia hidrográfica como um todo, foram coletadas amostras de água em 95 estações; suas localizações estão expressas no mapa 2.

A tabela 8 apresenta os principais processos produtivos por sub-bacia.

TABELA 8 - PRINCIPAIS PROCESSOS PRODUTIVOS POR SUB-BACIA

| Sub-bacia | Principais processos produtivos |
|-----------------|---|
| Rio Laranjeiras | Suinocultura, esgotos domésticos |
| Rio Jaguaruna | Atividades agrícolas, feculares, esgotos domésticos, suinocultura |
| Braço do Norte | Suinocultura, esgotos domésticos, geração de energia elétrica |
| Rio Capivari | Suinocultura, esgotos domésticos, geração de energia elétrica |
| Rio Oratório | Mineração de carvão, esgotos domésticos |
| Rio Palmeiras | Mineração de carvão, esgotos domésticos, atividades agrícolas feculares |
| Rio Bonito | Mineração de carvão, esgotos domésticos, atividades agrícolas |
| Rio Rocinha | Mineração de carvão, esgotos domésticos, atividades agrícolas |

| | |
|-----------------------|---|
| Rio Novo | Atividades agrícolas, exploração florestal |
| Rio Estiva dos Pregos | Rejeitos da mineração, atividades agrícolas |
| Rio D'Una | Atividades agrícolas (rizicultura) |

Na demarcação das estações as curvas e meandros foram evitados, por se constituírem em zonas de concentração natural (MARANHÃO, 1982). Em cada sub-bacia, foram demarcadas uma estação à montante dos principais processos produtivos (ponto branco), que representa as características naturais da área e, uma antes da confluência do rio principal de cada sub-bacia com o Rio Tubarão, o que possibilita avaliar a qualidade das águas que desaguam neste. Além destas, em cada sub-bacia, foram locadas estações à montante e à jusante da confluência dos rios mais representativos, em termos de quantidade e qualidade. Os resultados obtidos no ponto branco serviram de referência para a interpretação dos dados obtidos nas demais estações. Foram, também, demarcadas estações ao longo da calha principal do Rio Tubarão e no Sistema Lagunar. Com o intuito de facilitar a identificação, as estações de amostragem foram relacionadas por convenções, de acordo com a sub-bacia a que pertencem, conforme apresentado na tabela 9.

TABELA 9 - CONVENÇÕES DAS SUB-BACIAS

| Sub-bacia | Convenções |
|-----------------------|------------|
| Rio Laranjeiras | RL |
| Rio Jaguaruna | RJ |
| Braço do Norte | BN |
| Rio Capivarí | RC |
| Rio Oratório | RO |
| Rio Palmeiras | RP |
| Rio Bonito | RB |
| Rio Rocinha | RR |
| Rio Estiva dos Pregos | EP |
| Rio Azambuja | RA |
| Sistema Lagunar | SL |
| Rio Tubarão | RT |

4.2 PARÂMETROS ANALISADOS

Existe um elevado número de poluentes que podem afetar os cursos d'água, alterando a sua qualidade. A determinação de todos os poluentes nem sempre é possível, tendo-se que adotar critérios para que, através da determinação dos principais parâmetros, obtenha-se uma avaliação do grau de comprometimento dos mananciais (BENDER, 1998).

Neste estudo, procurou-se detectar a influência dos principais processos produtivos de cada sub-bacia sobre os recursos hídricos, selecionando os parâmetros mais representativos. Para tal, os parâmetros selecionados para análise foram:

- Sub-bacia do Rio Jaguaruna: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, óleos e graxas, pesticidas organoclorados, ABS, demanda química de oxigênio (DQO).

- Sub-bacia do Rio Bonito: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, sulfatos, ferro, manganês, chumbo, cobre, cromo e zinco.
- Sub-bacia do Rio Rocinha: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, sulfatos, ferro, manganês, chumbo, cobre, cromo e zinco.
- Sub-bacia do Rio Oratório: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, sulfatos, ferro, DQO.
- Sub-bacia do Rio Laranjeiras: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez.
- Sub-bacia do Rio Palmeiras: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, sulfatos, ferro, manganês, chumbo, cobre, cromo e zinco.
- Sub-bacia do Rio Novo: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez.
- Sub-bacia do Rio Braço do Norte: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, fluoreto, nitrito, nitrato, óleos e graxas, ABS e DQO.
- Sub-bacia do Rio Capivari: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, fluoreto, dureza, nitrito, nitrato, sulfatos, ferro, manganês, cobre, cromo, zinco, óleos e graxas e ABS.
- Sub-bacia do Rio Estiva dos Pregos: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez.
- Sistema Lagunar: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez.
- Rio Tubarão: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais e fecais, nitrogênio total, fosfato, sólidos totais, turbidez, fluoreto, dureza, nitrito, nitrato, sulfatos, ferro, manganês, chumbo, cobre, cromo, zinco, óleos e graxas, DQO e ABS.

Além disto, foram determinados o Índice de Qualidade de Água e a Vazão em estações previamente definidas e coincidentes, na medida do possível, para estabelecer a carga poluidora, em termos de DBO 5.

4.2.1 Cálculo de Vazão

Foram medidas as vazões para calcular a carga poluidora, visando a avaliar o comprometimento em direção à foz do rio e sua contribuição para as águas do Rio Tubarão.

As medições de descarga líquida ou vazão realizada nos cursos d'água servem, entre outras finalidades, para determinar a relação cota x descarga, isto é, saber para cada cota ou nível d'água no ponto em estudo, a descarga líquida correspondente (SANTA CATARINA, 1997).

A capacidade de diluição da carga poluidora de um curso d'água é diretamente proporcional à quantidade (vazão) que flui neste curso d'água, no momento de seu lançamento (SANTA CATARINA, 1997).

São necessárias diversas medições em diferentes cotas (níveis d' água) para determinar a relação cota x descarga em uma determinada seção do rio. Com esta relação conhecida, sabe-se, a cada instante, a vazão na seção em estudo, com uma simples leitura da cota (SANTA CATARINA, 1997).

As medições de vazão foram realizadas pela equipe da CPRM, utilizando molinete marca PRICE, ou micro-molinete, conforme a profundidade da lâmina d' água na seção em estudo.

A importância da medida de vazão durante uma programação de monitoramento é dada pelo fato de se poder com isso determinar a carga poluente, realizando um balanço de massa no recurso hídrico.

4.2.2 Índice de Qualidade de Água - IQA

Com o intuito de facilitar a interpretação das informações de qualidade de água de forma abrangente e útil, foi aplicado o Índice de Qualidade de Água - IQA, por sub-bacia, e em estações localizadas na calha principal do Rio Tubarão.

Este índice, desenvolvido a partir de um estudo realizado pela Nacional Sanitation Foundation, incorpora 9 parâmetros relevantes para a avaliação da qualidade das águas, tendo como determinante principal a utilização dessas para abastecimento público.

O IQA é determinado pelo produto ponderado dos parâmetros: temperatura da amostra, pH, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (5 dias, 20°), coliformes fecais, nitrogênio total, fosfato total, sólidos totais e turbidez.

A seguinte fórmula é utilizada para o cálculo:
$$IQA = \sum_{i=1}^n (q_i \cdot w_i)$$
, onde:
 IQA = Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100;
 q_i = qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido do respectivo gráfico de qualidade, em função de sua concentração ou medida;
 w_i = peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído em função da importância desse parâmetro para a conformação global de qualidade, sendo que $\sum w_i = 1$; e
 n = número de parâmetros que entram no cálculo.

No caso de não se dispor do valor de algum dos 9 parâmetros, o cálculo do IQA é inviabilizado. A partir do cálculo efetuado, pode-se determinar a qualidade das águas brutas que, indicada pelo IQA numa escala de 0 a 100, pode ser classificada para abastecimento público, segundo a tabela 10.

TABELA 10 - ÍNDICE DE QUALIDADE DE ÁGUA

| Escala | Classificação |
|----------|--|
| 80 - 100 | ÓTIMA |
| 52 - 79 | BOA |
| 37 - 51 | ACEITÁVEL |
| 20 - 36 | IMPRÓPRIA PARA TRATAMENTO CONVENCIONAL |
| 0 - 19 | IMPRÓPRIA |

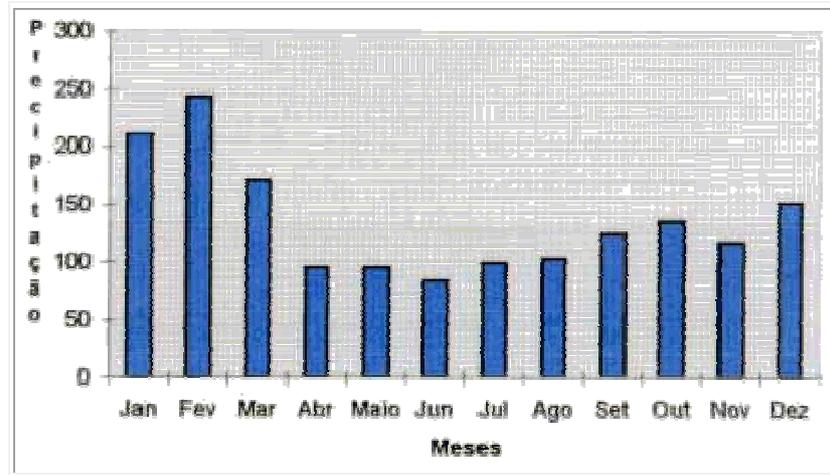
Fonte : CETESB, 1993

4.3 PROCEDIMENTOS DE COLETA E PRINCÍPIO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE

As coletas foram realizadas segundo o Guia Técnico de Coleta de Amostras de Água da CETESB (1987), no mês de abril de 1998, que corresponde ao período de baixa precipitação na área. Segundo BENDER (1998), a análise dos dados pluviométricos do DNAEE, para o período de 1939 a 1996, para a Estação

Pluviométrica localizada no Município de Orleães, coloca em evidência a baixa precipitação para o período abril/maio/junho.

FIGURA 1 - MÉDIAS MENSAIS DE PRECIPITAÇÃO - ESTAÇÃO ORLEÃNS - (1939 - 1996)



Fonte: DNAEE, 1998

MAPA 2: SITUAÇÃO LEGAL DOS RECURSOS HÍDRICOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO TUBARÃO

Nos pontos de amostragem foram coletadas as amostras de água e obtidos valores de temperatura, condutividade e pH. Para isso foi utilizado um pHmetro digital Horiba, Mod. D-24. A condutividade foi medida por processo eletrométrico e representa, aproximadamente, a quantidade de sólidos dissolvidos na água.

A amostra de água para análise de oxigênio dissolvido foi coletada em frasco de vidro próprio para OD, de boca estreita, com rolha de vidro esmerilhada, terminada em bisel, com capacidade variando de 250 a 300 ml. O frasco foi mergulhado a uma profundidade aproximada de 15 cm abaixo da superfície em sentido contrário, enchendo-o completamente para evitar a entrada de bolhas de ar. Considerando que o período entre a coleta e a análise ultrapassaria a 1 (uma) hora, precipitou-se o oxigênio, adicionando 2 ml de sulfato manganoso e a mesma quantidade de iodeto de potássio alcalino.

Para a análise de metais, foram coletadas amostras de água em frascos de vidro com capacidade para 1 litro. As amostras foram preservadas com HN03 1:1 até atingir pH menor que 2, com posterior homogeneização. Este procedimento foi repetido várias vezes, até a medida de pH estabilizar-se a valores inferiores a 2.

Para a determinação de sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão, fosfato, nitrato/nitrito e nitrogênio total foram coletadas, em cada ponto, amostras em frascos plásticos de 5 litros, sem conservante.

As amostras, acondicionadas em isopor e refrigeradas à temperatura de aproximadamente 4°C, foram encaminhadas ao Laboratório de Química da UNISUL para determinação dos parâmetros. Os prazos máximos para análise correspondem a 6 (seis) meses para metais e 7 (sete) dias para os demais parâmetros, com exceção do pH.

A coleta para análise de pesticidas foi realizada utilizando um frasco especial, com cerca de ¾ de litro, as amostras foram refrigeradas até chegar ao laboratório, onde foram congeladas.

A determinação dos metais foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, sendo empregada chama de ar/acetileno para ferro, zinco, chumbo, cobre e manganês e de óxido nítrico/acetileno para cromo, a fim de minimizar efeitos de interferência. O espectrofotômetro é da marca Varian, modelo AA-1275. O princípio

geral do método baseia-se na determinação da concentração do elemento na amostra, por espectrofotometria de absorção, medindo-se a quantidade da radiação, de comprimento de onda característico do elemento, absorvida pelos átomos vaporizados desse elemento na amostra. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento na amostra.

A determinação de sulfatos foi efetuada através do método condutimétrico, com leituras de condutividade feitas pelo equipamento Horiba mod. D24, utilizando titulação com pipeta digital e determinação gráfica do ponto de viragem para cálculo de concentração.

A DQO foi determinada por titulação, cujo princípio geral do método baseia-se na determinação da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, ou seja, sem auxílio de microorganismos. É um importante indicador, embora sua determinação não retrate um fenômeno natural, haja vista que, num corpo d'água, não há condições de oxidação tão enérgicas como as do método. É usado dicromato de potássio que, em meio fortemente ácido, age como oxidante forte. O sulfato de prata é usado como catalisador de reação para oxidação dos compostos nitrogenados, aromáticos e certas cadeias alifáticas. Leva-se a refluxo por duas horas. Após este período de refluxo (onde parte do dicromato é usado para oxidar a matéria orgânica), titula-se o excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal, obtendo-se, assim, a quantidade de dicromato que foi reduzido.

A turbidez foi medida por observação ótica, na qual se procura a semelhança da interferência na passagem dos raios solares através da amostra em análise, com padrões de turbidez conhecida, utilizando o Turbidímetro Micronal, modelo B250.

A DBO foi determinada pelo método da variação da pressão em aparelho OXITOP, através de sensores piezométricos.

Os coliformes totais e fecais foram determinados, usando tubos múltiplos, com caldo fluorocult-LMX modificado. A presença de coliformes totais é indicada por uma cor verde azulada (reação de x-gal) e a do E. coli, por uma fluorescência azul no caldo, quando exposto à luz UV (reação do MUG, visível sob a luz UV-366nm).

O método usado para determinação do nitrogênio total é o colorimétrico. O princípio do método baseia-se na formação de um complexo amarelo-pardo de $I(NH_2)Hg$, que se obtém quando se mistura o reativo de Nessler (I_2Hg_2IK) com uma solução aquosa que contém o íon amônio. A determinação é feita por colorimetria no aparelho CELM, mod 225D.

O aparelho usado para determinação de fosfatos é o espectrofotometro UV/vis, marca CELM, modelo 225D. O método consiste na formação de um complexo de coloração azul com molibdato de amônio e ácido aminonaftol sulfônico.

O método usado para determinação de fluoreto é o colorimétrico, com leitura direta em colorímetro modelo 1200 portátil. Consiste na reação de flúor com zircônio, presente no complexo Zircônio-SPADN, formando um composto incolor. O grau de descoloração é proporcional à quantidade de fluoreto presente na amostra.

O método usado para determinação de dureza é complexométrico com EDTA. O processo consiste na titulação da dureza (incluindo todos os íons di e trivalentes) com uma solução padrão de EDTA - Etileno Diamino Tetracetato de Sódio. Esse composto forma complexos muito estáveis com íons di e trivalentes, incluindo o cálcio e o magnésio. O indicador de negro de eriocromo, revela quando todos os íons causadores da dureza foram complexados.

Os resíduos de pesticidas foram medidos por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo Varian modelo 3700, com coluna DB5, e detector de captura eletrônica. O método consiste nas seguintes etapas:

- 1º- extração com solventes de alta pureza (éter de petróleo), e posterior secagem com sulfato de sódio;
- 2º- separação que consiste na passagem pela coluna em velocidades diferenciadas;
- 3º- identificação que é feita pela comparação do tempo de retenção com padrões de pesticidas pressupostos como presentes. Esta etapa corresponde ao cálculo comparativo da área de picos com o respectivo padrão. A etapa de extração é feita em laboratório especializado, as demais são feitas no cromatógrafo, que possui um computador acoplado.

A determinação de óleos e graxas foi feita pelo processo de extração, por filtração, em filtro de fibra de amianto, em meio ácido, utilizando o solvente soxhlet. Os óleos e graxas podem ter origem em esgotos domésticos, provenientes de resíduos de graxas de alimentos, frituras, gorduras ou de modificações de oleatos ou outros detergentes / sabões. Podem, também, ter origem no efluente de postos de serviços para automóveis ou em indústrias.

O ABS foi determinado por colorimetria, utilizando espectrofotômetro UV/vis, marca CELM, modelo 225D. O método baseia-se na formação de um sal colorido azul, obtido quando o azul de metileno reage, em pH adequado, com surfactantes aniônicos. O sal é solúvel em clorofórmio e a intensidade de cor é proporcional à concentração.