

A influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense

The consequences of mining activities on pH alteration in fluvial waters: following the example of Capivari stream, Paraná carstic region

Elenice Fritzsos

Agrônoma. Doutora em Engenharia Florestal na área de concentração de Conservação da Natureza pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).
Pesquisadora da Embrapa Florestas (CNPf)

Luiz Eduardo Mantovani

Geólogo. Doutor em Geologia pela Universidade de Lyon I. Professor do Departamento de Geologia da UFPR

Anselmo Chaves Neto

Matemático e Engenheiro Civil. Doutor em Engenharia Elétrica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Professor do Departamento de Estatística da UFPR

Eduardo Chemas Hindi

Geólogo. Doutor em Geologia pela UFPR. Professor do Departamento de Geologia da UFPR

Resumo

As atividades de mineração causam vários tipos de impactos ao meio ambiente. Este trabalho apresenta um estudo de impacto sobre recursos hídricos superficiais desenvolvidos numa bacia hidrográfica na região metropolitana de Curitiba (PR), onde se observaram modificações no pH e na alcalinidade nas águas do rio Capivari ocorridas num intervalo médio de doze anos. Foram avaliados 387 dias de amostragem da série 1986/1987 e 1.095 dias da série 1998/2000. Comparando-se as duas séries, observou-se que, ao longo deste período (1986-2000), a média do pH elevou-se, em média, 0,5 unidade, enquanto a alcalinidade aumentou em 15%. De 1980 a 2001, as áreas de mineração desta mesma bacia tiveram uma expansão de aproximadamente 47.000 m²/ano. Avaliações ao longo do rio revelaram, nos locais à jusante e mais próximos das pedreiras, que o pH apresenta valores mais altos, tornando-se alcalino, e a condutividade elétrica aumenta. Esses dados confirmam a hipótese de que a expansão das áreas de mineração provocaria alterações nos valores de pH e de alcalinidade das águas do rio Capivari.

Palavras-chave: mineração; impacto ambiental; ecologia fluvial; qualidade de água.

Abstract

Mining activities causes many kinds of environmental impacts over environment. In this paper we describe the research developed in the Capivari watershed, in the Curitiba metropolitan region, Paraná, Brazil. Alkalinity and pH changes in Capivari stream over 12 years were observed. The sampling program was performed in 387 sampling day's series at 1986/1987, and another period covering 1,095 days from 1998 to 2000. Comparing these series, the pH average was higher in 0,5 unities and the alkalinity were 15% higher within this period of time. From 1980 to 2001, mining areas of metadolomites spread out to an average rate of 47,000 m²/year. Field evaluations carried out on the Capivari stream showed that in regions close to low water streams and closer to stone-pits, the pH level was higher and it became more alkaline as the electric conductivity increased. These data support the hypotheses that the expansion of mining areas would affect the pH and the alkalinity of the Capivari stream.

Keywords: mining; environmental impact; fluvial ecology; water quality.

Introdução e objetivo

A qualidade química, física e biológica das águas fluviais apresenta grande variabilidade e, em ambientes completamente naturais, é influenciada por fatores climáticos (temperatura, umidade, ventos e precipitação), pelos tipos de rochas do substrato, pela vegetação e pela contribuição da água subterrânea e das águas meteorológicas. Além dos fatores naturais, as diversas atividades humanas (agrícolas, urbano-industriais e energético-mineradoras) influenciam o meio aquático e alteram a composição das águas, o que é comum, principalmente em bacias mais antropizadas. Fritzsons *et al* (2004) e Fritzsons, Mantovani e Rizzi (2003) demonstraram, em bacia submetida às atividades agrícolas e mineradoras, as consequências das oscilações de vazão sobre as alterações dos parâmetros de qualidade de água.

As águas dos rios apresentam uma solução de dióxido de carbono, ácido carbônico, íons bicarbonatos, carbonatos e, dessa forma, constituem um sistema que resiste às mudanças de pH. Os valores mais elevados de pH são encontrados, geralmente, em regiões nas quais o balanço hídrico é negativo, onde os corpos de água são influenciados pela água do mar, que recebem contribuições significativas de carbonatos e bicarbonatos, e em regiões cársticas. O pH das águas naturais situa-se entre 6 a 8,5, sendo que valores mais baixos ocorrem em águas com alto conteúdo orgânico e os mais altos em águas eutróficas, águas subterrâneas salgadas e lagos salgados (CHAPMAN; KIMSTACK, 1992). Sob altos valores de pH, ocorre a dissociação dos ácidos carbônicos e acima do pH 8,3 os bicarbonatos também declinam. Em pHs intermediários, os bicarbonatos predominam (ALLAN, 1995).

Quanto à alcalinidade, as águas superficiais raramente excedem os 500 mg-CaCO₃.L⁻¹ (BITTENCOURT; HINDI, 2000). Águas de baixa alcalinidade (<24 mg.L⁻¹ como CaCO₃) apresentam baixa capacidade de tamponamento e, assim, são suscetíveis às mudanças de pH (CHAPMAN; KIMSTACK, 1992). Águas alcalinas e com concentração elevada de cálcio e magnésio podem formar crostas internas nas canalizações de distribuição de água, especialmente quando essas águas são aquecidas. Alguns peixes são muito sensíveis às alterações da alcalinidade, especialmente na fase larval (ROJAS; ROCHA, 2004).

A condutividade elétrica, por sua vez, fornece uma indicação da salinidade de uma solução ou, de forma aproximada, do grau de mineralização das águas e de sua capacidade em conduzir corrente elétrica. Em águas naturais, pode-se esperar uma relação direta entre a condutividade e a concentração de sólidos dissolvidos totais, como demonstrou Hindi (1999). Bittencourt e Hindi (2000) afirmam que a condutividade pode variar entre 50 e 1500 µS/cm em águas superficiais, verificando-se valores mais elevados relacionados às águas subterrâneas. Arcova e Cicco (1998) mencionam que solos pobres e rochas de difícil intemperismo, tais como granitos e gnaisses, propiciam a formação de águas com baixos valores de condutividade.

A resolução 357/2005 (CONAMA, 2005) estabelece, para águas doces (especial e classes 1, 2 e 3), limites de pH de 6 a 9, mas não estabelece limites para condutividade elétrica e alcalinidade.

O objetivo deste trabalho é avaliar a modificação do pH e da alcalinidade nas águas do rio Capivari entre 1986 e 2000 e verificar se essa alteração estaria relacionada à expansão das áreas de mineração de calcário na bacia. A hipótese central é de que, com a expansão das áreas de mineração de calcário, mais carbonato de cálcio e magnésio estariam sendo diluídos nas águas do rio Capivari, elevando o pH das águas e tornando-as mais alcalinas.

Caracterização da área

O estudo se desenvolveu na bacia hidrográfica do Alto Capivari, região metropolitana de Curitiba (RMC), pertencente à bacia do Ribeira do Iguape, do conjunto do Atlântico Leste, situada a norte/nordeste da cidade de Curitiba. A bacia apresenta ao sul e a oeste os divisores comuns às bacias Ribeira e Iguape, e a noroeste os divisores de água da bacia do rio Açungui, com drenagem dominante direcionada ao norte, para o rio Ribeira de Iguape. O clima é o Cfb (Köppen), com pluviosidade média de 1.400 mm e evapotranspiração em torno de 800 mm, não apresentando, em média, estação seca (MAACK, 1981).

A bacia do Alto Capivari apresenta uma área de 126 km² e compreende a região que inclui desde as nascentes do rio Capivari até a estação de tratamento de água São Dimas (ETA São Dimas), da Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar), no exutório da bacia. É uma bacia de sexta ordem e há dois rios principais: o rio Capivari e seu afluente, o rio Bacaetava (Figura 1).

Na área de estudo, predominam pequenas unidades de agricultura familiar produtoras de hortaliças, milho e feijão, bem como poucos animais criados para consumo próprio. Há plantios de bracinga (*Mimosa scabrella* Benth), campos e florestas secundárias. Medidas tomadas de floresta ciliar evidenciam que ela é degradada e, em muitos locais, inexistente (FRITZSONS, 2003). As pequenas propriedades estão dispersas na bacia e há núcleos de adensamento de propriedades e pequenas colônias em alguns pontos, a exemplo da colônia de Várzea do Capivari, próxima à foz da bacia do Alto Capivari.

A região pertence ao Primeiro Planalto Paranaense e ao carste paranaense. Em grande parte da bacia, há substrato de rochas carbonáticas, dispostas em faixas, acompanhadas de filitos e quartzitos, cortados por diques de doleritos. De acordo com o “Projeto Leste Paraná” (CPRM, 1977), folha SG 22-X-D-I, e MINEROPAR (2001), na área estão presentes: Complexo Setuva; Grupo Açungui (Formação Capiru), que ocupa mais de 70% da área de estudo, na forma de metadolomitos, quartzitos, filitos, além de rochas intrusivas básicas do Jurássico-Cretáceo (diques de dolerito). Os aluviões atuais constituem áreas aplainadas, com nível freático raso nas regiões de fundo de vale, recobrando as rochas carbonáticas da Formação Capiru.

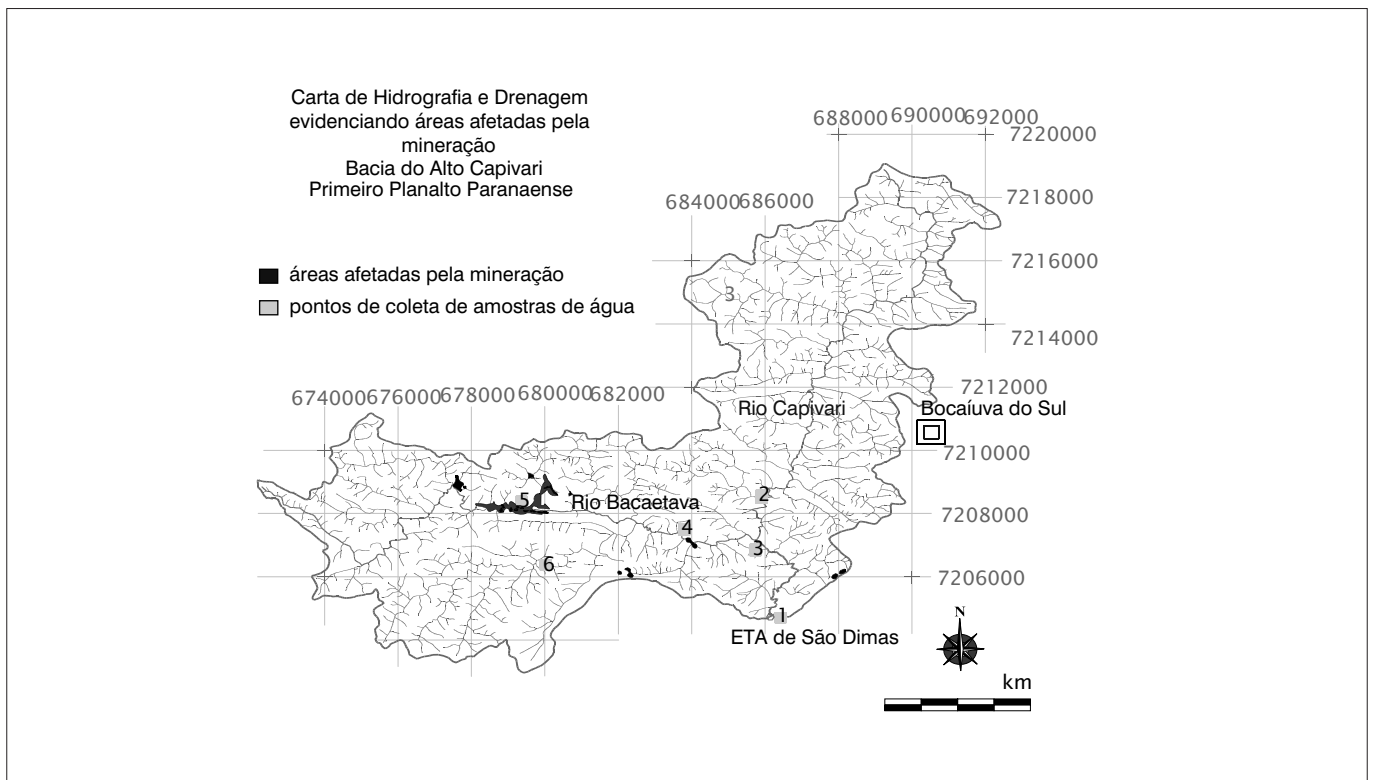


Figura 1 – Carta de hidrografia e drenagem da Bacia do Alto Capivari

Material e métodos

Este trabalho se desenvolveu basicamente em três etapas principais:

1. Coleta, organização e seleção dos dados de pH e alcalinidade das águas do rio Capivari, obtidos na ETA São Dimas (Sanepar), comparando-se estatisticamente os valores obtidos nos anos de 1986 e 1987 (conjunto denominado “série 1986/1987”), aos anos mais recentes de 1998, 1999 e 2000 (conjunto denominado “série 1998/2000”).
2. Análise ambiental detalhada da bacia, avaliando-se o uso e ocupação das terras, nos anos de 1980, 1987 e 2001, por meio de imagens de satélite e fotos aéreas.
3. Investigações de campo com a coleta de 48 amostras de água em seis pontos diferentes da bacia entre 28 de outubro de 2001 e 6 de agosto de 2002, a fim de verificar as informações obtidas nas etapas anteriores.

A seguir, tais etapas serão detalhadas.

Primeira etapa: análise estatística dos dados de água

Foram reunidos os boletins mensais, com dados diários, de análise de qualidade de água do Rio Capivari, da ETA de São Dimas, desde outubro de 1986, quando a ETA iniciou as atividades, até novembro de 1987, com exceção do mês de março, que encontra-se extraviado,

e também dos anos 1998, 1999 e 2000. Os boletins referentes ao período compreendido entre estas duas séries de dados (1986/87 e 1998/2000) foram também extraviados. Não foram coletados os boletins após o ano 2000, pois a partir desta data a ETA de São Dimas foi desativada. Apesar da interrupção no monitoramento após 1987 e anterior a 1998, o resultado do trabalho não será prejudicado, pois a intenção é comparar as duas séries de dados após anos de impacto da mineração na bacia, sendo que estas duas séries estão suficientemente bem amostradas, em termos quantitativos, para que possíveis alterações possam ser caracterizadas.

Nos boletins constam dados de parâmetros da água *in natura*, decantada, filtrada e tratada, relacionados ao monitoramento e tratamento de água para abastecimento. Para alguns parâmetros, a coleta e a análise são feitas diversas vezes ao dia e nunca menos de 15 coletas e análises diárias de cada parâmetro são realizadas. Com todos os dados observados diariamente, na ETA, obtém-se o valor mínimo, o médio e o máximo diários e estes são então transcritos para o boletim.

Dentre os dados coletados na ETA, foram selecionados para este trabalho o pH máximo e mínimo e a alcalinidade máxima dos dados *in natura*. Assim, foram utilizados aproximadamente 387 valores diários da série 1986/1987 e 1.095 valores diários da série de 1998 a 2000. Considerando-se que são feitas, no mínimo, 15 leituras diárias de cada parâmetro analisado, a base dados situa-se entorno de 44.460 dados de leitura para o pH e 22.230 dados para a alcalinidade, pois para ela apenas foi considerado o valor máximo diário.

Como a precipitação exerce uma influência importante na qualidade de água dos rios, devido ao efeito da diluição, estimaram-se os dados pluviométricos das duas estações mais próximas da área: a de Colombo (código DNAEE: 02549090) e a de Bocaiúva do Sul (código DNAEE: 02549051). Os valores médios diários de precipitação foram ponderados por uma adaptação do método de Thiessen, descrito por Beltrame (1994), baseado na área de abrangência das estações em relação à área da bacia de estudo. Assim, delimitando-se a bacia de estudo, quantificando sua área e aplicando o método acima, observou-se que a estação de Bocaiúva exerce, em média, 59,17% de influência sobre os dados de precipitação na bacia, enquanto a estação de Colombo exerce 40,83%. Foram submetidos à análise estatística dados das seguintes variáveis:

- alcalinidade de todo o período, isto é, considerando-se todos os dias;
- alcalinidade em dias com precipitação;
- alcalinidade em dias sem precipitação;
- concentração hidrogeniônica para todos os dias;
- concentração hidrogeniônica em dias com precipitação;
- concentração hidrogeniônica em dias sem precipitação;
- precipitação pluviométrica entre os períodos.

Para o pH, uma vez que a escala de pH é logarítmica, foi necessário deslogaritmizar os dados para efetuar a análise estatística. Sendo assim, considerou-se o valor $1/[H^+]$ ao invés de pH.

Para a aplicação da análise estatística, a série 1986/1987 foi designada como período 1, a série 1998/2000 período 2 e os anos 1998, 1999 e 2000, períodos 3, 4 e 5, respectivamente. A separação dos anos da série 1998/2000 foi feita para indicar anos atípicos ou com alterações mais evidentes e também para verificar uma possível tendência evolutiva na mudança do parâmetro de qualidade de água. Entretanto, neste trabalho apenas considerou-se a resposta comparativa entre a série 1 e a série 2, pois o interesse maior era verificar a alteração dos parâmetros de água num intervalo de tempo relativamente mais longo.

Os dados compuseram duas planilhas diferentes: dias com precipitação e dias sem precipitação pluviométrica. Na primeira, selecionaram-se todos os dias que apresentavam precipitações superiores a 1 mm. Foi escolhido o limite de 1 mm para se obter um maior número de observações, lembrando que ao se trabalhar com uma média ponderada das estações é comum haver precipitação menor que 1 mm, o que é um volume efetivamente muito baixo. Já na planilha sem precipitação, foi estabelecido previamente que os dados numéricos dos parâmetros de água de dois dias seguidos após precipitações maiores que 1 mm não seriam considerados.

Assim, os dados organizados em planilhas foram submetidos à análise estatística por meio do programa *Statgraphics*. Na análise, buscou-se verificar diferenças entre as variáveis e entre os períodos e, por isto, ela foi feita de diversas formas e testando-se a diferença entre valores médios e também entre medianas.

O estudo estatístico compreendeu: a) um sumário com as estatísticas descritivas: valores médios, máximos, mínimos, desvio padrão, variância e a avaliação preliminar de normalidade ou não dos dados através da análise dos coeficientes de assimetria e curtose; b) a tabela da análise da variância clássica com o teste F que avalia a hipótese nula de igualdade das médias; mesmo na ausência de Gaussianidade (distribuição normal), essa técnica pôde ser aplicada devido ao tamanho grande da amostra e ao fato de se tratar de um procedimento robusto; c) o teste de comparação múltipla LSD, que indica qual grupo tem média significativamente diferente das demais e que fornece os limites para se construir o gráfico de médias que é importante para visualização; d) o teste de Kruskal-Wallis, que avalia a hipótese nula das medianas serem iguais ao invés das médias, um procedimento indicado no caso da falta absoluta de Gaussianidade nos dados. O gráfico de “Caixa e Bigodes” constitui sumário estatístico visual dos dados. A caixa central cobre 50% dos valores, estando o 1º e o 3º quartil nos lados das caixas. A linha vertical é a mediana, sendo que o comprimento do entalhe representa 95% do intervalo de confiança da mediana. Os “bigodes” vão além dos valores mais altos e mais baixos. A cruz dentro da figura retangular representa o valor médio. A análise desse gráfico indica as diferenças entre os anos.

Além destas análises, foi verificado se os resíduos do modelo ajustado aos dados da resposta seguem a distribuição normal. Essa verificação foi feita por meio do teste de Kolmogorov-Smirnov e para visualização da forma da distribuição construiu-se o histograma.

A análise de variância teve por objetivo encontrar diferenças entre as séries 1986/1987 e a de 1998 a 2000. Nesta última série, os anos foram considerados conjuntamente e isoladamente (1998, 1999 e 2000).

Segunda etapa: áreas relacionadas à mineração

As áreas relacionadas à mineração foram identificadas, mapeadas e quantificadas nas fotos aéreas de 1970, 1980, 1996 (escalas variáveis) e imagem via satélite de 2001. Considerou-se como área afetada pela mineração: pedreiras, as frentes de lavras em atividade ou desativadas, as frentes de rejeitos de minas, de instalação de beneficiamento de minerais, depósitos de calcário e áreas de fornos de calcário. Todas essas áreas constituem superfícies de locais expostos e recobertos por calcário em fragmentos finos e pó de rocha depositados artificialmente na superfície do terreno. Esses depósitos estão sem cobertura e, portanto, vulneráveis ao vento e a chuva. O pó de calcário se espalha pelo ambiente e cobre a vegetação num raio de centenas de metros, o que pode ser facilmente observado em fotos aéreas, especialmente nas épocas de estiagem.

Terceira etapa: amostragem de campo

Foram realizadas coletas de amostras de água do rio Capivari em locais estratégicos, a fim de verificar a influência das atividades

relacionadas à mineração de calcário na qualidade da água. Os pontos de coleta foram (Figura 1): 1) em frente à ETA São Dimas; 2) no rio Capivari, à montante da confluência com o rio Bacaetava; 3) à montante do ponto 1, e a cerca de 200 m à jusante da confluência do Capivari com o Bacaetava; 4) na rua Aranhas, à montante do ponto 3, sub-bacia do Bacaetava; 5) localizado a oeste da Gruta do Bacaetava, no centro de localização das áreas de mineração de calcário e 6) na sub-bacia do Campestre. Os pontos foram escolhidos com base nos seguintes critérios: sem influência de substrato calcário ou de mineração, caso dos pontos 2 e 6; áreas que apresentam misturas de águas provenientes tanto de locais com substrato calcário e de mineração como de locais sem calcário, pontos 1 e 3 e, finalmente, áreas de influência de calcário/mineração, pontos 4 e 5.

As amostras foram acondicionadas em ambiente refrigerado e analisaram-se o pH e a condutividade elétrica no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela metodologia estabelecida no *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 1995).

Resultados e discussão

Comparação entre qualidade de água das séries 1986/1987 e 1998/2000

Os dados analisados não apresentaram distribuição Gaussiana, e tal informação foi verificada aplicando-se o teste de Kolmogorov-

Smirnov nos resíduos do modelo ajustado na análise da variância clássica, obtendo-se valores de $p < 0,05$. A rigor, foi necessário ainda avaliar as diferenças entre os períodos, comparando-se as medianas pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, e não apenas comparando-se as médias pela análise da variância clássica, que também foi feita conforme justificativa na seção “Material e métodos”. Assim, na análise estatística testou-se a hipótese de igualdade de medianas com visualização no gráfico “Caixa e Bigodes” (*Box and Whisker Plot*), além da tabela da análise da variância clássica com teste F.

Entretanto, os valores médios, por serem mais usuais em termos de valores de referência, e que fizeram parte da estatística descritiva realizada, serão apresentados nas Tabelas 1 a 4.

A falta da premissa de distribuição normal para a análise da variância foi considerada decorrente da alta dispersão dos dados, devido à variabilidade natural de uma bacia bastante antropizada, associada à opção de se trabalhar com dados diários e não médias semanais ou mensais.

Na análise que envolveu a alcalinidade em dias sem precipitação, não houve diferença significativa entre as séries. Para a alcalinidade em dias com precipitação e para a alcalinidade em dias com e sem precipitação, a análise da variância clássica e o teste de Kruskal-Wallis apontaram a existência de diferenças estatisticamente significativas (FRITZSONS, 2003), pois os valores de p dos testes foram inferiores à linha de corte de 0,05. No gráfico da Figura 2, observa-se uma separação nítida das medianas entre o primeiro (86/87) e os demais períodos. Isso se confirma pela Comparação Múltipla (FRITZSONS,

Tabela 1 – Estatísticas descritivas da alcalinidade em dias com precipitação

Períodos	Ano	Dias	Média	Valor máximo	Valor mínimo	Variância	Desvio padrão
1	1986/87	140	75,8	119,0	25,0	741,9	27,2
2	1998 a 2000	404	86,7	114,0	31,0	266,3	16,3
3	98	154	84,8	107,0	37,0	249,7	15,8
4	99	132	86,7	110,0	32,0	252,7	15,8
5	2000	118	89,2	114,0	31,0	296,5	17,2
total		948	85,1	119,0	25,0	350,4	18,7

Nota: alcalinidade em mg.L^{-1}

Tabela 2 – Estatísticas descritivas dos dados dos dias em todo o período, para as duas séries

Alcalinidade	1986 / 1987				1998 a 2000			
	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão
Alcalinidade* com e sem precipitação	87,9	139	17,0	25,6	93,5	124	31	13,2
Alcalinidade com precipitação**	75,8	119	25	27,2	86,7	114	31	16,3

*384 dias amostrados em 86/87 e 1095 dias de 98 a 2000; **140 dias amostrados em 86/87 e 948 dias amostrados de 98 a 2000.

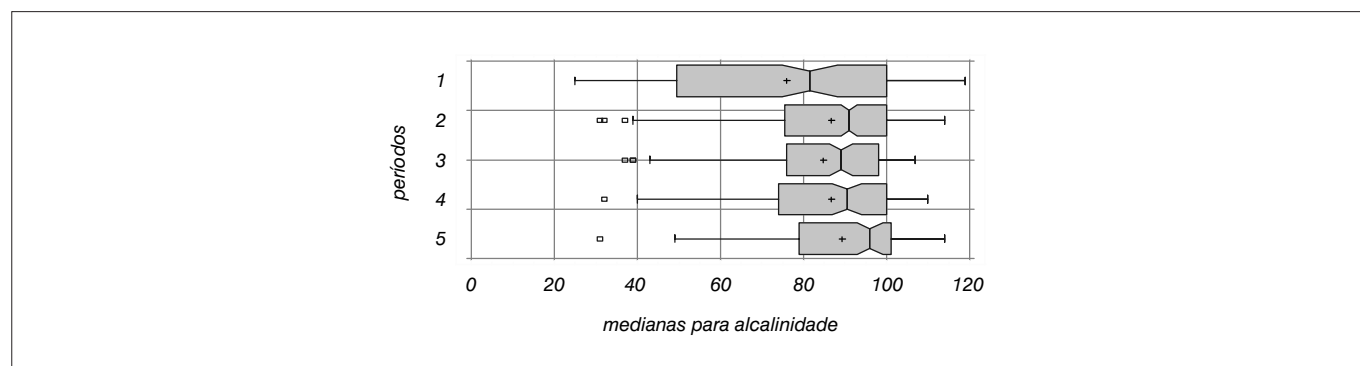
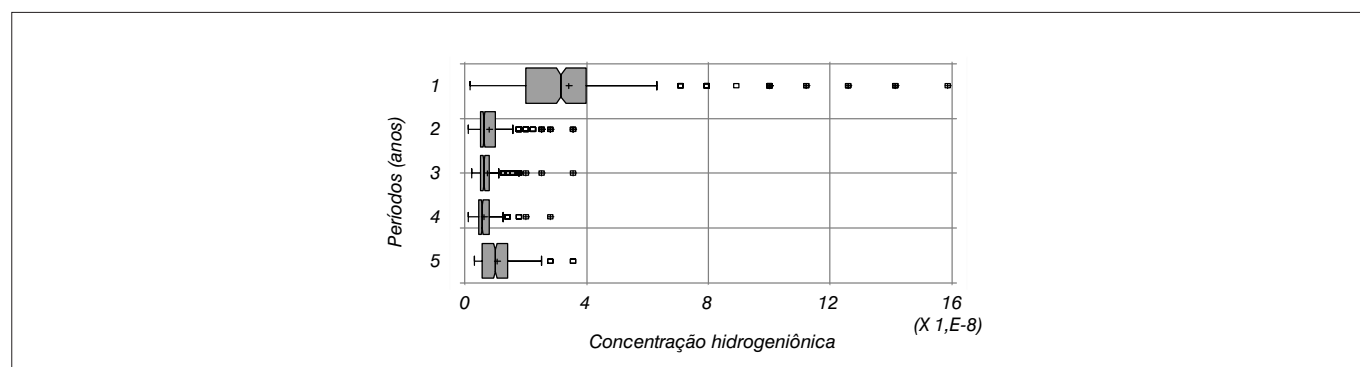
Nota: alcalinidade em mg.L^{-1}

Tabela 3 – Número de dias amostrados, média, valores máximos e mínimos, variância e desvio padrão para a concentração hidrogeniônica todos os dias

Períodos	Ano	Dias	Média	Valor máximo	Valor mínimo	Desvio Padrão
1	1986/1987	384	3,4048E-8	1,58489E-7	1,58489E-9	2,31423E-8
2	1998 a 2000	1095	8,10305E-9	3,54813E-8	1,12202E-9	4,62501E-9
3	98	365	7,38533E-9	3,54813E-8	2,23872E-9	3,91324E-9
4	99	365	6,33564E-9	2,81838E-8	1,12202E-9	2,89423E-9
5	2000	365	1,05882E-8	3,54813E-8	3,16228E-9	5,54599E-9
Total		2574	1,19736E-8	1,58489E-7	1,12202E-9	1,3542E-8

Tabela 4 – Comparação entre os valores médios de concentração hidrogeniônica todos os dias e concentração hidrogeniônica com precipitação e sem precipitação convertidos a pH

Média 1986/1987			Média de 1998 a 2000		
Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 1	Análise 2	Análise 3
Sem precipitação	Com e sem precipitação	Com precipitação	Sem precipitação	Com e sem precipitação	Com precipitação
7,6	7,5	7,4	8,2	8,1	8,0

**Figura 2** – Alcalinidade (mg.L^{-1}) em dias com precipitação**Figura 3** – Concentração hidrogeniônica todos os dias (com e sem precipitação)

2003). Deve-se ressaltar a existência de uma tendência crescente da mediana, sendo o ano 2000 a maior dentre elas.

Além da diferença entre as medianas, houve alteração dos valores médios de $75,8 \text{ mg.L}^{-1}$ (período 1) para $86,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (período 2) (Tabela 1).

A Tabela 2 mostra as estatísticas descritivas referente aos dados considerando alcalinidade todos os dias, isto é, com e também sem precipitação, em comparação àquela que envolve a alcalinidade apenas em dias de precipitação. Os valores médios mostram uma tendência de diminuição da alcalinidade em períodos de precipitação, o que comprova a ação do efeito de diluição sobre a mesma.

Assim, foi possível concluir que houve uma elevação da alcalinidade, evidente em dias de precipitação, estando os valores médios da série 1998/2000 mais elevados e com menor dispersão. A título de comparação, na região de estudo, em observações realizadas em longo prazo e em mais de 30 fontes (água subterrânea), foi encontrado valor de alcalinidade entre 130 e 308 mg.L^{-1} de HCO_3 (PROJETO KARST, 2002), valor superior ao encontrado nas águas fluviais, mas

não muito diferente do valor máximo de alcalinidade encontrado em dias sem precipitação (124 mg.L^{-1}) para a série de 1998 a 2000.

Quanto à concentração hidrogeniônica, todas as três análises efetuadas (concentração hidrogeniônica com precipitação, sem precipitação e com e sem precipitação, isto é, todos os dias) mostraram diferenças entre os períodos, com os valores de p inferiores à linha de corte de 0,05. Houve uma forte diminuição da concentração hidrogeniônica (elevação do pH), como pode ser observado na diferença entre as medianas na avaliação que envolve todos os dias (Figura 3).

Considerando-se valores médios, verifica-se que a concentração hidrogeniônica do período 1 foi de $3,404 \times 10^{-8}$, o que equivale ao pH de 7,5. A média da série de 1998 a 2000 (período 2) foi de $8,10305 \times 10^{-9}$ (pH de 8,1), ou seja, houve uma elevação média de mais de 0,5 ponto no pH (Tabela 3).

A Tabela 4 mostra, de forma comparativa, os valores médios de pH para a série 1986/1987 e a de 1998 a 2000 em três análises: sem precipitação, com precipitação, com e sem precipitação, ou seja, a análise que envolve todos os dias.

Pode-se observar que, nessas três análises, o pH de 1998 a 2000 se manteve sempre mais elevado, mais básico. A título de comparação, na região cárstica do Bambuí, o pH médio foi avaliado em 7,79 (PINTO; MARTINS NETO, 2001 *apud* RAMOS; PAIXÃO, 2003), valor próximo ao encontrado no presente trabalho. Na região de estudo, em observações realizadas em longo prazo e em mais de trinta fontes, foram encontrados valores de pH entre 7,0 e 8,5 (PROJETO KARST, 2002). Este valor é superior ao encontrado nas águas do rio Bacaetava, o que é natural, pois as águas das fontes têm contato mais estreito com as rochas carbonáticas.

Quanto à precipitação, pela análise das médias e medianas não foram evidenciadas flutuações significativas entre os períodos considerados. A média diária de precipitação foi de 4,9 mm/dia para o período de 1986 a 1987, enquanto no período de 1998 a 2000 foi, em média, 4,4 mm/dia. Assim, as alterações nos parâmetros de qualidade de água observados não podem ser justificadas por variações pluviométricas, em volume, entre os períodos.

Assim, avaliando-se a concentração hidrogeniônica e a alcalinidade, observa-se que as duas apresentam uma tendência igual, ou seja, da elevação do valor médio da alcalinidade e da diminuição da concentração hidrogeniônica (elevação do pH) no intervalo de tempo entre 1986 a 2000. Em ambientes naturais este fato dificilmente ocorre, ou seja, um aumento médio de 15% na alcalinidade e de 0,5 ponto no pH em um período de tempo médio curto como este, de 12 anos.

Considerando que não existem indústrias emissoras de efluentes, que a agricultura não é intensiva em toda a bacia e que não existem criações nas margens dos rios, a atividade de mineração poderia ser a causa das alterações, uma vez que os metadolomitos, quando extraídos das pedreiras, liberam carbonato de cálcio e magnésio no ambiente, os quais seguramente tornam o pH da água mais básico. Assim, iniciaram-se as investigações, com coletas de água para análise e avaliação da expansão da atividade mineradora na região.

A expansão da atividade mineradora

A quantificação da expansão das áreas afetadas pela mineração nas fotos aéreas de 1980 e imagem de satélite de 2001 foi constatada (Tabela 5). Observando as fotos aéreas de 1970, a oeste da Gruta do Bacaetava e ao longo da margem direita do rio Bacaetava, em frente ao ponto de coleta 5 (Figura 1), as áreas de mineração apareciam intercaladas a campos de cultivo e florestas de bracatinga. Em 1996, as áreas de mineração coalesceram, desaparecendo muitos dos campos cultivados e dos reflorestamentos de bracatinga (Figura 4). Em 2001, o padrão se manteve e surgiu outro local de mineração ao norte desta área. Assim, a grande concentração das áreas de mineração ocorreu na bacia do Bacaetava, onde há metadolomitos em relevo escarpado.

A expansão das áreas de mineração foi estimada em aproximadamente 47.000 m²/ano entre 1980 e 2001. O fato de esta expansão

ter ocorrido próximo ao leito do rio Bacaetava levanta indícios de que as alterações na alcalinidade e na concentração hidrogeniônica, bem como o aumento da alcalinidade ao longo dos anos estudados, poderiam ser justificadas por este fato. Outro aspecto a ser observado é que foram feitas avaliações do uso e ocupação da terra na bacia durante este período (1986 a 2000) por Fritzsos (2003), e não foram encontradas alterações que pudessem justificar a alteração na qualidade de água, a não ser pela expansão das áreas de mineração.

Assim, investigações de campo foram realizadas para tentar elucidar e ilustrar este evento.

Investigação de campo: avaliação das amostras de água

O resultado das análises de água pode ser verificado nas Figuras 5 e 6. A figura 5 mostra os valores de pH nos pontos de coleta mostrados na Figura 1. As diferentes curvas se referem às oito datas de coletas efetuadas.

Assim, quanto ao pH, nas amostras coletadas houve uma variação entre 6,2 a 8,2 e, nas águas das amostras da Sanepar (ETA São Dimas), o valor mínimo encontrado foi de 6,8 na série 1986/1987 e o valor máximo encontrado foi de 8,95, na série 1998/2000. Pode-se verificar que no exutório da bacia (ponto 1), ele se manteve na faixa entre 7,6 a 7,8; à montante deste ponto (ponto 3); o pH também se manteve nesta faixa (7,6 a 7,9), embora apresentasse uma maior amplitude; já no ponto 2, somente com as águas do Capivari, o pH se mostrou mais baixo do que os anteriores (7,1 a 7,6), evidenciando águas mais neutras. Na bacia do Bacaetava, no ponto 4 (rua Aranhas), ele se elevou a 8 (7,7 a 8,0), sendo que no ponto 5, no núcleo da área

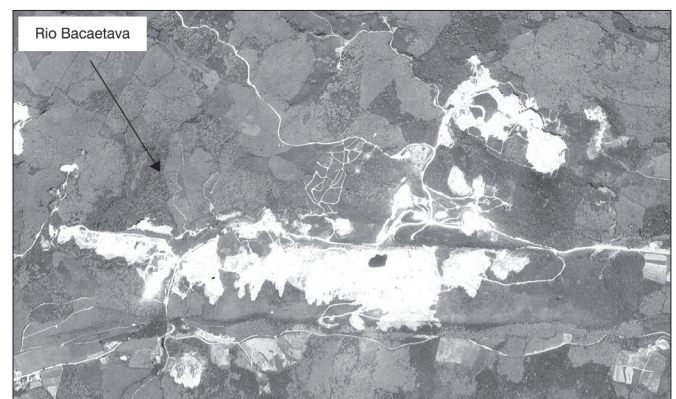


Figura 4 – Coalizão das áreas de mineração de calcário ao longo do rio Bacaetava (escala 1:60.000), 1996

Tabela 5 – Áreas afetadas pela mineração

Ano	Escala	Material analisado	Área afetada (km ²)
1970	1:70.000	Fotos aéreas	0,0098
1980	1:25.000	Fotos aéreas	0,22
1996	1:60.000	Fotos aéreas	1,135
2001		Imagem LANDSAT	1,215

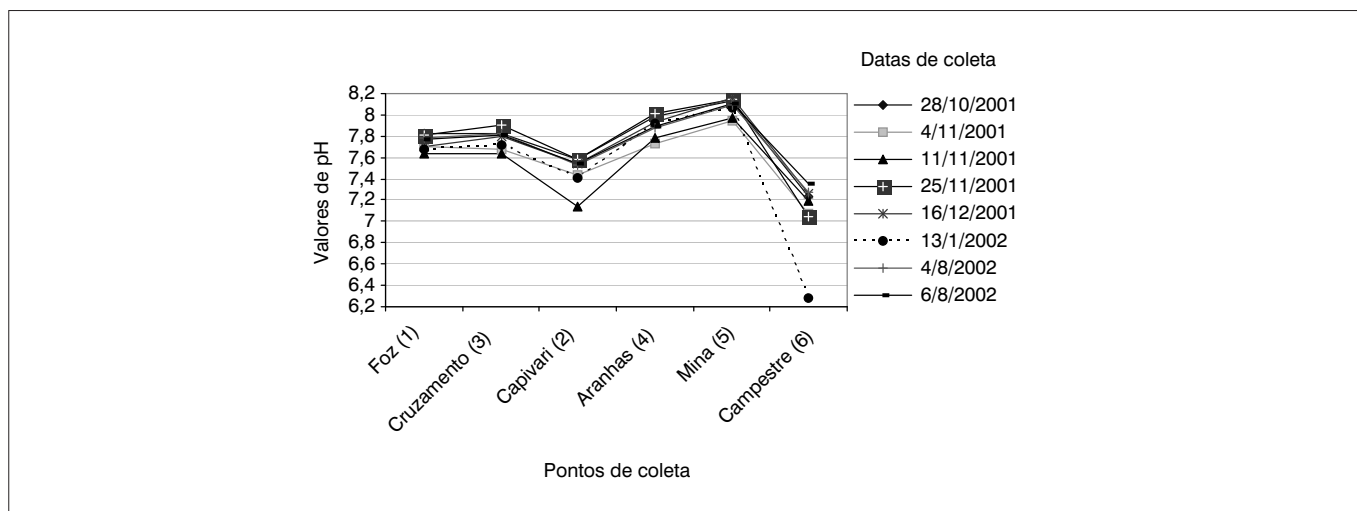


Figura 5 – Valores de pH nos diferentes pontos de coleta e em diferentes datas

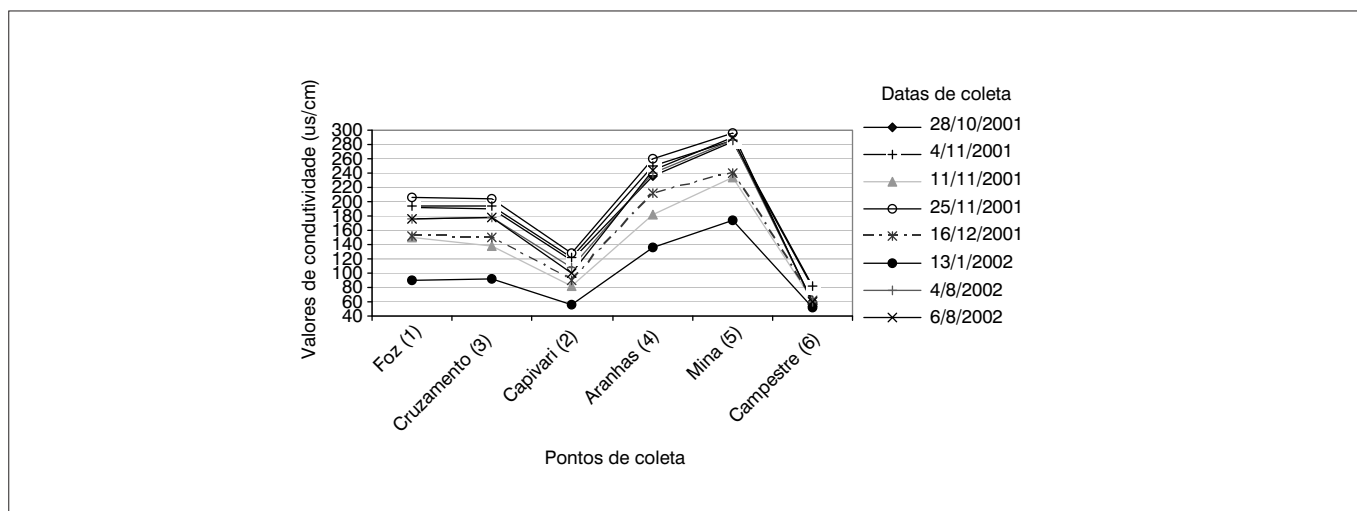


Figura 6 – Valores de condutividade nos diferentes pontos de coleta e em diferentes datas

de mineração e à montante do ponto 4, o pH chegou a 8,2 e o mínimo observado foi de 8 (8,0 a 8,2). No ponto 6, bacia do Campestre, o pH foi o mais baixo encontrado (entre 6,3 e 7,3).

Esses dados evidenciam que, quanto mais próximo das áreas de mineração, mais elevado o pH. Os pHs mais baixos foram encontrados na sub-bacia do Campestre (ponto 6), sobre substratos de filitos e onde não há presença de calcários, e no ponto 2, onde a presença de calcários é pouco expressiva e a atividade mineradora praticamente ausente.

Deve-se observar que na atividade de extração de calcário, especialmente próximo ao ponto 1, há bombeamento de água das cavas de mineração para o rio Bacaetava, o que pode ter contribuído para a elevação do pH dessas águas.

Quanto à condutividade, os valores variaram entre 50 e 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sendo que, a título de comparação, na região cárstica do Bambuí, a condutividade elétrica média é de 463 $\mu\text{S}/\text{cm}$, (PINTO, MARTINS

NETO, 2001 *apud* RAMOS, PAIXÃO, 2003). Nas águas de fontes do carste, na mesma região do trabalho, os valores observados variaram de 208 a 503 (Projeto Karst, 2002).

O comportamento da condutividade foi semelhante ao do pH. Os pontos 1 e 3 variaram entre 90 e 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. No ponto 2, nas águas do Capivari, o valor observado esteve entre 57 e 128; o das Aranhas (ponto 4) entre 136 e 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$, no núcleo da área de mineração (ponto 5) entre 174 e 296 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e o do Campestre (ponto 6) teve menor variação indo de 52 a 81 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Neste ponto 6, a condutividade foi bastante baixa e apresentou pequena variação comparado aos outros pontos de coleta (Figura 6).

Assim, com a amostragem de campo realizada, obteve-se um indicativo de que as áreas mais próximas às pedreiras apresentam um pH mais elevado e uma condutividade elétrica maior, pois quanto mais próximo das pedreiras, maior o pH, culminando em 8,2 no ponto de coleta 5.

Deve-se considerar que há um efeito de diluição desde as nascentes até a foz, e que o ponto de coleta onde há uma condutividade mais elevada e pH maior localizava-se onde o rio apresenta menor vazão, uma vez que este ponto, em comparação aos outros, está mais próximo à nascente, o que pode nos levar a concluir que o que estaria influenciando a alteração do pH seria a vazão. Entretanto, pode-se observar pelos Gráficos 6 e 7 que a condutividade elétrica é mais sensível à alteração de vazão do que o pH, uma vez que há uma maior oscilação nas diferentes datas de coleta mas, mesmo assim, ela manteve o mesmo comportamento de apresentar níveis mais elevados de condutividade no ponto de coleta 5, ou seja, independentemente da vazão que o rio apresenta.

O Campestre (ponto 6) e o Capivari (ponto 2) apresentam um comportamento semelhante, com valores menores de pH e de condutividade. Isso pode ser explicado pelo efeito do substrato de filitos da bacia receptora do corpo fluvial associado à falta de pedreiras de calcário nessas bacias. Assim, essas águas tendem a ser mais ácidas e com níveis mais baixos de condutividade elétrica.

Conclui-se que há indícios de que, quanto mais próximo do núcleo das pedreiras, mais básico é o pH e maior é a condutividade elétrica. As águas provenientes de locais sem pedreiras ou substrato de rochas não carbonáticas apresentaram os mais baixos valores de pH e de condutividade.

Conclusões e recomendações

A expansão das áreas de mineração, estimada em aproximadamente 47.000 m²/ano entre 1980 e 2000, parece ter desencadeado uma elevação do pH e da alcalinidade das águas do rio Capivari. O pH aumentou em média 0,5 ponto, e a alcalinidade, em períodos de precipitação, também elevou-se em 15%, não havendo variação perceptível na precipitação quando se consideram estes anos. Deve-se observar que o período de observação dos boletins, apesar de haver uma interrupção, é praticamente coincidente com o período de expansão das áreas mineradas.

Investigações de campo sugerem que nas proximidades e à jusante das pedreiras, o pH se encontra sempre mais elevado, e a condutividade elétrica é maior do que em pontos onde não existem pedreiras ou substrato calcário.

Durante a análise estatística, tornou-se clara a necessidade de se aplicar o teste de Kruskal-Wallis devido à falta de Gaussianidade

dos dados. A Gaussianidade é uma premissa à aplicação da análise da variância clássica. Assim, a hipótese nula testada foi a de que os grupos possuem mesma mediana, ao invés de médias iguais, como seria no caso da ANOVA clássica. Isso decorre da alta dispersão dos dados inerente à variabilidade natural de uma bacia bastante antropizada. Da mesma forma, corresponde à opção de um trabalho direto com dados diários e não com dados médios de uma semana, um mês e assim por diante. A análise de variância mostrou-se útil ao identificar parâmetros que se alteraram entre duas séries consideradas e entre períodos. A análise separada dos dados dos parâmetros em períodos com e sem o evento da precipitação foi importante, pois revelou um nítido comportamento da bacia influenciado pela pluviometria, facilitando o estabelecimento de comparações entre as séries.

O resultado da coleta de dados de água no campo, apesar do caráter ilustrativo devido ao pequeno número de amostragem, foi bastante útil para elucidar os fenômenos que ocorreram localmente, a exemplo das áreas afetadas pela mineração. Investigações com coletas mais numerosas poderão dar prosseguimento a este trabalho e confirmar os resultados obtidos.

Quanto à exploração dos metadolomitos, tendo em vista a alta demanda deste recurso mineral, a tendência é o deslocamento e a expansão das frentes de lavras e exploração de novas jazidas, ampliando ainda mais as áreas afetadas pela mineração. Entretanto, essa exploração deveria seguir as normas legais no que se refere à regeneração dos sítios de lavras abandonadas, ao estabelecimento de perímetros de proteção de rios, lagos e nascentes, à manutenção das florestas ciliares e à exploração por bancadas, mobilizando superfícies de terreno e volumes de solo mais reduzidos.

Conclui-se que a qualidade de água do rio Capivari e Bacaetava sofre influência das atividades de mineração de calcário e que as implicações de tais alterações no corpo hídrico deveriam ser estudadas, especialmente na biota do ecossistema aquático.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Sanepar pelos dados de qualidade de água cedidos para a composição deste trabalho, ao LPH da UFPR pelas análises de condutividade realizadas e, em especial, ao geólogo Aldo Maffei Prieto Fernandes, da Sanepar, pelo tratamento da imagem de satélite e quantificação das áreas afetadas pela mineração.

Referências

ALLAN, D. *Stream ecology: structure and function of running waters*. London: Chapman & Hal, 1995.

APHA/AWWA/WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. Washington, DC, 1995.

- ARCOVA, F.C; CICCO, V. *Pesquisas em microbacias hidrográficas no laboratório de hidrologia florestal Walter Emmerick, Cunha, SP*. II - Qualidade de água e Geoquímica. In: I FÓRUM GEO-BIO-HIDROLOGIA. Anais, Curitiba, UFPR, p. 201-210, 1998.
- BELTRAME, A.V. *Diagnóstico do meio físico de bacias hidrográficas: modelo e aplicação*. Florianópolis: UFSC, 1994.
- BITTENCOURT, A.V.L.; HINDI, E.C. *Tópicos de hidroquímica*. In: III CURSO SUDAMERICANO SOBRE EVALUCIÓN Y VULNERABILIDAD DE ACUÍFEROS, Asunción, Itaipú binacional, OEA, 2000.
- CHAPMAN, D; KIMSTACK, V. The selection of water quality variables In: CHAPMAN, D (Ed.). *Water quality assessment*. London: Chapman & Hall Ltd., 1992. p. 51-117.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). *Resolução 357*. Classificação das águas, de 17 de março de 2005, Diário Oficial da União, Brasília, DF, 31 mar. 2005. Seção 1.
- FRITZSONS, E. *Avaliação temporal da qualidade de água como diagnóstico do uso e ocupação das terras na bacia do Alto Capivari, região cárstica curitibana, PR*. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2003.
- FRITZSONS, E. et al. As alterações da qualidade de água do Rio Capivari com o deflúvio: um instrumento de diagnóstico de qualidade ambiental. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, ABES, v. 9, n. 1, p. 239-248, 2004.
- FRITZSONS, E.; MANTOVANI, L.E.; RIZZI, N.E. A influência da vazão, precipitação e uso da terra na alteração do número de coliformes em ambiente lótico do carste curitibano. *Revista de Estudos Ambientais*, FURB/Instituto de Pesquisas Ambientais, n. 5, p. 66-75, 2003.
- HINDI, E.C. *Caracterização hidroquímica e hidrogeológica das fontes cársticas da bacias dos rios Tumiri, Água Comprida, Fervida e Ribeira das Onças, Colombo, PR*. 127 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.
- MAACK, R. *Geografia física do Estado do Paraná*. 2. ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1981.
- MINEROPAR. *Projeto Calcário*: distrito mineiro de Capiru. Curitiba: SEIT, 2001. 1CD-ROM.
- RAMOS, M.L.S.; PAIXÃO, M.M.O.M. *Disponibilidade hídrica de águas subterrâneas – Produtividade de poços e reservas exploráveis dos principais sistemas aquíferos*. Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia do Rio São Francisco. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), 2003.
- ROJAS, N.E.T.; ROCHA, O. Influência da alcalinidade da água sobre o crescimento de larvas de Tilápia do Nilo. *Maringá*, v. 26, n. 2, p. 163-167, 2004. [On-line]. Disponível em: www.periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciBioSci/article/viewPDFInterstitial/1630/980. Acesso em: 2 jul 2009.