

HIDROGEOQUÍMICA E POLUIÇÃO DAS ÁGUAS FLUVIAIS DA BACIA DO RIO PAQUEQUER, TERESÓPOLIS (RJ)

Luiza Almeida Villar de QUEIROZ ¹, Carla Semiramis SILVEIRA ¹, William Zamboni DE MELLO ¹, Renata Barbosa ALVIM ¹, Méri Domingos VIEIRA ²

(1) Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense. Outeiro de São João Batista, s/n – Centro. CEP 24020-141. Niterói, RJ. Endereços eletrônicos: luizavq@gmail.com; carla@geoq.uff.br; zamboni@geoq.uff.br; renatabalvim@gmail.com

(2) Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n – Centro. CEP 24020-141. Niterói, RJ. Endereço eletrônico: gqimeri@vm.uff.br

Introdução

Materiais, métodos e técnicas

Área de estudo

Coleta e tratamento das amostras

Análise mineralógica

Análises químicas

Análise estatística

Resultados e discussão

Mineralogia em suspensão

Hidrogeoquímica fluvial

Indicadores de poluição

Fosfato

Razão Na^+/H_4SiO_4

Análise estatística multivariada

Conclusões

Agradecimentos

Referências bibliográficas

RESUMO - O processo de intemperismo e a contribuição antrópica foram caracterizados na bacia de drenagem do rio Paquequer (Teresópolis, RJ) através da mineralogia do sedimento em suspensão e da hidrogeoquímica fluvial. Foram amostrados quinze pontos ao longo do canal principal do Paquequer e seus principais tributários. A mineralogia do material em suspensão é dominada pela caulinita, gibbsita e quartzo, indicando o processo de monossilatização das rochas. Os principais constituintes inorgânicos solúveis das águas fluviais da bacia do rio Paquequer são: 1) a sílica (H_4SiO_4), advinda do intemperismo; 2) o cloreto (Cl^-), proveniente da água da chuva e dos lançamentos de esgotos domésticos; e o sódio (Na^+), procedente dessas três fontes. A razão Na^+/H_4SiO_4 mostrou ser um bom indicador de poluição atribuída à descarga de esgotos domésticos em bacias de drenagem gnáissica-granítica, como a do Paquequer. A jusante dos limites do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, as águas do Paquequer passam a receber lançamentos de esgotos domésticos. Os pontos de amostragem mais poluídos do canal principal do Paquequer foram aqueles situados dentro do perímetro urbano de Teresópolis e no córrego Fisher, um tributário que drena o aterro sanitário municipal.

Palavras-chave: Bacia de drenagem, intemperismo, hidrogeoquímica, poluição hídrica, esgotos domésticos.

ABSTRACT - Weathering and pollution of the Paquequer watershed (Teresópolis, RJ) were evaluated based on the mineralogy of suspended sediments and the stream hydrogeochemistry. Fifteen sampling points along the main river channel and major tributaries were selected. The composition of suspended sediment shows mainly kaolinite, gibbsite and quartz, which indicate monossilatization process from rocks. Hydrogeochemistry is dominated by 1) Silica (H_4SiO_4) from weathering, 2) Chloride (Cl^-) from rainfall and sewage sources and 3) Sodium (Na^+) from all three sources. Na^+/H_4SiO_4 ratio proved to be a very good pollution indicator in gneiss granitic watersheds as Paquequer watershed. Wastewater comes to Paquequer river downstream Serra dos Orgãos National Park. The polluted points are mainly inside the city, along the main stream and the affluent (Fisher) that drains the landfill.

Keywords: watershed, weathering, pollution, hydrogeochemistry, domestic wastewater

INTRODUÇÃO

A carga de sedimentos em suspensão e a carga dissolvida de constituintes inorgânicos nos rios decorrem do intemperismo dos continentes e fazem parte do ciclo tectônico de soerguimento de montanhas, denudação e deposição nos oceanos (Raymo et al., 1988). No entanto, as atividades humanas estão modificando as concentrações das espécies químicas presentes nos rios devido ao aumento contínuo da população que, ao utilizar os recursos naturais, que são finitos, gera inexoravelmente alguma poluição (Braga et al., 2005; Meybeck, 2003). A hidrogeoquímica de uma bacia de drenagem reflete, além dos processos naturais (resultantes das interações entre a hidrosfera e a litosfera, biosfera e atmosfera), a contribuição antrópica. A poluição provocada por esgotos domésticos e uso de fertilizantes na agricultura é uma das grandes fontes de Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} e parcialmente K^+ em rios (Berner & Berner, 1987). Desta forma, a composição química dos rios é resultante da mistura de fontes naturais e antrópicas.

No Brasil, os primeiros estudos relacionando, mais especificamente, a geologia, a mineralogia e a hidrogeoquímica tiveram início na Amazônia, com significativo avanço desse conhecimento ao longo dos últimos 40 anos (Gibbs, 1967; Stallard, 1985; Lesack, 1993; Souza et al., 2001; Mortatti & Probst, 2003; Guyot et al. 2007; Williams et al., 1997; Galvão et al., 2009). Por outro lado, os trabalhos realizados na região sudeste do Brasil, considerando também a poluição fluvial, indicam que a mistura de fontes, em escala maior tal como grandes bacias de drenagem, dificulta a delimitação da contribuição dos processos naturais (Mortatti et al. 2008; Martinelli et al. 1999; Moura et al., 2010).

Os estudos em pequenas e médias bacias de drenagem identificam melhor os processos geoquímicos atuantes, sejam eles antrópicos e/ou naturais. Entre os trabalhos de hidrogeoquímica fluvial neste tipo de bacia de drenagem no sul e sudeste do Brasil destacam-se vários relacionados à discussão do processo de intemperismo (Szikszay, 1973; Bittencourt,

1980; Ovalle, 1985; Silveira & Coelho Netto, 1999), assim como de caracterização ambiental (Yabe & Oliveira, 1998; Carmo et al. 2005; Markewitz et al., 2006; Oliveira et al. 2009; Coradi et al. 2009; Souza & Tundisi, 2010).

As águas fluviais da bacia hidrográfica do rio Paquequer, em Teresópolis (RJ), são um exemplo de ocorrência da contribuição de diferentes fontes, naturais e antrópicas. A cabeceira do rio Paquequer encontra-se em uma área com cobertura florestal natural dentro dos limites do Parque Nacional da Serra dos Orgãos (PARNASO). Fora dos limites do PARNASO, o rio incorpora cargas de esgoto doméstico não tratado, recebe águas de um afluente que drena o aterro sanitário municipal e próximo à sua foz, verifica-se a contribuição de atividades agropecuárias. O aporte de esgotos domésticos foi diagnosticado pela presença de cafeína e aumento das concentrações de fosfato e compostos nitrogenados (Gonçalves, 2008). Estudos da composição química das águas de chuva indicam a presença majoritária de NH_4^+ , SO_4^{2-} e Cl^- nesta contribuição (Rodrigues et al., 2007). As altas concentrações de SO_4^{2-} e NH_4^+ na chuva sugerem influência antrópica da queima de combustíveis fósseis, possivelmente transportados da Região Metropolitana do Rio de Janeiro através da circulação dos ventos, enquanto o Cl^- é oriundo dos aerossóis marinhos (Rodrigues et al., 2007). As principais espécies químicas inorgânicas das águas fluviais da bacia do rio Paquequer dentro dos limites do PARNASO são o Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- , associados ao aporte atmosférico e o Na^+ e K^+ , provenientes do intemperismo de rochas (Rodrigues, 2006).

Face o pouco conhecimento sobre a hidrogeoquímica das águas fluviais da bacia do rio Paquequer e a influência antrópica nesse sistema, objetivou-se caracterizar, durante o período de estiagem (quando a diluição é mínima), a hidrogeoquímica fluvial com base nos processos de intemperismo das rochas e na contribuição humana no que tange as descargas de esgotos domésticos e disposição de lixo urbano na bacia.

MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS

Área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Paquequer drena uma área de 269 km² no município de Teresópolis, região serrana do estado do Rio de Janeiro (Figura 1). O rio Paquequer deságua no rio Preto, afluente do Piabanha, pertencente à bacia do rio Paraíba do Sul, e seu canal

principal é de 5^a ordem, com aproximadamente 38 km de comprimento. O rio Preto, a montante de onde o Paquequer deságua abastece o município de Teresópolis em uma taxa média de 430 L/s (Prefeitura Municipal de Teresópolis, 2006).

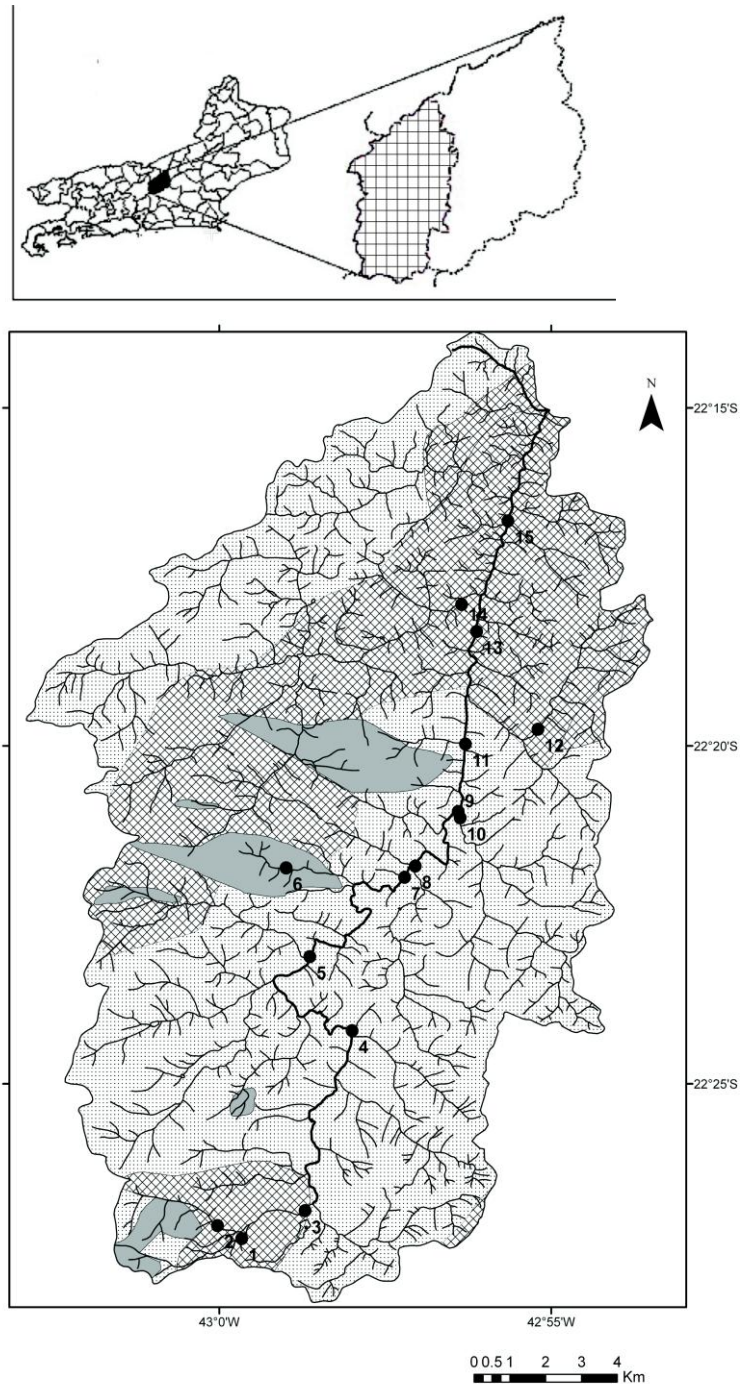


Figura 1. Localização da bacia do rio Paquequer no município de Teresópolis, estado do Rio de Janeiro e dos pontos de amostragem com rede de drenagem e a geologia da bacia. Gnaiss Batólito Serra dos Orgãos (cinza claro); Migmatito (padrão quadriculado) e Granito Teresópolis (cinza escuro). Dados de geologia obtidos de UERJ/IBGE (1999).

A bacia hidrográfica do Paquequer retrata três ecossistemas principais. A sua nascente encontra-se dentro do PARNASO em ambiente de floresta de Mata Atlântica. O médio curso atravessa a cidade de Teresópolis, onde incorpora os efluentes do núcleo urbano do município (o município não dispõe de tratamento de esgoto) e os efluentes de um aterro sanitário. Por fim, no seu baixo curso ocorrem as contribuições de pecuária extensiva e agricultura. As áreas florestais, em diferentes estágios de sucessão, contemplam 47% da bacia, a área urbana 10%, a área rural (pastagens e agricultura) responde por 38% e os afloramentos rochosos são 5% (Silveira & Silva, 2010).

O clima é Mesotérmico Brando (umidade média de 84% e temperatura média de 18°C) com pluviosidade anual variando de 1500 a 3000 mm entre a foz e a cabeceira. As chuvas predominam na estação do verão (Silveira & Ramos, 2007). O relevo é montanhoso, com altitudes variando de 700 a 2000 m. A forma da bacia alongada (Silva, 2006), a área urbana, a presença de grandes declividades e muitos afloramentos rochosos são responsáveis pela resposta hidrológica rápida no canal fluvial às entradas de chuvas, gerando frequentes enchentes no núcleo urbano de Teresópolis (Vieira & Cunha, 2008). Cálculos de erosão baseados na carga de sedimentos em suspensão indicam uma taxa média de 1,3 t/ha/ano, associada ao período chuvoso (Silveira & Rodrigues, 2009).

Um sistema de falhas NE-SW e NW-SE condiciona o padrão de drenagem retangular da bacia (Silva, 2006). Três unidades litológicas principais (granito, gnaisse e migmatito) compõem a geologia da bacia, sendo similares em relação à composição química e mineralógica. A composição mineralógica principal delas é dada por quartzo (SiO_2), K-feldspato (microclina KAlSi_3O_8), plagioclásio de composição sódica dominante ($(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Si}_3\text{Al}_{1+x}\text{O}_8$), mica tipo biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), hornblenda ($(\text{Ca},\text{Na})_{2-3}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_5\text{Si}_6(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), ocorrendo subordinadamente allanita ($(\text{Ca},\text{Ce})_3(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$), titanita ($\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$), epidoto ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$), mica tipo

muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), zircão ($\text{Zr}(\text{SiO}_4)$) e fluorita (CaF_2) (Grossi Saad *et al.*, 1980; Junho, 1982; Tupinambá, 1999).

A Unidade Granito Teresópolis (idade em torno de 450 Ma) é composta por (Hornblenda)-Biotita Monzogranito (Junho, 1982). Estas rochas ocorrem em 6% da área da bacia, na forma de lentes, principalmente no médio curso da bacia e também nos divisores (Figura 1). Esta litologia destaca-se na paisagem com a presença de alta declividade, muitos afloramentos rochosos, solos litólicos e depósitos de colúvios com grandes blocos em uma matriz argilosa (devido a sua grande homogeneidade textural e idade recente) (Silveira & Ramos, 2007).

A Unidade Batólito Serra dos Órgãos de idade 559 Ma (Tupinambá 1999) é composta por (granada)-(hornblenda)-biotita granito gnáissico a (granada) leucogranito com foliação NE-SW (Grossi Saad, *et al.*, 1980). É a unidade dominante na bacia (60%), originada do metamorfismo de um granito (Figura 1). Na paisagem, estas rochas se apresentam de forma similar às do granito Teresópolis, porém com relevo menos acentuado, o que o torna mais favorável ao desenvolvimento de perfis de intemperismo mais profundos (Silveira & Ramos, 2007).

As rochas da Unidade Rio Negro tem idade entre 630-595 Ma e são constituídas por migmatitos heterogêneos a leuco-granitos localmente bandados (Tupinambá, 1999). Esta unidade ocorre em 34% da área da bacia, principalmente na porção superior e média da bacia (Figura 1). A Unidade Rio Negro tem um comportamento mais distinto na paisagem marcada pela presença bem distribuída de perfis de intemperismo *in situ*, colúvios e poucos afloramentos rochosos. A presença de maior área de latossolos e o alargamento dos vales com retrabalhamento de depósitos (colúvio-alúvio) é uma evidência do maior tempo de evolução deste relevo em relação às demais litologias (Silveira & Ramos, 2007).

Diques de basalto, diabásio e microgabro de direção NE-SW e idade 200 Ma se encontram dispersos pela bacia e constituem menos de 1% da área.

Coleta e tratamento das amostras

A campanha de coleta de amostras de água do rio Paquequer foi realizada durante o período de estiagem (agosto de 2010). Na escolha deste período objetivou-se retratar a influência do intemperismo uma vez que a principal fonte de abastecimento dos rios, nesta época, são as águas subterrâneas, não havendo praticamente diluição devido às chuvas (Fetter, 1988). Nos 15 dias anteriores à amostragem não foi registrada precipitação e a vazão próximo a sua foz registrava um valor baixo ($3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), compatível com a série histórica.

Foram coletadas amostras em quinze pontos na bacia do rio Paquequer sendo nove no canal principal (pontos 1 e 3 no alto curso, pontos 4, 5 e 7 no médio curso e pontos 9, 11, 13 e 15 no baixo curso) e seis nos seus principais afluentes (pontos 2, 6, 8, 10, 12 e 14). Cada ponto foi escolhido considerando diferenças litológicas e de uso do solo distintas que pudessem interferir nos processos hidrogeoquímicos (Tabela 1 e Figura 1). Em 5 pontos foram coletadas amostras em duplicata.

Tabela 1. Localização dos pontos de amostragem e tipo de litológico drenado

Ponto	Nome do rio	Localização	Tipo litológico drenado
1	Paquequer	PARNASO	Granito e migmatito
2	Beija Flor	PARNASO	Granito e migmatito
3	Paquequer	PARNASO	Granito, gnaiss e migmatito
4	Paquequer	Centro urbano	Granito, gnaiss e migmatito
5	Paquequer	Centro urbano (Cascata Imbuí)	Granito, gnaiss e migmatito
6	Príncipe	Bairro Jardim Salaco	Granito
7	Paquequer	Bairro Poço do Peixe	Granito, gnaiss e migmatito
8	Fisher	A jusante do aterro sanitário	Gnaiss
9	Paquequer	Bairro Hospedaria	Granito, gnaiss e migmatito
10	Albuquerque	Bairro Hospedaria	Gnaiss
11	Paquequer	Bairro Biquinha	Granito, gnaiss e migmatito
12	Boa Vista	Localidade Boa Vista	Migmatito
13	Paquequer	Bairro Pessegueiros	Granito, gnaiss e migmatito
14	Santa Rita	Bairro Cruzeiro	Granito, gnaiss e migmatito
15	Paquequer	Bairro Providência	Granito, gnaiss e migmatito

As amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de $0,22 \mu\text{m}$ de poro e resfriadas no mesmo dia da coleta. Depois de filtradas as amostras foram divididas em duas alíquotas: a) adição de ácido nítrico concentrado ultrapuro (pH~1), para as análises de espectroscopia de massa por plasma indutivamente acoplado e espectrofotometria e b) alíquota congelada destinada às análises por cromatografia de íons.

As amostras de água (aproximadamente 10 L) para análise mineralógica do material em suspensão foram decantadas por aproximadamente 48 horas e o sobrenadante foi drenado sendo o restante (aproximadamente 500 mL do volume inicial) retirado por evaporação a 40°C em estufa (adaptado de Horowitz, 1986).

Nos locais de coleta foram realizadas medições dos parâmetros físico-químicos pH,

condutividade elétrica, temperatura, potencial oxidação-redução e totais de sólidos dissolvidos, por meio de sonda multiparâmetro portátil Hanna HI 9828.

Análise mineralógica

A mineralogia do material em suspensão foi analisada por difração de raios-X, no Laboratório de difratometria de raios-X da Universidade Federal Fluminense (LDRX) usando um difratômetro BRUKER – D8 com condições de geometria Bragg-Brentano $\theta - \theta$, fendas 1° , $0,2^\circ$ e monocromador com varredura em 2θ de 2° a 70° , passo de $0,05^\circ$ e tempo de leitura de 3 s.

Análises químicas

As espécies Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , e SO_4^{2-} foram determinados por cromatografia de íons

DIONEX modelos ICS-1100 (para cátions) e ICS-2100 (para ânions) com detectores condutimétricos. O eluente utilizado para a análise de cátions consistiu de uma solução 11 mmol L⁻¹ de H₂SO₄. Para a análise dos ânions foi empregado um sistema de gerador de eluente constituído de um cartucho de KOH comercial fornecido pela DIONEX. Desta forma, foi possível realizar análises cromatográficas através de um sistema de gradiente de concentração, possibilitando uma melhor otimização do método. Para o método desenvolvido a concentração de KOH variou ao longo da análise de 15 a 50 mmol L⁻¹ de KOH. Os elementos Si, Fe e Al, foram analisados por espectroscopia de massa com plasma

indutivamente acoplado (ICP-MS). A determinação de HPO₄²⁻ foi feita por espectrofotometria de absorção molecular.

As formas nitrogenadas dissolvidas foram analisadas e os resultados encontram-se em Alvim (2012).

Análise estatística

A análise estatística dos dados foi desenvolvida com o programa Statistic 8.0. Para extrair indicadores de fontes de rocha e de usos diversos foi utilizada análise estatística multivariada não paramétrica por componentes principais, considerando-se 15 casos (pontos de amostragem) e 14 variáveis (parâmetros físico químicos e concentrações químicas).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogia em suspensão

Em comum, todos os pontos apresentaram na mineralogia do material em suspensão a presença de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), gibbsita (Al(OH)₃) e quartzo (SiO₂) (Figura 2 e Tabela 2). Os pontos situados no alto curso da bacia de drenagem e os afluentes apresentaram picos bem definidos indicando minerais mais bem cristalizados, ao contrário dos pontos do canal principal do Paquequer, que em virtude da influência de muita matéria orgânica de esgoto, tiveram os sinais dos difratogramas prejudicados (principalmente os pontos 4 e 5). Em uma estimativa semi-quantitativa dos difratogramas foi possível detectar que os pontos 3 e 6 foram os que apresentaram maior percentagem de mica (provavelmente biotita

intemperizada) e microclina, com uma menor parcela de minerais secundários, tais como a gibbsita (Al(OH)₃) e a caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄). Os resultados das sub-bacias refletiram as litologias. Na área de drenagem do granito (ponto 6) e do gnaiss (ponto 10) ocorre mica, microclina, quartzo, caulinita e gibbsita, enquanto na bacia hidrográfica que drena a unidade de migmatitos ocorre somente quartzo, caulinita e gibbsita (Figura 2 e Tabela 2). Geomorfologicamente, as áreas da bacia ocupadas pelas rochas da unidade do migmatito são caracterizadas por serem as mais rebaixadas da paisagem, indicando estarem em condições de intemperismo mais avançado e por isso disponibilizando para a fase em suspensão minerais mais estáveis.

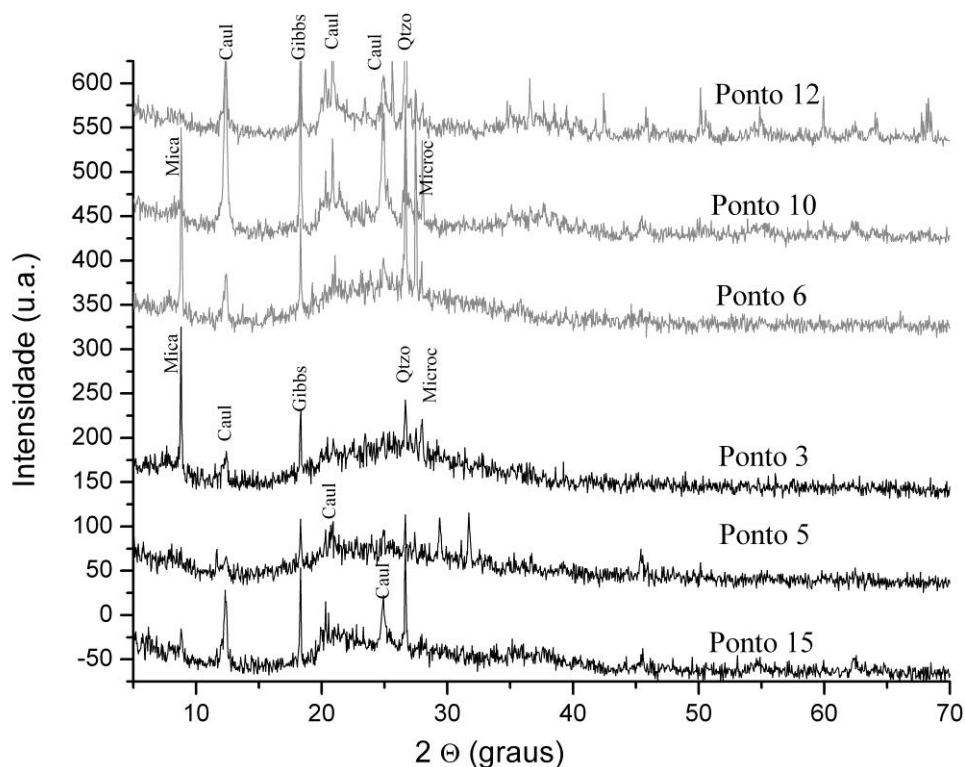


Figura 2. Difratogramas de raios X de material em suspensão dos pontos de coleta 12, 10 e 6 (afluentes) e 3, 5 e 15 (canal principal).

Tabela 2. Composição mineralógica do material inorgânico em suspensão

Ponto	Minerais
1	N.d.
2	N.d.
3	Mica, microclina, quartzo, gibbsita e (caulinita)
4	*Quartzo, gibbsita e caulinita
5	*Quartzo, gibbsita e caulinita
6	Mica, microclina, quartzo, gibbsita e (caulinita)
7	Quartzo, gibbsita e caulinita
8	Quartzo, gibbsita, caulinita e (mica)
9	Quartzo, gibbsita e caulinita
10	Microclina, quartzo, gibbsita, caulinita e (mica)
11	Quartzo, gibbsita e caulinita
12	Quartzo, gibbsita e caulinita
13	Quartzo, gibbsita e caulinita
14	Quartzo, gibbsita, caulinita e (mica)
15	Quartzo, gibbsita e caulinita

N.d.: Não determinada, devido à quantidade de material insuficiente para análise por difratometria de raios X. *Sinal do difratograma ruim. Entre parênteses, minerais identificados em quantidades traços.

Os pontos do canal principal do Paquequer apresentaram um gradiente na mineralogia do material em suspensão com a presença de mais minerais primários facilmente intemperizáveis

(mica e microclina) na cabeceira (ponto 3), enquanto que próximo à foz (ponto 15) a mineralogia apresentou somente minerais secundários (caulinita e gibbsita) e quartzo

(Tabela 2 e Figura 2). De acordo com esta mineralogia pode-se associar os processos de monossilatização e alitização (hidrólise parcial e total dos minerais da rocha, respectivamente) no intemperismo e geração do solo da área de estudo. Estes processos são típicos de ambientes supergênicos tropicais onde os cátions alcalinos e alcalino-terrosos são totalmente removidos e parcialmente a sílica (monossilatização) ou quando a sílica também é totalmente removida (alitização). O resultado é a neoformação de minerais secundários tais como a caulinita e a gibbsita.

Hidrogeoquímica fluvial

Os resultados das razões de a_{K^+}/a_{H^+} versus $a_{H_4SiO_4}$ quando plotados no diagrama de

estabilidade de silicatos (Figura 3) encontram-se predominantemente no campo de estabilidade da caulinita indicando a dominância do processo de monossilatização, já identificado também pela mineralogia em suspensão. O alumínio ocorre em quantidades menores que $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ apresentando concentrações dependentes do pH e indicando que se encontra predominantemente na fase sólida (gibbsita) (Figura 4). Observa-se um excesso de Al na fase dissolvida que pode ser explicado pela formação de colóides, principalmente orgânicos. Segundo Yariv & Cross (1979) a solubilidade do Al pode aumentar na presença de ácidos orgânicos formando colóides. A formação destes colóides orgânicos pode ser favorecida pelo aporte de esgoto na bacia.

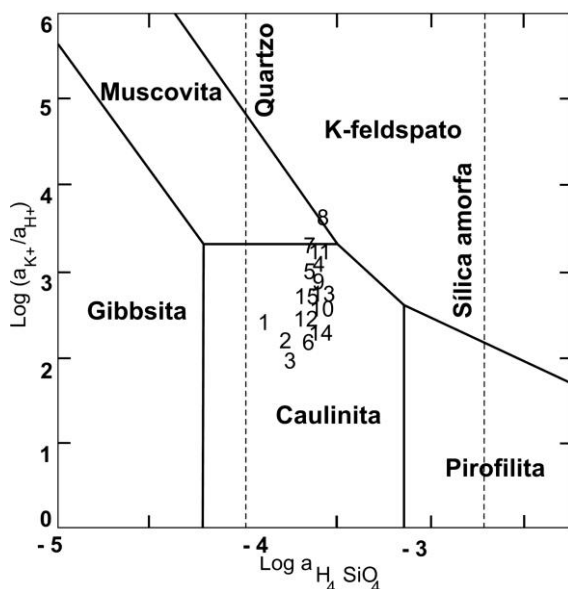


Figura 3. Amostras plotadas no diagrama de estabilidade das fases secundárias de intemperismo (temperatura = 25 °C e pressão = 1 atm; Drever, 1988).

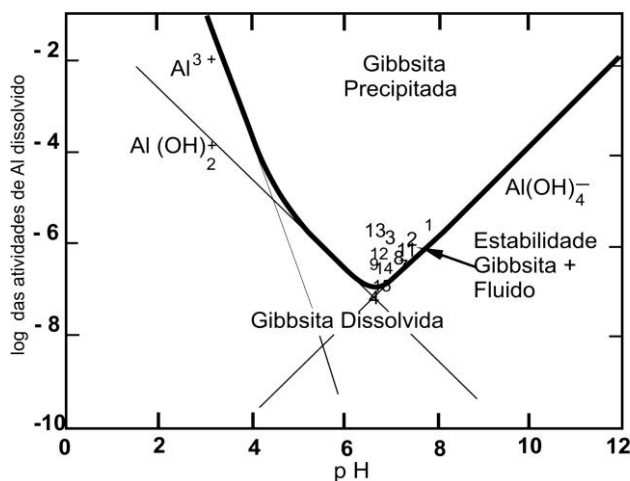


Figura 4. Amostras plotadas no diagrama de solubilidade do alumínio com o pH (temperatura = 25 °C e pressão = 1 atm; Drever, 1988).

Sódio, sílica, cálcio e cloreto são dominantes na composição química do rio Paquequer (Tabela 3). As concentrações de H_4SiO_4 variaram muito pouco quando comparadas às das demais espécies químicas estudadas, principalmente ao longo do canal principal entre o alto curso (ponto 1 - $4,10 \text{ mg L}^{-1}$) até próximo à foz (ponto 15 - $7,25 \text{ mg L}^{-1}$) e estão dentro do intervalo de variação ($2,80$ a $8,42 \text{ mg L}^{-1}$) de rios médios a grandes do sudeste brasileiro (Carmo et al., 2005; Mortatti et al. 2008) e outros em áreas tropicais (Viers et al., 1997;

Meybeck, 2003; Violette et al., 2010). A contribuição natural dos três primeiros elementos provém majoritariamente do processo de intemperismo dos feldspatos (mineral abundante nestas rochas) e o cloreto da precipitação (Silveira & Coelho Netto, 1999; Rodrigues et al., 2007). O lançamento de esgoto doméstico nos rios contribuí também com parte do Na^+ , Cl^- e Ca^{2+} dissolvido nos rios (Martinelli et al. 1999, Mortatti et al., 2008; Prochnow et al., 2009).

Tabela 3. Concentrações das espécies químicas (mg L^{-1} ; expressa em massa do elemento principal), sólidos totais dissolvidos (STD; mg L^{-1}), pH, condutividade elétrica (CE; $\mu\text{S cm}^{-1}$) e potencial redox (Eh; mV)

Ponto	$\text{H}_4\text{SiO}_4\text{-Si}$	Ca	Na	K	Mg	Cl^-	SO_4^{2-} -S	HPO_4^{2-} -P	Fe	Al	STD*	pH	CE*	Eh
1	4,10	0,36	0,84	0,21	0,10	0,37	0,23	0,012	0,037	0,044	2	7,73	6	96,0
2	5,10	1,12	1,23	0,22	0,16	0,39	0,67	0,014	0,026	0,020	6	7,37	11	34,7
3	5,40	2,40	1,67	0,39	0,27	0,95	0,76	0,017	0,034	0,021	9	6,87	18	67,4
4	7,40	10,9	18,2	4,29	1,07	14,9	11,2	0,838	0,210	0,011	81	6,93	161	-419
5	7,20	8,64	12,0	3,09	0,77	11,3	6,91	0,488	0,033	N.d.	66	6,97	131	4,00
6	6,80	1,76	1,89	1,03	0,23	0,65	0,21	0,012	0,047	N.d.	10	6,65	18,0	-14,4
7	6,90	8,16	9,83	2,55	1,05	7,65	5,12	0,330	0,220	0,010	57	7,35	114	-102
8	8,10	10,0	12,3	5,26	1,32	14,7	5,54	0,085	0,200	0,011	85	7,34	171	-106
9	7,40	8,72	12,1	3,27	0,87	6,95	6,71	0,270	0,175	0,042	67	6,78	134	50,7
10	7,40	4,88	3,71	1,41	0,52	1,63	1,07	0,022	0,170	N.d.	17	6,93	39	-20,8
11	7,60	8,44	9,55	2,72	0,68	9,70	5,90	0,172	0,230	0,014	57	7,23	113	-74,5
12	7,00	5,00	3,04	1,73	1,15	1,61	1,66	0,019	0,067	0,008	23	6,71	45	-58,1
13	7,40	7,68	8,91	2,84	0,85	5,34	3,96	0,096	0,200	0,015	50	6,84	99	-44,2
14	7,60	2,28	2,43	1,02	0,46	0,66	0,37	0,025	0,065	0,007	12	6,80	23	-31,7
15	7,25	7,20	7,64	2,34	0,79	4,24	3,39	0,079	0,185	0,014	39	6,84	79	-33,6

N.d.: não detectado. * Para esses parâmetros, o equipamento utilizado fornece somente valores em números inteiros

As concentrações do sulfato nos pontos amostrados oscilaram entre $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto 1 na cabeceira e ponto 6 no afluente do granito) e $11,2 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto 4 no centro urbano). As rochas da área não apresentam concentrações significativas de enxofre. Assim como os íons Na^+ e Cl^- , o SO_4^{2-} pode estar igualmente relacionado à poluição proveniente de esgoto doméstico. No entanto, o aporte atmosférico oriundo das emissões da queima de combustíveis fósseis e a lixiviação de fertilizantes agrícolas podem ser outras fontes deste íon para as águas do rio Paquequer

(Berner & Berner, 1987; Rodrigues et al., 2007).

O potássio tende a apresentar concentrações relativamente baixas em águas fluviais, pois os feldspatos potássicos (K-feldspatos), um dos minerais mais enriquecidos neste elemento, são resistentes ao intemperismo. Segundo White et al. (2001) os plagioclásios (feldspatos sódio-cálcicos) se intemperizam em uma taxa de 3 a 4 vezes mais rápido do que os K-feldspatos. A biotita, um mineral primário mais rapidamente intemperizado que os K-feldspatos, também é uma fonte natural de K^+ e Mg^{2+} . Entretanto, os esgotos domésticos, o aterro sanitário e os

fertilizantes agrícolas também são fontes antrópicas de K^+ (Berner & Berner, 1987; Martinelli et al., 1999; Mortatti et al., 2008; Moura et al., 2010).

Com base nas litologias da bacia do rio Paquequer, a biotita é a principal fonte mineral do elemento Fe. Entretanto, o Fe liberado pelo intemperismo químico desse mineral forma rapidamente hidróxidos insolúveis e muito estáveis (Garrels & Christ, 1982). Os hidróxidos de Fe estão presentes na fase em suspensão, porém, eles não foram detectados porque a fase sólida neoformada, ainda não completamente estável, é amorfa (Stumm & Morgan, 1996).

Indicadores de poluição

Fosfato

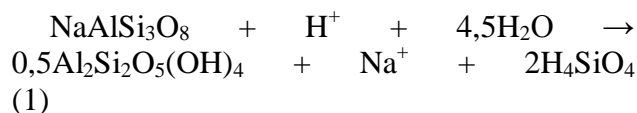
As concentrações de HPO_4^{2-} nas águas da bacia do rio Paquequer variaram de 0,01 (áreas florestadas: pontos 1, 2 e 3) a 0,84 $mg L^{-1}$ (dentro do perímetro urbano: ponto 4) (Tabela 3). Segundo Berner & Berner (1987) a concentração natural de fósforo dissolvido em rios é em torno de 0,025 $mg L^{-1}$. Em cinco pontos da calha principal do rio Paquequer as concentrações de HPO_4^{2-} foram superiores a 0,1 $mg P L^{-1}$, valor do padrão para água de classe 1 estabelecido pela Resolução 357 de 17/03/2005 do CONAMA (2005) para a concentração de P total em ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários. O HPO_4^{2-} mostrou acentuado aumento de concentração dentro do perímetro urbano (como resultado do grande aporte de esgoto) e, a partir de então, com gradual queda até próximo a foz (0,08 $mg L^{-1}$). Esta queda pode ser explicada em função da diluição dada pelos afluentes pouco poluídos.

Razão Na^+/H_4SiO_4

Em rios sujeitos a elevadas cargas de esgoto, além dos parâmetros bacteriológicos algumas espécies químicas como Cl^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} e cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) são bons traçadores para diagnosticar este aporte (Berner & Berner, 1987; Gonçalves, 2008). Todos eles se baseiam na baixa concentração ou na ausência dessas espécies químicas em ambientes naturais não influenciados por ações antrópicas. Outra forma de abordagem desta questão pode ser feita normalizando os aportes naturais advindos de reações de intemperismo (Berner & Berner, 1987). Para as reações intempéricas específicas

de cada mineral a razão de soluto resultante na hidrogeoquímica pode ser prevista (Garrels & Mackenzie, 1967). Águas fluviais que drenam granitos e gnaisses têm em geral grande disponibilidade de H_4SiO_4 , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ , derivados principalmente do intemperismo químico do plagioclásio e K-feldspatos que totalizam geralmente mais de 50% da mineralogia da rocha.

Devido à sua fonte única relacionada às rochas, o Si é a espécie química dissolvida que melhor reflete a influência do intemperismo na hidrogeoquímica fluvial. A sílica dissolvida é liberada pelo intemperismo dos silicatos das rochas concomitante à geração de minerais neoformados (Drever, 1988). Nas rochas de composição granito-gnáissica, a albita ou plagioclásio sódico ($NaAlSi_3O_8$) é a principal fonte mineral do Na^+ encontrado em solução (Berner & Berner, 1987). A dissolução de 1 mol de albita condiciona a liberação de 2 moles de sílica e 1 mol de Na^+ (Equação 1), resultando na razão molar igual a 0,5 para Na^+/H_4SiO_4 em solução, uma vez que o Na^+ apresenta elevada solubilidade, o que favorece a sua lixiviação da rocha/solo:



Ressalta-se que o H_4SiO_4 tem como origem o intemperismo de outros minerais silicáticos, o que resultaria em um sistema fluvial natural com uma razão molar Na^+/H_4SiO_4 inferior a 0,5. Portanto, de acordo com a Equação 1, valores da razão de Na^+/H_4SiO_4 até 0,5 representariam águas fluviais não ou pouco influenciadas por fontes antrópicas de Na^+ . A Tabela 4 mostra as razões de Na^+/H_4SiO_4 para os 15 pontos amostrados da bacia do rio Paquequer. Os valores inferiores a 0,5 foram encontrados nos pontos 1, 2, 3, 6, 12 e 14. O ponto 10 apresentou valor muito próximo ao 0,5. Os demais pontos, com base na razão Na^+/H_4SiO_4 , parecem influenciados pela presença de Na^+ de origem antrópica. A fonte antrópica mais provável, que pode explicar esse excesso de Na^+ no canal principal do Paquequer a partir do ponto 4 (inclusive), é o esgoto doméstico não tratado lançado no rio.

Tabela 4. Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de sódio e sílica e razão molar sódio/sílica

Ponto	Na	H ₄ SiO ₄	Na/H ₄ SiO ₄
1	36,4	146	0,2
2	53,3	182	0,3
3	72,6	192	0,4
4	790	263	3,0
5	521	256	2,0
6	82,3	242	0,3
7	427	246	1,7
8	537	288	1,9
9	525	263	2,0
10	162	263	0,6
11	416	271	1,5
12	132	249	0,5
13	388	263	1,5
14	106	271	0,4
15	332	258	1,3

Esta hipótese é corroborada pela correlação estatisticamente significativa ($r^2 = 0,83$; $P < 0,01$) entre a razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ e as concentrações de HPO_4^{2-} (Figura 5). Este último é normalmente utilizado como indicador da presença de esgotos domésticos em águas

fluviais. Portanto, a razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ pode ser utilizada como índice de poluição fluvial provocada por esgotos domésticos em áreas cuja geologia seja de composição granito-gnáissica.

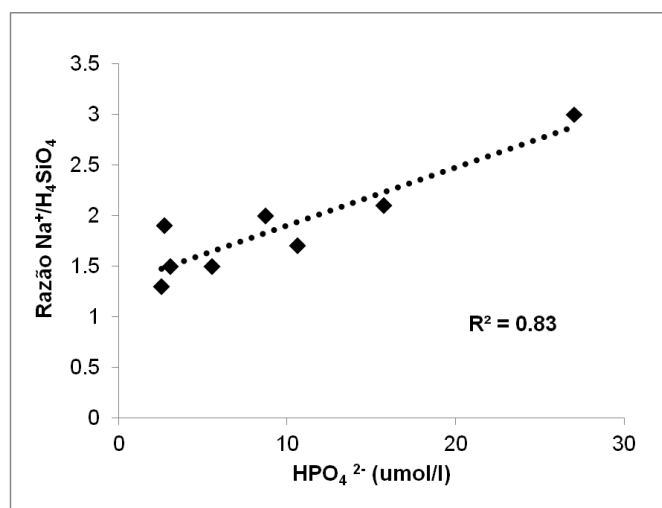


Figura 5. Correlação entre a razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ vs. HPO_4^{2-} nos pontos de amostragem com razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ maior que 1.

Análise estatística multivariada

Através do tratamento estatístico multivariado dos resultados das concentrações das espécies químicas juntamente com os parâmetros pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e potencial de oxi-redução (Eh), obtiveram-se 4 grupos distintos (Figura 6). O grupo A é constituído pelos pontos 1, 2, 3 que

possuem como característica comum estarem na área de preservação do PARNASO, no alto curso da bacia do Paquequer e, por isso, considerados “não poluídos”. O grupo B é formado pelos pontos 6, 10, 12 e 14, que possuem como característica comum serem afluentes do Paquequer (os outros afluentes são os pontos 2 e 8, que não compõem esse grupo).

Este grupo é caracterizado por ser “moderadamente poluído”. Os pontos 5, 7, 9, 11, 13 e 15 do canal principal formam o grupo C, caracterizados como “poluídos”. Finalizando o grupo D, constituído pelos pontos 4 (centro urbano) e 8 (afluente que drena o aterro sanitário) que são considerados locais “muito poluídos”. A caracterização dos 4 grupos, que variou de “não poluído” a “muito poluído” se

fez através dos indicadores de poluição discutidos acima, $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ e HPO_4^{2-} , juntamente com as observações de campo. O ponto 5, do grupo C, que apresentou $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ igual a 2,0, possui características plenas de “muito poluído” face ao forte odor característico de esgoto doméstico que é exalado da cascata do Imbuí.

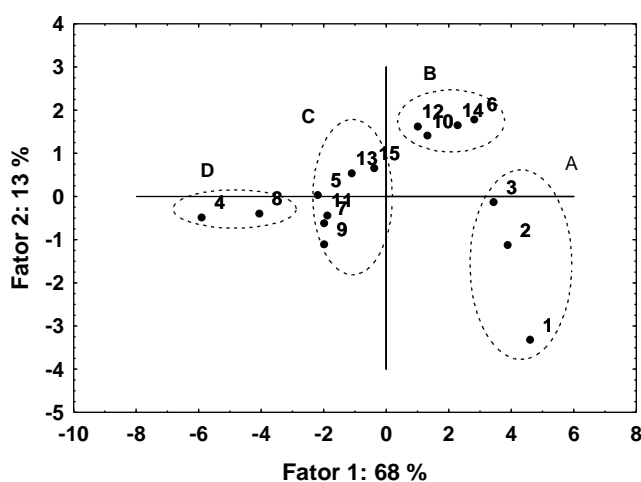


Figura 6. Gráfico dos componentes principais 1 (68 %) e 2 (13 %) para os 15 pontos de amostragem. Foram estabelecidos através deste método 4 grupos: A- Locais não poluídos, B- Locais moderadamente poluídos (afluentes), C- locais poluídos (canal principal) e D- Locais muito poluídos.

CONCLUSÕES

Os sedimentos em suspensão nas águas fluviais da bacia do rio Paquequer caracterizam processos de monossilicificação a alitização das rochas sendo constituídos predominantemente por gibbsita e caulinita, como minerais secundários, e microclina, mica e quartzo (o mais abundante), como minerais primários. Das espécies químicas inorgânicas solúveis, em unidade molar, estão o H_4SiO_4 , Cl^- e Na^+ , sendo o primeiro oriundo exclusivamente do intemperismo químico de rochas, o segundo do aporte atmosférico e poluição por esgotos domésticos, e o terceiro originário das três fontes citadas. A significativa correlação positiva entre a razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ e o HPO_4^{2-} corrobora a origem antrópica do excesso de Na^+ na bacia. A razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ é um bom indicador do impacto provocado pela descarga de esgotos domésticos sobre a qualidade das

águas fluviais em áreas de litologia granito-gnáissica. Ressalta-se a importância deste índice em áreas de geologia granítica-gnáissica, que tem grande representatividade no sudeste brasileiro. O uso da análise multivariada juntamente com o índice $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ permitiu caracterizar as águas fluviais da bacia do Paquequer em setores relacionados ao grau de poluição por esgotos domésticos. O setor não poluído está situado dentro da unidade de conservação. O moderadamente poluído é constituído pelos afluentes externos à unidade de conservação, excetuando-se, entretanto, o córrego Fisher. O setor poluído compreende todo o canal principal do rio Paquequer a jusante do perímetro urbano. Os setores muito poluídos são constituídos pelos pontos situados dentro do perímetro urbano e o córrego Fisher, que drena um aterro sanitário.

AGRADECIMENTOS

Ao Parque Nacional da Serra dos Órgãos que disponibilizou estadia e as instalações durante as atividades de campo; ao CNPq pela bolsa de Mestrado de R. B. Alvim (556618/2010-6) e de PQ de W. Z. de Mello (307428/2012-5); aos alunos Alessandra Abel (Licenciatura em Química / UFF), Claudio Barroso Gracioli Moreira (Engenharia Ambiental e de Recursos Hídricos / UFF) e Renato Pereira Ribeiro (Mestrado em Geoquímica da UFF) pelo apoio na coleta, medições de campo e análises em laboratório; à professora Denise Araripe (Departamento de Química Analítica / UFF) pelas discussões relativas aos métodos analíticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVIM, R.B. 2012 **Distribuição de nitrogênio inorgânico e orgânico, e emissões de óxido nitroso nas águas fluviais da bacia hidrográfica do rio Paquequer Teresópolis, RJ** Niterói, 2012. 71p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.
2. BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **The Global water cycle** Prentice Hall, 397p., 1987.
3. BITTENCOURT, A.V.L. Aspectos hidrogeoquímicos da alteração intempérica de basaltos da bacia do Paraná: bacia hidrográfica do Jacutinga (PR). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 10, p. 202-212, 1980.
4. BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução a Engenharia Ambiental**, Pearson Prentice Hall, 318p., 2005.
5. CARMO, M. S.; BOAVENTURA, G. R.; OLIVEIRA, E. C. Geoquímica das águas da bacia hidrográfica do rio Descoberto, Brasília/DF - BR. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 565-574, 2005.
6. CORADI, P.C; FIA, R; RAMIREZ, O.P. Avaliação da qualidade da água superficial dos cursos de água do município de Pelotas - RS. Brasil **Ami-Água** v.4, n.2 p. 46-56, 2009.
7. CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005.
8. DREVER, J.L. **The geochemistry of natural waters**. Prentice Hall, 437p., 1988.
9. FETTER, C.W. **Applied Hydrogeology** Macmillan Publishing Company, 592p., 1988.
10. GALVÃO, R.C.F.; GOMES, J.P.O.; BERNARDI, J.V.E.; BASTOS, W.R.; LACERDA, L.D. Variação sazonal de elementos-traço associados aos sólidos em suspensão no alto rio Madeira, Amazônia Ocidental. **Geochimica Brasiliensis**, v. 23, p. 67-78, 2009.
11. GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L.; **Solutions Minerals and Equilibria**. Freeman Cooper co., 450p., 1982.
12. GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: STUMM, W. (coordenador) **Equilibrium Concepts in Natural Water Systems - Advances in Chemistry Series**. American Chemical Society, v. 67, cap 10, 1967.
13. GIBBS, R.J. The Geochemistry of the Amazon river system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids **Geological Society America Bulletin**, v. 78, p. 1203-1232. 1967.
14. GONÇALVES, E. L. **Uso da cafeína como indicador de contaminação por esgoto doméstico em águas superficiais**. Niterói, 2008. 90p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.
15. GROSSI SAD, J.H.G., PINTO, C.P., SERPA, J.C., DUTRA, J.E.B., HETTICH, M. E ANDRADE, N.E. **Folhas Anta, Duas Barras, Teresópolis e Nova Friburgo -**

Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro, DRM-GEOSOL, 1980.

16. GUYOT J.L.; JOUANNEAU, J.M.; SOARES, L.; BOAVENTURA, G.R.; MAILLET, N.; LAGANE, C. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin **Catena**, v. 71, n. 2, p. 340-356, 2007.

17. HOROWITZ, A.J. Comparison of methods for the concentration of suspended sediment in river water for subsequent chemical analysis **Environmental Science Technology**, v. 20, n. 2, p. 155-160. 1986.

18. JUNHO, M. C. **Geologia, petrologia e geoquímica preliminar do Granito Teresópolis, RJ**. Rio de Janeiro, 1982. 90p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

19. LESACK, L.F.W. Export of nutrients and major ionic solutes from a rain forest catchment in the central Amazon basin. **Water Resources Research** v. 29, n. 3, p. 743-758, 1993.

20. MARKEWITZ, D., RESENDE, J.C.F., PARRON, L., BUSTAMANTE, M., KLINK, C.A., FIGUEIREDO, R. O., DAVIDSON, E. A. Dissolved rainfall inputs and streamwater outputs in an undisturbed watershed on highly weathered soils in the Brazilian cerrado. **Hydrological Processes**, v. 20, p. 2615–2639, 2006.

21. MARTINELLI, L.A.; KRUSCHE, A.V.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; BERNARDES, M.C.; FERRAZ, E.S.; MORAES, J.M.; BALLESTER, M.V. Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba river, Brazil **Water, Air, and Soil Pollution** v. 110, n. 1-2, p. 67–79, 1999.

22. MEYBECK, M. Global Occurrence of Major Elements in Rivers In HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. (coordenadores) **Treatise on Geochemistry** Elsevier. p. 207-223, 2003.

23. MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; FERNANDES, A.M.; MORTATTI, B.C.; OLIVEIRA, H. Influence of discharge on silicate weathering dynamics of the Tietê

river basin: Major cations and dissolved silica approach. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, p. 15-26, 2008.

24. MORTATTI, J. & PROBST, J.L. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations **Chemical Geology**, v. 197: p. 177–196, 2003.

25. MOURA, L. H. A.; BOAVENTURA, G. R.; PINELLI, M. P. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama - Distrito Federal. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 97-103, 2010.

26. OLIVEIRA, H.; VENDRAMINI, D.; MORTATTI, J. Transporte de espécies químicas dissolvidas em águas fluviais de uma microbacia com eucaliptos em Angatuba, São Paulo **Geociências**, v. 28, n. 1, p. 79-89, 2009.

27. OVALLE, A.R. Estudo geoquímico de águas fluviais da bacia do alto rio Cachoeira, Parque Nacional da Tjuca, RJ. Niterói, 1985. 60p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.

28. PREFEITURA MUNICIPAL DE TERESÓPOLIS **Plano diretor de desenvolvimento sustentável de Teresópolis – Situação atual do município Relatório Preliminar** 299p., 2006.

29. PROCHNOW, T.R.; PROCHNOW, E.A.; LIBERMAN, B. Efeitos antrópicos sobre concentrações de metais alcalinos na região da microbacia do arroio Araça, Canoas – Rio Grande do Sul **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1782-1786, 2009.

30. RAYMO, M.E.; RUDDIMAN, W.F.; FROELICH, P.N. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles **Geology**, v. 16, n. 7, p. 649-653, 1988.

31. RODRIGUES, R.A.R.; **Deposição atmosférica na bacia do alto rio Paquequer - Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Teresópolis, RJ**. Niterói, 2006. 93p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.

32. RODRIGUES, R.A.R; de MELLO, W. Z. ; de SOUZA, P.A. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área da Floresta Ombrófila Densa Montana na Serra dos Órgãos, RJ. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1842-1848, 2007.
33. SILVA, F.A.D. 2006 **Análise da susceptibilidade a escorregamentos de massas na bacia do rio Paquequer – Teresópolis – Estado do Rio de Janeiro, utilizando os modelos SINMAP e SHALSTAB** Rio de Janeiro, 2006. 99p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
34. SILVEIRA, C. S.; RAMOS, J. A. S. Análise espacial com SIG de parâmetros ambientais e comportamento hidrológico (chuva-vazão) de uma bacia de drenagem montanhosa na Serra dos Órgãos:bacia do Paquequer, município de Teresópolis, RJ. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 8, n. 1, p. 23-34, 2007.
35. SILVEIRA, C.S. & COELHO NETTO, A.L. Hydrogeochemical responses to rainfall inputs in a small rainforest basin: Rio de Janeiro, Brazil **Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy**, v. 24, n. 4, p. 871-879, 1999.
36. SILVEIRA, C.S. e RODRIGUES, J.G. Resposta hidrológica e erosiva (sedimentos em suspensão) na bacia do rio Paquequer, Teresópolis, RJ- Vale do rio Paraíba do Sul In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 18, 2009, Campo Grande. **Resumos expandidos...** Campo Grande: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2009, CD-ROM.
37. SILVEIRA, C.S & SILVA, V.V. Dinâmicas de regeneração, degeneração e desmatamento da vegetação provocadas por fatores climáticos e geomorfológicos: uma análise geocológica através de SIG **Revista Árvore**, v. 34, n. 6, p. 1025-1034, 2010.
38. SOUZA, E.L.; KOTSCHOUBEY, B.; LIMA, W.N. Indicadores geoquímicos do intemperismo atual na Serra do Piriá, nordeste do estado do Pará **Geochimica Brasiliensis**, v. 15, n. 1, p. 49-63, 2001.
39. SOUZA, A.D.G. & TUNDISI, J.G. Hydrogeochemical comparative study of the Jaú and Jacaré-Guaçu river watersheds, São Paulo, Brazil **Rev. Brasil. Biol.**, v. 60, n.4, p. 563-570, 2010
40. STALLARD, R.F. River Chemistry, geology, geomorphology, and soils in the Amazon and Orinoco basins. In: DREVER, J.I. (coordenador.) **The Chemistry of Weathering**. p: 293-316, 1985.
41. STUMM, W. & MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and rates in natural waters** John Wiley & Sons, 1022p., 1996.
42. TUPINAMBÁ, M. **Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro**. São Paulo, 1999. 221p. Tese (Doutorado em Geociências) – Departamento de Geologia, Universidade de São Paulo.
43. UERJ/IBGE - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO/ INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA **Estudo ambiental como subsídio ao orçamento territorial através de análise de caso: Município de Teresópolis – (Relatório Final)**. Projeto PADCT, 3 volumes, 1999.
44. VIEIRA, V. T e CUNHA, S.B. Mudanças na morfologia dos canais urbanos: alto curso do rio Paquequer, Teresópolis – RJ (1997/98 – 2001) **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 9, n. 1, p. 3-22, 2008.
45. VIERS, J.; DUPRÉ, B.; POLVÉ, M.; SCHOTT, J.; DANDURAND, J; BRAUN, J. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) comparison between organic-poor and organic-rich waters **Chemical Geology** v. 140, n. 3-4, p. 181-206, 1997.
46. VIOLETTE, A.; GODDÉRIIS, Y.; MARÉCHAL, J.; RIOTTE, J.; OLIVA, P.; KUMAR, M.S.M.; SEKHAR, M.; BRAUN, J. Modelling the chemical weathering fluxes at the watershed scale in the Tropics (Mule Hole, South India): Relative contribution of the smectite/kaolinite assemblage versus primary minerals. **Chemical Geology** v. 277, n. 1-2, p. 42–60, 2010.

47. SZIKSZAY, M. Dados hidrogeoquímicos de rios da bacia do Paraná **Boletim de Geociências da USP**, v. 4, p. 97-108, 1973
48. WHITE, A.F.; BULLEN, T.D.; SCHULZ, M.S.; BLUM, A.E.; HUNTINGTON, T.G.; PETERS, N.E. Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 6, p. 847–869, 2001.
49. WILLIAMS, M.R.; FISHER, T.R.; MELACK, J.M. Solute dynamics in soil water and groundwater in a central Amazon catchment undergoing deforestation **Biogeochemistry** v. 38, p. 303–335, 1997.
50. YABE, M.J.S. & OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.
51. YARIV, S.; CROSS, M.; **Geochemistry of colloid systems for earth scientists** Springer, 450 p., 1979

Manuscrito recebido em: 05 de janeiro de 2012
Revisado e Aceito em: 01 de outubro de 2012