



Índice Relativo de Risco, ferramenta de tomada de decisão em bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público

Relative Risk Index, a tool for decision making in watersheds for public supply

CAMILA MÜLLER ATHAYDE¹, GUSTAVO BARBOSA ATHAYDE²,
OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT^{1,3}, ERNANI FRANCISCO DA ROSA FILHO¹

¹Universidade Federal do Paraná - PR - camilavmuller@yahoo.com.br, otavio@mineropar.pr.gov.br, ernani@ufpr.br

²Universidade Federal de Pelotas - RS - gustavo_athayde@yahoo.com.br

³Mineropar - otavio@mineropar.pr.gov.br

Resumo

A qualidade dos recursos hídricos é primordial para a saúde e o meio ambiente. O trabalho propõe uma ferramenta hidroquímica, que contribuirá com o gestor de bacias hidrográficas, em projetos relacionados ao uso dos recursos hídricos para consumo humano. Aqui definido como Índice Relativo de Risco, o método tem como base a detecção de multielementos dissolvidos nas águas e suas características tóxicas e/ou carcinogênicas. Isso certamente contribui na tomada de ações e decisões, em projetos cujo enfoque seja gestão e aproveitamento sustentável dos recursos hídricos. Os objetivos foram: (a) definição e apresentação do método Índice Relativo de Risco, como ferramenta hidroquímica na seleção de bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público; (b) cálculo do Índice Relativo de Risco via ingestão de água *in natura*; (c) cálculo do risco toxicológico cumulativo, com o programa *Risk-Based Corrective Action* (RBCA, 2007); (d) comparação dos resultados obtidos no Índice Relativo de Risco e *Risk-Based Corrective Action*. Os índices obtidos, permitem hierarquizar bacias hidrográficas a partir da possibilidade de existir risco à saúde, ocasionado pela ingestão de água com metais dissolvidos. O uso de análises multielementares, em específico os multielementos químicos dissolvidos em água, e sua relação com valores orientadores pré-definidos, mostra-se uma ferramenta com apreciáveis resultados e excelente custo-benefício. O uso do Índice Relativo de Risco, para hierarquizar bacias hidrográficas que podem se tornar mananciais de água para consumo humano, permite evitar, minimizar e monitorar o risco de exposição da população, visto que metais dissolvidos podem causar prejuízos à saúde de consumidores.

Palavras-chave: índice relativo de risco; hidroquímica multielementar; bacias hidrográficas; qualidade de água.

Abstract

The quality of water resources is essential to health and to the environment. This study proposes a hydrochemical tool, which helps water managers in projects related to the use of water resources for human consumption. The Relative Risk Index, is based on detection of multi-elements dissolved in water and toxic and / or carcinogenic characteristics. This method helps actions and decisions on projects that focus management and sustainable use of water resources. The objectives are: (a) present the Relative Risk Index method, as hydrochemistry tool for prioritize hidrografic basins for public water supply; (b) calculate the Relative Risk Index for human ingestion; (c) calculate the cumulative and toxicological risk, using the Risk-Based Corrective Action program (RBCA, 2007); (d) compare both methods, Relative Risk Index and Risk-Based Corrective Action. The Relative Risk Index obtained, allow prioritize hidrografic basins with greater health risks caused by the ingestion of water with dissolved metals. The use of hydrochemical analysis, in specific multi-elements dissolved in water, represents a tool with significant results and low costs. Using the Relative Risk Index to prioritize hydrographic basins for human consumption, is a low cost decision that avoid, monitors and minimizes the health risk from exposure of a population, from the perspective that dissolved elements can affect the health of consumers.

Keywords: Relative Risk Index; multielement hydrochemical; hidrografic basins; water quality.

1. INTRODUÇÃO

A Política Nacional dos Recursos Hídricos (Brasil, 1997), instituída pela Lei nº 9.433/1997 (Lei das Águas), visa a gestão integrada dos recursos hídricos, o aproveitamento eficiente da água, bem como estabelecer mecanismos para o desenvolvimento sustentável.

As decisões tomadas em projetos que fazem uso dos recursos hídricos envolvem a unidade territorial

representada pela bacia hidrográfica. Este fato amplia a necessidade de aplicar métodos e técnicas que permitam gerenciar informações qualitativas e quantitativas das águas.

Neste estudo a ferramenta proposta, denominada Índice Relativo de Risco (IRR), foi aplicada com o objetivo de determinar, quais das 119 bacias hidrográficas amostradas possuem os maiores e menores riscos toxicológicos, causados pela ingestão de água *in natura*. No cálculo do IRR foram utilizados os

valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos em legislações nacionais e internacionais, com a finalidade de uso para consumo humano (potabilidade).

Em áreas inóspitas ou não contempladas com sistemas de abastecimento de água, a aplicação da ferramenta proposta pode auxiliar na seleção e definição de bacias hidrográficas com qualidades químicas mais propícias, reduzindo custos de tratamento da água e também reduzindo riscos à saúde humana.

A presença de cátions e ânions na água (superficial e/ou subterrânea) e seus efeitos adversos à saúde humana são amplamente discutidos em literatura científica internacional e nacional.

No contexto de análise para exposição humana, o risco é definido como a probabilidade de ocorrências de efeito adverso à saúde, como resultado de uma exposição a substâncias tóxicas.

No estado do Paraná mais de 90% dos municípios são abastecidos com água tratada, porém esta realidade não ocorre em todas as regiões do país. Os gestores, empresas, e usuários de recursos hídricos podem utilizar o IRR para mananciais superficiais e subterrâneos em futuros projetos, beneficiando-se com decisões mais acertadas, robustas, com menores riscos financeiros e, principalmente, menores riscos à saúde dos usuários.

O método do IRR também poderá ser utilizado, conforme a necessidade de gestores municipais ou tomadores de decisões, em projetos de recursos hídricos que visem classificar bacias hidrográficas com outras finalidades de uso; como dessedentação de animais, irrigação, recreação e outros usos; desde que os usos pretendidos possuam valores orientadores ou valores de referência estabelecidos em leis, decretos ou portarias (nacionais e/ou internacionais).

A resolução CONAMA nº 357/05 (Brasil, 2005) classifica e determina padrões de qualidade para os corpos superficiais de água. Com o prévio conhecimento da classe das bacias hidrográficas de uma determinada área ou região (classe especial, classe 1, 2, 3 ou 4) é possível elencar as bacias que mais, ou menos, se enquadram dentro de cada classe.

A criação de um Índice Relativo de Risco para cada bacia hidrográfica pode ser benéfica para o setor de águas e para os responsáveis pela gestão integrada dos recursos hídricos, visando o aproveitamento eficiente, de forma sustentável, estabelecendo mecanismos de controle e monitoramento qualitativo das diferentes classes e usos pretendidos.

O IRR pretende contribuir na tomada de decisão em programas de gestão de bacias hidrográficas, direcionando ações como: planejamento integrado de dados, monitoramento qualitativo e quantitativo, prever e propor investimentos de remediações em áreas possivelmente impactadas, selecionar áreas para a investigação de possíveis mineralizações, selecionar populações para investigar possíveis efeitos indesejáveis

na saúde (ocasionados pela ingestão de multielementos e compostos químicos dissolvidos), propor soluções em conflitos relacionados aos principais usos e demandas dos recursos hídricos, etc.

Para fins de comparação e também detalhamento dos estudos toxicológicos, foi também aplicada a avaliação de risco toxicológico pelo programa RBCA (2007). O objetivo da avaliação de risco pelo método *Risk-Based Corrective Action* (RBCA) foi identificar bacias impactadas e hierarquizá-las segundo índices de perigo (*Hazard index*).

A avaliação de risco à saúde humana tem por objetivo a identificação e quantificação dos riscos à saúde humana, decorrentes da exposição a substâncias tóxicas oriundas de uma área contaminada. Os métodos são baseados nos princípios de toxicidade humana, mobilidade dos contaminantes e rotas de exposição para o contato entre o composto químico e o receptor (CETESB, 2001).

Os valores orientadores, padronizados em inúmeras portarias e decretos, estabelecem individualmente (para cada elemento normatizado) o risco à saúde associado à ingestão desta água, seja subterrânea ou superficial.

O risco toxicológico que pode causar efeitos adversos à saúde pode ser: individual ou cumulativo. O risco individual é o risco causado pelo efeito tóxico de um único elemento. Conforme mencionado, os valores orientadores padronizados em portarias e decretos estabelecem concentrações individuais máximas permitidas, ou seja, para cada elemento ou parâmetro existe uma concentração máxima tolerável, acima da qual o indivíduo pode se intoxicar ou adoecer. Já no cálculo do risco toxicológico cumulativo verifica-se o eventual risco causado pela associação de elementos, mesmo que nenhum destes ultrapasse seu limite individual.

Os resultados obtidos a partir do Índice Relativo de Risco (IRR) de 119 bacias hidrográficas será comparado com os resultados obtidos na avaliação de risco toxicológico pelo método *Risk-Based Corrective Action* (RBCA) como forma de validação dos resultados.

Portanto, o trabalho também contemplou a utilização dos resultados do índice de perigo, método RBCA, para hierarquizar e verificar se existem bacias hidrográficas que apresentem águas com restrição para o consumo *in natura*, decorrentes da exposição cumulativa à substâncias tóxicas e carcinogênicas.

1.1 Estado da arte

Atualmente a Agência Nacional das Águas (ANA) faz uso de diversos índices de qualidade da água. Dentre estes índices destaca-se o Índice de Qualidade de Água (IQA), onde os parâmetros inseridos no cálculo são em sua maioria indicadores de contaminações antrópicas, como o lançamento de esgotos domésticos

ou águas servidas.

A ANA também determina o índice de Contaminação por Tóxicos. Este índice compara as concentrações de amônia, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianeto, cobre, cromo, fenóis, mercúrio, nitrito, nitrato e zinco, com os limites estabelecidos para as respectivas classes de enquadramento do trecho amostrado. O produto final separa os pontos amostrados em 3 classes ordinais de contaminação por tóxicos: baixa, média e alta.

Outro índice aqui destacado por ser utilizado na ANA é o Índice de qualidade da água bruta para fins de Abastecimento Público (IAP). Este índice é calculado pelo produto entre o IQA e o ISTO (índice de substâncias tóxicas e organolépticas). Para o cálculo do ISTO são obrigatórias as seguintes variáveis: alumínio, ferro, manganês e potencial de formação de trihalometanos. Como produto final do ISTO ocorre a separação de 3 classes considerando os padrões de potabilidade da Portaria nº 518/04 (Brasil, 2004), e padrões de qualidade da água Tipo doce Classe 3 da Resolução CONAMA nº 357/05 (Brasil, 2005). No produto final do IAP são determinadas 5 categorias: ótima, boa, regular, ruim e péssima.

Os métodos utilizados pela ANA, não possibilitam estabelecer um diferença qualitativa entre bacias hidrográficas classificadas no mesmo intervalo de classe (baixo, médio, alto; ótima, boa, regular, ruim ou péssima), uma vez que não há valores numéricos a eles associados. Por exemplo: duas bacias hidrográficas classificadas com IAP ótimos são vistas como iguais, não podendo diferenciar quais das duas representa o melhor “ótimo”.

A vantagem da ferramenta Índice Relativo de Risco (IRR) é a possibilidade de elencar ou classificar bacias hidrográficas conforme o tipo de uso pretendido para o recurso hídrico. Para isso, é necessário executar a coleta de água e posterior análise multielementar da mesma, (com os menores limites de detecção possíveis), os quais devem ser comparados com valores de referência estabelecidos conforme o(s) uso(s) pretendido(s).

O IRR permite diferenciar todas as bacias hidrográficas analisadas e comparar relativamente o quanto uma bacia é mais, ou menos adequada, para um determinado tipo de uso do recurso hídrico; desde que o uso pretendido tenha limites qualitativos estabelecidos em regulamentos, decretos, portarias ou leis. Com o método, cada bacia terá um índice que poderá ser representado na forma de mapa ou tabela.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A equipe técnica do Serviço Geológico do Estado do Paraná (Mineropar) coletou 119 amostras localizadas no exutório de bacias hidrográficas, entre maio de 2008 e julho de 2010. Em cada ponto de

amostragem foram filtradas 03 amostras à vácuo com o auxílio de membrana de celulose de $0,45\mu$ (uma amostra para cátions, uma para ânions e uma para arquivar). No momento da coleta foram determinados valores de potencial hidrogeniônico (pH) e oxigênio dissolvido (OD) com a utilização do equipamento Hanna HI 9828 multiparâmetros.

No ponto de amostragem, as três amostras coletadas com aproximadamente 130 ml cada, foram acondicionadas em caixa de isopor, com gelo na forma de gel. Ao final do dia de campo as amostras foram transferidas para um freezer horizontal. Com o término das campanhas de coletas o freezer era transferido ao laboratório da Mineropar, localizado em Curitiba/PR.

Entre maio de 2009 e novembro de 2010 os recipientes contendo as amostras, previamente filtrados e congelados, foram encaminhados ao Laboratório LAMIN, localizado no Rio de Janeiro/RJ, pertencente ao Serviço Geológico do Brasil - CPRM, para a determinação dos ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} por Cromatografia Iônica (CI) em ppm ou mg L⁻¹. O método utilizado para a determinação dos ânions consta em EPA 300.1 / IT-03-07-01. Em 10 amostras o nitrito foi determinado pelo método colorimétrico (AquaQuant Merck 1.4408.0001).

Dentre estes sete ânions analisados, não foram localizados em portarias e decretos nacionais e internacionais, os valores máximos permitidos para consumo humano do brometo (Br^-) e fosfato (PO_4^{3-}).

Em outubro de 2011 as 119 amostras filtradas e congeladas, pertencentes ao arquivo da Mineropar, foram descongeladas, transferidas para novo recipiente com capacidade de 100 ml cada, e acidificadas com ácido nítrico (HNO_3) até rebaixar o pH para dois. Os novos frascos foram embalados separadamente, com o auxílio de plástico filme, armazenados em caixas de isopor e enviados ao laboratório.

O laboratório analisou as concentrações de 70 elementos químicos em partes por bilhão (ppb) ou $\mu g L^{-1}$, através da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Do total de 70 elementos analisados, 15 não foram detectados em nenhuma das 119 bacias hidrográficas (Ag, Au, Be, Bi, Ga, Ge, In, Pd, Pt, Re, Rh, Se, Ta, Te, Ti). Dos 55 elementos restantes, 33 não foram localizados em portarias e decretos nacionais e internacionais os respectivos valores máximos permitidos (VMP), para o uso da água pretendido, ou seja, consumo humano. Estes 33 elementos foram: Br, Ca ($mg L^{-1}$), Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, K ($mg L^{-1}$), La, Lu, Mg ($mg L^{-1}$), Nb, Nd, P, Pr, Rb, Ru, S ($mg L^{-1}$), Sc, Si, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Tm, W, Y, Yb, Zr.

Após análise inicial das análises físico-químicas realizadas, as concentrações dos parâmetros válidos (22 cátions, 5 ânions, pH e OD) que não atingiram os Limites de Detecção (<LD), foram divididos pela metade dos

respectivos LD.

Na tabela 1, podem ser consultados os 30 parâmetros físico-químicos utilizados no trabalho, os respectivos limites de detecção, o método analítico utilizado, a quantidade de valores válidos e os principais

estimadores estatísticos calculados. Dentro deste grupo de 30 parâmetros está inserido o elemento estrôncio (Sr), que foi utilizado na avaliação de risco pelo método RBCA, que será apresentado adiante.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos analisados, método analítico, limites de detecção (LD), número (N) de valores válidos e estimadores estatísticos.

Variáveis	Método analítico	Limite de detecção (LD)	Menor que o LD		Valores válidos		mínimo	1º quartil	mediana	média	3º quartil	máximo
			N	%	N	%						
Al $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	1	0	0	119	100	4	7	10	15,16	15	134
As $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,5	99	83,19	20	16,81	0,25	0,25	0,25	0,323	0,25	1,2
B $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	5	48	40,34	71	59,66	2,5	2,5	6	5,983	7	32
Ba $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	6,8	16,41	26,94	32,644	41,61	142,36
Cd $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,05	68	57,14	51	42,86	0,025	0,025	0,025	0,479	1,24	3,76
Co $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,02	0	0	119	100	0,03	0,09	0,17	0,221	0,26	2,34
Cr $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,5	98	82,35	21	17,65	0,25	0,25	0,25	0,323	0,25	1,1
Cu $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,1	0	0	119	100	0,2	0,6	0,8	0,985	1,2	3,2
Fe $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	10	28	23,53	91	76,47	5	12	25	45,101	55	367
Hg $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,1	113	94,96	6	5,04	0,05	0,05	0,05	0,094	0,05	3,9
Li $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,1	17	14,29	102	85,71	0,05	0,1	0,3	1,175	1,6	14,4
Mn $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	1,61	7,94	17,71	32,097	37,43	323,13
Mo $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,1	76	63,87	43	36,13	0,05	0,05	0,05	0,166	0,1	1,5
Na mg L^{-1}	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	0,91	2,75	4,27	5,838	7,22	25,28
Ni $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,2	17	14,29	102	85,71	0,1	0,2	0,3	0,391	0,4	3,5
Pb $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,1	3	2,52	116	97,48	0,05	0,3	3,4	16,87	43,3	132,2
Sb $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,05	111	93,28	8	6,72	0,025	0,025	0,025	0,031	0,025	0,28
Sn $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,05	108	90,76	11	9,24	0,025	0,025	0,025	0,029	0,025	0,1
**Sr $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,01	0	0	119	100	11,07	32,24	49,1	67,21	82,87	343,49
Tl $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,01	108	90,76	11	9,24	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005	0,06
U $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,02	78	65,55	41	34,45	0,01	0,01	0,01	0,078	0,05	1,2
V $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,2	10	8,4	109	91,6	0,1	0,5	1,3	1,739	2,3	9,5
Zn $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS	0,5	0	0	119	100	0,8	1,7	3,3	7,655	14,4	61,3
F mg L^{-1}	Cl	0,01	0	0	119	100	0,02	0,04	0,08	0,118	0,14	1,04
Cl- mg L^{-1}	Cl	0,01	0	0	119	100	0,12	1,33	2,09	3,44	3,64	19,75
$\text{NO}_2^- \text{ mg L}^{-1}$	Cl	0,01/0,005*	54	45,37	65	54,62	0,0025	0,005	0,01	0,065	0,03	1,72
$\text{NO}_3^- \text{ mg L}^{-1}$	Cl	0,01	5	4,2	114	95,8	0,005	0,45	1,07	2,609	3,09	28,18
$\text{SO}_4^{2-} \text{ mg L}^{-1}$	Cl	0,01	0	0	119	100	0,06	0,5	0,98	2,384	2,35	32,71
pH	peágâmetro	0,00 a 14,00	0	0	119	100	6,23	6,88	7,08	7,11	7,38	8,14
OD mg L^{-1}	oxímetro	0,00 a 50,00	0	0	119	100	0,13	7,92	8,57	8,41	9,29	11,64

** O Estrôncio (Sr) foi utilizado na avaliação de risco pelo método RBCA.

* LD de $\text{NO}_2^- = 0,005 \text{ mg/L}^{-1}$ em 10 amostras (dentre as 119), analisadas no dia 11/11/2010.

2.1 Índice Relativo de Risco (IRR)

Após este primeiro procedimento, que dividiu as concentrações menores que o limite de detecção (<LD), pela metade do LD, iniciou-se o cálculo do IRR onde os 29 parâmetros detectados foram comparados com os respectivos valores máximos permitidos (VMP) para o consumo humano da água (potabilidade), estabelecidos em resoluções, portarias, decretos e/ou leis nacionais e internacionais.

Ressalta-se que, dentre todos os parâmetros analisados no trabalho, apenas 32 possuem concentrações máximas estabelecidas para o consumo humano da água. Na tabela 2 podem ser observados estes 32 parâmetros que possuem concentrações máximas estabelecidas para o consumo humano, o valor

máximo permitido e a portaria, resolução ou decreto que os define.

As bacias hidrográficas, cujas concentrações dos parâmetros detectados em laboratório e campo excederam os limites estabelecidos para fins de consumo humano (tabela 2), foram caracterizadas como “bacias com risco”. Estas “bacias com risco” foram destacadas em mapa.

Para o restante das bacias, que não ultrapassaram as concentrações máximas permitidas, foi calculado o Índice Relativo de Risco (IRR).

Os elementos Ag, Be e Se não foram detectados em nenhum dos laudos analíticos, portanto não foram utilizados no cálculo do IRR. Já os parâmetros pH e oxigênio dissolvido (OD) por possuírem uma faixa de valores aceitáveis e não apenas um valor máximo,

também não foram inseridos nos passos seguintes do cálculo do IRR.

O IRR foi calculado pela divisão entre a concentração dos 27 parâmetros (cátions e ânions) na amostra e seus respectivos VMP's. Ao final os 27

quocientes (Q) foram somados resultando no índice da bacia em questão (figura 1). Este procedimento foi realizado para cada uma das 119 bacias hidrográficas gerando-se um Índice Relativo de Risco (IRR) para o consumo humano ou potabilidade.

Tabela 2 – Lista dos 32 parâmetros com os respectivos valores máximos permitidos.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	VMP (mg L^{-1})	Referência
Alumínio	Al	mg L^{-1}	0,2	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Antimônio	Sb	mg L^{-1}	0,005	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Arsênio	As	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Bário	Ba	mg L^{-1}	0,7	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Berílio*	Be*	mg L^{-1}	0,004	RES 396/08 (Brasil, 2008)
Boro	B	mg L^{-1}	0,5	RES 396/08 (Brasil, 2008)
Cádmio	Cd	mg L^{-1}	0,005	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Chumbo	Pb	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Cloretos	Cl ⁻	mg L^{-1}	250	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Cobalto	Co	mg L^{-1}	0,005	CETESB (2005)
Cobre	Cu	mg L^{-1}	2	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Cromo total	Cr	mg L^{-1}	0,05	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Estanho	Sn	mg L^{-1}	0,05	DEC 1190/04 (SMMA, 2004)
Ferro total	Fe	mg L^{-1}	0,3	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Fluoretos	F	mg L^{-1}	1,5	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Lítio	Li	mg L^{-1}	0,5	DEC 1190/04 (SMMA, 2004)
Manganês	Mn	mg L^{-1}	0,1	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Molibdênio	Mo	mg L^{-1}	0,07	CETESB (2005)
Mercúrio	Hg	mg L^{-1}	0,001	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Níquel	Ni	mg L^{-1}	0,07	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Nitrato	N-NO ₃	mg L^{-1}	10 (N)	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Nitrito	N-NO ₂	mg L^{-1}	1 (N)	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Prata*	Ag*	mg L^{-1}	0,05	CETESB (2005)
Selênio*	Se*	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Sódio	Na	mg L^{-1}	200	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Sulfatos	SO ₄	mg L^{-1}	250	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Tálio	Tl	mg L^{-1}	0,025	DEC 1190/04 (SMMA, 2004)
Urânio total	U	mg L^{-1}	0,03	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
Vanádio	V	mg L^{-1}	0,05	RES 396/08 (Brasil, 2008)
Zinco	Zn	mg L^{-1}	5	PRT 2914/11 (Brasil,2011)
pH	pH	-	6,5-8,5	USEPA (2009)
Oxigênio dissolvido	OD	mg L^{-1}	>5	RES 357/05 (Brasil, 2005)

* Os elementos Ag, Be e Se, não foram detectados em nenhuma das 119 amostras, portanto não foram inseridos no cálculo do índice relativo de risco (IRR).

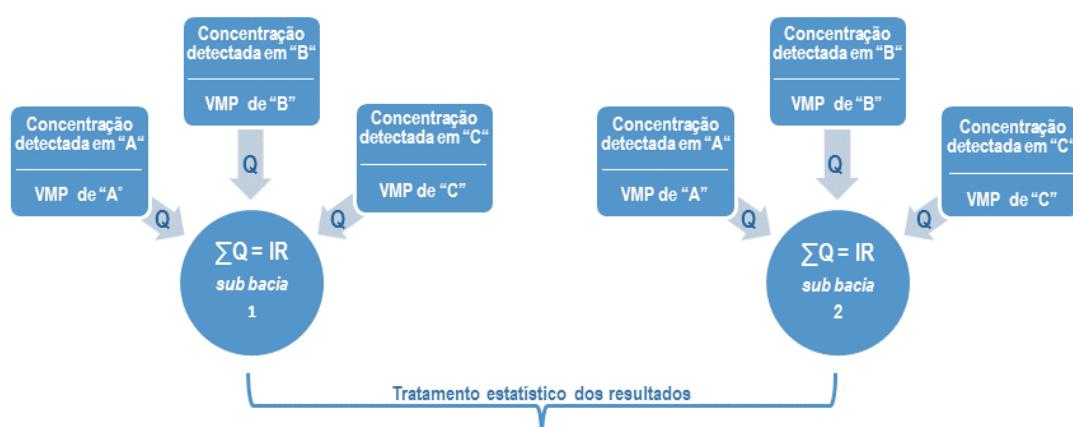


Figura 1 – Fluxograma do cálculo do IRR (índice relativo de risco) para ingestão de água superficial in natura, aplicado para as bacias hidrográficas que não apresentaram risco, quando comparadas com os VMPs. VMP= valor máximo permitido; IR= índice de risco; A, B, C= representam 3 dos 27 parâmetros avaliados; Q= quociente.

Os 119 IRR's foram tratados estatisticamente por meio dos percentis, com o objetivo de demonstrar e ressaltar as bacias hidrográficas com maiores e menores riscos relativos, ocasionados pela presença de multielementos dissolvidos, que em elevadas concentrações podem causar efeitos indesejados à saúde, devido à sua toxicidade.

A representação gráfica dos resultados em escala de percentis é adotada por diversos Serviços Geológicos mundiais, como no Atlas Geoquímico da Europa (FOREGS, 2005). Neste grupo também destaca-se o Atlas Geoquímico do Paraná (Licht, 2001) desenvolvido pelo Serviço Geológico do Paraná - Mineropar. Portanto, para a representação em mapa e tabela dos resultados do Índice Relativo de Risco (IRR), foram adotados estimadores estatísticos como os percentis 25 e 75%, ou seja, primeiro quartil (Q1), e terceiro quartil (Q3).

Os estimadores estatísticos resultantes do cálculo do IRR, foram comparados com os estimadores estatísticos resultantes da avaliação de risco pelo método RBCA -*Risk-Based Corrective Action*.

2.2 Cálculo do risco pelo programa RBCA- *Risk-Based Corrective Action*

Para a determinação do risco pelo método RBCA -*Risk-Based Corrective Action*, foi utilizado o programa RBCA- *Tool Kit for Chemical Releases – V2-2007®*.

Com o suporte da EPA (*Environmental Protection Agency – United States*) e da ASTM (*American Society of Testing Materials*), o processo RBCA tem sido adotado por muitos estados nos Estados Unidos, em um esforço para melhorar a gestão ambiental de áreas impactadas.

A ASTM ES 38-94 lançou em julho de 1994 um guia padrão de emergência para ações corretivas baseadas no risco, aplicado para o gerenciamento de áreas contaminadas. O guia foi reeditado e finalizado em dezembro de 1995 como ASTM E 1739-95 (ASTM, 1995) e mais tarde foi expandido e reeditado como ASTM PS 104-98 *Provisional Standard Guide for Risk-Based Corrective Action* - Guia padrão provisório para ação corretiva baseada no risco (ASTM, 1998), abordando todos os tipos de derramamentos químicos no meio ambiente (Connor & McHugh, 2002).

O processo RBCA, conforme definido na norma ASTM, é uma estrutura de gestão flexível, baseada em ciência, que pode ser personalizada por agências reguladoras individuais para projetar ou rever seus programas de ações corretivas. Segundo ASTM (1998), a avaliação de risco é dividida em quatro etapas: coleta e avaliação dos dados, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade e caracterização do risco. Nesta pesquisa, o banco de dados da avaliação de risco é composto pelas análises multielementares dos cátions/metais e ânions de 119 bacias hidrográficas.

A avaliação da exposição é a estimativa da

magnitude real ou potencial à exposição humana, frequência e duração desta exposição e os caminhos pelos quais o receptor está potencialmente exposto (USEPA, 1989). Nesta etapa são inseridas as informações do receptor a ser considerado, nesse caso, para ser mais conservador, uma criança.

Os parâmetros de exposição dos receptores foram programados no RBCA conforme características da população brasileira, determinadas em CETESB (2013). Algumas destas características, que representam os parâmetros de exposição são: massa corporal, área da pele em contato com a água, quantidade de litros de água ingeridos por dia, expectativa de vida e outros, conforme tabela 3.

A avaliação da toxicidade corresponde ao estudo dos efeitos adversos à saúde humana, associados à exposição de um receptor a um dado composto químico, durante um determinado tempo. Para isso são utilizados bancos de dados toxicológicos como fonte de informações sobre o perfil toxicológico das substâncias químicas consideradas.

Os compostos químicos utilizados na análise de toxicidade são classificados em não carcinogênicos e carcinogênicos. Para estes últimos não existe, teoricamente, um nível de exposição isento de risco. Para os compostos e substâncias não carcinogênicas, por outro lado, existem concentrações abaixo das quais efeitos adversos à saúde não são observados (CETESB, 2001).

O banco de dados do programa RBCA possui informações e características de centenas de substâncias e compostos químicos de interesse, com destaque para hidrocarbonetos, produtos agrícolas, solventes clorados, dentre outros. Nesta pesquisa, o processamento realizado analisou 20 parâmetros: Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Co, Cu, F, Sr, Li, Mn, Hg, Mo, Ni, NO₂, NO₃, U, VeZn.

A caracterização do risco representa a etapa final do processo de avaliação de risco, onde as fases de avaliação da exposição e a análise da toxicidade são sumarizadas e integradas em expressões quantitativas de risco.

A quantificação do risco carcinogênico para um determinado composto químico, associado a um cenário de exposição (neste caso ingestão de água *in natura*), é estimado multiplicando a dose de ingresso (L/dia) pelo fator de carcinogenicidade da substância. Nesta pesquisa apenas o elemento arsênio (As) é considerado carcinogênico.

Para o composto químico carcinogênico avaliado (arsênio) foi adotado o índice 10⁻⁵, o que significa que foi considerada aceitável a probabilidade de incrementar-se um caso de câncer em uma população de 100.000 indivíduos em função da exposição ao composto em questão.

A quantificação de risco individual para compostos não carcinogênicos é dada pela razão entre a dose de ingresso de um composto de interesse e a dose

Tabela 3 – Parâmetros de exposição para população brasileira.

Parâmetro de exposição	Receptores		
	Crianças	Adolescentes	Adultos
Média de tempo de exposição para carcinogênicos (anos)			72
Média de tempo de exposição para não-carcinogênicos (anos)	6	12	30
Massa corporal (kg)	15	35	70
Duração da exposição (anos)	6	12	30
Média de tempo de exposição de vapores (anos)			16
Frequência de exposição (dias/anos)			350
Frequência de exposição para contato dérmico (dias/anos)			350
Área de exposição da pele (cm ² /d)	4783	4783	10367
Fator de aderência do solo na pele (mg/cm ²)	0,2	0,2	0,07
Taxa de ingestão de água (litros por dia)	1	1	2
Taxa de ingestão do solo (mg/dia)	200	200	100
Tempo de exposição durante recreação na água - natação (horas/evento)	2	2	1
Frequência de eventos - natação (eventos/ano)	104	104	104
Taxa de ingestão de água durante recreação - natação (litros/horas)	0,05	0,05	0,05
Área de exposição da pele - natação (cm ²)	4783	8100	10367
Taxa de consumo de peixes (kg/dia)	0,025	0,025	0,025
Taxa de ingestão de vegetais que crescem acima do nível do solo (kg/dia)	0,002	0,002	0,006
Taxa de ingestão de vegetais que crescem abaixo do nível do solo (kg/dia)	0,001	0,001	0,002
Fração de peixes contaminados (-)			1

Fonte: Planilha do RBCA modificada. Parâmetros de exposição da população brasileira, segundo de CETESB (2013).

de referência correspondente, sendo o resultado denominado de quociente de perigo (*Hazard Quocient* conforme o programa RBCA).

O risco total oriundo de exposições simultâneas a múltiplas substâncias químicas não carcinogênicas é denominado índice de perigo (*Hazard Index* no programa RBCA). Este índice representa a somatória dos quocientes de perigo (*Hazard Quocient*) calculados para cada uma das substâncias não carcinogênicas. Quando o valor resultante é superior a um, existe perigo de efeitos tóxicos à saúde humana.

Depois de hierarquizadas, as bacias hidrográficas que apresentaram resultados do índice de perigo ou *Hazard Index* superiores a um, bem como aquelas onde os valores obtidos são considerados carcinogênicos, foram identificadas e espacializadas em mapa.

As bacias que não apresentaram risco foram hierarquizadas, tendo como referência os resultados do índice de perigo (*Hazard Index*). Para a representação em mapa e tabela, dos resultados do índice de perigo das bacias hidrográficas, também foram adotados estimadores estatísticos como os percentis 25 e 75%. Ressalta-se que estes estimadores estatísticos foram utilizados na comparação deste método (RBCA), com os resultados obtidos pelo método do Índice Relativo de Risco (IRR).

Cabe destacar que, neste trabalho, foi avaliada a hipótese de ocorrer risco de toxicológico cumulativo e carcinogênico decorrente da ingestão de água superficial *in natura* pelo método RBCA. Contudo, deve-se ressaltar que os 399 municípios do Estado do Paraná, possuem sistemas de captação e tratamento de água para fins de abastecimento.

3. RESULTADOS

3.1 Índice Relativo de Risco (IRR)

Numa primeira etapa, que precede ao cálculo do IRR, as concentrações obtidas nos laudos físico-químicos de 119 bacias hidrográficas foram comparadas com valores de referências (tabela 2). Neste sentido, foi verificado que 43,7% das amostras (52 amostras) eram impróprias para o consumo humano *in natura*.

A localização espacial destas 52 bacias, que ultrapassaram padrões de referência (VMP) nacionais e internacionais, e que foram consideradas como “bacias com risco” para o consumo humano *in natura*, pode ser observada na figura 2.

Os parâmetros responsáveis pela não potabilidade destes 52 corpos hídricos foram: nitrato e nitrito (1 amostra), nitrato (2 amostras), pH, nitrato e nitrito (1 amostra), pH (3 amostras), ferro (1 amostra), ferro e chumbo (1 amostra), chumbo (27 amostras), chumbo e nitrato (1 amostra), chumbo e oxigênio dissolvido (1 amostra), chumbo e pH (5 amostras), chumbo e manganês (3 amostras), oxigênio dissolvido (1 amostra), manganês, pH e oxigênio dissolvido (1 amostra), manganês (3 amostras) e mercúrio (1 amostra).

Sendo assim, dentre as 119 amostras apenas 67 (56,30%) satisfizeram os parâmetros de potabilidade e foram selecionadas para o cálculo do Índice Relativo de Risco (IRR). O resultado do IRR destas 67 bacias variou de 0,43 a 2,23; com valor de 0,73 para o primeiro quartil (Q1); 0,97 para a mediana/ segundo quartil (Q2) e 1,35 para o terceiro quartil (Q3).

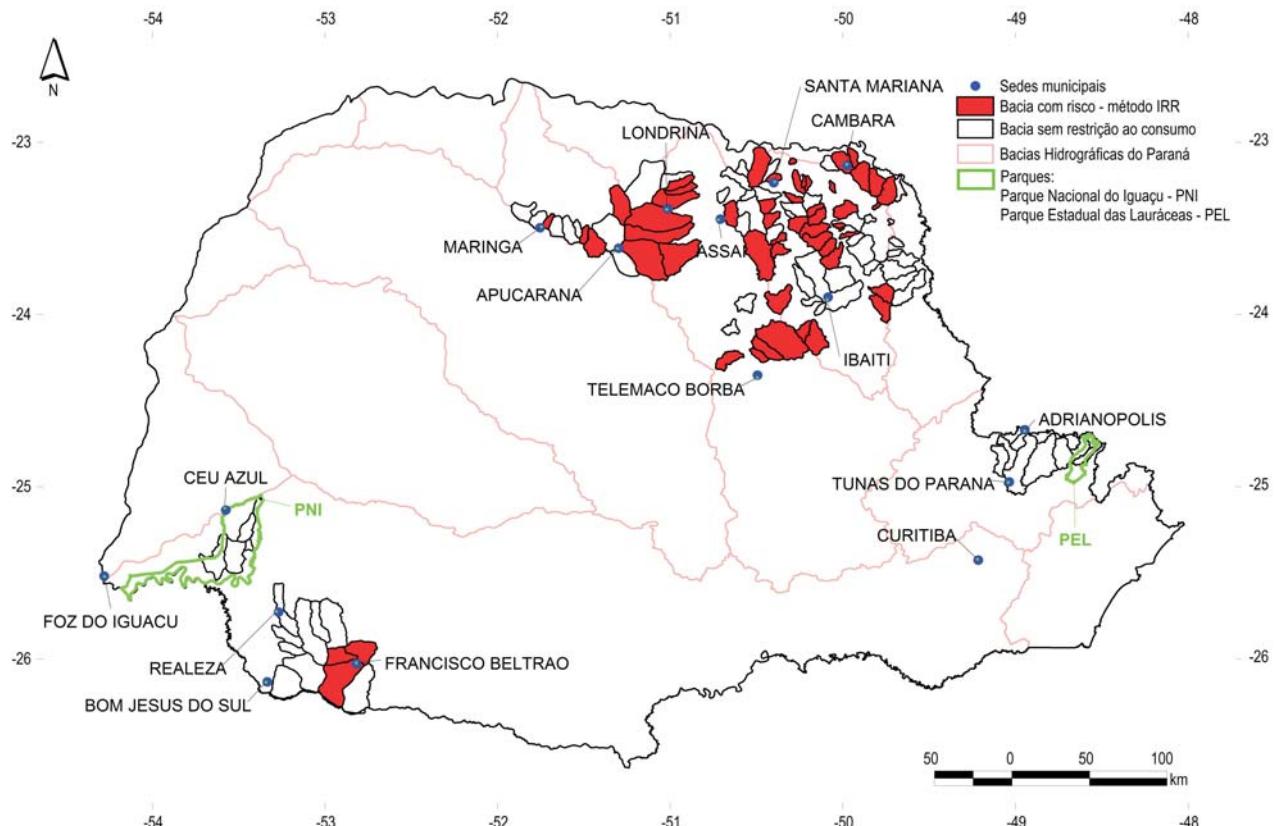


Figura 2 – Bacias com restrição ao consumo de água in natura pelo método do Índice Relativo de Risco (IRR). Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná: SUDERHSA, (2007).

Numa segunda etapa, o ordenamento das bacias através do resultado do IRR permitiu selecionar as bacias com os maiores valores de IRR, ou seja, aquelas menos propícias ao consumo *in natura*. Para a seleção das bacias com piores condições para o uso pretendido (potabilidade) foi utilizado o intervalo estatístico do

terceiro quartil (Q3), que representa 25% dos valores mais elevados do IRR, dentro deste grupo estão 17 amostras. O nome do principal curso de água, o código das amostras e os valores dos índices relativos de risco estão na tabela 4.

Tabela 4 – Lista das bacias menos propícias ao consumo *in natura* pelo método do IRR, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do IRR.

Amostra	Bacia	IRR
IG 093	Rio Santa Rosa	1,36
TB 153	Rib. das Antas	1,39
TB 110	Rib. S. Luis	1,42
TB 144	Rio Piranha	1,55
IV 138	Rib. Sarandi	1,56
TB 126	Rio Palmital	1,68
TB 052	Rio Vermelho	1,73
IV 104	Rio Barra Nova	1,75
TB 140	Rib. Bonito	1,75
TB 124	Rib. S. Luis	1,86
RL 071	Rio Claro	1,88
TB 135	Ag. S. Bento da Farinhei	1,90
TB 105	Tangará	1,93
TB 106	Água do Paranito	2,09
TB 129	Rib. Taquarubu	2,18
TB 145	Rib. Barra Grande	2,18
IV 139	Rib. Maringá	2,23

Ressalta-se que, do universo amostral de 119 corpos hídricos, 52 já haviam sido considerados como “bacias com risco”, por apresentarem concentrações acima ou abaixo dos limites estabelecidos para potabilidade.

Diferentemente das duas etapas anteriores, que localizaram e ordenaram as bacias inaptas e menos propícias ao consumo humano, nesta terceira

etapa foram selecionadas as bacias com melhores condições para o consumo *in natura*, utilizando o intervalo estatístico do primeiro quartil (Q1), que representa 25% dos valores mais baixos do IRR. Dentro deste grupo estão 17 amostras. O nome do principal curso de água das bacias mais propícias ao consumo *in natura*, o código das amostras e os valores dos índices relativos de risco estão na tabela 5.

Tabela 5 – Lista das bacias mais propícias ao consumo *in natura* pelo método IRR, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do IRR.

Amostra	Bacia	IRR
IG 100	Rio Sarandi	0,43
RL 032	Rio João Surra	0,51
IG 086	Rio Cotejipe	0,51
IG 213	Rio Planalto	0,55
IV 134	Rib. Araçu	0,55
TB 085	Rib. Agua Grande	0,56
TB 094	Rio Lambari	0,59
IG 097	Rio XV de Novembro	0,59
RL 031	Rio S. João	0,61
IG 091	Rio Marmeiro	0,61
IG 205	Rio Castro Alves	0,61
IG 204	Rio Floriano	0,62
TB 108	Rio Congonhas	0,63
RL 033	Rio Tatupeba	0,63
RL 068	Rib. Boqueirão	0,67
IG 207	Benjamim Constant	0,68
IG 214	Rio Pilão	0,71

Portanto, excluindo as 52 bacias com concentrações acima dos VMP, foi possível elencar, dentro das 67 amostras restantes, quais apresentavam as melhores e piores condições para o uso pretendido.

A localização espacial destas bacias, respectivamente pertencentes ao primeiro e terceiro quartis (Q1 e Q3) segundo cálculo do IRR, podem ser observadas na figura 3.

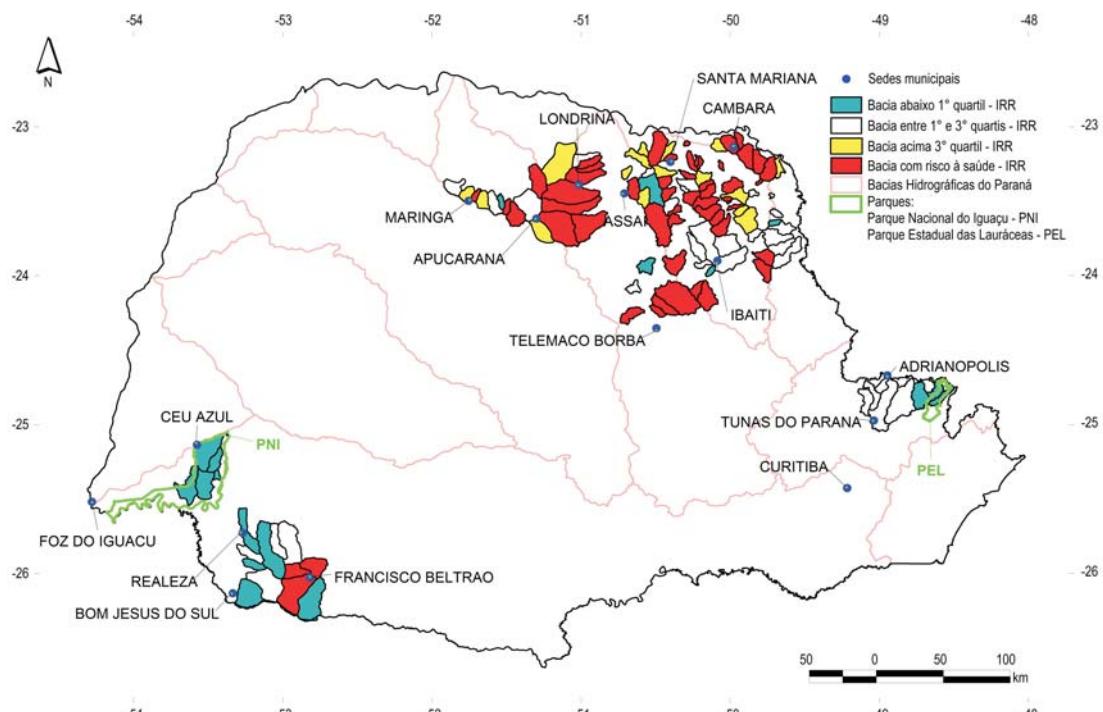


Figura 3 – Localização das bacias mais propícias ao consumo *in natura* (abaixo do primeiro quartil- Q1), menos propícias ao consumo *in natura* (acima do terceiro quartil- Q3), e bacias com risco à saúde (acima do VMP) segundo método IRR.
Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA,2007).

Os resultados apontaram a importante relação entre do uso do solo e a qualidade das águas superficiais, com destaque positivo para o conjunto de bacias localizadas no Parque Nacional do Iguaçu (PNI) e Parque Estadual das Lauráceas (PEL), representando padrões de referência para qualidade das águas superficiais.

3.2 Risco Toxicológico e carcinogênico pelo RBCA

Considerando os resultados obtidos no

programa RBCA, dentre as 119 bacias hidrográficas avaliadas, 24 apresentaram risco à saúde de crianças, para a via de ingestão água *in natura* (figura 4).

Destas 24 bacias com risco caracterizado, cinco (5) apresentaram risco toxicológico cumulativo (*Hazard Index*), 18 apresentaram risco carcinogênico para arsênio e uma (1) apresentou risco cumulativo e carcinogênico. Ambos os resultados consideram uma criança (0 a 6 anos), como receptor potencialmente exposto.

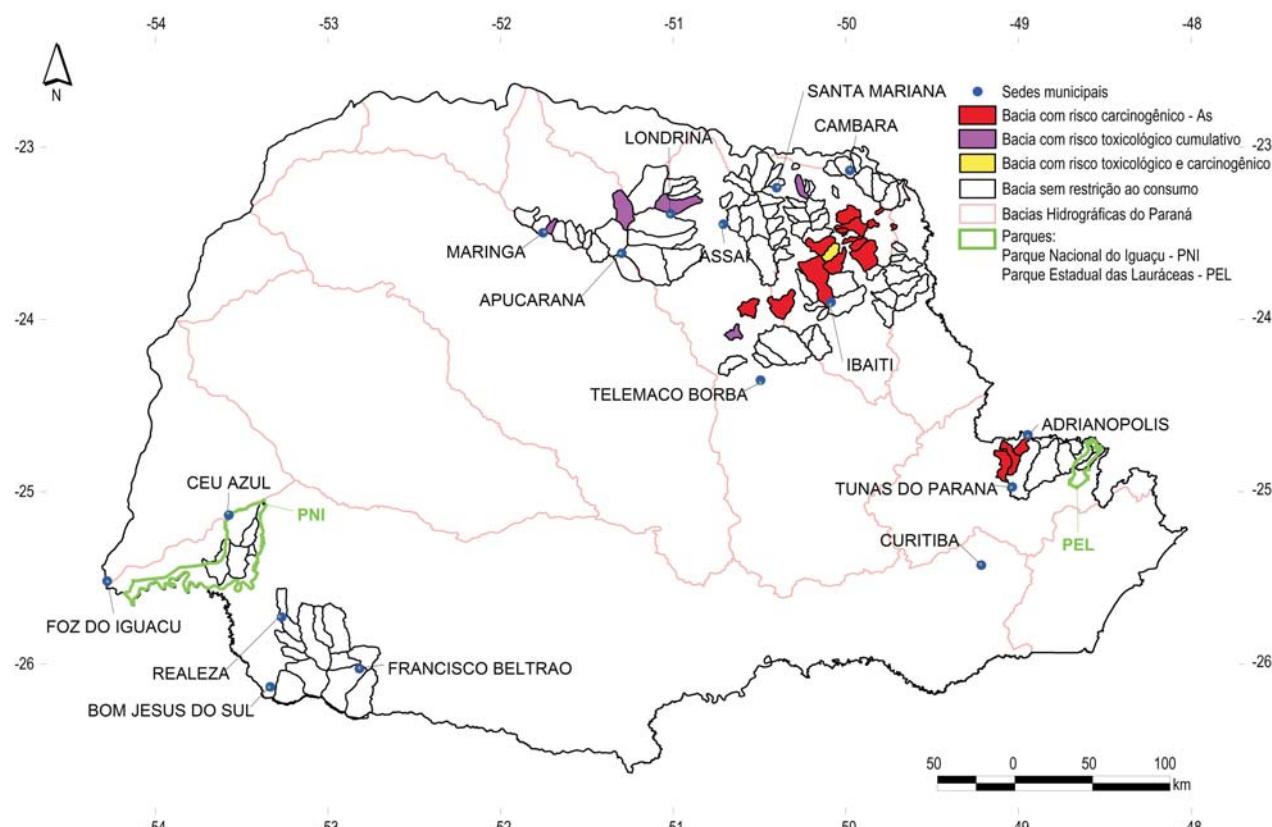


Figura 4 – Bacias com restrição ao consumo de água *in natura* segundo método RBCA. Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Na tabela 6 podem ser observadas as 24 bacias que apresentaram risco segundo o método RBCA, o código da bacia, o nome do principal curso de água, o tipo de risco detectado (cumulativo, carcinogênico ou ambos) e o valor do risco cumulativo calculado (*Hazard Index*).

Noventa e cinco bacias (79,83% do total) não apresentaram risco à saúde de crianças pela ingestão de água *in natura*. O resultado do índice de perigo (*Hazard index*) nestas bacias variou de 0,15 a 0,92; com valor de 0,22 para o primeiro quartil (Q1); 0,33 para a mediana (Q2) e 0,41 para o terceiro quartil (Q3).

O ordenamento das 95 bacias que não apresentaram risco pelo método RBCA permitiu selecionar aquelas menos propícias ao consumo *in natura*. Para a seleção das bacias com piores condições para o uso pretendido (potabilidade), foi utilizado o intervalo estatístico do terceiro quartil (Q3), que representa 25% dos valores mais elevados do índice de perigo, dentro deste grupo estão 25 amostras. O nome do principal curso de água, o código das amostras e os valores dos riscos estão na 7.

Tabela 6 – Lista das bacias com risco ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água, valor do índice de perigo e tipo de risco detectado no programa.

Amostra	Bacia	Índice de perigo (<i>Hazard Index</i>)	Risco (tipo)
RL 036	Rio Carumbé	0,39	Carcinigênico (As)
TB 094	Rio Lambari	0,39	Carcinigênico (As)
RL 037	Rio do Rocha	0,4	Carcinigênico (As)
TB 113	Rio Do Engano	0,4	Carcinigênico (As)
TB 144	Rio Piranha	0,48	Carcinigênico (As)
RL 038	Rio Mato Preto	0,5	Carcinigênico (As)
RL 070	Agua da Barra	0,52	Carcinigênico (As)
TB 148	Rio Jacarezinho	0,55	Carcinigênico (As)
TB 092	Rio das Pedras	0,57	Carcinigênico (As)
TB 147	Rib. Canastra	0,59	Carcinigênico (As)
TB 143	Rib. Vermelho	0,6	Carcinigênico (As)
TB 145	Rib. Barra Grande	0,66	Carcinigênico (As)
TB 139	Rib. Dourado	0,67	Carcinigênico (As)
TB 141	Rio das Contas	0,67	Carcinigênico (As)
TB 149	Rib. do Meio	0,75	Carcinigênico (As)
TB 146	Rib. Corimbatá	0,85	Carcinigênico (As)
TB 150	Rio Boi	0,9	Carcinigênico (As)
TB 140	Rib. Bonito	0,93	Carcinigênico (As)
TB 045	Rio Jacutinga	1,1	cumulativo
TB 032	Rio Mocóca	1,2	cumulativo
TB 132	Rib. das Antas	1,3	cumulativo
TB 142	Rib. das Pedras	1,3	cumulativo e carcinogênico (As)
IV 180	Rib. Moranguera	2,2	cumulativo
IV 153	Rib. Barro Preto	2,5	cumulativo

Tabela 7 – Lista das bacias menos propícias ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do índice de perigo.

Amostra	Bacia	Índice de perigo (<i>Hazard Index</i>)
IV 129	Rio Pirapó	0,41
TB 052	Rio Vermelho	0,41
TB 107	Rib. do Tigre	0,41
TB 155	Rio Fartura	0,41
TB 109	Rib. Macuco	0,42
TB 118	Rib. Penacho	0,42
TB 089	Rib. Barra Mansa	0,44
TB 128	Rib. dos Veados	0,46
TB 151	Rio Agua da Areia	0,47
TB 122	Rio dos Indianos	0,48
TB 047	Rio Cágado	0,5
TB 138	Rio Jundiaí	0,5
TB 124	Rib. S. Luis	0,53
IV 131	Rib. Vitória	0,56
IV 138	Rib. Sarandi	0,56
RL 071	Rio Claro	0,59
IV 104	Rio Barra Nova	0,61
IV 130	Rib. Dourados	0,64
TB 106	Agua do Paranito	0,66
TB 105	Tangará	0,73
TB 154	Rio Lambari	0,76
IV 139	Rib. Maringá	0,77
TB 157	Rio Anhumas	0,82
TB 131	Rib. Jaborandi	0,9
TB 044	Rio Três Bocas	0,92

A hierarquização destas 95 bacias permitiu selecionar também aquelas mais propícias para o consumo humano *in natura*, ou seja, aquelas com menores valores de índices de perigo.

Para a seleção das bacias com melhores condições para o uso pretendido (potabilidade) foi utilizado o intervalo estatístico do primeiro quartil (Q1), que representa 25% dos valores mais baixos do valor do

índice de perigo. Dentro deste grupo estão 25 amostras. O nome do principal curso de água das bacias mais propícias ao consumo *in natura*, o código das amostras e os valores do risco cumulativo (*Hazard index*) estão na tabela 8.

A localização espacial das bacias inseridas no primeiro e terceiro quartis (Q1 e Q3), segundo o programa RBCA podem ser observadas na figura 5.

Tabela 8 – Lista das bacias hidrográficas mais propícias ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do índice de perigo.

Amostra	Bacia	Índice de perigo (<i>Hazard Index</i>)
IG 100	Rio Sarandi	0,15
TB 030	Rio Lajeadinho	0,15
IG 204	Rio Floriano	0,16
IG 206	Rio Floriano	0,16
TB 085	Rib. Agua Grande	0,16
IG 091	Rio Marmeleteiro	0,17
IG 205	Rio Castro Alves	0,17
IG 214	Rio Pilão	0,17
RL 032	Rio João Surra	0,17
RL 064	Rio Fartura	0,17
IV 134	Rib. Araçu	0,18
IG 086	Rio Cotejipe	0,19
IG 207	Benjamim Constant	0,19
IG 213	Rio Planalto	0,19
RL 065	Rio das Pombas	0,19
TB 108	Rio Congonhas	0,19
TB 111	Rio Congonhas	0,2
TB 117	Rib. Branco	0,2
RL 031	Rio S. João	0,21
RL 033	Rio Tatupeba	0,21
TB 093	Rib. Capivara	0,21
IG 097	Rio XV de Novembro	0,22
RL 067	Rib. Morimbondo	0,22
TB 082	Rio Pinheiro Seco	0,22
TB 090	Rib. Jaboticabal	0,22

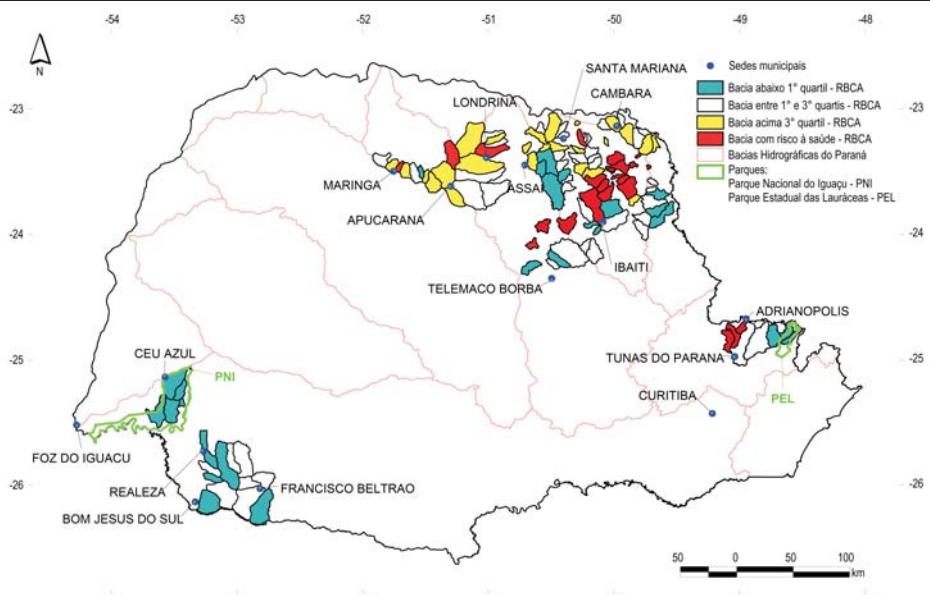


Figura 5 – Localização das bacias mais propícias ao consumo *in natura* (abaixo do primeiro quartil- Q1), menos propícias ao consumo *in natura* (acima do terceiro quartil- Q3), e bacias com risco à saúde, segundo método RBCA. Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Assim como nos resultados do IRR, os resultados obtidos a partir do RBCA, salientam o conjunto de bacias do Parque Nacional do Iguaçu (PNI) e Parque Estadual das Lauráceas (PEL) como áreas de referência pela qualidade dos recursos hídricos superficiais.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Aplicando o método IRR foram identificadas 52 bacias hidrográficas que não se enquadram aos valores máximos e mínimos estabelecidos em regulamentos, decretos e portarias. Porém, segundo o método RBCA 25 bacias apresentaram risco. Isto demonstra que o método

do IRR é mais conservador, ou menos tolerante, em comparação ao programa RBCA.

Dentre as 52 bacias identificadas como “bacias com risco” pelo método IRR, 25% (13 bacias) também apresentaram riscos pelo método RBCA.

Por outro lado, dentre as 25 bacias que apresentaram risco pelo método RBCA, 52% (13 bacias) já haviam sido diagnosticadas com valores acima ou abaixo do permitido, na primeira etapa do método do IRR.

Sendo assim, dentre as 119 bacias hidrográficas analisadas, treze apresentaram risco em ambos os métodos (figura 6).

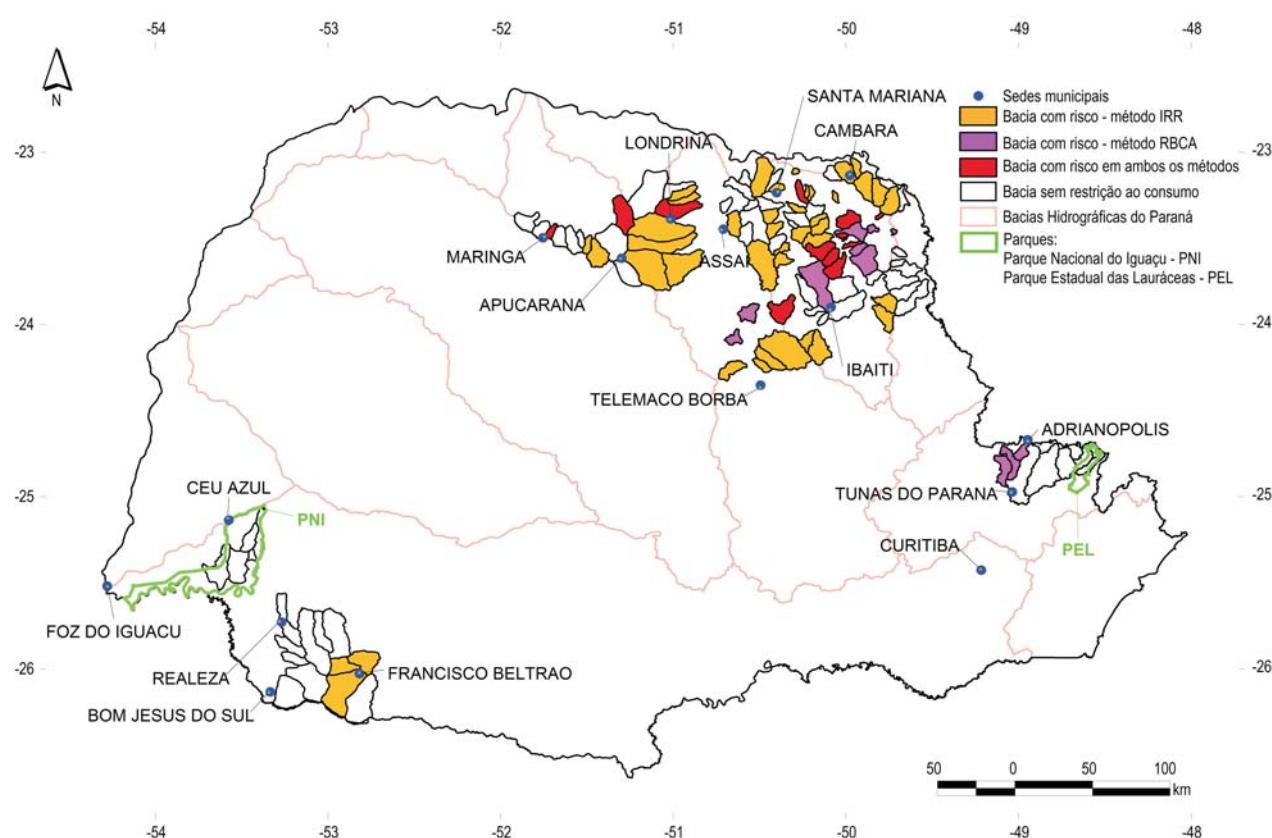


Figura 6 – Mapa com as “bacias com risco” pelo método IRR, bacias com risco cumulativo e/ou carcinogênico pelo método RBCA e bacias com risco em ambos os métodos. Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Centros urbanos como os municípios de Maringá, Arapongas, Londrina, Bandeirantes, Santo Antônio da Platina, conforme observado na figura 7, estão localizados sobre algumas destas 13 bacias hidrográficas com risco em ambos os métodos. Cabe destacar que, para o restante das bacias que apresentaram risco em ambos os métodos, predomina o uso do solo com atividades rurais e não ocorrem aglomerados urbanos.

Dentro do grupo de 17 bacias hidrográficas que apresentaram as piores condições para consumo *in natura* uso pelo método do IRR; 11 bacias (64,70%) também foram destacadas pelo método RBCA; tanto

pelo diagnóstico de risco positivo em 3 amostras, quanto por 8 pertencerem ao grupo das amostras com as piores condições pelo método RBCA, considerando o consumo de água *in natura* por crianças.

A comparação do IRR com o RBCA indica semelhança geográfica para as bacias hidrográficas que apresentaram risco à saúde, bem como, para as bacias mais favoráveis a captação, o que traz maior robustez ao IRR uma vez que o método RBCA já possui aplicação consagrada internacionalmente.

Ainda que mais restritivo, o método IRR proposto demonstra ser uma ferramenta de fácil aplicação e baixo custo de implantação.



Figura 7 – Bacias hidrográficas que apresentaram risco em ambos os métodos (IRR e RBCA) sobre imagem Google.

Já no grupo composto com as 17 bacias hidrográficas que apresentaram as melhores condições de uso para potabilidade pelo método IRR, 15 também estavam presentes no grupo com as melhores condições para consumo humano pelo método RBCA, correspondência de 88,23%.

Com relação ao grupo de bacias hidrográficas aptas ao consumo humano, tanto no método do IRR quanto no RBCA foi constatada a importância da existência de florestas para a conservação da qualidade da água. Sendo que, participam do grupo de bacias hidrográficas mais propícias ao uso para consumo humano *in natura* as bacias hidrográficas que drenam o Parque Nacional do Iguaçu (PNI), e as bacias que drenam o Parque Estadual das Lauráceas (Vale do Ribeira).

A importância da vegetação na qualidade das águas foi destacada por Tundisi (2014), estimando que o desmate da vegetação que recobre as bacias hidrográficas resulta em um acréscimo de 100 vezes no custo do tratamento necessário para torná-la potável. O autor também destaca que a mudança na composição química da água é ainda mais acentuada quando há criação de gado ou uso de fertilizantes e pesticidas nas margens dos rios.

Os resultados comprovam que, havendo valores orientadores para determinado tipo de uso da água, a análise hidroquímica multielementar e posterior comparação das concentrações detectadas com valores orientadores, pode ser de grande utilidade para o gerenciamento, planejamento e monitoramento dos recursos hídricos. Em investigações preliminares, este procedimento apresenta excelentes resultados, tendo em vista a relação custo e benefício.

Sendo assim, espera-se que com o IRR os gestores dos recursos hídricos estejam subsidiados

tecnicamente, com o auxílio da hidroquímica multielementar, para a tomada de decisão em projetos de abastecimento público.

5. CONCLUSÕES

Foi sugerido o método IRR para hierarquizar bacias hidrográficas segundo padrões de potabilidade para multielementos dissolvidos em água superficial. Destaca-se que o estudo não contemplou análises biológicas, bem como não analisou todos os parâmetros que são necessários para a distribuição de água potável, estabelecidos em decretos e portarias.

A aplicação do método depende da prévia definição de concentrações máximas toleráveis, ou permitidas por lei, para qualquer que seja o uso pretendido do recurso hídrico analisado.

É necessário o conhecimento da técnica de coleta das amostras, armazenamento e laboratório que analise multielementos dissolvidos (cátions/metais e ânions) com baixos limites de detecção. Portanto, os custos envolvidos não são elevados, o que viabiliza o uso nos projetos de gerenciamento dos recursos hídricos e auxilia na seleção de bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público, principalmente em regiões que, porventura, possam não ser atendidas com rede de abastecimento.

Caso seja extremamente necessária a utilização de bacias com elevados IRR para fins de abastecimento (captação, tratamento e distribuição), sugere-se um monitoramento das concentrações dos multielementos dissolvidos nestas bacias, bem como a determinação da especiação química de eventuais elementos tóxicos e carcinogênicos, associada a estudos toxicológicos, geológicos e estudos do uso do solo detalhados.

Dezenove das 119 bacias estudadas com o programa RBCA, destacaram a possibilidade de risco carcinogênico à saúde (1 caso em 100.000), caso ocorra a ingestão de água *in natura* (por crianças). Estas 19 bacias que apresentaram este risco estão situadas sobre as rochas do permiano superior, na região do NortePioneiro e Centro Oriental, bem como nas bacias localizadas na porção oeste da região do Vale do Ribeira. Ainda que os municípios destas regiões sejam abastecidos com água tratada (superficial, subterrânea ou ambas), e sendo assim, não espera-se que haja a ingestão da água superficial *in natura*, sugere-se a determinação da especiação química do arsênio e estudos toxicológicos de detalhe, associados a estudos geológicos que possam determinar a fonte destas ocorrências de arsênio nas águas.

As baixas concentrações de metais em bacias que drenam áreas florestadas, como o Parque Nacional do Iguaçu (região oeste do Estado) e Parque Estadual das

Lauráceas (região leste do Vale do Ribeira), destacam a importância da proteção de matas ciliares, matas secundárias e áreas com densas florestas.

Sendo assim, o método IRR permite hierarquizar bacias hidrográficas mediante sua qualidade da água para fins de abastecimento. Espera-se que o IRR seja utilizado como ferramenta de gestão dos recursos hídricos, identificando áreas prioritárias para conservação, e caracterizando bacias hidrográficas com necessidade de implementação de trabalhos de pesquisa, saneamento, remediação e monitoramento, visando melhorar a qualidade das águas e reduzir custos de tratamento para distribuição.

6. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), aos técnicos e equipes de campo do Serviço Geológico do Paraná (Mineropar).

Referências bibliográficas

- ASTM - American Society for Testing and Materials. 1995. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. ASTM E-1739-95. West Conshohocken, Pennsylvania.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. 1998. Provisional Standard Guide for Risk-Based Corrective Action. ASTM PS 104-98. West Conshohocken, Pennsylvania.
- ATHAYDE G.B., PEREIRA J.H., NAKANDAKARE K.C., GUARDA M.J., RAZERA FILHO A., SOUZA A. A, VALASKI Z. 2010. Diretrizes da SANEPAR na prospecção e monitoramento de aquíferos no Estado do Paraná. In: XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010, São Luís. Anais...Suplemento - ABAS, São Luís, 17p. Disponível em <>. Acesso em 06/06/2013.
- BRASIL. 1997. Lei Nº 9433 - Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Diário Oficial da União, Brasília, Nº6 , p. 470-474, 09 jan. 1997, Seção 1.
- BRASIL. 2004. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília, v. 59, p. 266-270, 26 mar. 2004, Seção 1.
- BRASIL. 2005. Resolução CONAMA Nº 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.". - DATA DA LEGISLAÇÃO: 17/03/2005 - Publicação DOU Nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Alterada pelas Resoluções Nº 370, de 2006, Nº 397, de 2008, Nº 410, de 2009, e Nº 430, de 2011. Complementada pela resolução Nº 393, de 2009.
- BRASIL. 2008. Resolução CONAMA Nº 396/2008 - "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências." - Data da legislação: 03/04/2008 - Publicação DOU nº 66, de 07/04/2008, págs. 66-68.
- BRASIL. 2011. Portaria MINISTÉRIO DA SAÚDE Nº 2914/2011- Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.
- CESTESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2ª Edição. São Paulo: CETESB/GTZ, 595 p.
- CETESB. 2005. Decisão de Diretoria Nº 195-2005 – Dispões sobre a aprovação dos Valores orientadores para solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências.
- CESTESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2013. Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%E7%E3o-de-risco/8-planilhas>>. Acesso em 06/06/2013.
- CONNOR J. A & MCHUGH T. E. 2002. Impact of Risk-Based Corrective Action (RBCA) on State LUST Corrective Action Programs. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. Vol. 8, Iss. 3, pp 573-589.
- FOREGS. 2005. Forum of European Geological Surveys. Geochemical Atlas of Europe. Disponível em <<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>>. Acesso em 22/07/2012.
- LICHT O. A. B. 2001. Atlas geoquímico do Estado do Paraná – sedimentos de fundo e águas superficiais

Curitiba, MINEROPAR, 80 p.

RBCA 2007. RBCA tool Kit for Chemical Releases:

Environmental modeling and risk assessment software. Risk-Based Corrective Action Tool Kit, version 2. Houston, Texas. GSI Environmental Inc - Groundwater Services, Inc.

SMMA. 2004. Secretaria Municipal de Meio Ambiente– Decreto N 1190/2004 – Ficam definidos no Município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solo e água subterrânea.

SUDERHSA. 2007. Instituto das Águas do Paraná. Bacias hidrográficas do Paraná. Disponível em <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php>> Acesso em 10/07/2012.

TUNDISI J. G. 2014. O papel das florestas ripárias, mosaicos de vegetação e áreas alagadas na proteção dos recursos hídricos. Palestra proferida no Ciclo de conferências 2014. BIOTA-FAPESP Educação: O compromisso como aperfeiçoamento do ensino da ciência da biodiversidade no Brasil. São Paulo 24/04/2014.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/ 540/1- 89/002, 1989. 287p. Washington, D.C. December.

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. 2009. EPA's Safe Drinking Water Hotline. Disponível em <<http://www.epa.gov/safewater/>> Acesso em 29/07/10.