

Avaliação de água subterrânea da Região Noroeste do Estado de São Paulo

Elizabeth Sonoda Keiko Dantas¹, Alcides Gomes Junior², Marycel Elena Barboza Cotrim³, Hélio Akira Furusawa⁴, Maria Aparecida Faustino Pires⁵

¹ *Elizabeth Sonoda Keiko Dantas, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, esdantas@ipen.br, pesquisadora – autor correspondente*

² *Alcides Gomes Junior, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, RTOC-L - SABESP, Av. Nicolau Zarvos, nº1140 – Jardim Santa Clara – CEP: 16401-371. Lins – SP – Brasil, algojua@terra.com.br,*

³ *Marycel Elena Barboza Cotrim, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mecotrim@ipen.br, pesquisadora*

⁴ *Hélio Akira Furusawa, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, helioaf@ipen.br, pesquisador*

⁵ *Maria Aparecida Faustino Pires, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN – CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, mapires@ipen.br, pesquisadora coordenadora*

RESUMO

A utilização de água subterrânea no abastecimento público pode ser normalmente uma alternativa atraente pela sua qualidade superior quando comparada com as águas superficiais, em relação à contaminação por esgotos domésticos e resíduos industriais e também sofrem uma menor influência da sazonalidade que pode restringir o volume de água captada superficialmente.

Em algumas cidades da Zona Noroeste do Estado de São Paulo o abastecimento público é feito principalmente pela captação de água subterrânea do aquífero Guarani, por meio de poços tubulares. Neste trabalho, amostras de água subterrânea de quatro poços tubulares profundos do Aquífero Guarani na região noroeste do estado de São Paulo foram coletadas para medir metais a fim de avaliar a qualidade da água por um ciclo hidrológico. Os metais são analisados foram B, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Li, Be, Mg, P, Ca, Fe, Ba, Co, Na, Si, K, Ag, Cd, Pb, Sb, Hg, As and Se. Os dados apresentados neste estudo sobre a água subterrânea extraída do aquífero Guarani demonstram que a área de captação estudada não está comprometida quanto à contribuição de metais tóxicos.

Palavras chave: metais, água subterrânea, qualidade da água

ABSTRACT

The use of underground water in the public provisioning can be usually an attractive alternative for the superior quality when compared with the superficial waters, in relation to the contamination for domestic sewers and even industrial waste and also for suffer a smaller influence of the dry wet season that can restrict the volume of water captured superficially.

In some districts of the Northwest Area of the State of São Paulo the public provisioning is made mainly by reception of underground water of the Guarani aquifers, through tubular wells. In this work , underground water samples of four deep tubular wells of Guarani aquifer in the northwest of São Paulo state were collected to measure metals in order to evaluate the water quality for a hydrologic cycle. The metals analyzed are B, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Li, Be, Mg, P, Ca, Fe, Ba, Co, Na, Si, K, Ag, Cd, Pb, Sb, Hg, As and Se. The data presented in this study on the groundwater extracted from the Guarani aquifer show that the catchment area studied is not compromised with the contribution of toxic metals.

Key words: metals, groundwater, water quality

1. INTRODUÇÃO

A crescente urbanização desordenada acarreta problemas quanto à qualidade das águas, inundações, erosão e assoreamento, ampliando assim os conflitos existentes quanto ao uso para abastecimento, hidroeletricidade, lazer e transporte. Com o crescimento desordenado as águas doces do estado refletem seu uso e ocupação do solo.

Entre os diversos contaminantes, os metais têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo, transformando-se em uma nova e perigosa classe de contaminantes, uma vez que a intervenção humana na geração e utilização, como subproduto de atividades industriais, tem criado graves problemas, em escala local e global, levando a um estresse da natureza, associado aos seus efeitos crônicos à saúde humana (BRAYNER, 1998).

Em águas naturais, os metais podem estar solúveis, em precipitados inorgânicos, em suspensão (adsorvidos em partículas que se mantém na massa líquida), incorporados por organismos vivos e, também ligados a compostos orgânicos. As formas em que estes metais são transportados na água dependem de inúmeros fatores de natureza física, química e biológica (CETESB, 1998).

Nos municípios da Região Noroeste do Estado de São Paulo o abastecimento público é feito principalmente por captação de água subterrânea do aquífero Guarani, por meio de poços tubulares. Este aquífero é composto por arenitos das formações Pirambóia na base e Botucatu no topo.

A utilização da água subterrânea no abastecimento público pode vir a ser uma alternativa atraente em virtude da qualidade geralmente superior quando comparada com as águas superficiais, em relação à contaminação por esgotos domésticos e até mesmo industriais e também, por sofrerem uma influência menor da sazonalidade pluviométrica que pode restringir o volume de água captado superficialmente.

Neste trabalho foi realizado o monitoramento de B, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Li, Be, Mg, P, Ca, Fe, Ba, Co, Na, Si, K, Ag, Cd, Pb, Sb, Hg, As and Se em quatro poços da Região Noroeste do Estado de São Paulo, para acompanhar a contribuição de metais tóxicos e elementos essenciais à saúde por um ciclo hidrológico.

Doze metais e semi-metais têm sido reconhecidos como potencialmente perigosos à saúde humana e a biota aquática, sendo incluídos na “*Priority Pollutants List (Black List)*” por agências de controle ambiental em todo o mundo, incluindo Sb, As, Be, Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl e Zn (COTRIM, 2006).

A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/adsorção. Os níveis máximos permitidos pelos órgãos de controle ambiental, CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), EPA (*Environmental Protection Agency*, EUA) e WHO (*World Health Organization*, ONU), quanto a qualidade da água variam entre si, sendo as diferenças reflexos do potencial toxicológico do metal e da qualidade ambiental de cada país (PIRES et al., 2001).

1.1. Água subterrânea

Estima-se que existam no país pelo menos 400.000 poços. A água subterrânea é intensamente explorada no Brasil. A água de poços e fontes vem sendo utilizada para diversos fins, tais como o abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer.

A rocha permeável que apresenta a propriedade de armazenar e transmitir as águas subterrâneas entre seus poros ou fraturas é chamado de aquífero.

O Aquífero Guarani é a principal reserva subterrânea de água doce da América do Sul e um dos maiores sistemas aquíferos do mundo, ocupando uma área total de 1,2 milhões de km² na Bacia do Paraná e parte da Bacia do Chaco-Paraná. Estende-se pelo Brasil (840.000 km²), Paraguai (58.500 km²), Uruguai (58.500 km²) e Argentina,

(255.000 km²), área equivalente aos territórios da Inglaterra, França e Espanha juntas. Sua maior ocorrência se dá em território brasileiro (2/3 da área total) abrangendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (GOMES JUNIOR, 2008).

1.2. Padrões de qualidade de água e legislação

Os padrões de qualidade de água são utilizados para regulamentar os níveis de qualidade a serem mantidos em um corpo de água, dependendo do uso a que ele está destinado.

A Portaria nº518/MS/2004 estabelece os padrões atuais de potabilidade de água para o abastecimento público no território nacional e era utilizada também para estabelecer os padrões de potabilidade para águas subterrâneas até que em 03 de abril de 2008 foi instituída a Resolução CONAMA 396 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Essa resolução estabelece 6 classificações para as águas subterrâneas (especial e classes 1 a 5). Os valores máximos permitidos para consumo humano são semelhantes aos valores da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde (CONAMA, 2008).

A CETESB executa o monitoramento regional da qualidade da água subterrânea visando aprimorar o conhecimento sobre sua qualidade natural e sua condição de qualidade atual, de forma a subsidiar ações de prevenção e controle da poluição e de proteção deste recurso hídrico. A CETESB monitora atualmente em torno de 40 poços do aquífero Guarani.

2. MATERIAL E MÉTODO

As amostras de água foram coletadas trimestralmente de março de 2006 a março de 2007 (um ciclo hidrológico) em quatro poços da Região Noroeste do Estado de São Paulo. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno com capacidade de 250mL, previamente descontaminados e aciduladas com HNO₃ P.A. e armazenadas a 4°C até análise. Antes das análises, as amostras foram filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45µm (Millipore).

A determinação dos metais foi realizada utilizando o espectrômetro de absorção atômica Analyst 800, Perkin Elmer com corretor Zeeman longitudinal e tubos de grafite pirolítico com plataforma de L'Vov integrada e ICP-OES Spectro Flame M 120 E – Spectro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados representam informações sobre 4 captações subterrâneas utilizadas para abastecimento público, que foram monitorados por um período de um ano. Como comparativo foram utilizados os valores de referência da Portaria nº518/MS/2004, bem como os valores obtidos pela CETESB no monitoramento em 40 poços do Sistema Aquífero Guarani, no Estado de São Paulo no ano de 2003 (CETESB, 2003).

Na Tabela 1, são apresentados a amplitude de variação e a mediana, dos elementos avaliados nas amostras de água, assim como os limites estabelecidos pela Portaria nº518/MS/2004 e os dados da CETESB.

Em todas as amostras de água dos poços analisadas, a concentração mediana de todos os elementos encontram-se abaixo dos limites estabelecidos pela Portaria nº518/MS/2004, com exceção do Se que se encontra acima do VPM (valor permitido máximo) em todos os poços estudados durante todo o período.

Para os elementos Sb, Be, Cd, Co, Cu e Sn não foram observadas concentrações detectáveis nos grupos de amostras analisadas.

Nos quatro poços estudados, para os elementos As, Na, V, Al, B e Cr, observam-se valores de mediana superiores aos encontrados no estudo da CETESB. Já para os elementos Ba, Ca e Mg os valores da mediana encontrados neste estudo são menores.

Observamos ainda que o estudo da CETESB demonstra uma amplitude estadual e o estudo apresentado neste trabalho é regionalizado, fator este que pode influenciar na mediana dos resultados. Podemos ainda observar que as variações na concentração dos metais estudados é aleatória e pode ser devido a diversos fatores.

Complementando-se a avaliação visual da base de dados, foi utilizada uma ferramenta estatística de redução de dados que pode evidenciar correlações existentes entre os parâmetros que compõe esta base. A análise por componentes principais (ACP) e a análise por agrupamento permite que parâmetros que se comportem semelhantemente possam ser identificados e agrupados, atribuindo valores à essa similaridade ou, por outro lado, à dissimilaridade e, no caso dos agrupamentos, uma distância hierarquizada entre os parâmetros. O programa utilizado foi o Statistic 7.0 da Statsoft.

TABELA 1. Comparação dados deste estudo com dados da CETESB e Portaria nº518/MS/2004.

Parâmetro	Unidade	Padrão Portaria 518/04 (VPM)	Sistema Aquífero Guarani (4 poços Estudados) (1)		Sistema Aquífero Guarani (40 poços) (2) CETESB	
			Amplitude de Variação	Mediana	Amplitude de Variação	Mediana
Alumínio Total	mg/L	0,2	0,044 - 0,126	0,071	0,003 - 0,16	< 0,01
Antimônio	mg/L	0,005	< 0,001	< 0,001		
Arsênio Total	mg/L	0,01	0,004 - 0,007	0,006	<0,002 - 0,003	< 0,002
Bário Total	mg/L	0,7	< 0,001 - 0,010	0,005	<0,005 - 0,84	< 0,08
Berílio	mg/L		< 0,002	< 0,002		
Boro	mg/L		0,098 - 0,146	0,127	<0,03 - 4,35	< 0,03
Cádmio Total	mg/L	0,005	< 0,0001	< 0,0001	<0,0001	< 0,0001
Chumbo Total	mg/L	0,01	0,0016 - 0,0020	0,0018	<0,002 - 0,03	< 0,002
Cálcio Total	mg/L		1,060 - 1,420	1,243	0,11 - 68,3	5,6
Cobalto	mg/L		< 0,01	< 0,01	<0,01	< 0,01
Cobre	mg/L	2	< 0,02	< 0,02	<0,01 - 0,25	< 0,01
Cromo Total	mg/L	0,05	0,009 - 0,087	0,0188	< 0,0005 - 0,05	0,001
Estanho	mg/L		< 0,06	< 0,06		
Ferro Total	mg/L	0,3	< 0,01 - 0,140	0,065	<0,01 - 0,91	< 0,02
Fósforo	mg/L		< 0,02 - 0,065	0,036		
Lítio	mg/L		0,019 - 0,032	0,0254		
Magnésio Total	mg/L		< 0,02 - 0,039	0,0313	0,12 - 9,2	2,5
Manganês Total	mg/L	0,1	< 0,002 - 0,005	0,003	<0,002 - 0,22	< 0,005
Mercúrio Total	mg/L	0,001	< 0,0008 - 0,0009	0,0009	< 0,0001 - < 0,001	< 0,0001
Molibdênio	mg/L		0,010 - 0,011	0,0108		
Níquel	mg/L		0,015 - 0,019	0,016	<0,02	< 0,02
Potássio	mg/L		0,611 - 3,540	1,049	0,04 - 9,38	2,9
Prata	mg/L		< 0,002 - 0,068	0,067		
Selênio	mg/L	0,01	0,013 - 0,019	0,015	< 0,002	< 0,002
Silício	mg/L		8,61 - 20,4	16,1319		
Sódio Total	mg/L	200	19,4 - 93,9	53,7	<0,1 - 84	2,3
Vanádio	mg/L		0,061 - 0,093	0,078	<0,02 - 0,03	< 0,02
Zinco	mg/L	5	< 0,001 - 0,015	0,006	<0,01	< 0,01

1- Dados de estudo deste trabalho

2- Fonte CETESB, 2003.

Foram considerados os seguintes parâmetros: temperatura da amostra na coleta, temperatura do ar na coleta e teores de Na, Fe, Al, Cr total, Mn, Cu, Zn, Ba, As, Se, B, Ca, V, Ni, Si, K, Ag, Mo, Li, Mg, P além dos dados de pluviometria local.

A Tabela 2 apresenta um resumo da análise estatística obtida inicialmente, onde são mostrados os autovalores obtidos para cada componente, depois de submeter à matriz a rotação Varimax (onde o valor do corte é igual a 1), além da fração explicada por cada componente e a porcentagem acumulada.

TABELA 2 – Análise de componentes principais dos resultados obtidos nos quatro poços estudados.

Fator	Autovalor da componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade total explicada (%)
1	5,92	24,7	24,7
2	3,55	14,8	39,5

Observa-se que, considerando-se somente dois componentes como significativos, a variabilidade acumulada explicada é de 39,5% da variabilidade total dos elementos. Essa redução a dois componentes poderia não ser a mais adequada para a explicação do comportamento do sistema, pois não permite explicar ou correlacionar 50% dos dados originais. O aumento para dois componentes poderia melhorar a explicação, porém, há que se considerar que a adição de componentes deva ser realizada com cuidado para que não se induza comportamentos e correlações artificiais somente para satisfazer uma condição numérica. Por fim, a qualidade da base de dados é determinante para essa análise. Se nos dados originais os comportamentos entre o parâmetros forem distintos, não há como, estatisticamente, sobressaltar correlações inexistentes.

A Tabela 3 apresenta os componentes retidos e sua matriz de fatores para cada variável.

A Tabela 4 apresenta os elementos retidos em cada componente, bem como a contribuição de cada componente na explicação da variabilidade dos elementos nos poços estudados.

TABELA 3. Resultados da análise de componentes principais para os quatro poços estudados.

Variável	Fator - 1	Fator - 2
Temperatura da amostra	-0,10	0,06
Temperatura do ar	-0,75	0,15
Sódio	-0,96	-0,06
Ferro	0,09	-0,53
Alumínio	-0,48	-0,15
Cromo Total	0,26	0,18
Manganês	-0,24	-0,56
Cobre	<0,01	0,49
Zinco	-0,03	-0,55
Bário	0,72	0,43
Arsênio	0,19	-0,21
Selênio	-0,84	0,03
Boro	0,13	-0,39
Cálcio	0,35	0,12
Vanádio	0,17	0,69
Níquel	-0,24	0,44
Silício	0,59	0,66
Potássio	-0,05	-0,24
Prata	0,54	-0,20
Molibdênio	-0,37	0,67
Lítio	0,91	-0,19
Magnésio	0,51	-0,28
Fósforo	0,29	0,08
Pluviometria	-0,77	0,43

TABELA 4. Discriminação das informações da ACP para os elementos nos poços considerando-se 2 fatores.

	Elementos Retidos	Variabilidade explicada (%)
Fator 1	Temperatura do ar, Na, Ba, Se, Ag, Li, Mg, pluviometria	24,7
Fator 2	Fe, Mn, Zn, V, Si, Mo	16,6

Como podemos observar na Tabela 4, o selênio foi retido juntamente com a pluviometria e temperatura do ar. Provavelmente, o selênio é lixiviado pela chuva de alguma formação rochosa ou minério presente pontualmente no local estudado. Essa possibilidade é corroborada pela presença de sódio, bário e magnésio no mesmo fator, uma vez que são elementos com elevada solubilidade e estão associados à fatores geológicos. Por outro lado, o segundo fator também estaria associado à influência

geológica, contudo agrupando aqueles elementos com menor solubilidade ou com forte dependência do pH para transitar entre as condições solubilizada e precipitada (formação de hidróxidos pouco solúveis). Ainda, os elementos retidos no segundo fator sugerem que estes elementos estão associados às formações rochosas associadas ao sistema aquífero, compostos por sedimentos arenosos da Formação Pirambóia na Base e arenitos Botucatu no topo.

4. CONCLUSÕES

Não há referência à presença de Se nas recomendações do DAEE (DAEE, 2005) em termos da potabilidade das águas do aquífero Guarani e, portanto, a explicação para os altos teores de Se encontrados nos poços estudados necessita de maiores informações e, concomitantemente, de mais pesquisas. Devem ser realizadas mais investigações e análises geoquímicas, além da determinação do uso e ocupação do solo, estudos hidrogeológicos e determinação do escoamento superficial. O teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue no seu movimento. As variações naturais de qualidade das águas subterrâneas são pequenas. Assim, características extremas ou diferentes daquelas esperadas indicam a presença de situações anômalas (corpos de minério, metamorfismo de rochas, ação antrópica).

Existem relatos de situações anômalas localizadas no Aquífero Guarani de elementos acima de limites permitidos, sendo casos como Cr, F, SO_4^{2-} , e que também são objetos de estudos.

Porém de modo geral, os dados apresentados neste estudo sobre a água subterrânea extraída do aquífero Guarani demonstram que a área de captação estudada não está comprometida quanto à contribuição de metais tóxicos demonstrando assim que o aquífero, neste local estudado, ainda se mantém preservado e que a água subterrânea ainda é uma fonte segura sem sofrer com as ações provocadas pelo uso desordenado.

Esse fato é corroborado pelos resultados obtidos pela CETESB no período de 2004-2006 que não indicaram poluição em poços que captam água do Aquífero Guarani.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (projeto N^o 0306419-1) pelo apoio financeiro e à SABESP - RTOC-L (Lins) e ao IPEN-CNEN/SP pela viabilização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAYNER, F.M.N. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 1998.

CETESB. **Relatórios de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo - 2006:** Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br >

CETESB. **Relatórios de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo - 2003:** Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br >.

CETESB. **Abertura de amostras para EAA-chama e controle de qualidade analítica. São Paulo – 1998.**

CONAMA, 2008 - Resolução CONAMA Nº 396/2008. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2008> >.

COTRIM, M.E.B. *Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape, com vistas ao abastecimento público.* Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, 2006.

GOMES JUNIOR, A. *Determinação de selênio em água subterrânea utilizando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS).* Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, 2008.

MAPA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DE SÃO PAULO: escala 1:1.000.000 : nota explicativa / [coordenação geral Gerônimo Rocha] – São Paulo : DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica : IG – Instituto Geológico : IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2005.

PIRES, M.A.F.; COTRIM; M.E.B.; MARQUES; M. N.; MOREL; M.B.C B.; JARDIM, E.A.J.; CINTRA FILHO, O.A; FLORES; A; FACINCANI;V; OLIVEIRA; M.A.O.; IGNÁCIO; M.; MIZIARA; S.N. ; FRANÇA, J.T.L.; PIVELLI ,R.; MANCUSO, P. Qualidade da água para consumo Humano: uma oportunidade de avaliação da concepção e aplicabilidade da nova legislação – Portaria 1469/MS/00. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, vol 3, n 2, p 127-138, 2001.