

## Selênio em águas subterrâneas da Região Noroeste do Estado de São Paulo

Alcides Gomes Junior<sup>1</sup>, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas<sup>2</sup>, Marycel Elena Barboza Cotrim<sup>2</sup>,  
Maria Aparecida Faustino Pires<sup>2</sup>

<sup>1</sup>RTOC-L - SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Av. Nicolau Zarvos, nº1140 – Jardim Santa Clara – CEP: 16401-371. Lins – SP – Brasil.

<sup>2</sup>CQMA - IPEN/CNEN-SP – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Av. Prof. Lineu Prestes, nº 2242 – Cidade Universitária – CEP: 005508-000. São Paulo – SP – Brasil.

**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. However, in some places of that area exists the occurrence of Selenium with concentrations above the allowed by the Ministry of Health, for underground waters.

In this work the monitoring of Se was realized in four wells of the Northwest Area of the State of São Paulo, to follow the variation of the concentration of that element for a hydrologic cycle.

**Key words:** selenium, 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.

Os efeitos de metais tóxicos em águas naturais e de abastecimento público podem ser essenciais ou perigosamente tóxicos, dependendo das concentrações. Alguns metais como Hg, Cd, Pb são tóxicos e não tem qualquer efeito benéfico para o consumidor da água, sendo que outros como o selênio, têm efeito benéfico dependendo da concentração. 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.

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 (Borba et al, 2004).

Entretanto, em alguns locais dessa região, existe a ocorrência de Se com concentrações acima da permitida pelas normas recomendadas pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, nas águas subterrâneas.

Neste trabalho foi realizado o monitoramento do Se em quatro poços da Região Noroeste do Estado de São Paulo, para acompanhar a variação da concentração desse elemento por um ciclo hidrológico.

#### 1.1 Selênio

O selênio é um elemento essencial ou tóxico para homens e animais dependendo da concentração na qual é administrado. Sua deficiência é responsável por cardiomiopatias, distrofia muscular e desordens na reprodução em várias espécies animais. A quantidade encontrada no sangue humano é de cerca de 100 ng/mL, mas pode variar em função da idade, fatores médicos e região na qual o indivíduo vive (Aleixo, 2000). O selênio é um elemento essencial para o homem e seu estudo é de grande interesse devido às suas propriedades anti-oxidantes e anti-cancerígenas. No entanto, este elemento apresenta um pequeno intervalo de concentração entre o nível essencial e o toxicológico, onde doses tóxicas são somente 100 vezes maiores do que aquelas necessárias para as funções fisiológicas (Coelho, 2004).

A concentração de selênio depende das condições do solo, alimentação e método de preparação dos alimentos (Aleixo et al, 2000).

É um elemento que tem a particularidade de possuir um odor pronunciado bastante desagradável e que ocorre no estado nativo juntamente com o enxofre ou sob a forma de selenetos em certos minerais, como (CuAgSe), (PbSe), (Ag<sub>2</sub>Se), ((CuTlAg)<sub>2</sub>Se) e (PbCuSe). As principais fontes de selênio são, todavia, os minérios de cobre, dos quais o selênio é recuperado como subproduto nos processos de refinação eletrolíticas. Os maiores produtores mundiais são os EUA, o Canadá, a Suécia, a Bélgica, o Japão e o Peru.

O selênio ocorre em quantidades traço na pirita (FeS<sub>2</sub>) e outros sulfetos de metais pesados. É um elemento relativamente raro, representando 0,09% da crosta terrestre.

Os dois maiores produtores mundiais de pirita são o Japão e os Estados Unidos, seguidos por Espanha e Itália.

No Brasil, a pirita é encontrada em Ouro Preto (Minas Gerais), Rio Claro (Rio de Janeiro) e nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Não constam registros de produção comercial de selênio no país (Tratamento de água).

O selênio elementar é relativamente pouco tóxico. No entanto, alguns dos seus compostos são extremamente perigosos. Concentrações de seleneto de hidrogênio, superiores a 0,1 miligramas por metro cúbico de ar, podem ser bastante prejudiciais ou mesmo letais. A exposição a vapores que contenham selênio pode provocar irritações dos olhos, nariz e garganta. A inalação desses vapores pode ser muito perigosa devido à sua elevada toxicidade (Tratamento de água).

O selênio encontrado no meio ambiente é proveniente de fontes naturais (processos geofísicos e biológicos) e fontes antropogênicas (processos industriais e agricultura). As primeiras são provavelmente responsáveis pela presença de selênio no ambiente, enquanto as demais são responsáveis pela redistribuição deste no ambiente (Cabral).

O selênio entra na cadeia alimentar, de maneira natural, através do consumo de alimentos (a ingestão típica é de 20 a 300 µg/dia) e artificialmente como atividade do homem na agricultura, processos industriais, uso de cigarros e medicamentos, que também pode transportar selênio para a dieta alimentar do ser humano (Cabral).

A deficiência de selênio pode causar: mialgia, degeneração pancreática, sensibilidade muscular e maior suscetibilidade ao câncer. Por outro lado, o excesso de selênio pode provocar fadiga muscular, colapso vascular periférico, congestão vascular interna, unhas fracas, queda de cabelo, dermatite, alteração do esmalte dos dentes, vômito (Vitaminas & Sais Minerais).

Em alimentos o limite de 3 mg/l é considerado razoável.

Sob condições naturais, a concentração de selênio nas águas varia geralmente de 0,3 a 3 µg/L. As propriedades organolépticas da água podem ser afetadas a partir de concentrações de 10 a 25 µg/L (odor). Águas superficiais apresentam níveis de selênio menores do que as encontradas nas águas subterrâneas. (Ribeiro, 2005).

A RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, que estabelece uma classificação das águas quanto ao uso e também determina os limites de contaminantes, estabeleceu o limite máximo de 0,01 mg/L para água doce classe I.

A água potável para o abastecimento público, deverá atender ao valor máximo permitido de 0,01 mg/L segundo a PORTARIA N.º 518, DE 25 DE MARÇO DE 2004 do Ministério da Saúde.

## **2. Material e método**

As amostras de água foram coletadas trimestralmente de março de 2006 a março de 2007 (um ciclo hidrológico) em cinco 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 HNO<sub>3</sub> P.A. e armazenadas a 4°C até análise. Antes das análises, as amostra foram filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45µm (Millipore).

A determinação de Se total foi realizada por espectrometria de absorção atômica com forno de grafita, 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.

## **3. Resultados e Discussões**

As amostras de água foram coletadas em quatro poços tubulares da Região Noroeste do Estado de São Paulo. Este aquífero é composto por arenitos das formações Pirambóia na base e Botucatu no topo. Foram medidos os principais parâmetros físico-químicos, conforme mostra a Tabela 1.

As concentrações de Se total determinadas nas amostras de água dos quatro poços variaram de 13 a 17 µg/L, valores acima do valor máximo permitido para consumo humano (Tabela 2), que é de 10 µg/L (FUNASA, 2001 in Borba, 2004) e não sofreram grandes alterações ao longo do período de coleta.

Um aspecto importante sobre a presença de Se nessa região é que esta está restrita aos quatro poços monitorados. Foram realizadas as mesmas análises em amostras de um poço próximo aos quatro poços estudados (distante 40 km) que também capta água do aquífero Guarani e, não foi observada a presença de Se.

Segundo Campos (1993 in Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo, 2005), as águas do aquífero Guarani são predominantemente bicarbonatadas cálcicas e apresentam temperaturas de 22 a 27°C, pH de 5,4 a 9,2 e salinidade inferior a 50 mg/L, na área aflorante. Na área confinada, a temperatura varia de 22 a 59,7°C, o pH de 6,3 a 9,8 e a salinidade de 50 a 500 mg/L. As águas são predominantemente bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas e, subordinadamente, sulfatadas – cloretadas sódicas. Os valores de temperatura, pH, salinidade e de íons cloreto, sulfato e sódio, aumentam no sentido do confinamento.

Tabela 1. Composição química das amostras de água subterrânea.

PARÂMETROS Nº PONTO DE COLETA =>>>	(*) V.M.P	PONTOS AMOSTRADOS				
		P - 01	P - 02	P - 03	P - 04	P - 05
Temperatura da Amostra	°C	56	56	55	56	28
Temperatura do Ar	°C	33	33	30	36	30
Cloro Residual Livre	mg / L	-	-	-	-	-
Horário da Coleta	h	11:10	12:00	10:35	14:10	10:15
Cor	15 UH	0	0	0	0	0
Turbidez	5 UT	0,21	0,10	0,10	0,23	0,20
p.H.	6,0 a 9,5	9,57	9,54	9,57	9,54	6,28
Dureza Total	500 mg/L CaCO <sub>3</sub>	2,9	4,8	7,7	4,8	27,0
Alumínio	0,20 mg/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoreto	1,5 mg/L	0,725	0,725	0,641	0,735	0,136
Alcalinidade Total	mg/L CaCO <sub>3</sub>	112,0	111,0	111,0	108,0	20,0
Alcalinidade Bicarbonato	mg/L CaCO <sub>3</sub>	62,0	65,0	67,0	62,0	20,0
Alcalinidade Carbonato	mg/L CaCO <sub>3</sub>	50,0	46,0	46,0	46,0	0,0
Cloretos	250 mg/L Cl	35,3	43,8	47,3	36,8	5,0
Nitrogênio Nitrato N,	10 mg/L N,	0,1	0,1	0,1	0,1	4,6
Sólidos Totais Dissolvidos	1000 mg/L TDS	189	205	211	178	41
Sódio	200 mg/L Na	74,0	73,0	73,0	60,0	3,0
Ferro Total	0,30 mg/L Fe	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02
Manganês	0,10 mg/L Mn	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zinco	5 mg/L Zn	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,12
Cobre	2 mg/L Cu	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,14
Cromo Total	0,050 mg/L Cr <sup>+</sup>	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Condutividade Específica	uS	394	429	445	380	86
Mercúrio	0,001 mg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Antimônio	0,005 mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Arsênio	0,01 mg/L	0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Selênio	0,01 mg/L	0,017	0,017	0,017	0,019	<0,005
Cádmio	0,005 mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	0,01 mg/L	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Bário	0,7 mg/L	0,02	0,03	0,04	0,05	0,24

(\*) Valores máximos permissíveis - estabelecidos pela portaria 518.

Tabela 2. Concentração de Se ( $\mu\text{g/L}$ ) nos poços amostrados.

DESCRIÇÃO	Março	Junho	Setembro	Dezembro	Março
POÇO 01	15	13	13	15	16
POÇO 02	14	14	13	15	15
POÇO 03	14	13	13	16	16
POÇO 04	15	15	14	17	17
POÇO BRANCO	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Em termos de potabilidade, o DAEE (1974, 1976, 1979b *in* Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo, 2005) recomenda apenas cuidado com a presença de eventuais contaminantes tais como: nitratos, principalmente na área aflorante devido à existência de fossas negras ou à aplicação de insumos agrícolas; ferro, originário da água dos basaltos ou da dissolução da tubulação dos poços e flúor, originado mais provavelmente da decomposição de minerais presentes nas rochas sedimentares do aquífero.

#### 4. Conclusões

Como pode-se notar não há referência à presença de Se nas recomendações do DAEE em termos da potabilidade das águas do aquífero Guarani e portanto, a explicação para os altos teores de Selênio encontrados nos poços estudados necessita de maiores informações e, concomitantemente, de mais pesquisas. Porém, pelo resultados obtidos (Tabela 2) pode-se observar que o teor de selênio não sofre grandes influências da sazonalidade.

Devem ser realizadas mais investigações e análises geoquímicas, além da determinação do uso e ocupação do solo, estudos hidrogeológicos e determinação do escoamento superficial.

**5. Agradecimentos:** FAPESP projeto N<sup>o</sup> 0306419-1, SABESP.

#### 6. Referências bibliográficas

- ALEIXO, P.C.; NÓBREGA, J.A.; SANTOS JÚNIOR, D.; MULLER, R.C.S. Determinação direta de selênio em água de coco e leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. **Química Nova**, vol. 23 (3), p.310 - 312, 2000.
- BORBA, R.P., FIGUEIREDO, B.R., CAVALCANTI, J.A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto**, vol. 57 (1), p. 45-51, 2004.
- CABRAL, C.M. Relatório PIBC XIV. Disponível em <[http://www.unir.br/html/pesquisa/Pibic\\_XIV/arquivos/Areas/Exatas%20e%20da%20Terra](http://www.unir.br/html/pesquisa/Pibic_XIV/arquivos/Areas/Exatas%20e%20da%20Terra)>. Acesso em 06 janeiro 2005.
- COELHO, N.M.M.; BACAN, N. Determinação de ultratraços de selênio em urina por geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica em fluxo. **Ecl. Química**, vol. 29 (1), p. 7 – 14, 2004.
- MAPA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO DE SÃO PAULO: escala 1:1.000.000 : nota explicativa / [coordenação geral Gerôncio Rocha] – São Paulo : DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica : IG – Instituto Geológico : IPT – Intituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2005.
- RIBEIRO, L., VIEIRA, E.M., ALVES, M.G., ALMEIDA, F.T. Aplicação de SIG na visualização da contaminação por Selênio no Aquífero da REgião de Buena – Município de São Francisco do Itapoana/RJ. **Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, INPE, p. 3261-3267, 2005.
- TRATAMENTO DE ÁGUA. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2005.
- VITAMINAS & SAIS MINERAIS – SELÊNIO. Disponível em: <<http://www.emedix.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2005.