

Monitoramento de águas de superfície densamente poluídas – O córrego Pirajuçara – localizado na Região Metropolitana de São Paulo

Nilce Ortiz

Doutora em Tecnologia Nuclear – Aplicações;
Pesquisadora do Centro de Química
e Meio Ambiente – CQMA;
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Ipen.
São Paulo – SP [Brasil]
nortiz@ipen.br

Evelyn Loures de Godói

Mestre em Tecnologia Nuclear – Materiais;
Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA;
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Ipen.
São Paulo – SP [Brasil]
egodoi@ipen.br

Lilian Polakiewicz

Mestre em Tecnologia Nuclear – Materiais;
Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA;
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Ipen.
São Paulo – SP [Brasil]
lpolakie@ipen.br

Maria Aparecida Faustino Pires

Doutora em Tecnologia Nuclear –
Aplicações Pesquisadora do Centro de Química
e Meio Ambiente – CQMA;
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Ipen.
São Paulo – SP [Brasil]
mapires@ipen.br

Os córregos urbanos são sistemas dinâmicos, de elevada complexidade, que sofrem, continuamente, impactos dos despejos de indústrias e descargas domésticas, como o córrego Pirajuçara, localizado na região metropolitana de São Paulo. Este trabalho alia as medidas dos aspectos físicos, químicos e biológicos para avaliação da qualidade de água de córregos urbanos com eventos de enchente, que atravessa cidades com densa população. Para essa avaliação, desenvolveu-se um material adsorvente, que ficou imerso em águas urbanas poluídas, e foi submetido a uma série de análises que permitiram observar compostos tóxicos equivalentes aos existentes nos córregos analisados, principalmente quanto à presença de metais tóxicos, compostos orgânicos e eutrofização da água. Os resultados obtidos servem de apoio para estudos de outros rios, córregos, lagos e reservatórios densamente poluídos, localizados em áreas metropolitanas, como os córregos Aricanduva, Tamandateí e tantos outros.

Palavras-chave: Adsorvedor. Córrego. Monitoramento. Pirajuçara. Regiões Metropolitanas.



1 Introdução

Estudos exploratórios para determinar os parâmetros de qualidade de águas de córregos e rios urbanos apresentam sistemas que sofreram impacto de elevada complexidade, com variação dos parâmetros medidos sazonal, mensal e diariamente, e nos diferentes períodos de coleta, de manhã ou à tarde. O córrego Pirajuçara é, hoje, um exemplo de córrego urbano, com eventos de enchente, e degradado pelo depósito diário de detritos, efluentes domésticos e industriais, típicos de grandes cidades. A bacia hidrográfica do córrego Pirajuçara está localizada no setor oeste da região metropolitana de São Paulo e drena uma área de 72 km², Figura

1 (ABESSA, 2003). A heterogeneidade socioeconômica da ocupação urbana foi um dos fatores determinantes da subdivisão da bacia do córrego Pirajuçara em dois setores: o inferior, abrangendo a bacia da foz até o emboque com o Ribeirão Poá, com habitantes de média a alta renda; e o superior, predominantemente de baixa renda, com maior concentração de favelas, ocorrência de vala negra e de lixo jogado no córrego, causando assoreamento e poluição no canal, fato que pode contribuir para a ocorrência de doenças de veiculação hídrica, nas condições normais ou nos episódios de inundações em que os riscos são maiores, ou pelo contato direto com as águas poluídas e com o lodo que resta após o evento (DAEE, 2007).



Figura 1: Foz do córrego Pirajuçara – Região metropolitana de São Paulo

Foto: NORTIZ, 2007.

A Resolução 357 – CONAMA apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos utilizados para a classificação de corpos de água de superfície (BRANCO, 1984; CONAMA, 2005 e ORTIZ et AL., 2001). No entanto, o estudo e determinação dos teores de fosfato, de metais tóxicos e de clorofila em córregos urbanos têm sido priorizados por serem indicativos de toxicidade e efeitos de bioacumulação ambiental (GODOI et al, 2007).

Na Tabela 1, podem ser observados os valores de concentração de fósforo e de clorofila em sistemas com diferentes níveis tróficos. O estado trófico, também conhecido como nível alimentar, usualmente se refere ao estado nutricional de um lago ou reservatório, mais especificamente quanto aos teores de fósforo dissolvido, remetendo sempre à atividade biológica resultante de diferentes níveis nutricionais. O nível oligotrófico apresenta baixo enriquecimento de nutrientes, pouco desenvolvimento planctônico e elevados teores de oxigênio dissolvido; o mesotrófico, moderado enriquecimento nutricional e desenvolvimento planctônico; o eutrófico, elevados teores de nutrientes, crescimento planctônico e baixas concentrações de oxigênio dissolvido, e o nível hipereutrófico, com enriquecimento máximo de nutrientes, indica excessiva presença de algas e plantas aquáticas e, em seu máximo efeito, pode causar transtornos para a navegação. No Brasil, os esgotos sanitários apresentam, tipicamente, concentração de fósforo total na faixa de 6 a 10 mg L⁻¹ (PIVELLI e KATO, 2006; CETESB, 1978).

Tabela 1: Concentração de fosfato e clorofila nos diferentes níveis tróficos

Nível	Fosfato (mg L ⁻¹)	Clorofila (µg L ⁻¹)
Oligotrófico	<0,010	<2,5
Mesotrófico	0,010-0,035	2,5-8,0
Eutrófico	0,035-0,100	8,0-25,0
Hipereutrófico	>0,100	>25

Fonte: LOBO; CALLEGARO, 2000.

A avaliação da qualidade da água de córrego urbano, utilizando apenas os métodos físicos e químicos, apresenta grande variabilidade nas medidas analíticas, principalmente em razão das baixas concentrações de compostos tóxicos que permanecem em solução na coluna de água. Embora esses compostos se encontrem em baixas concentrações, apresentam elevada biodisponibilidade e possibilidade de biomagnificação.

Os resultados analíticos físico-químicos representam um conhecimento instantâneo das condições da água, apenas no momento em que são feitas as medidas. Essas limitações se tornam maiores quando o objeto de estudo é um sistema lótico, em que a correnteza faz a água renovar-se continuamente. Usualmente, essas medidas são complementadas pela análise da composição química do sedimento, embora os resultados para o sedimento sejam totais e possam se referir à contaminação ocorrida ao longo dos anos, e não na atualidade (LOBO; CALLEGARO, 2000).

A avaliação da qualidade de água da foz do córrego Pirajuçara foi realizada, neste trabalho, por meio de medidas físicas, químicas e de adsorção, determinando a presença de metais tóxicos, compostos orgânicos, clorofila e feopigmentos presentes em solução na coluna de água e no produto lixiviado das esferas de material adsorvedor, que ficaram imersas por um período no córrego e nas amostras de sedimento.

2 Materiais e métodos

2.1 Área de estudo

Durante dois anos e meio, foi realizado o monitoramento da qualidade de água do córrego Pirajuçara, começando em junho de 2004 e terminando em dezembro de 2007. A área próxima à foz foi a escolhida para o monitoramen-



to por representar a quantidade total de poluentes presentes na água e sedimentos do córrego Pirajuçara antes de chegarem ao rio Pinheiros, Figura 1. A coleta e análise das amostras de sedimento no Ponto 1 e no Ponto 3 foram realizadas em setembro de 2007 (Figura 2) com a ajuda de um laboratório particular, certificado para análise de compostos tóxicos em sedimento; a escolha de coleta do sedimento no Ponto 3, a jusante, teve como objetivo a obtenção de dados relativos à possível ocorrência de refluxo dos compostos tóxicos presentes na água do rio Pinheiros para o sedimento do córrego Pirajuçara.

Mensalmente, foram realizadas medidas físicas e químicas em campo utilizando a sonda multiparâmetros; o esquema das medidas pode ser observado na Figura 3. Após a coleta, as amostras de água foram acondicionadas para, em seguida, medir a quantidade de clorofila, turbidez e sais dissolvidos (metais tóxicos e ânions).

O Ponto 1 foi escolhido para a fixação do material adsorvedor (coleta e troca do material após o período de imersão), acompanhando o calendário de coleta de água. Esse Ponto foi eleito por encontrar-se em local protegido – próximo à entrada principal do *campus* da Universidade de São Paulo (USP) – e por apresentar o total dos poluentes na coluna de água do córrego Pirajuçara, depositados no rio Pinheiros.

As coordenadas geográficas do ponto principal de coleta de água e de sedimento (Ponto 1) são 23°33'55.78"S e 46°42'50.61"W; neste Ponto, foram realizadas medidas dos parâmetros físicos e químicos. Para estudar a influência de correntes de refluxo e a proximidade do encontro com o rio Pinheiros, realizou-se a coleta de sedimento, localizado a 370 m a jusante do Ponto 1, Figura 2. O Ponto 2 foi escolhido e utilizado apenas para as medidas de vazão do córrego pelo método do flutuador.

Desde o início dos trabalhos, observou-se grande variação de vazão no córrego, principalmente ao se comparar o período de chuvas com o de estiagem. O aumento de volume de água e de vazão observado no período das chuvas torna-se crítico no verão, com a ocorrência de eventos de enchente, principalmente no setor superior. Na figura 2, podem-se observar os pontos eleitos para efetuar as medidas de vazão: Pontos 1, 2 e 3. O leito do córrego, entre os pontos escolhidos, apresenta-se quase linear, fator que permitiu que suas medidas de vazão fossem realizadas por lançamento de um objeto flutuante seguido por cronometragem do tempo gasto para percorrer o trajeto escolhido. As medidas de vazão do córrego e a coleta de sedimento foram feitas no inverno de 2007, pois se observou que nos períodos de estiagem o córrego se encontra mais impactado, com maiores concentrações de compostos tóxicos.

Estudos exploratórios realizados para medida da altura da coluna de água do córrego, no Ponto 1, indicaram grande variabilidade, mesmo na época de estiagem. Assim, elegeu-se a profundidade de 2,5 m como valor médio para o cálculo da vazão. No entanto, em algumas coletas, observou-se que a coluna de água possuía apenas 0,50 m de altura.

2.2 Parâmetros de qualidade de água

A sonda YSI 556, com cabo de 20m, foi adquirida em abril de 2007 para efetuar as medidas de temperatura, condutividade, pH, oxigênio dissolvido (DO) e potencial de oxidorredução (ORP) em campo. Antes dessa data, os parâmetros pH, temperatura (ambiente e da água), turbidez, condutividade e oxigênio dissolvido - OD foram medidos em laboratório por meio de fita indicadora de pH, termômetro digital, turbidímetro (Technopon Equipamentos Especiais Ltda), condutivímetro (Technopon Equipamentos Especiais



Figura 2: Pontos 1, 2 e 3 escolhidos para medida de vazão. Os pontos 1 e 3 foram também utilizados para coleta e análise de sedimento

Fonte: Google Earth (imagem modificada).

Ltda), OD (Hanna Instruments) e material sedimentado (cone de Imhoff). As amostras de água foram filtradas, e o material retido no filtro foi utilizado para medida de clorofila e feopigmentos. No filtrado, mediram-se os íons dissolvidos por espectrometria de plasma induzido (ICP-AES) (Spectroflame M120E) e dos ânions: sulfato, fosfato, nitrato, cloreto e fluoreto, analisados por cromatografia de ânions (Dionex DX-120).

Os métodos de análise de clorofila, citados em literatura, apresentam as técnicas de espectrofotometria e de espectrofluorimetria (BARROSO e LITTLEPAGE, 1998) (UDY et al, 2005). No entanto, os resultados obtidos para a espectrofotometria resultaram em picos de baixa definição, en-

quanto a técnica de espectrofluorimetria (Hitachi F-4500) apresentou picos bem definidos para a determinação de clorofila e feopigmentos com comprimento de onda de excitação de 430 nm e de emissão em 668 nm e 562 nm, respectivamente (STANDARD METHODS, 1995).

2.3 Coleta e análise de sedimento

Foram realizadas coletas e análise das amostras de sedimento, nos pontos 1 e 3, em conjunto com outro laboratório, obedecendo ao método EPA 3550/8015B, com a determinação do Total de Hidrocarbonetos de Petróleo (TPH) Resolvido (C9-C40), Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) (C9-C40) e TPH total (C9-C40).

2.4 O material adsorvedor

As esferas de diatomito foram preparadas – com a ajuda do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) – com 75% de diatomito e 25% de bentonita (em massa), e, depois, colocadas em uma bolsa de tela plástica, que permaneceu imersa a, aproximadamente, 30 cm da superfície (utilizando-se uma bóia), pelo período de 20 a 30 dias. As esferas coletadas após a imersão foram submetidas aos testes de lixiviação com solução de ácido nítrico, seguida por análise do produto lixiviado (ICP-AES).

3 Resultados e discussão

3.1 Cálculo de vazão e medidas de qualidade de água

O cálculo da vazão do córrego foi realizado a partir da medida do tempo que um objeto flutuante leva para percorrer a distância do Ponto 1 ao 2, 48,21 m (86 s); do Ponto 1 ao 3, 358 m (655s), e do Ponto 2 ao 3, 309,79 m (569 s). Realizaram-se duas medidas, e os valores médios foram utilizados no cálculo a seguir. Considerou-se a seção transversal do córrego constante durante todo o trajeto: 20 m de largura por 2,5m de profundidade (coluna de água). Os valores de vazão obtidos foram $28,02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (do Ponto 1 ao 2), $27,33 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (do Ponto 1 ao 3) e $26,89 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (do Ponto 2 ao 3) com vazão média de $27,4 \pm 0,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. O valor de vazão médio calculado se encontra entre $21,2 \text{ m}^3/\text{s}$ e $114 \text{ m}^3/\text{s}$, de acordo com os valores apresentados no relatório do Departamento de Águas e de Energia Elétrica (DAEE) para o córrego Pirajuçara, na construção de tanques capacitores (DAEE, 2007).

No Ponto 1 de coleta, foram realizadas várias medidas em campo com diferentes distâncias da margem: a 5 e a 10m (correspondente ao meio do canal) e outras em diferentes profundidades no centro

do canal. Com a superfície do córrego a 7,5m, foram realizadas medidas a 8, 9 e 10m (que correspondem a 0,5, 1,5 e 2,5m de profundidade). Os resultados obtidos para 11 e 12m se referem ao sedimento. Estes são apresentados nas Figuras 3, 4 e 5.

O potencial de oxidorredução (ORP) e os valores de pH (medidos em milivoltagem) foram os parâmetros físicos e químicos que apresentaram maior variação nas medidas das margens para o centro do canal, e em diferentes profundidades. Os valores ORP demonstram a passagem do am-

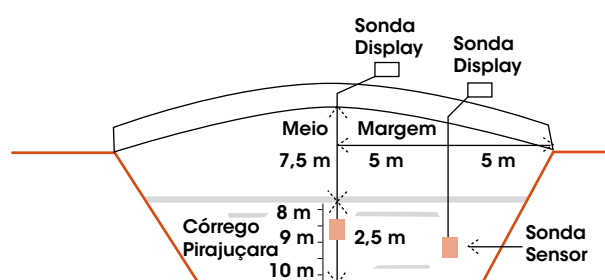


Figura 3: Esquema das medidas realizadas em campo com variação de profundidade e distância da margem

Fonte: Os autores.

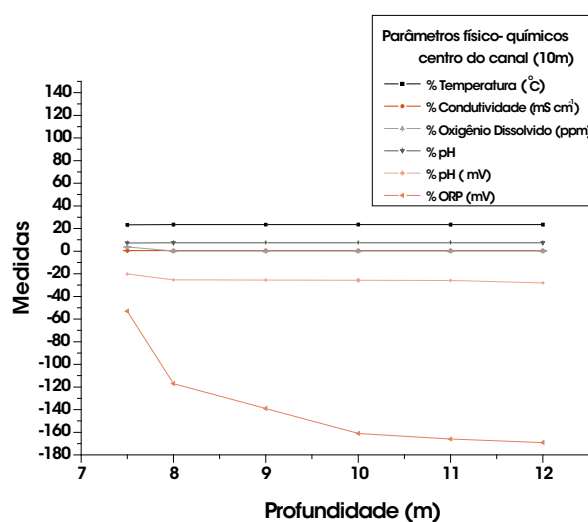


Figura 4: Parâmetros físicos e químicos medidos em campo em diferentes alturas no centro do canal

Fonte: Os autores.

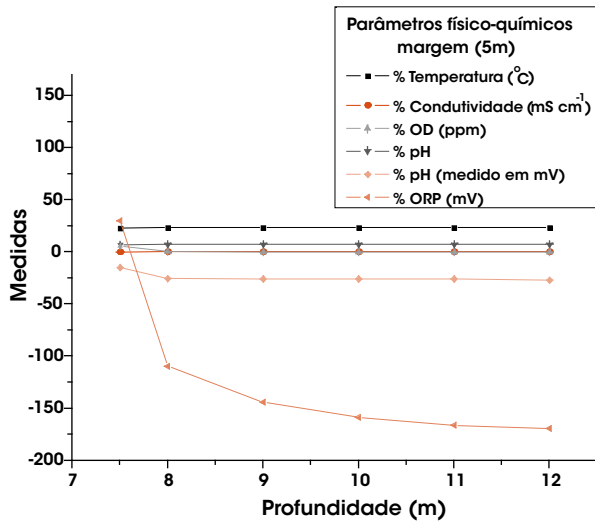


Figura 5: Parâmetros físicos e químicos medidos, em diferentes alturas, em campo próximo à margem

Fonte: Os autores.

biente oxidante das camadas mais superficiais da coluna de água, com valores de ORP positivos, para o ambiente redutor (valores negativos), em diferentes profundidades na coluna de água. Esses valores se tornam mais negativos à medida que os eletrodos se aproximam do sedimento, visivelmente mais redutor, podendo considerar-se indicativo do processo de fermentação da matéria orgânica presente no sedimento, possivelmente responsável pela liberação de bolhas de gás, observadas na superfície do córrego.

Os valores dos parâmetros físicos e químicos do canal, em comparação com os da margem, não indicaram grande variação. Apenas as medidas de ORP representaram ambiente menos redutor nas margens do que no centro do canal. Pode-se explicar esse efeito ao considerar que a quantidade de sedimento de caráter redutor tende a ser maior no centro do canal do que nas margens.

Durante o período de monitoramento, todos os valores de oxigênio dissolvido permaneceram abaixo de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, encontrando-se muitas vezes entre $0,20$ e $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. Embora os limites para a concentração de fosfato em

água de superfície classe 4 não sejam citados na Resolução CONAMA, todos estiveram acima de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo considerados elevados para sistemas lóticos e correspondendo a sistemas hipereutróficos (Tabela 1).

Embora os eventos de enchente causem grandes prejuízos à população, aumentando a presença de resíduos sólidos e materiais diversos no córrego, as medidas de monitoramento indicaram que, exceto para o teor de sólidos em suspensão, a qualidade de água tende a ser melhor nos períodos de chuva. Este estudo contempla apenas as medidas físicas, químicas e de adsorção, não indicando medidas de coliformes fecais e de outros agentes patogênicos.

Os valores de turbidez medidos durante o ano foram relativamente baixos: um intervalo de 16 a 72 unidades nefelométricas de turbidez - NTU. Os maiores valores foram obtidos na época das chuvas, possivelmente devido à deposição de material alóctone, mas todos atendem ao requisito para a classe 3, menor que 100 NTU. Os valores de sólidos sedimentados foram considerados pequenos durante todo o monitoramento, com valor médio de $0,3 \text{ mL.L}^{-1}$, talvez resultantes do processo de colmatação, já observado nos parâmetros anteriores. Entretanto, a resolução CONAMA nº 357 estabelece que, nas águas doces, classe 4, os sólidos sedimentados devem estar ausentes para evitar assoreamento de canais e o encalhe de embarcações; os materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais, devem estar ausentes; odor e aspecto devem ser não objetáveis, tolerantes à presença de óleos e graxas (iridescências); o teor de fenóis totais deve ser de até $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; o oxigênio dissolvido (OD) deve ser superior a 2 mg.L^{-1} , e os valores de pH devem estar no intervalo de 6 a 9 (CONAMA, 2005).

A primeira coleta e medida dos parâmetros físico-químicos foram executadas em São Paulo, no começo do inverno, que é a estação de es-



tiagem. As maiores concentrações de compostos solúveis encontradas nas amostras de água foram de sódio, potássio, cálcio, magnésio e fosfato. A concentração de sódio sempre esteve relacionada com a de potássio, o que é observado também para os elementos cálcio e magnésio. Quando, nessa relação, é adicionada a concentração de fósforo, a soma das concentrações destes compostos representa a composição mais comum dos produtos secundários de processos de higiene e limpeza.

A Tabela 2 apresenta a correlação entre variáveis, com base no cálculo do coeficiente de Pearson (R^2), entre os resultados das medidas físicas e químicas durante o monitoramento. A correlação positiva de 0,99 foi observada nos valores de concentração de potássio e de sódio. Esse efeito era esperado por se tratar de elementos preponderantes e secundários de decomposição de sabões e detergentes, relacionados diretamente com a presença de descarga de efluentes domésticos. A correlação negativa -0,94 e -0,91 foi observada para OD e os teores de sódio, e

para OD e os teores de potássio, sendo esse o efeito esperado, uma vez que quanto maior o teor de sódio e potássio, maior a descarga doméstica e matéria orgânica e menor o oxigênio dissolvido no sistema. Os valores de turbidez apresentam também uma correlação negativa com os teores de sódio e de potássio. Observou-se que, durante a estação das chuvas, há um aumento de turbidez das amostras de água coletadas em razão do revolvimento de solo presente nas margens e da deposição de material alóctone.

Os cálculos utilizando os índices pluviométricos não apresentaram correlação direta com os valores de turbidez (valor de 0,14). Esse efeito foi considerado inesperado, mas pode ser explicado pela distância existente entre o local das coletas (zona oeste da cidade de São Paulo) e o local onde os índices pluviométricos são medidos, a estação meteorológica da Água Funda (zona sul da cidade de São Paulo). Regiões metropolitanas muito extensas podem apresentar microclima, ou seja, é possível observar diferentes climas de uma região para outra.

Tabela 2: Correlação entre as medidas físico-químicas

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
A	1												
B	0,19	1											
C	0,06	0,38	1										
D	0,21	0,08	0,10	1									
E	0,32	0,12	0,02	0,72	1								
F	0,06	0,67	0,30	0,02	0,06	1							
G	0,06	0,40	0,20	0,14	0,11	0,35	1						
H	0,37	0,31	0,67	0,46	0,60	0,77	0,15	1					
I	0,83	0,52	-0,91	-0,90	0,22	0,33	0,88	0,56	1				
J	0,48	0,76	0,17	0,30	0,76	0,88	0,01	0,47	0,03	1			
K	0,69	0,42	0,78	0,50	0,03	0,18	0,30	0,48	0,59	0,29	1		
L	0,83	0,51	-0,94	-0,90	0,18	0,35	0,86	0,57	0,99	0,03	0,65	1	
M	0,35	0,02	-0,92	0,89	0,39	0,81	0,57	0,70	0,74	0,53	0,58	0,77	1

A: Dias de Monitoramento: 1º dia - 06/06/05, 389º dia - 29/06/06;

B: Temperatura da água (°C);

C: Oxigênio Dissolvido - OD (mg.L⁻¹);

D: Turbidez (NTU);

E: Sólidos Sedimentados (mL.L⁻¹);

F: Temperatura (°C);

G: Índice Pluviométrico (média de 3 dias antes da amostragem) (mm);

H: Concentração de Fosfato (mg.L⁻¹);

I: Concentração de Potássio (mg.L⁻¹);

J: Concentração de Cálcio (mg.L⁻¹);

K: Concentração de Ferro (mg.L⁻¹);

L: Concentração de Sódio (mg.L⁻¹);

M: Concentração de Magnésio (mg.L⁻¹).

Fonte: Os autores.

Analisando-se os resultados obtidos e removendo os elementos característicos de despejos domésticos, observa-se a preponderância de três metais tóxicos no intervalo de concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,45 \text{ mg L}^{-1}$. As medidas de concentração de níquel, cobre e zinco aumentam durante o inverno e diminuem na época das chuvas (Figura 6), evidenciando um comportamento cíclico. Cabe ressaltar que o desenvolvimento deste projeto não contempla a poluição difusa, resultante da presença de resíduos sólidos (latas, garrafas PET, sacolas plásticas e outros materiais) e principalmente de coliformes fecais e outros agentes patogênicos. O efeito de diluição de poluentes observado no verão refere-se apenas às análises dos parâmetros físico-químicos de qualidade da água e às médias de concentração dos íons solúveis. Os resultados dos parâmetros físicos e químicos, comparados às condições estabelecidas pela Portaria nº 357, do CONAMA, citada na introdução, permitiram confirmar a classificação do córrego Pirajuçara como água de superfície classe 4.

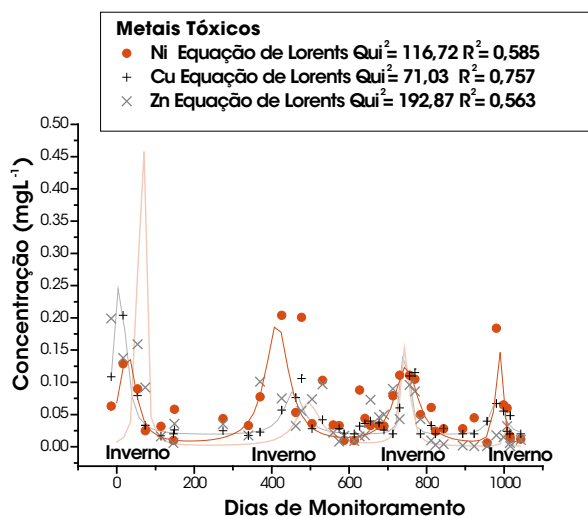


Figura 6: Variação da concentração dos metais tóxicos Ni, Cu e Zn em três anos e meio de medidas de amostras de água do córrego Pirajuçara

Fonte: Os autores.

Os valores de concentração dos três metais medidos durante o período de monitoramento foram submetidos a uma regressão polinomial e resultaram em curvas com formato semelhante às Lorentzianas. Para o elemento níquel, o formato da curva de dados experimentais, em comparação com as Lorentzianas, apresentou valores de $Qui^2 = 116,72$ e correspondente $R^2 = 0,59$; para o cobre, $Qui^2 = 71,03$ e $R^2 = 0,76$, e para o zinco $Qui^2 = 192,87$ e $R^2 = 0,56$. O primeiro pico de concentração foi observado no inverno, no início do monitoramento; o segundo, após 360 dias; o terceiro, em 720 dias, e o quarto pico, em 1080 dias. Embora os valores de Qui^2 indiquem pequena semelhança com o formato das curvas de Lorentz, representam também uma tendência na dinâmica desse sistema de grande complexidade.

3.3 Nutrientes e clorofila

Os valores de concentração obtidos para o fosfato e para a clorofila em solução confirmam o ambiente hipereutrófico com maiores concentrações dos ânions cloreto e sulfato, seguidos por nitrato, fosfato e fluoreto. A presença de quantidades maiores de cloreto e de sulfato era esperada por serem esses os principais constituintes de secundários de produtos de desinfecção e limpeza, principalmente relacionados às soluções de cloro dos processos de desinfecção. O teor de flúor pode ser atribuído à sua presença na formulação de alguns artigos de higiene. Os teores de nitrato observados estavam abaixo do esperado para água de superfície, que recebe diariamente densa carga de esgoto doméstico. Esse efeito pode ser explicado ao se considerarem as características do sistema eutrofizado com densa carga de matéria orgânica e crescentes propriedades redutoras, em que o nitrogênio apresenta forte tendência a permanecer sob a forma de amônia e/ou uréia.

As medidas de clorofila e de feopigmentos, realizadas durante o período, indicaram a pre-



ponderância desses pigmentos; os valores de clorofila se mantiveram, no geral, menores que $0,01 \text{ mg L}^{-1}$: o limite de detecção do método. Pode-se considerar esses valores resultado da degradação da clorofila, esperada em um sistema lótico densamente poluído. Os valores de feopigmentos obtidos no verão (08/02/06), $0,02 \text{ mg L}^{-1}$, foram menores que os obtidos no inverno (13/07/07), $0,17 \text{ mg L}^{-1}$. Essa tendência de aumento de contaminação na época de estiagem foi observada anteriormente com a confirmação do aumento do caráter hipereutrófico do sistema.

3.4 Análise do sedimento

Os resultados do sedimento indicam que, no Ponto 3, os metais tóxicos estão em concentração mais elevada do que no Ponto 1, indicando o possível refluxo da água do rio Pinheiros, com depósito de compostos tóxicos no sedimento da foz do córrego Pirajuçara, Tabela 3. Nesse processo, o mais provável é o acúmulo do material sedimentado no período das chuvas, em razão do aumento de vazão do rio e refluxo de água, com grande turbidez para o leito do córrego, o que, deve ser confirmado em estudos posteriores.

Na Tabela 3, pode-se observar a análise química das amostras de sedimento, confirmando a tendência de precipitação seguida por sedimentação dos metais tóxicos ou por adsorção dos compostos por partículas sólidas, em suspensão seguida de sedimentação. Esse efeito é mais evidente para os elementos chumbo, cromo e bário, que não são detectados dissolvidos na coluna de água, mas que estão presentes no produto lixiviado das esferas de diatomito e nos resultados das medidas no sedimento.

Na Tabela 4, pode-se observar os elevados teores de *Total Petroleum Hydrocarbon* (TPH), que corresponde à soma de todos os hidrocarbonetos presentes nas amostras de sedimento com 39 mg kg^{-1} para o Ponto 1, e 80 mg kg^{-1} para o

Tabela 3: Composição química das amostras de água e sedimento coletados nos pontos de amostragem 1 e 3 (mais próximo do rio Pinheiros)

Elementos	Coluna de água (ppm)	Sedimento Ponto 1 (ppm)	Sedimento Ponto 3 (ppm)
Ferro	$0,06 \pm 0,01$	5523	7833
Alumínio	$0,05 \pm 0,01$	2577	2185
Manganês	$0,12 \pm 0,03$	91,7	497
Zinco	$0,05 \pm 0,02$	67,5	84,2
Cobre	$0,05 \pm 0,03$	20,7	53,5
Bário	$0,03 \pm 0,01$	20,1	98,7
Cromo	-	16,0	34,5
Chumbo	$<0,001$	14,1	29,4
Vanádio	-	11,1	17,4
Níquel	$0,06 \pm 0,03$	7,26	14,2
Cobalto	$0,08 \pm 0,03$	2,77	3,90
Boro	$0,03 \pm 0,01$	$<13,7$	$<11,8$

Fonte: Os autores.

Tabela 4: Concentração de compostos orgânicos preponderantes e de mercúrio nas amostras de sedimento coletadas nos Pontos de amostragem 1 e 3 (mais próximo do rio Pinheiros)

Composto	Ponto 1 (mg kg^{-1})	Ponto 3 (mg kg^{-1})	CQ (%)
TPH Resolvido (C9-C40)	<27	25	22-156
MCNR (C9-C40)	33	55	22-156
TPH total (C9-C40)	39	80	22-156
Mercúrio	$<0,37$	$<0,30$	75-125
2 Nitroanilina	$<1,370$	$<1,175$	25-102
3,3 Diclorobenzidina	$<1,370$	$<1,175$	25-102
3 Nitroanilina	$<1,370$	$<1,175$	25-102
4 Cloroanilina	$<1,370$	$<1,175$	26-103
4 Nitroanilina	$<1,370$	$<1,175$	26-103
Bis(2-etilhexil)ftalato	$<1,230$	$<1,06$	31-137
Butilbencilftalato	$<1,370$	$<1,175$	31-137
Dietilftalato	$<1,230$	$<1,06$	31-137
Dimetilftalato	$<1,230$	$<1,06$	31-137
Di-n-octilftalato	$<1,230$	$<1,06$	31-137
Di-n-butilftalato	$<1,230$	$<1,06$	31-137
Fenol	$<2,055$	$<1,765$	26-90

MCNR (C9-C40): Mistura Complexa Não Resolvida.

CQ: Limite de quantificação baseado na análise de compostos de monitoramento do procedimento de análise, padrões bromados ou deuterados.

TPH (C9-C40) **Resolvido** – *Total Petroleum Hydrocarbon*: indica todos os hidrocarbonetos que foram extraídos e detectados, mas não identificados individualmente; USEPA (2001).

TPH (C9-C40) **Total** = MCNR(C9-C40) + TPH (C9-C40) Resolvido.

Obs.: Os valores de concentração com o símbolo $<$ se referem aos valores de concentração menores que os medidos para os padrões, podendo significar também a completa inexistência do composto citado.

Fonte: Os autores.

Ponto 3. Os valores de concentração de compostos orgânicos observados nesses pontos confirmam sua presença, sendo maior a jusante (mais próximo do rio), e explicam sua presença na bolsa plástica do material adsorvente. A medida de TPH resolvido apresenta resultado inferior a 27 mg/kg, indicando apenas que a concentração medida foi menor que o padrão de TPH resolvido (de 27 mg/kg). Considerando o TPH total, pode-se calcular o valor aproximado de 6 mg/kg para o TPH resolvido, mas essa concentração não foi analiticamente confirmada.

3.2 O material adsorvedor imerso

A Figura 7 apresenta o material adsorvente antes e após o período de 20 a 30 dias de imersão nas águas do córrego Pirajuçara, constatando-se a aderência de grande quantidade de matéria orgânica, compostos orgânicos, óleos e graxas presentes em suspensão na coluna de água. A deposição de material particulado em suspensão também foi observada na bolsa plástica e nas amostras de água coletadas. Esse material composto por partículas finas, provenientes dos sedimentos de fundo, e os materiais orgânicos e inorgânicos em sedimentação evidenciam o potencial de colmatção da água do córrego urbano.

A utilização de processo de adsorção no monitoramento permitiu que os compostos orgânicos, óleos e graxa presentes na coluna de



Figura 7: AC antes e após o período de imersão no córrego Pirajuçara

Fonte: Os autores.

água fossem analisados. Os processos de monitoramento freqüentemente utilizados não contemplam compostos orgânicos em processo de sedimentação na coluna de água. Esses compostos têm sido detectados apenas nas amostras de sedimento, após o processo de sedimentação, podendo indicar contaminação não recente, ou seja, ocorrida ao longo dos anos.

Pode-se observar, na Tabela 5, os valores de concentração do produto lixiviado das esferas depositadas, desprezando aqueles já esperados na decomposição de sabões, detergentes e processos de desinfecção. Os teores dos metais tóxicos, medidos no produto lixiviado, foram maiores que os medidos na coluna de água. Esse efeito pode auxiliar nas medidas analítico-qualitativas, principalmente quanto à determinação dos teores dos elementos com grande tendência à precipitação ou adsorção seguida por sedimentação, como observado para o chumbo, manganês, bário e cromo. No entanto, para os elementos cobre e níquel foi observada redução nos valores de concentração lixiviada. Esse comportamento pode ser atribuído à seletividade do processo de adsorção, que tende a aumentar com o raio iônico, sendo mais favorável para o chumbo e menos para o cobre e o níquel, conforme o raio iônico

Tabela 5: Média das concentrações de elementos químicos tóxicos presentes em solução na coluna de água, no produto lixiviado das esferas imersas e no sedimento

Elementos	Água (ppm)	Lixiviado Adsorvedor (ppm)	Sedimento Ponto 1 (ppm)
Ferro	0,06 ±0,01	0,265±0,005	5523
Alumínio	0,05±0,01	4,1±0,2	2577
Manganês	0,12±0,03	0,1537±0,0005	91,7
Zinco	0,05±0,02	0,165±0,001	67,5
Cobre	0,05 ±0,03	0,0284±0,0002	20,7
Bário	0,03 ±0,01	0,470±0,001	20,1
Cromo--	-	0,0118±0,0001	16,0
Chumbo	<0,001	0,020±0,001	14,1
Níquel	0,06±0,03	0,0109±0,0001	7,26
Cobalto	0,08±0,03	-	2,77

Fonte: Os autores.



do elemento, ou na seguinte ordem $Pb > Cu > Ni$. Estudos em andamento têm estabelecido a proporcionalidade entre a concentração dos metais tóxicos presentes na coluna de água e os teores dos produtos lixiviados das esferas adsorvedoras, considerando também a seletividade dos processos de adsorção.

4 Conclusão

Os resultados dos parâmetros físicos e químicos confirmaram a classificação do córrego Pirajuçara como água de superfície classe 4, com indicação de processo de eutrofização, com enriquecimento nutritivo elevado e possível impacto ambiental qualitativo e quantitativo severo às comunidades aquáticas. Os metais tóxicos níquel, zinco e cobre, presentes nas amostras de água coletadas, apresentaram concentrações mais elevadas no inverno e na estação seca, e seu comportamento cíclico, semelhança com as curvas de Lorentz. As esferas de diatomito indicaram propriedades adequadas na avaliação da qualidade de água de córrego urbano com densa carga de poluentes, por meio da utilização do material adsorvedor como dispositivo para diagnóstico e monitoramento de qualidade de água de superfície, o qual, permanecendo por um período de tempo em águas poluídas, e submetido a um processo de lixiviação e análise superficial, apresenta compostos tóxicos equivalentes aos presentes na coluna de água.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

Monitoring of dense polluted surface water - the Pirajuçara Stream - in metropolitan region of São Paulo

The urban streams are considered dynamic systems, with high complexity, which suffers continuous environmental impact from industry and domestic wastewater discharges, as the Pirajuçara Stream located in Metropolitan Region of São Paulo. The project activities have been the measurement of the physical, chemical and biological aspects for water quality evaluation of the urban stream with flood events that cross cities with dense population. The development of an adsorbent material immersed for a period in polluted urban waters, and submitted to analysis procedures, permitted to observe toxic compounds equivalents to the water existing ones and the information about the presence of toxic metals, organic compounds and the water eutrophic condition. The results present information for water quality studies on other rivers, streams, lakes and reservoirs with dense pollution located in metropolitan's areas as the Aricanduva's, Tamanduateí's and many others streams.

Key words: Adsorbent. Metropolitan Areas. Monitoring. Pirajuçara. Stream.

Referências

ABESSA, D. M. S. Avaliação ecotoxicológica da água do rio Pirajussara (SP, Brasil). *O mundo da saúde*. São Paulo-SP v. 4, n. 27, p. 543-550, 2003.

BARROSO, G. F.; LITTLEPAGE, J. Protocolo para análise de clorofila a e feopigmentos pelo método fluorimétrico. *Programa Brasileiro de Intercâmbio em Maricultura / Programa de Monitoramento Ambiental*: Vitória, ago. de 1998, Disponível em: <http://web.uvic.ca/~vpospe/pdf%20publications/ChmuraSTOTEN.pdf>.

Acesso em: 28 jan. 2009.

BRANCO, S. M. Limnologia sanitária. In: Estudo de la polucion de águas continentales. Org. de los Estados Americanos, cap. 2, p. 23-49, 1984.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Normatização técnica L5*. n. 7, cap. 115-120-121-169, 1. ed. 24 jan. 1978.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA / MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Resolução número 357*, de 17 mar. 2005.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E DE ENERGIA ELÉTRICA - Bacia do Rio Pirajussara – Diagnóstico geral e ações recomendadas. In: Plano Diretor de Macrodrenagem da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, Ed do DAEE, Dezembro de 1999. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/macrodrenagem/pirajussara/index.html> Acesso em: 28 jan. 2009.

GODOI, E. L.; POLAKIEWICKZ, L.; ORTIZ, N. Magnetita para fixação de compostos tóxicos solubilizados de resíduos de fundição de chumbo. *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental* v. 3, n. 12, p. 416-421, 2007.

LOBO, E. A.; CALLEGARO, V. L. M. Avaliação da Qualidade de Águas Doces Continentais com Base em Algas Diatomáceas Epilíticas: Enfoque Metodológico. In: TUCCI, C. E. M.; MARQUES, D. da M. (Org.). *Avaliação e Controle da Drenagem Urbana*. Ed. Universidade, UFRGS, Porto Alegre, p. 277-300, 2000.

ORTIZ, N.; PIRES, M.A.F.; BRESSIANI, J. C. Use of converter slag as nickel adsorbent to wastewater treatment. *Waste Management Journal*. Skaneateles, NY (USA), v. 21, p. 631-635, 2001.

PIVELLI, R. P.; KATO, M. T. *Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-s-Químicos* – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, p. 285, 2006.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER - CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D.; American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation; Water Environment Federation. 20. ed. New York: American Public Health Association, 1995.

UDY, J.; GALL, M.; LONGSTAFF, B.; MOORE, K.; ROELFSEMA, C.; SPOONER, D.R.; ALBERT, S. Water quality monitoring: a combined approach to investigate gradients of change in the Great Barrier Reef, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, n. 51, p. 224-238, 2005.

Recebido em 16 abr. 2008 / aprovado em 3 nov. 2008

Para referenciar este texto

ORTIZ, N. et al. Monitoramento de águas de superfície densamente poluídas – O córrego Pirajuçara – localizado na Região Metropolitana de São Paulo. *Exacta*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 245-257, jul./dez. 2008.

