



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.  
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

## **AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS QUÍMICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA NAS REPRESAS DE GUARAPIRANGA, MAIRIPORÃ E BILLINGS PELA TÉCNICA DE RADIAÇÃO SINCROTRON**

Ariston da Silva Melo Júnior <sup>1</sup>; Alessandro Fagonholi <sup>2</sup>; Alline Cardoso Borges <sup>2</sup>; Andressa  
Silva Santos <sup>2</sup>; Diego Luis Gomes Bispo <sup>2</sup>; Klaudislaine Keith Narita <sup>2</sup>

### **RESUMO**

A escassez de água no mundo faz com que seja cada vez mais importante o gerenciamento correto dos recursos hídricos. Este trabalho teve como foco o estudo de parâmetros químicos de qualidade de três represas da região da cidade de São Paulo: Guarapiranga, Mairiporã e Billings. O processo de análise foi realizado por radiação sincrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram detectados 15 elementos químicos: alumínio, silício, fósforo, enxofre, cloro, potássio, cálcio, titânio, manganês, ferro, bromo, estrôncio, estanho, bário e cério. Seus valores ficaram bem abaixo dos limites máximos exigidos para consumo humano ( $\mu\text{L}$ ). Destaque para o Cério que teve maior concentração na represa de Guarapiranga.

**Palavras-chave:** Recursos hídricos; poluição das águas; saneamento; meio ambiente; técnica de radiação sincrotron.

### **EVALUATION OF CHEMICAL WATER QUALITY PARAMETERS IN GUARAPIRANGA, MAIRIPORÃ AND BILLINGS DAMS BY SYNCHROTRON RADIATION TECHNIQUE**

#### **ABSTRACT**

The scarcity of water in the world makes it increasingly important to properly manage water resources. This work focused on the study of the chemical parameters of water quality of three dams in the region of São Paulo city: Guarapiranga, Mairiporã and Billings. The process of analysis was performed by synchrotron radiation in the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS). Fifteen chemical elements were detected: aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, chlorine, potassium, calcium, titanium, manganese, iron, bromine, strontium, tin, barium and cerium. Their values were well below maximum limits demanded for human consumption ( $\mu\text{L}$ ). Cerium can be highlighted for presenting the greatest concentration in Guarapiranga dam.

**Key words:** Water resources; water pollution; sanitation; environment; synchrotron radiation technique.

<sup>1</sup> Pós-Doutor em Materiais Cerâmicos pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP) e em Engenharia pela UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas. Engenheiro Agrícola, Mestre e Doutor pela UNICAMP. Coordenador Geral do Curso de Graduação em Engenharia Civil das Faculdades Metropolitanas Unidas – FMU. E-mail: juniorariston@gmail.com

<sup>2</sup> Graduandos em Engenharia Civil pela FMU – Faculdades Metropolitanas Unidas. E-mail: Klaudislaine@hotmail.com

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Justificativa

As crescentes demandas por novos modelos de gerenciamento de recursos naturais, decorrentes de séculos de atividades predatórias contra a natureza, têm imposto maiores responsabilidades à comunidade científica. A qualidade da água é tema prioritário nas agendas sociais, e políticas dos governos mundiais.

Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas mais precisas de análises físicas e químicas da água, é além de óbvia necessidade, um desafio constante para a ciência.

O estudo da qualidade da água é um tema abrangente e complexo, existem diferentes enfoques e muitas são as variáveis atuantes na dinâmica dos corpos de água. Cada pesquisa deve necessariamente delimitar sua exploração relativizando o conceito de qualidade, ou seja, responder à questão: Qualidade para qual finalidade?

Desta forma, pode-se estabelecer diferentes critérios para se atestar qualidade. Alguns exemplos seriam: potabilidade, preservação da vida aquática, preservação de mananciais, abastecimento urbano, uso industrial específico e uso agrícola. Essa questão é fundamental, uma vez que o estabelecimento de critérios de

qualidade passa necessariamente pela definição do termo “qualidade”.

Tais critérios, por sua vez, deverão ser estabelecidos em função das características específicas de cada ambiente ou atividade. De fato, os atuais valores orientadores para solo e águas subterrâneas do Estado de São Paulo, aprovados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB-SP em 23/11/2005, já trazem especificidades como a diferenciação dos Valores de Intervenção (VI) por categoria de uso da água, no caso, agrícola, residencial e industrial.

O alto consumo de metais em vários processos industriais tem implicado no descarte de grandes quantidades desses elementos no meio ambiente, especialmente nos leitos dos rios e tributários de bacias hidrográficas. Conhecidos efeitos deletérios das altas concentrações de metais, no organismo humano e na biota, constituem-se em fonte de preocupações constantes, tanto dos órgãos governamentais pertinentes, como da sociedade em geral.

Esta pesquisa tem como foco identificar possíveis metais pesados e demais elementos químicos presentes na água oriunda das represas de Guarapiranga, Mairiporã e Billings pela técnica de radiação sincrotron.

## **1.2 Recursos Hídricos e Sedimentares**

A distribuição de água na Terra é de aproximadamente 97,57 % de águas salgadas e 2,43 % de águas doces; destas, cerca de 0,57 % estão nos rios e lagos, 24,97 % em águas subterrâneas, 74,36 % na forma de geleiras e icebergs nas regiões polares e 0,1 % na biosfera e atmosfera (PEIXOTO, OORT, 1990).

Apenas estes números justificariam um aumento da atenção com a disponibilidade da água doce para o abastecimento das cidades e dos campos, uma vez que a população mundial aumenta, a cada ano. Entretanto, o maior motivo de apreensão decorre da ação antropogênica, historicamente negligente em questões como o controle dos desmatamentos, das emissões industriais e residenciais, da destinação do lixo e do uso e ocupação do solo.

Uma das consequências conhecidas é a contaminação de ambientes aquáticos. A poluição de rios, lagos ou reservatórios pode se dar por causas naturais ou por ações decorrentes da atividade humana.

Dentre as naturais estão o aspecto geológico, o ciclo climático, e a dinâmica ecológica. A intervenção humana pode se dar de forma direta ou indireta; ações diretas dizem respeito a descargas de detritos e efluentes diversos diretamente no meio aquático.

## **1.3 Propriedades físico-químicas de metais**

As propriedades físicas e químicas das soluções aquosas (ex: temperatura, pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido) são importantes para avaliar possíveis metais contaminantes presentes.

Porções diferentes da mesma amostra em temperaturas distintas apresentam quantidades diferentes de alguns metais devido ao favorecimento ou inibição de processos físico-químicos que biodisponibilizam elementos no solvente (NOGUEIRA, MATSUMURA, 1994). Mudanças físico-químicas no ambiente podem acarretar variações na concentração de sulfeto volatilizável por acidificação.

Segundo estudo realizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2005) no reservatório do Rio Grande (Billings), nos primeiros dez centímetros de sedimento, praticamente todos os íons metálicos estão fracamente ligados a suas fases complexadoras, sendo passíveis de biodisponibilização, o que evidencia a importância do sulfeto como complexador de metais-traço (MARIANI, 2006). A especiação química do elemento é importante para conhecer sua dinâmica no meio aquoso e seu impacto no meio.

Neste trabalho, os elementos químicos estudados são originários de um meio aquoso.

#### 1.4 Propriedades bioquímicas e efeitos dos metais no homem

Os metais são absolutamente essenciais para a vida celular. A alimentação das células depende basicamente do transporte, através das membranas celulares, de nutrientes orgânicos como a glicose e os aminoácidos, e dos íons metálicos  $\text{Na}^+$  (sódio) e  $\text{K}^+$  (potássio). Os íons  $\text{Ca}^{++}$  (cálcio) e  $\text{Mg}^{++}$  (magnésio) também são encontrados dentro e fora das células.

Uma proteína complexa denominada “sódio-potássio-adenosina-trifosfatase”, ou simplesmente “bomba de sódio”, é responsável pelo fluxo e contrafluxo desses íons através da parede celular.

Todas as ações vitais de um organismo são comandadas por células nervosas e musculares.

#### 1.5 Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise quantitativa com fluorescência de raios X necessitava, em seu início, de muitos padrões para construir curvas de calibração ou para calcular os coeficientes alfa. Trata-se de fatores de correções constantes e são necessários pelo menos  $n-1$  padrões; onde  $n$  é o número de elementos presentes na amostra.

Este método é baseado em correções que são realizadas, devido às interferências produzidas por um elemento  $i_1$  na

intensidade da radiação fluorescente de um elemento  $i_2$  presente na amostra (KNEIP, LAURER, 1972).

Criss e Birks (1968) desenvolveram o Método dos Parâmetros Fundamentais, que utiliza os princípios físicos de produção de fluorescência de raios X, mas baseia-se na solução analítica de equações de dependência da intensidade da radiação fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e instrumentais.

Este é um método mais simples que evita o uso de muitos padrões, por isso é um dos mais utilizados na atualidade.

#### 1.6 Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

Em um estudo a TXRF foi usada para analisar amostras certificadas de rochas JB-3J (YAP *et al.*, 1989). Avaliaram que o método possui algumas vantagens: ser um método multi-elementar; permitir preparação simplificada de amostras; apresentar contribuição da radiação espalhada baixa e necessidade de pequenas quantidades de amostras digeridas, cerca de 2 ml, para a análise.

As fontes de radiação síncrotron possuem características importantes para analisar materiais devido à sua capacidade de determinação de composição elementar e estrutura molecular. Para a micro caracterização de materiais as fontes de

radiação síncrotron apresentam 10  $\mu\text{m}$  de resolução espacial com limite de detecção entre 10 e 100 ppb (CHEN *et al.*, 1990).

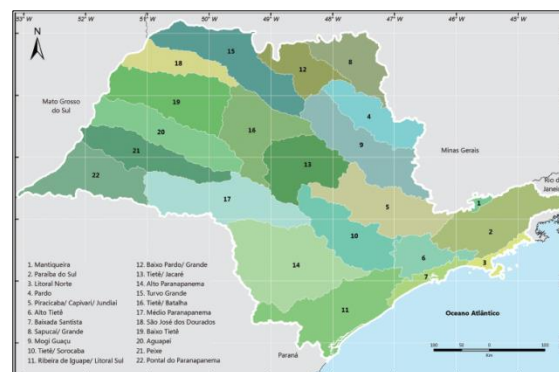
REUS (1991) utilizou um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para analisar amostras de óleos mineral e vegetal, usando diferentes técnicas de preparo das amostras. A preparação direta de soluções diluída de óleo mostrou bons resultados para as concentrações de elementos em níveis de traços superiores a 1  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O Estado de São Paulo é dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), constituindo-se em uma Bacia Hidrográfica de mais de 5.900  $\text{km}^2$ , criadas com o intuito de favorecer o planejamento e a utilização integrada dos recursos hídricos do Estado solucionando conflitos como desequilíbrio entre demanda e disponibilidade de água e manutenção de uma boa qualidade da água de acordo com o Plano Estadual de Recursos Hídricos de 1991 (CAPOBIANCO, WHATELY, 2002).

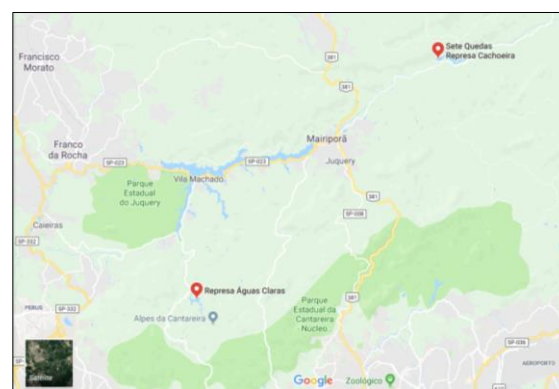
A divisão levou em consideração as características físicas como, geomorfologia e hidrogeologia das regiões. Também foram ponderados aspectos políticos e

sócio-econômicos, como a compatibilização com a divisão regional e administrativa existente, número de municípios, áreas físicas de cada unidade, distâncias rodoviárias e aspectos demográficos das regiões (Figura 1).

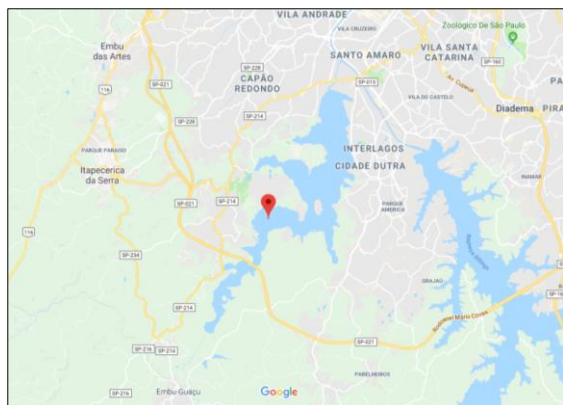


**Figura 1.** Classificação das 22 UGRHI do estado de São Paulo. **Fonte:** CETESB (2005).

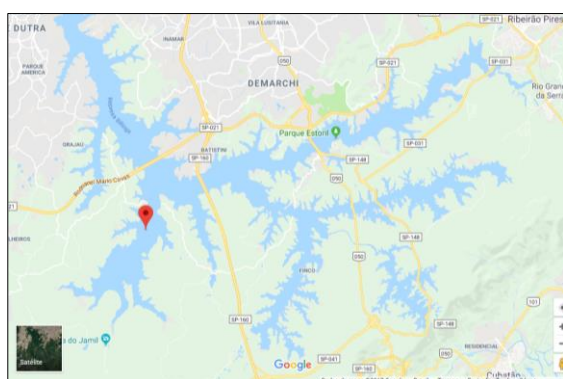
Foram coletadas três amostras de efluente provenientes das três grandes represas da Região Metropolitana de São Paulo: Guarapiranga (10/07/17); Mairiporã (11/07/17) e Billings (12/07/17). Foi escolhido um ponto em cada represa para estudar a qualidade e potabilidade da água (Figuras 2, 3 e 4).



**Figura 2.** Coleta amostral de água da represa de Mairiporã. **Fonte:** Google maps.



**Figura 3.** Coleta amostral de água da represa de Guarapiranga. **Fonte:** Google maps.



**Figura 4.** Coleta amostral de água da represa de Billings. **Fonte:** Google maps.

As amostras coletadas foram devidamente preparadas e levadas até o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para análise por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron para determinação dos metais.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para garantir que as amostras estão realmente detectando os elementos que afirmam conter nas amostras de estudo, validou-se o método pelo processo de medição de amostras certificadas de padrão internacional pela *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Determinou-se a sensibilidade elementar usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos do gálio (Ga) usado como padrão interno; também determinou-se a sensibilidade experimental para os elementos contidos nas soluções. A diferença entre a curva experimental e a ajustada (obtida pelo NIST) permitiu avaliar o desvio padrão entre ambas.

Obtida a curva de sensibilidade, juntamente com os dados analisados por SR-TXRF, determinou-se as concentrações dos elementos presentes nas amostras das represas: Guarapiranga (R1), Mairiporã (R2) e Billings (R3), conforme Tabela 2. Pode-se comparar estes resultados com os valores máximos permitidos (VMP) de alguns parâmetros nas águas para consumo humano, explicitados na Tabela 3.

**Tabela 2.** Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) elementar das amostras de água de represa.

Local	Elemento Químico														
	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Br	Sr	Sn	Ba	Ce
<b>R1</b>	787	384	465	3373	2023	9923	5261	484	7657	1335	63	255	6619	2144	5197
<b>R2</b>	1418	563	630	1977	2911	4580	1312	127	142	2527	77	29	403	129	226
<b>R3</b>	343	500	112	1694	3450	320	1682	548	86	971	74	35	769	4380	586

**Tabela 3.** Padrão de aceitação para consumo humano. **Fonte:** BRASIL, Portaria 1469, de 29/12/2000.

PARÂMETRO	VMP (mg.L <sup>-1</sup> )
Alumínio	0,2
Cloreto	250
Ferro	0,3
Manganês	0,1
Sulfato	250

Os baixos valores de concentração detectados para todos os elementos analisados mostram que as águas nos reservatórios das três represas possuem boa qualidade. Todos os valores obtidos para os elementos Al, Cl, Fe, Mn e S encontraram-se abaixo dos máximos permitidos pela legislação, podendo as águas serem consideradas adequadas para o consumo humano.

Pode-se notar que os valores estão mil vezes abaixo dos valores VMP o que evita problemas crônicos em longo prazo.

#### 4. CONCLUSÕES

De acordo com CHAPMAN (1990), o monitoramento, além de fornecer importantes informações acerca da extensão da poluição, avalia também a eficiência de ações mitigadoras, adotadas com o propósito de reduzir, controlar ou mesmo eliminar sua origem.

Os valores detectados pela técnica da radiação sincrotron se mostraram bem abaixo dos VMP, assim as águas das represas Guarapiranga, Mairiporã e

Billings encontram-se com boa qualidade e adequadas para o consumo humano.

Pelos valores encontrados pode-se dizer que o plano de gerenciamento de recursos hídricos administrado pela Companhia de Abastecimento Público de São Paulo (SABESP), juntamente com a Companhia Engenharia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) promovendo a fiscalização estão surtindo efeito para preservação dos corpos d'água das três represas.

Uma sugestão para continuidade destas análises seria realizar coleta de amostras em épocas de chuva e também de sedimentos ao longo das represas para avaliar a qualidade desses locais.

A relevância desta pesquisa está em enfatizar a técnica utilizada e sua precisão na análise química dos elementos presentes. Não pretendeu-se apresentar um aspecto comercial ou a disseminação da técnica, uma vez que o elevado custo e a alta demanda atual para utilização do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) inviabilizariam sua aplicação em larga escala.

#### 5. REFERÊNCIAS

CAPOBIANCO, J. P. R.; WHATELY, M. **Billings 2000: Ameaças e perspectivas para o maior**

- reservatório de água da Região Metropolitana de São Paulo: Relatório do diagnóstico socioambiental participativo da bacia hidrográfica da Billings no período de 1989-99.** São Paulo: Instituto Socioambiental - ISA. 59 p. 2002.
- CETESB. **Relatório de qualidade de águas interiores no Estado de São Paulo-2005/** São Paulo, 2006. 488p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 10 agosto 2017.
- CHAPMAN, P. M. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. **Science of total environment**, v. 97/98, p. 815-823, 1990.
- CHEN, J. R.; CHAO, E. C. T.; MINKIN, J. A.; *et al.* The Uses of Synchrotron Radiation Sources for Elemental and Chemical Microanalysis. **Nuclear Instruments and Methods**. v. 49B, p. 533-543, 1990.
- CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry empirical coefficients vs. fundamental parameters, **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1080-1086, 1968.
- KNEIP, T. J.; LAURER, G. R. Isotope excited X-Ray Fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 14, p. 57A-68A, 1972.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). **Estudo da disposição de metais pesados nos sedimentos de fundo da represa Billings, Região metropolitana de São Paulo.** [Relatório Técnico n. 78 563-205. IPT]. São Paulo: junho, p.105, 2005.
- MARIANI, C. F. Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. 2006.126p. Dissertação (**Mestrado**). Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo, São Paulo.
- NOGUEIRA, M. G.; MATSUMARA, T. Limnologia de um sistema artificial raso (represa do Monjolinho, São Carlos, SP). I – **Dinâmica das variáveis físicas e químicas**. p. 147 – 159. 1994.
- PEIXOTO, J. P.; OORT, A. H. **Physics of Climate**. American Institut of Physic. 1990.
- BRASIL. Portaria nº 1.469 - GM. **Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano**. 29 de dezembro de 2000.
- REUS, U. Determination of trace elements in oils and greases with total reflection X-ray fluorescence: sample preparation methods. **Spectrochim. Acta**, 46B: 1403, 1991.
- YAP, C. T.; GUNAWARDENA, V. R. TXRF Spectrometric Analysis of major Elements in Mineral Sands. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 4, p. 702-704, 1989.