



Qualidade da água de abastecimento público de Ribeirão Preto em área de abrangência do Aquífero Guarani: determinação de metais e nitrato

(doi:10.4136/ambi-agua.148)

Sérgio Marcos Sanches¹; Eny Maria Vieira²; Eliana Leão do Prado³; Angela Maria Magosso Takayanagi⁴

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Triângulo Mineiro – IFTM - Campus Ituiutaba – MG

E-mail: sergiosanches@iftriangulo.edu.br

²Instituto de Química de São Carlos - USP

E-mail: eny@iqsc.usp.br

³Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto - USP

E-mail: leprado@ig.com.br

⁴Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto - USP

E-mail: ammtakay@eerp.usp.br

RESUMO

A cidade de Ribeirão Preto-SP é totalmente abastecida por água subterrânea, proveniente do Aquífero Guarani. A cidade possui um total de 102 poços de abastecimento público cadastrados no Departamento de Água Esgoto de Ribeirão Preto - Daerp, de onde são captados aproximadamente 13400 m³/h de água. Alguns poços estão localizados, na área de recarga do Aquífero Guarani, região vulnerável à poluição antrópica. Este estudo objetivou avaliar a qualidade da água de poços de abastecimento público de Ribeirão Preto-SP quanto a alguns parâmetros químicos, como pH, metais e nitrato. Foram feitas três coletas em 33 poços de água de abastecimento público, nos meses de maio e novembro de 2008, e também em julho de 2009. As análises dos metais Fe, Zn, Mn, Cr, Pb, Cu e Cd foram feitas utilizando-se a técnica de Espectroscopia com Plasma Induzido (ICP-OES); a análise de nitrato foi feita pelo método espectrofotométrico. Quanto aos metais e ao nitrato, todas as amostras apresentaram-se dentro dos valores estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518 de 2004. Em relação ao pH, um número pequeno de poços de abastecimento apresentaram pH fora do limite de potabilidade, embora com valores muito próximos do limite inferior estabelecido pela referida portaria. Os resultados revelaram que a água dos poços de abastecimento público de Ribeirão Preto – SP, analisados neste estudo, apresentaram de uma forma geral, uma qualidade adequada, sem restrições ao uso. Porém, remetem à necessidade de manutenção de um contínuo monitoramento de todos os poços de abastecimento público, especialmente quanto à presença de nitrato e cromo, segundo relatório da Cetesb.

Palavras-chave: Qualidade da água para abastecimento público; parâmetros químicos; Aquífero Guarani.

Quality of public water supply of Ribeirão Preto in the Guarani aquifer area: metals and nitrate analyses

ABSTRACT

The city of Ribeirão Preto, SP, is fully supplied by groundwater from the Guarani aquifer. The city has a total of 102 public supply wells registered in the Ribeirão Preto Water and Sewage Department, approximately 13,400 m³/h of water are uptaken from them. Some wells are located in the recharge area of the Guarani Aquifer, a region susceptible to anthropogenic pollution. This study aimed to evaluate the quality of water of public supply

wells in Ribeirão Preto considering specific chemical parameters including pH, metals and nitrate. Three sampling collections were performed in 33 wells for water supply in Ribeirão Preto, in May and November 2008, and in July 2009, as well. Analyses of the metals Fe, Zn, Mn, Cr, Pb, Cu and Cd were performed using the Induced Plasma Spectroscopy technique (ICP-OES). The analyses of nitrate concentration were performed using spectrophotometric method. Regarding the metals and nitrate parameters, all samples were within the values established by the ordinance of the Ministry of Health No. 518 of 2004. Regarding pH, a small number of wells had pH below the limit of drinkable water, but values were very close to the lower limit established by the ordinance. Water of public supply wells in Ribeirão Preto are, in general, of good quality, showing no restrictions for use. Nevertheless, continuous monitoring of all public supply wells is necessary, especially regarding the presence of nitrate and chromium, second report of Company of Technology and Environmental Sanitation – Cetesb.

Keywords: Quality of public water supply; chemical parameters; Guarani aquifer.

1. INTRODUÇÃO

A água é uma substância de fundamental importância para a manutenção da vida no Planeta, constituindo-se no elemento inorgânico mais abundante na matéria viva, como 60% do peso corporal humano e percentual mais elevado em certos animais (Rebouças, 2006). Do total de água existente no Planeta, 97% são provenientes dos oceanos e 3% de água doce; desses 3%, 2% encontram-se em geleiras, 0,7% em lençóis subterrâneos e 0,3% em lagos (Rebouças, 2006).

A água própria para o consumo humano é, portanto, escassa, e a degradação desse recurso pelo homem vem agravando as dificuldades para seu aproveitamento.

A água subterrânea constitui-se em uma importante fonte de água destinada ao abastecimento público de algumas cidades brasileiras, captadas dos aquíferos por meio de poços que podem ser tubulares ou em cacimba. Dentre os principais aquíferos destaca-se o Guarani, que se localiza em quatro territórios, Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai. Sua área é estimada em 1,2 milhões de quilômetros quadrados, abrigando um volume de 45 mil quilômetros cúbicos de água (Gastamans e Kiang, 2005). Sua maior ocorrência se dá em território brasileiro (2/3 da área total), abrangendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e São Paulo (Borghetti et al., 2004).

Segundo dados da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - Cetesb, órgão do Estado de São Paulo responsável pelo controle ambiental, em 1997, cerca de 72% dos municípios paulistas utilizavam água subterrânea no abastecimento público (Iritani e Ezaki, 2008). Em 2006, essa porcentagem subiu para 80%.

A cidade de Ribeirão Preto - SP é totalmente abastecida por água subterrânea, e possui 102 poços cadastrados no Departamento de Água e Esgoto - Daerp. A principal vantagem da utilização da água subterrânea é que ela é uma fonte mais segura e menos onerosa (Eckhard et al., 2009); porém, em Ribeirão Preto, alguns poços estão localizados em área de recarga do Aquífero Guarani, região vulnerável à poluição. Entende-se por vulnerabilidade o conjunto das características do aquífero que determina o quanto ele poderá ser afetado pela ação de determinado poluente (Silva, 2003). Os fatores que determinam a vulnerabilidade do aquífero são: a espessura da zona não saturada, tipo de porosidade, tipo de rocha ou solo, velocidade das águas subterrâneas e o rendimento do aquífero. O poluente será mais perigoso quanto mais móvel e persistente for aos meios saturados e não-saturados. As principais fontes de poluição antrópicas sobre a qualidade da água são: a presença de fossas sépticas, depósito de lixo, vazamento de rede de esgotos, fertilizantes, e pesticidas empregados na agricultura (Iritani e Ezaki, 2008).

Segundo Rebouças (1992), as alterações na qualidade da água subterrânea são ditas diretas quando engendradas por substâncias naturais ou artificiais introduzidas pelo homem no ciclo geoquímico da Terra. Influências indiretas podem ser consideradas como alterações da qualidade, as quais ocorrem sem adição das substâncias geradas pelo homem ou são produzidas pela interferência nos processos químicos, físicos, biológicos e hidrológicos.

Dentre os diferentes contaminantes químicos, o estudo dos metais e nitrato vem sendo considerado, mundialmente, como prioritário nos programas de promoção da saúde, visto que dependendo da dose e da forma química em que se encontram, podem ocasionar sérios danos ao sistema biológico dos seres humanos, ocasionando o aparecimento de doenças (Celere et al., 2007).

Os metais pesados, elementos de elevada massa molecular, quando absorvidos pelo ser humano são acumulativos, e se depositam no tecido ósseo e gorduroso ocasionando o deslocamento de minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação. Esse processo pode provocar doenças tais como anemia, doença renal, distúrbios na reprodução e danos neurológicos (Tonani, 2008).

Portanto, diante do exposto, o objetivo desta pesquisa foi o de verificar a qualidade da água de poços de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP, quanto ao pH, nitrato e metais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Localizações dos pontos de coleta de água dos poços de abastecimento público de Ribeirão Preto-SP

De acordo com o Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto- SP- Daerp, a cidade possui 102 poços de abastecimento público cadastrados e em funcionamento (Ribeirão Preto, 2007). Para este estudo foram coletadas amostras de água em 33 poços de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP durante 3 períodos, 28-05-2008, 25-11-2008 e 30-07-2009.

Essa amostragem corresponde a 32,35% do total de poços existentes. Os pontos de coleta foram selecionados de forma a abranger proporcionalmente as cinco regiões do município (Norte, Sul, Leste, Oeste e Central), partindo-se de um cadastro disponibilizado pelo Daerp. Os pontos de coleta foram decididos em comum acordo com a chefia do Laboratório de análises Química do Daerp, conforme Tabela 1 e Figura 1, a seguir.

2.2. Amostragem de água para as análises de metais, nitrato e pH

Coletaram-se três amostras de água de cada poço de abastecimento público selecionado. Uma amostra foi utilizada para a determinação de metais, a outra, para determinação de pH e a última, para a determinação de nitrato. Durante a coleta das amostras de água, as torneiras dos poços selecionados foram abertas e deixadas escoar por 5 minutos. Em seguida, os frascos foram abertos e ambientados com água do local, para minimizar possíveis interferências. Após essa etapa, coletaram-se as amostras de água em frascos, que foram mantidas em caixa de isopor, com gelo, até o final da coleta. As amostras destinadas para análise de metais foram filtradas e acidificadas com ácido nítrico (suprapuro) até pH 2, sendo armazenadas em geladeira, à temperatura de 4°C, no Laboratório de Saúde Ambiental da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto - SP/USP, para análise posterior.

2.3. Determinação de pH das amostras de água coletadas nos poços de abastecimento público

As análises de pH foram feitas na Central de Análise Químicas do Instituto de Química do Campus da USP de São Carlos - SP, utilizando-se um pHmetro da Marca Orion 710-A, previamente calibrado com os tampões de pH 4, 7 e 10. Todas as medidas foram feitas à temperatura de 25°C.

Tabela 1. Localizações dos pontos de coleta das amostras de água de poços de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP.

Poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP	Coordenadas UTM (m)	
	N	E
1	7.646.757	208.513
2	7.657.523	208.011
3	7.656.684	205.290
4	7.656.954	207.813
5	7.655.846	207.320
6	7.658.180	208.470
7	7.656.646	206.616
8	7.661.468	210.783
9	7.653.662	204.883
10	7.651.743	207.303
11	7.656.176	205.073
12	7.661.564	207.094
13	7.659.873	210.198
14	7.655.781	205.838
15	7.652.201	210.091
16	7.654.435	206.693
17	7.655.480	205.888
18	7.663.243	210.788
19	7.648.215	206.332
20	7.660.342	203.901
21	7.661.966	209.800
22	7.657.369	204.473
23	7.654.779	204.926
24	7.654.109	213.627
25	7.655.084	212.854
26	7.660.807	215.854
27	7.658.231	210.103
28	7.662.620	208.860
29	7.657.950	208.250
30	7.655.623	215.883
31	7.663.454	208.603
32	7.654.327	214.010
33	7.658.937	203.586

2.4. Construção da curva analítica para as determinações de nitrato em água de abastecimento público

A curva analítica foi feita com 7 pontos em triplicata. As concentrações utilizadas foram: 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 6,00 e 7,00 mg L⁻¹. Na Figura 2, encontra-se a curva analítica para as determinações de nitrato.

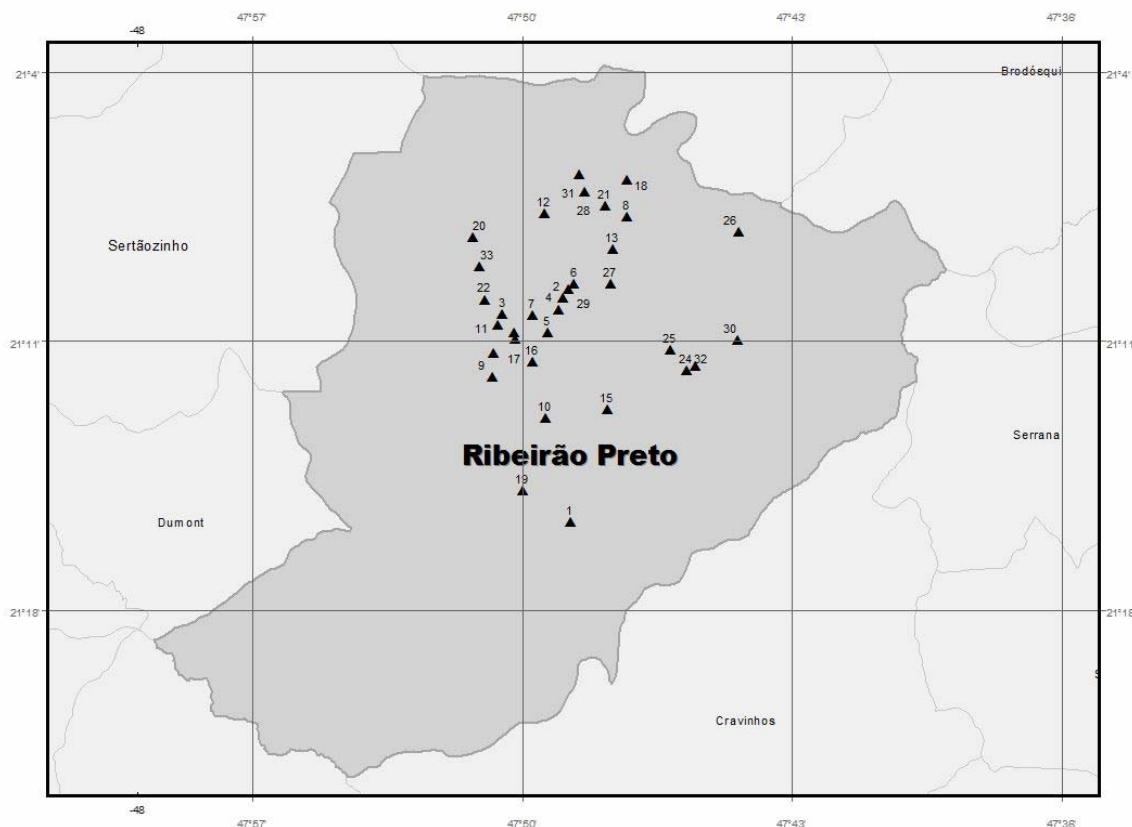


Figura 1. Localização dos 33 pontos de coleta de água dos poços de abastecimento público de Ribeirão Preto-SP.

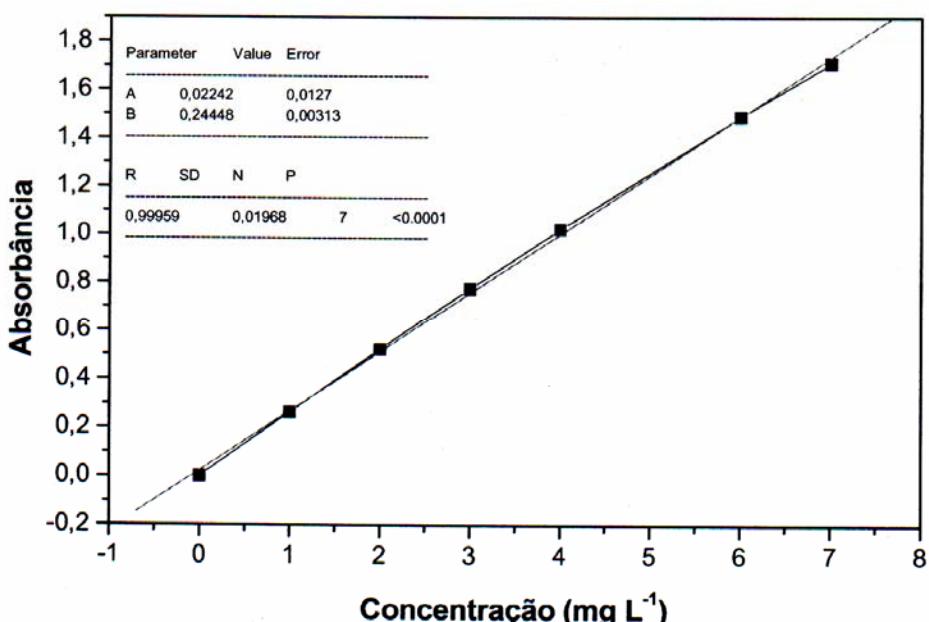


Figura 2. Curva analítica utilizada para a determinação de nitrato em água de poços de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP.

2.5. Determinação de nitrato

As análises de nitrato foram feitas no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – EESC- USP, em um Espectrofotômetro de UV-Visível, Marca SHIMADZU, modelo UV 160 A. As leituras das amostras e do branco foram realizadas a 220 nm.

2.6. Digestão das amostras de água para a determinação de metais em água de abastecimento público

Para a realização da digestão das amostras de água para a determinação de metais, transferiram-se alíquotas de 100 mL de água, medida em balão volumétrico, para os tubos do bloco digestor, aos quais foram adicionados 2 mL de HNO₃ (suprapuro) e 5 mL de HCl (suprapuro). Elevou-se a temperatura a 95°C e manteve-se o aquecimento até que o volume da amostra fosse reduzido a 15 mL, sob refluxo. Após resfriamento, as amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 50 mL, completando-se então seu volume com água livre de compostos orgânicos. A amostra foi filtrada e mantida a 4°C até a análise. Esse método segue o procedimento do método 3005A da Environmental Protection Agency (Usepa, 1992) para análise de metais.

2.7. Construção das curvas analíticas para a determinação de metais em água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP

As curvas analíticas para a determinação de metais foram preparadas com 3 pontos mais o branco, sendo cada ponto preparado em triplicada, a partir de solução estoque, de concentração de 1000 mg L⁻¹. As concentrações utilizadas para os metais Fe, Zn, Cd, Cr, Pb, Cu foram:

$$\begin{aligned} \text{Fe} &= 0,00; 0,20; 0,40 \text{ e } 0,80 \text{ mg L}^{-1} \\ \text{Zn} &= 0,00; 3,00; 5,00 \text{ e } 7,00 \text{ mg L}^{-1} \\ \text{Cd} &= 0,00; 0,004; 0,03 \text{ e } 0,06 \text{ mg L}^{-1} \\ \text{Cr} &= 0,00; 0,04; 0,008 \text{ e } 0,120 \text{ mg L}^{-1} \\ \text{Pb} &= 0,00; 0,030; 0,060 \text{ e } 0,090 \text{ mg L}^{-1} \\ \text{Cu} &= 0,00; 1,00; 2,00 \text{ e } 3,00 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned}$$

2.8. Determinações de metais em água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP

A análise dos metais Fe, Zn, Mn, Cr, Pb, Cu e Cd foram feitas na Central de Análise Químicas do Instituto de Química do Campus da USP de São Carlos - SP, em um equipamento de Espectroscopia com Plasma Induzido (ICP-OES), marca PERKIN ELMER, modelo Optima 3000 DV. Os comprimentos de onda utilizados nas análises de metais, e os limites de detecção estão na Tabela 2.

Tabela 2. Comprimentos de onda utilizados nas análises de metais e os limites de detecção.

Metais	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (μg L ⁻¹)
Cromo	205,560	0,1 – 1,0
Manganês	257,610	0,1 - 1,0
Cádmio	214,440	< 0,1
Cobre	324,752	0,1 - 1,0
Zinco	206,200	0,1 - 1,0
Ferro	238,204	< 0,1
Chumbo	220,353	1,0 – 10,0

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. pH

O potencial hidrogeniônico é usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução, ou seja, é o modo de expressar a concentração de íons de hidrogênio nessa solução. A escala de pH é constituída por uma série de números variando de 0 a 14, os quais denotam graus de acidez ou alcalinidade. Valores abaixo de 7 e próximos de zero indicam aumento de acidez, enquanto valores de 7 a 14 indicam aumento da basicidade.

Na Tabela 3, são apresentados os valores de pH das amostras de água coletadas em 33 poços de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP, nos três momentos de coleta.

Analizando-se os dados apresentados na Tabela 3, nota-se que todas as amostras de água apresentaram um pH levemente ácido, devido os poços estarem localizados em região que possui condições freáticas, pois a porção aflorante do aquífero Guarani está localizada na região de Ribeirão Preto - SP. O pH encontrado passa a receber influência do gás carbônico proveniente das águas atmosféricas, e das raízes das plantas. Segundo Borghetti et al. (2004), em termos de potabilidade, as águas dos basaltos revelam uma forte tendência a tornar-se alcalina, pH entre 5,5 e 6,5 (Eckhardt et al., 2009). Dos 33 poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto – SP, analisados no dia 28-05-2008, 12,12% apresentaram pH fora do limite de potabilidade, cujos valores são estabelecidos pela Portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004, que determina que para a água de consumo humano, os valores devem permanecer na faixa de 6,0 a 9,5 (Brasil, 2004). Nas coletas feitas nos dias 25-11-2008 e 30-07-2009, 5 poços apresentaram pH fora do limite de potabilidade. Comparando-se os valores de pH entre as três coletas feitas num mesmo poço, observa-se que ocorreu uma pequena variação nos valores de pH. Segundo Gastmans e Kiang (2005), as águas subterrâneas naturais são do tipo bicarbonatadas cárnicas-sódicas, neutras (pH médio de 7) e pouco mineralizadas; porém, as águas provenientes das áreas com alto risco de contaminação são ácidas a levemente ácidas (pH médio de 6,5).

3.2. Nitrato

Os nitratos são uma das maiores fontes de íons naturais das águas e são obtidos a partir da oxidação da amônia pela ação das bactérias (nitrossomas). Ele é o constituinte inorgânico mais problemático, devido a uma ampla distribuição, grande mobilidade em sub-superfície, estabilidade em sistemas aeróbicos de águas subterrâneas e risco à saúde humana, principalmente em crianças e idosos (Eckhart et al., 2009). O seu consumo por meio de água de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução a metemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas carcinogênicas (Alaburda e Nishiharala, 1998; Macêdo, 2004).

Quando o nitrato infiltra na camada do lençol freático e entra em contato com o oxigênio, a possibilidade de eliminação da substância é mínima (Macêdo, 2004). Na Tabela 4, estão os resultados das concentrações de nitrato em água de 33 poços de abastecimento público de Ribeirão – SP, em diferentes momentos da coleta.

Analizando-se os dados na Tabela 4 para a água coletada nos 33 poços de água de abastecimento público, nota-se que a concentração ficou na faixa de 0,0001 a 3,9505 mg L⁻¹. Esses valores indicam que todas as amostras analisadas encontram-se abaixo dos valores máximos permitidos pela Port MS nº 518/2004, e também abaixo do valor máximo orientado pela CETESB para águas subterrâneas do Estado de São Paulo, cujo valor é de 10 mg L⁻¹.

Dentre os poços analisados o nº 2 e 4 apresentaram as maiores concentrações de nitrato, que foram respectivamente de 3,6326 e 3,9505 mg L⁻¹. Segundo Bouchard e William (1992), valores acima de 3,0 mg L⁻¹ são indicativos de contaminação devido às atividades antropogênicas. As principais fontes de nitrato nas águas subterrâneas de origem antrópica são difusas, destacando-se a aplicação de fertilizantes e insumos nitrogenados, utilização de fossas negras, vazamentos das redes coletoras de esgoto e influência de rios contaminados na zona de captação de poços (Cetesb, 2001). Outra significante fonte de contaminação na região de Ribeirão Preto-SP pode ser pela utilização descontrolada de vinhoto no solo. Segundo Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo, publicado pela Cetesb entre 2004 e 2006, há uma tendência no aumento da concentração de nitrogênio nitrato (N – Nitrato). Comparando os resultados de nitrato obtidos pela Cetesb em poços monitorados no Aquífero Guarani em 2004, com os resultados apresentados na Tabela 2, há uma tendência do aumento da concentração de nitrato. Embora a concentração de nitrato não

tenha atingido o nível de tolerância do organismo humano, de 10 mg L^{-1} . A Cetesb recomenda cuidados aos municípios no gerenciamento da qualidade da água. Na coleta realizada em 42 pontos de captação de água no Aquífero pela Cetesb, houve oscilação de 0,0001 e $11,7 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato com média geral de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Do total de pontos monitorados, 15 foram na região de Araraquara. Em Ribeirão Bonito, foi encontrada concentração de nitrato acima de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, considerado nível de atenção segundo índice da Cetesb, o que não ocorreu nesta investigação.

Tabela 3. Valores de pH medidos na água de poços de abastecimento público da cidade de Ribeirão Preto - SP.

Poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP	pH		
	1 ^a Coleta 28-05-2008	2 ^a Coleta 25-11-2008	3 ^a Coleta 30-07-09
1	6,59	6,32	6,54
2	6,33	6,20	6,25
3	6,48	6,44	6,31
4	6,45	6,20	6,19
5	6,34	6,28	6,30
6	6,40	6,58	6,22
7	6,40	6,30	6,31
8	5,78	5,77	5,80
9	6,56	6,28	6,52
10	6,30	6,40	6,18
11	6,41	6,34	6,47
12	6,51	6,36	6,41
13	5,96	5,85	5,93
14	6,40	6,20	6,81
15	6,38	6,58	6,23
16	6,48	6,63	6,70
17	6,50	6,45	6,61
18	5,60	6,22	6,10
19	6,60	6,45	6,61
20	6,59	6,48	6,34
21	6,14	6,00	6,12
22	6,48	6,37	6,35
23	6,43	6,43	6,41
24	6,45	6,29	6,00
25	6,18	6,32	6,43
26	6,00	6,03	6,00
27	6,00	6,14	6,00
28	5,82	5,71	5,82
29	6,50	6,33	6,48
30	5,56	5,64	5,50
31	6,49	6,39	6,30
32	6,00	5,93	6,95
33	5,78	6,30	6,78

3.3. Curvas analíticas utilizadas para as determinações de metais

As curvas analíticas foram construídas com 4 pontos. Na Figura 3, encontra-se a curva analítica para o Fe e na Tabela 5, os coeficientes de correlações para os metais analisados.

Tabela 4. Concentrações de nitrato em água de poços de abastecimento público de Ribeirão - SP.

Poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP	Concentração de nitrato (mg L^{-1})		
	1 ^a Coleta 28-05-2008	2 ^a Coleta 25-11-2008	3 ^a Coleta 30-07-2009
1	0,0656	0,0615	nd
2	3,6326	3,5612	3,9505
3	0,0535	0,0173	nd
4	3,3880	3,3100	3,2617
5	1,7168	1,7984	1,6761
6	2,7399	2,5954	2,4301
7	0,4844	0,5277	nd
8	0,3092	0,3870	0,1017
9	0,0294	0,0214	nd
10	0,0334	0,0280	nd
11	0,0374	0,0050	nd
12	0,0615	0,0254	nd
13	1,0505	1,0028	0,8090
14	0,0001	0,0133	nd
15	0,1892	0,0414	nd
16	0,1365	0,2022	nd
17	0,0484	0,0655	nd
18	0,0176	0,0294	nd
19	0,0405	0,1098	nd
20	0,0001	nd	nd
21	0,7142	0,7728	0,5317
22	0,0001	nd	nd
23	0,0214	nd	nd
24	0,0567	0,0467	nd
25	0,5891	0,5397	0,2263
26	0,0001	nd	nd
27	0,6921	0,7407	0,6844
28	0,0001	nd	nd
29	3,4573	3,1000	2,7766
30	0,4166	0,5397	0,2625
31	0,0578	0,0468	0,0478
32	0,0314	0,0414	nd
33	0,0414	nd	nd

nd – não detectável.

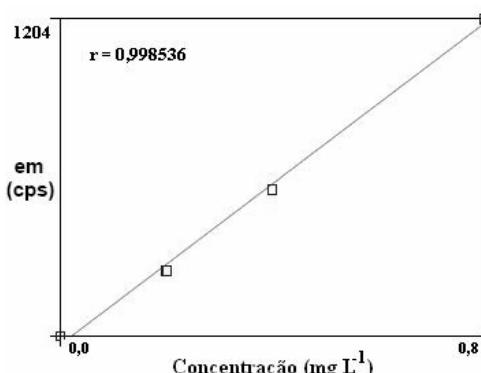


Figura 3. Curva analítica utilizada para a determinação de Fe em água de abastecimento público.

Tabela 5. Valores dos coeficientes de correlação para as curvas analíticas dos metais.

Metais	Coeficientes de correlação (r)
Cromo	0,999933
Manganês	0,996183
Cádmio	0,999946
Cobre	0,999927
Zinco	0,999906
Ferro	0,998536
Chumbo	0,998475

Analisando-se os coeficientes de correlação, apresentados na Tabela 5, observa-se que os coeficientes de correlação (R) foram superiores a 0,99, indicando uma boa linearidade. A curva analítica obtida para os metais foram lineares, apresentando coeficientes de correlação (R) superiores a 0,99. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil, 2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Brasil, 2003) acima de 0,90. Esse coeficiente de correlação foi satisfatório, o que demonstra que a resposta do detector foi linear nos intervalos de concentração empregados neste estudo.

3.4. Metais

Neste estudo foi determinada a concentração dos metais Cr, Cd, Cu, Zn, Fe e Pb em 33 poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto. Na Tabela 6 está apresentado o limite máximo permitido pela Port. MS nº 518/2004 (Brasil, 2004) para os metais.

Tabela 6. Valor máximo permitido pela Port. MS nº 518/2004 para os metais analisados.

Metais	Valor Máximo Permitido (mg L ⁻¹)
Cromo	0,050
Manganês	0,100
Cádmio	0,005
Cobre	2,000
Zinco	5,000
Ferro	0,300
Chumbo	0,010

Dentre alguns metais citados na Tabela 6, o Cd pode causar hipertensão, problemas nos rins e destruição dos glóbulos vermelhos. O Cr na forma hexavalente é considerado carcinogênico, podendo causar câncer no trato digestivo e pulmões (Boni e Sbaaffoni, 2009). A toxicidade aguda por Pb provoca várias disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, fígado, no cérebro e sistema nervoso central. Na Tabela 7, encontram-se os valores das concentrações dos metais para os poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP, em três diferentes momentos de coleta.

Tabela 7. Concentrações de metais encontrados para a água de poços de abastecimento público.

Poços de água de abastecimento público de Ribeirão Preto - SP	Data das Coletas	Cr	Cd	Cu	Zn	Fe	Pb
1	28-05-2008	0,0080	nd	0,390	nd	nd	nd
	25-11-2008	Nd	nd	nd	0,008	0,035	nd
	30-07-2009	0,0009	0,0020	0,025	0,032	0,057	nd
2	28-05-2008	Nd	nd	0,280	nd	nd	nd
	25-11-2008	Nd	nd	nd	nd	0,029	nd
	30-07-2009	0,0019	0,0003	0,021	0,024	0,041	nd
3	28-05-2008	Nd	0,0010	nd	nd	nd	nd
	25-11-2008	0,0010	nd	nd	0,005	0,013	nd
	30-07-2009	0,0019	0,0003	0,021	0,023	0,056	nd
4	28-05-2008	0,010	nd	0,400	nd	0,140	nd
	25-11-2008	0,0020	nd	0,335	nd	0,032	nd
	30-07-2009	0,0020	0,0005	0,018	0,028	0,053	nd
5	28-05-2008	0,0200	nd	0,340	nd	nd	nd
	25-11-2008	Nd	nd	0,070	nd	0,025	nd
	30-07-2009	0,0035	0,0003	0,018	0,042	0,049	nd
6	28-05-2008	0,0010	nd	0,030	nd	0,020	nd
	25-11-2008	0,0030	nd	nd	0,004	0,039	nd
	30-07-2009	0,0016	0,0004	0,018	0,024	0,054	nd
7	28-05-2008	0,040	nd	0,310	0,200	nd	nd
	25-11-2008	Nd	nd	0,120	nd	0,023	nd
	30-07-2009	0,0009	0,0006	0,021	0,003	0,024	Nd
8	28-05-2008	Nd	nd	0,330	nd	nd	nd
	25-11-2008	Nd	nd	0,040	nd	0,120	nd
	30-07-2009	0,0017	0,0005	0,017	0,009	0,023	nd
9	28-05-2008	0,0050	nd	0,020	nd	0,019	nd
	25-11-2008	0,0070	nd	nd	nd	0,027	nd
	30-07-2009	0,0006	0,0004	0,016	0,088	0,052	nd
10	28-05-2008	Nd	nd	0,330	nd	nd	nd
	25-11-2008	Nd	nd	0,250	nd	nd	nd
	30-07-2009	0,0010	0,0004	0,017	0,021	0,026	nd
11	28-05-2008	nd	nd	0,380	0,320	nd	nd
	25-11-2008	nd	nd	0,360	nd	0,038	nd
	30-07-2009	0,0016	0,0005	0,015	0,040	0,026	nd
12	28-05-2008	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	25-11-2008	nd	nd	nd	0,027	0,044	nd
	30-07-2009	0,0018	0,0004	0,018	0,011	0,041	nd
13	28-05-2008	0,0200	nd	0,760	nd	nd	nd
	25-11-2008	0,0070	nd	nd	0,036	0,093	nd
	30-07-2009	0,0010	0,0005	0,019	nd	0,021	nd
14	28-05-2008	0,010	nd	0,410	0,260	nd	nd
	25-11-2008	0,004	nd	nd	0,090	nd	nd
	30-07-2009	0,001	0,0007	0,023	0,046	0,051	nd
15	28-05-2008	nd	nd	nd	0,019	0,017	nd
	25-11-2008	nd	nd	nd	0,029	0,023	nd
	30-07-2009	0,0009	0,0007	0,019	0,014	0,037	nd
16	28-05-2008	0,070	nd	0,380	nd	nd	nd
	25-11-2008	nd	nd	nd	nd	0,035	nd
	30-07-2009	0,0006	0,0005	0,019	0,025	0,031	nd
17	28-05-2008	nd	nd	0,280	nd	0,050	nd
	25-11-2008	nd	nd	nd	nd	0,039	nd
	30-07-2009	0,0015	0,0005	0,018	nd	0,048	nd

Continuação

18	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	0,0300 nd 0,0013	nd nd 0,0006	0,370 0,090 0,017	nd nd 0,021	nd 0,025 0,021	nd nd nd
19	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	nd nd 0,0008	nd nd 0,0006	0,320 nd 0,018	nd 0,004 0,034	nd 0,038 0,022	nd nd nd
20	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	0,0020 0,0050 0,0018	nd nd 0,0005	nd nd 0,013	nd nd nd	0,003 0,009 0,028	nd nd nd
21	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0012	nd nd 0,0007	0,390 nd 0,022	nd nd 0,036	0,260 0,022 0,054	nd nd nd
22	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0007	nd nd 0,0005	0,320 nd 0,021	nd nd 0,005	nd 0,043 0,014	nd nd nd
23	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	0,010 Nd 0,0013	nd nd 0,0005	0,350 nd 0,021	nd nd 0,044	nd 0,017 0,041	nd nd nd
24	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0006	nd nd 0,0007	0,110 0,060 0,023	nd nd 0,002	nd nd 0,022	nd nd nd
25	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd Nd	nd nd 0,0007	0,340 0,190 0,014	nd nd 0,011	nd nd 0,017	nd nd nd
26	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0006	nd nd 0,0005	0,260 0,261 0,019	nd 0,052 0,020	0,020 0,036 0,040	nd nd nd
27	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	0,040 0,010 0,0009	nd nd 0,0004	0,390 0,170 0,018	nd nd 0,076	0,051 nd 0,045	nd nd nd
28	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0011	nd nd 0,0004	0,200 0,082 0,016	nd nd 0,031	nd 0,015 0,048	nd nd nd
29	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0018	nd nd 0,0006	0,290 nd 0,016	nd nd 0,024	0,010 0,069 0,049	nd nd nd
30	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0013	nd nd 0,0005	0,330 0,360 0,014	nd 0,001 nd	0,24 0,035 0,020	nd nd nd
31	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	0,02 Nd 0,0012	nd nd 0,0005	0,16 0,100 0,016	nd nd 0,058	0,240 0,110 0,034	nd nd nd
32	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	Nd Nd 0,0012	nd nd 0,0005	0,310 nd 0,016	nd nd 0,058	nd 0,015 0,034	nd nd nd
33	28-05-2008 25-11-2008 30-07-2009	0,031 Nd 0,0024	nd nd 0,0004	0,270 nd 0,013	nd 0,030 nd	0,040 0,059 0,026	nd nd nd

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 7, e comparando-os com os valores determinados pela Port. MS nº 518/2004 (Tabela 6), observa-se que não foi ultrapassado o limite máximo permitido dos metais analisados para a água analisada dos 33 poços de água de abastecimento público. Cabe ressaltar que a presença dos metais Fe, Zn e Cu devem-se, principalmente, ao material no qual foram construídas as tubulações dos poços de água de abastecimento (alguns foram de ferro galvanizado e outros de cobre). Já a presença de Cr na água subterrânea pode estar relacionada à contribuição de rochas, que são fontes naturais. Sabe-se que o cromo é disponibilizado naturalmente pela lixiviação dos minerais contendo cromo, cromita (Cetesb, 2006). Segundo o relatório de qualidade de águas subterrâneas no estado de São Paulo, com exceção do Aquífero Bauru, que apresenta um valor de referência de qualidade de cromo total de 0,003, obteve-se para os demais um valor de referência da ordem de 0,001 a 0,005 mg L⁻¹.

4. CONCLUSÃO

A partir das análises de amostras de água de 33 poços de abastecimento público de Ribeirão Preto-SP, selecionadas nesta investigação, nos meses de maio e novembro de 2008, e julho de 2009 realizados em 3 diferentes períodos, pode-se concluir que:

Quanto aos parâmetros metais e nitrato, todas as amostras apresentaram-se dentro dos valores estabelecidos pela Portaria MS nº 518/2004 (Brasil, 2004);

Em relação ao pH, um pequeno número de poços de abastecimento público apresentou pH fora do limite de potabilidade, porém valores muito próximos do limite inferior da Portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004.

A água dos poços de abastecimento público de Ribeirão Preto – SP apresentou, de uma forma geral, uma boa qualidade, não apresentando praticamente nenhuma restrição de uso, exceto quanto ao pH. Essa característica foi comprovada pelas análises químicas, cujos valores de uma forma geral estão dentro do padrão de aceitação para o consumo humano quanto aos parâmetros estudados.

Pelos resultados considera-se ser necessário um contínuo monitoramento de todos os poços de abastecimento público, especialmente quanto à presença de nitrato e cromo, porque segundo o Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo, publicado pela Cetesb entre 2004 e 2006, há uma tendência no aumento, em situações de abastecimento público, o que representa um risco à saúde pública.

5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio concedido para a execução deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, p. 160 - 165, 1998.
- BONI, M. R.; SBAFFONI, S. The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: Column test. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1087 – 1095, 2009.
- BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. **Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul**. Curitiba: CDU, 204. 214p.

SANCHES, S. M.; VIEIRA, E. M.; PRADO, E. L.; TAKAYANAGUI, A. M. M. Qualidade da água de abastecimento público de Ribeirão Preto em área de abrangência do Aquífero Guarani: determinação de metais e nitrato. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 5, n. 2, p. 202-216, 2010. ([doi:10.4136/ambi-agua.148](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.148))

BOUCHARD, D. C.; WILLIAM, S. M. K. Nitrate contamination of groundwater; sources and potential health effects. **Journal of the American Water Works Association**, v. 9, p. 85- 90, 1992.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Resolução RE n. 899 de 29 de maio de 2003**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 20 de dezembro de 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria nº 518/2004, de 25 de março de 2004**: estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 30 de julho de 2009.

CELERE, M. S; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. **Caderno de Saúde Pública**, v. 23, n. 4, p. 939 – 947, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Variáveis de qualidade das águas**. 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Aguarios/variaveis.asp#zinc>> Acesso em: 12 de novembro de 2008.

ECKHARDT, R. R.; DIEDRICH, V. L.; FERREIRA, E. R.; STROHSCHOEN, E.; DEMAMAN, L. C. Mapeamento e avaliação da potabilidade da água subterrânea do município de Lajeado, RS, Brasil. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 4, n. 1, p. 58 – 80, 2009.

GASTAMANS, D.; KIANG, C. H. Avaliação da hidrogeologia e hidroquímica do sistema Aquífero Guarani no estado do Mato Grosso do Sul. **Revista Águas subterrâneas**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 35 – 48, 2005.

IRITANI, M. A.; EZAKI, S. **As águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Estado do Meio Ambiente, 2008. 104p.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2004. 977p.

Rebouças, A. C. Impactos ambientais nas águas subterrâneas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 7., 1992, Belo Horizonte. **Anais...**

Belo Horizonte: ABAS, 1992. p. 11 – 17.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISU, J. G. (Orgs.) **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3. ed. São Paulo: Escrituras, 2006. 749p.

RIBEIRÃO PRETO (Município). Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto (SP) – DAERP. 2007. Disponível em: <<http://www.ribeiraopretosp.gov.br>> Acesso em: 20 de agosto de 2009.

SILVA, R. B. G. **Águas subterrâneas: um valioso recurso que requer proteção**. São Paulo: DAEE, 2003. 27p.

SANCHES, S. M.; VIEIRA, E. M.; PRADO, E. L.; TAKAYANAGUI, A. M. M. Qualidade da água de abastecimento público de Ribeirão Preto em área de abrangência do Aquífero Guarani: determinação de metais e nitrato. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 5, n. 2, p. 202-216, 2010. ([doi:10.4136/ambi-agua.148](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.148))

TONANI, K. A. A. **Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da Estação de Tratamento de Esgoto de Ribeirão Preto.** 2008. 179f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP Spectroscopy.** 1992. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/3_series.htm>. Acesso em: 15 maio 2009.