

Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo.

Luís Henrique Ferreira de Moraes

Estudante no curso de Química (bacharelado e licenciatura) na Universidade Presbiteriana Mackenzie. Atuou como monitor no Colégio Presbiteriano Mackenzie e também nas disciplinas de Química Inorgânica II e Bioquímica I. Tem experiência na área de química, com ênfase em química analítica, atuando na área de química ambiental na avaliação de impactos ambientais decorrentes de íons, por determinação via cromatografia líquida. E-mail: luiszhenrique@hotmail.com

Maura Vincenza Rossi

Química pela Universidade Presbiteriana Mackenzie, mestrado e doutorado em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo e pós-doutorado pela State University of New York - College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York, USA. Foi professora assistente doutora da Universidade de São Paulo, chefe de departamento da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Professora Adjunta da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Especialista em Análise de Traços e Química Ambiental. Trabalhou 8 anos (1999 a 2007) na Itália em laboratório de análises químicas e microbiológicas como responsável pela parte analítica ambiental, não apenas no que se refere à aplicação dos métodos analíticos, mas também com relação ao determinado pela legislação na área ambiental. Consultora do Instituto Inteligência para a Sustentabilidade (I2S). E-mail: mauravrossi@gmail.com

Resumo

Estimuladas por uma crescente preocupação com o meio ambiente e por inúmeros projetos do governo as Pequenas Centrais Hidrelétricas vem cada vez mais

MORAES, Luís Henrique Ferreira de.; ROSSI, Maura Vicenza. Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 2, p. 05-18, jun. 2011.

ganhando importância em nosso país. Em decorrência disso tem-se a necessidade de se intensificar os estudos sobre essa fonte renovável de energia, a fim de determinar os possíveis impactos que essas podem causar. O presente trabalho busca avaliar a qualidade das águas de duas PCHs localizadas no Rio Jaguari Mirim, importante afluente da bacia do Mogi Guaçu. Esse manancial é classificado como de Classe 2, segundo Resolução 20 do CONAMA. Na região do Município de São João da Boa Vista, esse Rio assume um importante papel, pois é utilizado para o abastecimento hídrico do Município. Através da análise por cromatografia iônica determinaram-se as concentrações dos íons (sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato, nitrito, fósforo, sulfato e fluoreto) e estabeleceu-se uma relação das concentrações destes com o índice de chuvas. Constatou-se que o impacto proveniente dessas pequenas centrais, do ponto de vista das espécies analisadas, é mínimo, já que as concentrações dos íons analisados estão dentro dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA com exceção do fluoreto e do fósforo, com valores acima do limite estabelecido.

Palavras-chave: PCHs. Impacto Ambiental. Cromatografia Iônica.

Abstract

Stimulated by a growing concern for the environment and numerous government projects Small Hydropower is increasingly gaining importance in our country. As a result there is the necessity of further studies on this renewable energy source in order to determine potential impacts that these may cause. This study sought to determine the water quality from two small hydro powers located in Rio Jaguari Mirim which is a major tributary of the basin of Mogi Guaçu. This source is classified as Class 2, according to CONAMA Resolution 20. In the region of São João da Boa Vista, this river assumes an important role, as it is used to supply water to the city. Through analysis by ionic chromatography were determined the concentrations of ions (sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride, nitrate, nitrite, phosphate, sulfate and fluoride) and established a relationship of their

MORAES, Luís Henrique Ferreira de.; ROSSI, Maura Vicenza. Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, v. 4, n. 2, p. 05-18, jun. 2011.

concentrations with rainfall, found that the impact from these small power plants, from the standpoint of the species studied, is minimal, since the concentrations of the ions analyzed are within the parameters established by CONAMA with the exception of fluoride and phosphorus, which have values above the limit.

Keywords: Small Hydro Power Plant. Environmental Impact. Ions Chromatography.

Introdução

A energia é algo vital para o desenvolvimento socioeconômico de qualquer país. Como resultado do desenvolvimento da agricultura, da indústria, além do aumento populacional mundial, a demanda por energia cresce cada vez mais, especialmente em países emergentes como o Brasil. Em paralelo a isso a preocupação com o meio ambiente é a cada dia um assunto mais presente em nosso cotidiano. O chamado desenvolvimento sustentável vem ganhando cada vez mais importância, e as energias renováveis são fundamentais para este desenvolvimento e estão ganhando espaço no cenário mundial.

As Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCHs) parecem a priori uma das melhores fontes energéticas nesse aspecto, especialmente para o Brasil, país que dispõem de um imenso recurso hídrico, e que pode usufruir destes recursos naturais para uma geração mais limpa de energia. No entanto, mesmo as pequenas hidroelétricas possuem ainda um potencial de impacto ao seu entorno, especialmente ao rio no qual está localizada. Os impactos em águas superficiais podem ser de origem: física, biológica, ou química, sendo necessária a avaliação de uma gama de parâmetros.

Os rios exibem características resultantes de seu papel como canais para o transporte do excesso de água, derivada da precipitação, que os ambientes terrestres não conseguem absorver. Os processos ecossistêmicos de transporte de energia e ciclagem de matéria são bastante influenciados pelas condições de fluxo do rio. A grande heterogeneidade ambiental encontrada nos sistemas lóticos é principalmente provocada pela variabilidade temporal das condições físicas do rio acarretadas pelas variações pluviométricas (Silveira, 2004)..

O presente trabalho busca avaliar a qualidade da água do Rio Jaguari Mirim no trecho onde se localizam duas PCHs, na região do Município de São João da Boa Vista, São Paulo, levando em consideração as concentrações de ânions e cátions com a variação pluviométrica anual.

Metodologia

As amostras de água foram coletadas ao longo do Rio Jaguari Mirim em sete pontos distribuídos no trecho em que se localizam duas Pequenas Centrais Hidrelétricas: a PCH São José e a PCH São Joaquim (figura 1). Este rio é classificado como Classe 2, segundo Resolução 20 do CONAMA, e é o manancial utilizado para o abastecimento hídrico do Município.

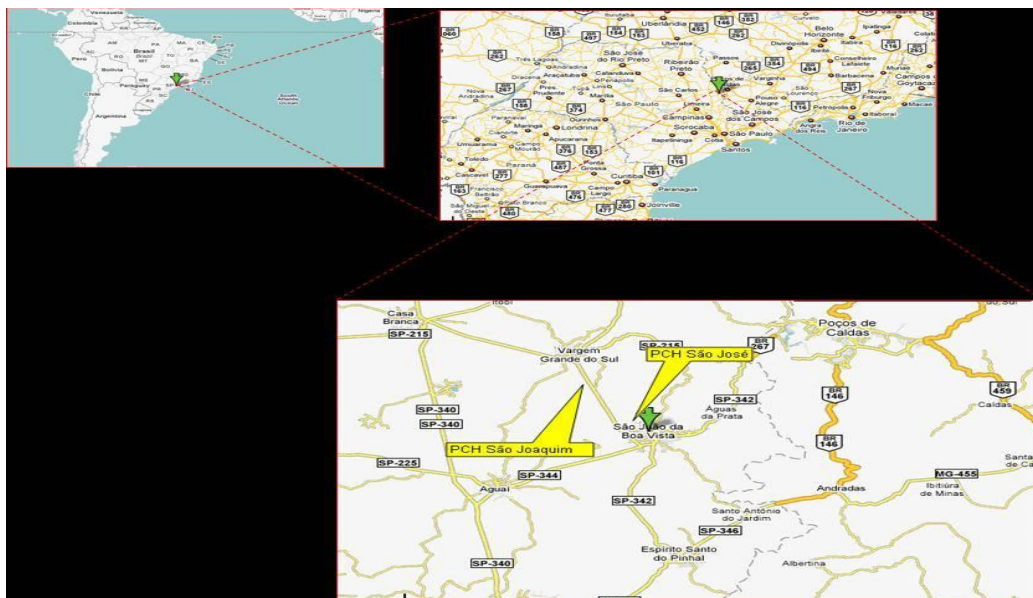


Figura 1: Mapa da região com a localização das PCHs de São José e São Joaquim, Municípios de São João da Boa Vista e Vargem grande do Sul, São Paulo.

O ponto 1 é a montante da PCH São José, o Ponto 2 a área do reservatório da PCH São José, o ponto 3 a jusante da PCH São José. O ponto 4 é ponto localizado entre as duas PCHs, São José e São Joaquim. O ponto 5 é a montante da PCH São Joaquim; o ponto 6 é a área do reservatório da PCH São Joaquim e o ponto 7 a jusante da PCH São Joaquim. As coordenadas dos pontos estão na tabela 1.

A coleta foi feita em recipientes de polietileno esterilizados totalizando 10 litros por ponto. Os frascos de polietileno na hora da coleta foram lavados, juntamente com a tampa, com a própria água a ser coletada, desprezando-se essa água foram cheios, vedados, identificados e congelados como recomendado por Schneider Filho (1992). Em laboratório a água foi filtrada através de filtros de 0,45 μ m para minimizar a atividade biológica já que as concentrações de nitrato, nitrito e fosfato são afetadas por esta.

A determinação de ânions e cátions nas amostras foi realizada empregando a técnica da cromatografia de íons. O método permite a determinação simultânea das espécies. E tem como base a separação dos analitos por meio de uma coluna de troca aniônica, no caso de ânions, e de troca catiônica, no caso de cátions, de

MORAES, Luís Henrique Ferreira de.; ROSSI, Maura Vicenza. Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 2, p. 05-18, jun. 2011.

acordo com a afinidade que cada analito apresenta com a fase estacionária. O reconhecimento de cada analito foi realizado através da comparação do tempo de retenção do pico da amostra com o tempo de retenção da solução padrão de cada analito, enquanto que, a concentração foi determinada pela comparação da área do pico do analito com uma curva de calibração construída por uma série de soluções padrão em concentrações diferentes de cada analito.

Para as determinações citadas utilizou-se um cromatógrafo de íons da marca Metrohm modelo 792 Basic IC e coluna para ânions de alta resolução da marca Metrohm (modelo Metrosep A Supp 5 – 250) utilizada com supressor químico para a determinação dos ânions, sendo que a coluna para cátions utilizada foi também da Metrohm (modelo Metrosep C 4 – 250).

Os padrões utilizados foram preparados a partir dos sais da marca Merck, preparando-se uma solução estoque de 100mg/L de cada analito. A solução de trabalho de cada analito foi preparada a partir da solução estoque em diluições adequadas. O eluente usado para a análise aniônica foi uma solução de 1mmol de NaHCO_3 e 3.2 mmol de Na_2CO_3 enquanto que para a análise catiônica foi utilizada uma solução de 2.7 mmol de ácido oxálico. Com as soluções de trabalho para cada analito foi construída uma curva de calibração e em seguida analisou-se os ânions e depois cátions, determinando-se as áreas obtidas nos picos de cada analito em triplicata. Esses valores foram aplicados na curva analítica dos padrões obtendo-se as respectivas concentrações das espécies.

Resultados e Discussão

Os elementos analisados seguem duas tendências claras; na primeira, elementos com maiores concentrações em início de abril, término da época de chuvas (setembro a março), e na segunda, elementos com maiores concentrações em final de agosto, término da época seca (abril a agosto) (figura 2).

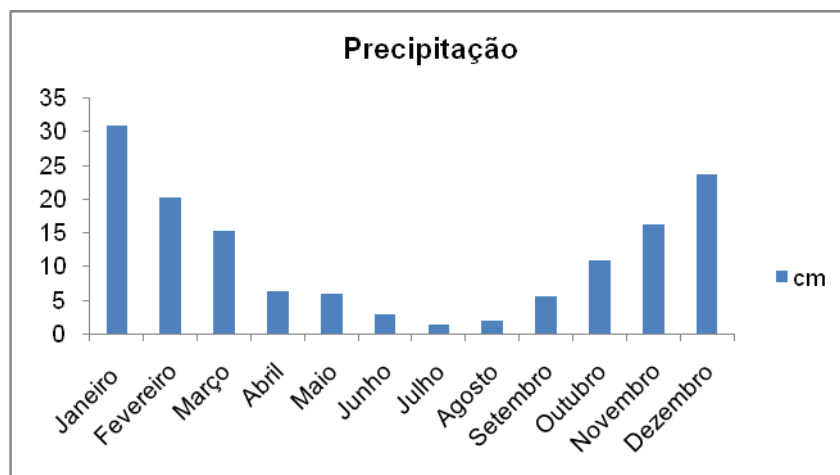


Figura 2: Precipitação média mensal em cm para a área.

Os cátions sódio, potássio, cálcio, magnésio, apresentam maiores concentrações em abril (Figura 3) e dentro dos limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde OMS (CETESB, 2009). Isto provavelmente se deve ao aumento do intemperismo e lixiviação decorrente da precipitação elevada nos meses anteriores colaborando com a dissolução de material mineral carreado do entorno, favorecendo o transporte desses íons.

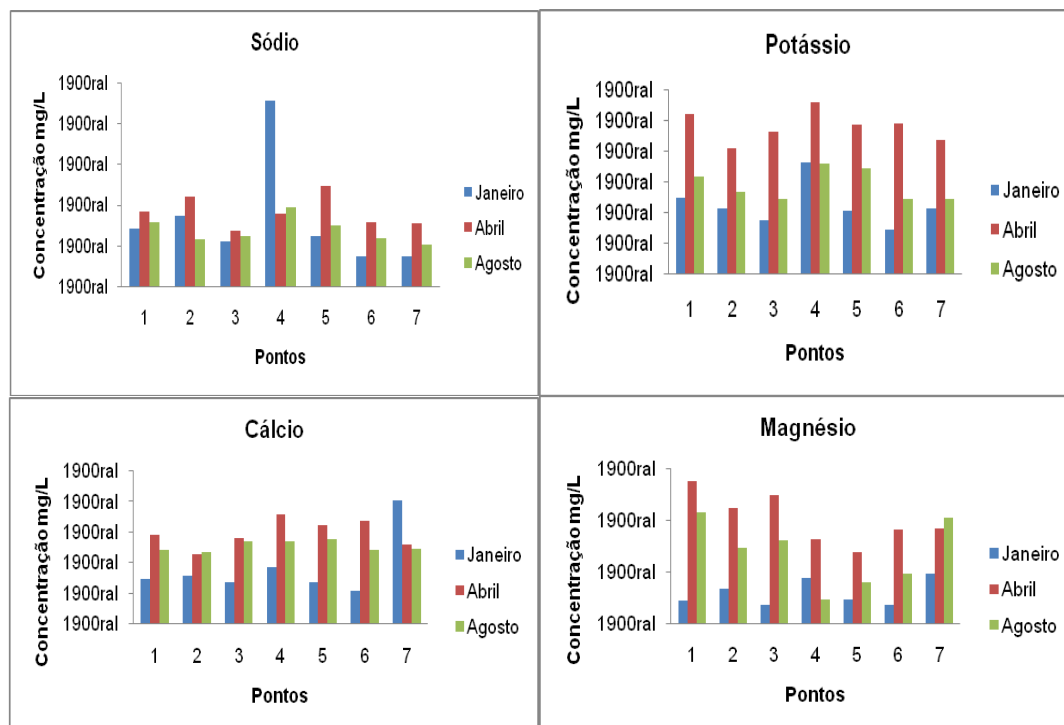


Figura 3: Resultados médios obtidos, em triplicata, para as concentrações dos íons sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto e nitrato em mg/L, nos três meses de coleta e nos 7 pontos de amostragem do Rio Jaguari-Mirim.

O sódio é um elemento muito abundante e seus sais altamente hidrossolúveis estão presentes em todas as águas naturais, plantas e animais, sendo um dos elementos essenciais para os organismos vivos. O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais. Uma concentração acima de 200 mg/L (valor limite estabelecido pela OMS) já confere um gosto ruim a água. Os valores das concentrações de sódio no Jaguari Mirim estão dentro da normalidade, há uma relação de constância em todos os pontos, com valores de 3,63 a 22,9 mg/L, excetuando-se o ponto quatro no mês de janeiro com concentração mais elevada.

As concentrações de potássio em águas naturais são usualmente baixas, já que as rochas que contem potássio apresentam grande resistência à intempérie. Entretanto, sais de potássio, como por exemplo, nitrato de potássio e o cloreto de potássio são largamente usados como fertilizantes para agricultura, entrando nas águas doces através das descargas de áreas agrícolas e na indústria. O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis. Pode ser incorporado em estruturas minerais e acumulado pela biota aquática, pois, assim como o sódio, é um elemento nutricional essencial. As concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10 mg/L. (CETESB, 2009). As concentrações de potássio para o Jaguari Mirim estão em conformidade com o valor legal, entre 0,73 mg/L a 2,61 mg/L.

O cálcio, na forma de seus minerais e rochas, tem uso industrial largamente difundido. Ao lado do magnésio é o principal fator que determina a dureza da água. (LEE, 2003). O magnésio é encontrado principalmente na água do mar e em minerais, como magnesita e dolomita. Industrialmente o magnésio é muito usado na composição de ligas junto com o alumínio e na indústria farmacêutica. Ambos abaixo dos limites recomendados, o cálcio de 5,4 a 20, 24 mg/L, e o magnésio de 1,8 a 13,8 mg/L.

Os ânions nitrato, nitrito, fósforo, sulfato, cloreto e fluoreto apresentam maiores concentrações em abril, nitrato, ou em agosto, nitrito, fósforo e fluoreto.

Cloreto e Sulfeto apresentam maiores concentrações em abril, com exceção dos pontos 2 e 5 (Figura 4). Estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação, com exceção do fósforo e do fluoreto (CETESB, 2009).

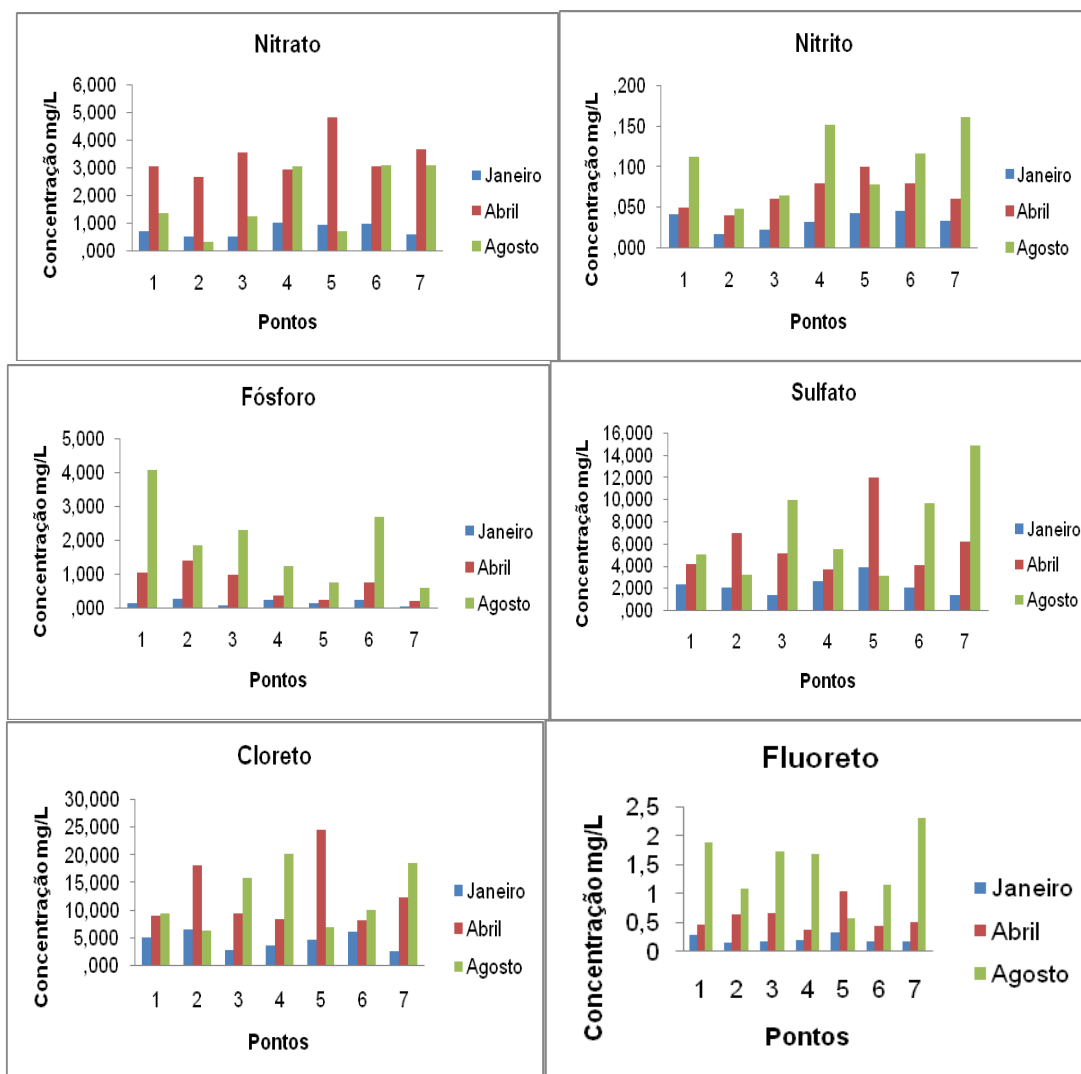


Figura 4: Resultados obtidos, em triplicata, para as concentrações do íon nitrato, nitrito, fósforo, sulfato, cloreto, fluoreto em mg/L, nos três meses de coleta e nos 7 pontos de amostragem do Rio Jaguari-Mirim.

A ocorrência de nitrogênio em águas naturais pode provir de diversas fontes, sendo as principais provavelmente os esgotos domésticos e fertilizantes agrícolas. Algumas indústrias químicas como as farmacêuticas e as petroquímicas também contribuem para o aumento das concentrações das espécies da série do nitrogênio. Outra fonte importante e natural é a fixação de

nitrogênio por bactérias e algas, as quais captam o nitrogênio atmosférico em presença de luz, aumentando o nível de nitrogênio orgânico na água. À série do nitrogênio corresponde nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. Sendo que as duas últimas são as formas oxidadas. Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos e são caracterizados como macros nutrientes, pois, depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células vivas. Quando descarregados nas águas naturais, conjuntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio, tornando-o eutrofizado.

A eutrofização pode possibilitar o crescimento mais intenso de seres vivos, especialmente algas. A grande concentração de algas pode trazer prejuízos aos múltiplos usos dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição decorrente da morte e decomposição desses organismos. O controle da eutrofização, através da redução do aporte de nitrogênio é comprometido pela multiplicidade de fontes, algumas muito difíceis de serem controladas como a fixação do nitrogênio atmosférico, por parte de alguns gêneros de algas. Por isso, deve-se investir preferencialmente no controle das fontes de fósforo.

Os valores de nitrato e nitrito para o Rio Jaguari Mirim estão dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA n°. 357/05, os dois íons estão relacionados pelo processo redox, sendo o nitrato produto da oxidação do nitrito. O valor máximo encontrado para nitrato foi de 3,58 mg/L e para o nitrito o valor máximo é de 0,16. Os valores de Nitrato são maiores para os meses de abril e agosto, enquanto o mês de janeiro apresenta os menores valores (figura 4). Os valores de nitrito, no entanto apresentam resultados diferentes em relação ao nitrato. As concentrações maiores foram encontradas no mês de agosto em todos os pontos. È possível perceber uma relação inversa clara desse ânion com a chuva, já que as maiores concentrações ocorrem em meses de menor precipitação.

As descargas de esgotos são as principais fontes de descarga de fósforo em águas naturais. Principalmente devido à matéria orgânica fecal e aos detergentes

MORAES, Luís Henrique Ferreira de.; ROSSI, Maura Vicenza. Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 2, p. 05-18, jun. 2011.

em pó empregados em uso doméstico. Efluentes industriais são também responsáveis pela emissão de fósforo. Assim como o nitrogênio o fósforo possui varias formas diferentes quando em águas naturais, os fosfatos orgânicos são as formas na qual o fósforo está ligado às moléculas orgânicas, os ortofosfatos são representados basicamente pelas formas inorgânicas nas quais o fósforo pode se combinar com cátions formando sais nas águas, além dessas, também estão presentes os polifosfatos, os orfosfatos condensados e os polímeros de ortofosfato. Os polímeros de ortofosfato não apresentam relevância no monitoramento de águas naturais, pois esses sofrem hidrólise, e acabam por se transformar em ortofosfatos. A Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005 estabelece um valor limite 0,02 mg/L de fósforo, portanto o fósforo encontra-se em quase todos os pontos com valores acima do estabelecido, principalmente no mês de agosto, período de seca.

As fontes principais de sulfato ou cloretos em águas naturais são dissoluções de rochas e solos, sendo que as principais fontes antrópicas nas águas superficiais são as descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais. A ingestão excessiva de sulfato pode provocar efeito laxativo. A Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005 estabelece um valor de 250 mg/L para o sulfato e cloreto para o Jaguari Mirim as concentrações de sulfato encontram-se bem abaixo (figura 3). Sulfatos entre e cloretos entre 2,89 mg/L e 24,52 mg/L.

Dentre todos os elementos químicos o flúor é o mais eletronegativo, por essa razão ele quase nunca é encontrado em sua forma elementar, sendo muito mais abundante em sua forma combinada, como o íon fluoreto. Ele ocorre principalmente na forma de seus minerais, fluorita e criolita. Efluentes industriais descarregam fluoreto nas águas naturais, tais como as indústrias de vidro e de fios condutores de eletricidade. Um dos usos do fluoreto é a sua aplicação as águas de abastecimento no combate a cárie dentária, atuando sobre a hidroxiapatita diminuindo sua solubilidade, tornando a parte mineralizada dos dentes mais resistente a ação das bactérias. Todavia o excesso de flúor pode causar fluorose dentária, por isso à fluoração da água deve ser feita com extremo

MORAES, Luís Henrique Ferreira de.; ROSSI, Maura Vicenza. Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 2, p. 05-18, jun. 2011.

cuidado. A Portaria 518/04 estabelece um valor máximo permitido para fluoreto de 1,4 mg/L na água potável. Os valores no Rio Jaguari Mirim ficaram entre 1,40 e 14,98 mg/L. As maiores concentrações de fluoreto encontram-se no mês de agosto e ultrapassando o valor máximo permitido na maioria das amostras.

Considerações Finais

Os ânions fósforo e fluoreto possuem alguns de seus valores fora dos limites estabelecidos, os quais são 0,020 mg/L e 1,4 mg/L respectivamente. No caso do fluoreto os valores encontrados estão nos limites superiores dos recomendados e no período de agosto se elevam chegando a ultrapassar em até 68% o limite estabelecido.

No caso do fósforo suas concentrações apresentam concentrações acima dos limites em quase todos os pontos, e em todos os meses, chegando a ultrapassar, em agosto, em 204,5 vezes o valor permitido.

Através dos dados de concentrações dos analitos é possível estabelecer uma relação entre a precipitação e as concentrações dos íons, sendo essa a principal responsável por fenômenos como lixiviação e intemperismo para o caso dos cátions e maior diluição para os ânions.

Agradecimento

Ao programa Mackpesquisa pela concessão de bolsa PIBIC a Luís Henrique Ferreira de Moraes para o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Banco de Informação de Gerações**. 2011. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp>>. Acesso em: 28 mar. 2011.

BASNYAT, P.; TEETER, L. D.; LOCKABY, B. G.; FLYNN, K. M. The use of remote sensing and GIS in the watershed level analyses of non-point source pollution problems. **Forest Ecology and Management**, v. 128, p. 65-73. 2000.

BRASIL, 2009. Ministério de Minas e Energia. **Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programs_display.do?chn=87716>. Acesso em: 28 mar. 2011.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **IQA - Índices de Qualidade da Água**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iap_iqa.asp>. Acesso em: 23 out. 2009.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução número 357/2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 23 out. 2009.

FURLAN, N.; CALIJURI M. C.; CUNHA, C. A. G. Qualidade da Água e do Sedimento Avaliada a Partir da Concentração de Nutrientes Totais. **Minerva**, v. 6, n. 1, p. 91-98, 2009.

KOSA, P. *et al.* The potential micro-hydropower projects in NakhonRatchasima province, Thailand. **Renewable Energy**, Nakhon, v. 36, n. 3, p. 1133-1337, mar. 2011.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

MORAES, Luís Henrique Ferreira de.; ROSSI, Maura Vicenza. Avaliação da qualidade da água pela determinação de ânions por cromatografia de íons nas pequenas centrais hidroelétricas de São José e São Joaquim, São Paulo. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 2, p. 05-18, jun. 2011.

SCHNEIDER FILHO. *et al.* **Fluoretação da água:** como fazer a vigilância sanitária? Rio de Janeiro: Ed. Rede Cedros, 1992.

SILVEIRA, M. P. **Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. (Documentos, 36).

SOUSA, W. L. **Impacto Ambiental de Hidrelétricas:** Uma Análise Comparativa de Duas Abordagens. 2000. 154p. Tese (Mestrado em Ciências)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2000.

TIAGO, G. L. et al. **A Evolução Histórica do Conceito das Pequenas Centrais Hidrelétricas no Brasil.** Florianópolis, abr. 2006.

WHO. **Chemical hazards in drinking-water.** Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en//www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/>. Acesso em: 05 abr. 2011.

YUKSEL, I. As a renewable energy hydropowerfor sustainable development in Turkey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Sakarya, v. 14, n. 9, p. 3213-3219, dez. 2010.