

MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS DO RIO TIETÊ AO LONGO DO TRAJETO NA REGIÃO DO ESTADO DE SÃO PAULO

*MONITORING THE PARAMETERS OF TIETÊ RIVER ALONG THE PATH IN THE REGION
OF THE STATE OF SÃO PAULO*

**ARISTON SILVA MELO JÚNIOR, DEBORAH TOMATI, PAULA ANDRESSA
CARVALHO, ANDERSON DEVECHI**

RESUMO: Atualmente sabe-se que as fontes de reserva de água no planeta não garantem um abastecimento infinito como se pregava até meados da década de 90 durante o século XX. Os países com maiores reservas hídricas têm se preocupado com políticas públicas e pesquisas de modo a garantir o suprimento de água para o presente e as futuras gerações. Sem dúvida nesse novo panorama do século XXI, a engenharia civil tem se tornado um dos importantes braços para o gerenciamento e inovação de novas tecnologias para suprir as demandas contemporâneas de água para sociedade. A presente pesquisa utilizou-se da captação de amostras de água do rio Tietê, um importante braço hídrico do Estado de São Paulo, Brasil, e um dos afluentes do rio Paraná e consequente bacia da cisplatina, na Argentina. Nesse estudo foram efetuadas coletas em três pontos distintos ao longo do rio Tietê e analisado seus parâmetros quanto à concentração de coliformes fecais, demanda bioquímica de oxigênio, análise de metais pesados e concentração de oxigênio dissolvido. De modo a avaliar o grau de impacto sobre o rio durante seu curso ao longo dos centros populacionais. Os resultados permitiram após análise em laboratório a avaliação do aumento percentual dos padrões de coliformes fecais, DBO e OD em 100% ao se comparar com os padrões iniciais. Para os metais pesados pode-se avaliar um acréscimo de chumbo de 76,61% e de arsênio em 100%.

Palavras chave: Poluição hídrica, carga difusa, engenharia, meio ambiente.

ABSTRACT: *It is now known that the world's water sources do not guarantee an infinite supply as preached until the mid-1990s during the twentieth century. Currently, countries with larger water reserves have been concerned with public policy and research to ensure water supply for present and future generations. Undoubtedly in this new landscape of the 21st century, civil engineering has become one of the important arms for the management and innovation of new technologies to meet the contemporary demands of water for society. This research used water samples from the Tiete River, an important water arm of the state of São Paulo, Brazil, and one of the tributaries of the Paraná river and consequent cisplatin basin, in Argentina. In this study we collected three different points along the Tiete River and analyzed its parameters regarding fecal coliforms*

concentration, biochemical oxygen demand, metal analysis and dissolved oxygen concentration in order to evaluate the degree of impact on the river. During its normal course along the population centers. The results allowed after laboratory analysis to evaluate the percentage increase in fecal coliform patterns, BOD and OD by 100% when compared with the initial standards. For heavy metals an increase of lead of 76.61% and arsenic by 100% can be estimated.

Keywords: *Water pollution, diffuse charge, engineering, environment.*

INTRODUÇÃO

A água, um recurso indispensável para a sobrevivência humana e de todas as espécies vivas, além de ser um importante insumo para a grande maioria das atividades econômicas, nomeadamente da agricultura e da indústria, exerce uma influência decisiva na qualidade de vida das populações, especialmente, ao tanger as áreas do abastecimento de água e da coleta e tratamento de esgotos, que têm forte impacto sobre a saúde pública (SHUBO, 2003).

Por muito tempo a água que era considerada um recurso natural infinito, de pouco ou nenhum valor econômico teve no seu uso perdulário um dos principais motivos geradores da redução em sua oferta (HESPANHOL & MIERZWA, 1999).

O recrudescimento do uso da água nas atividades urbanas, industriais tem gerado um desafio para a manutenção das reservas hídricas já que se sabe que as fontes e mananciais de água no planeta são finitas e as mesmas a centenas e milhares de anos. Sem dúvida o uso racional hídrico é um desafio a ser enfrentado por nossos cientistas e gestores públicos (SPAGNOLI, 2019).

Ainda segundo autores como Spagnoli (2019), deve-se salientar que a falta de um gerenciamento dos recursos hídricos tem levado a um nível de degradação ambiental e risco iminente de escassez de água que comprometem a qualidade de vida da sociedade moderna. Dessa forma a atividade antrópica ocasiona a exaustão das fontes de água potável dos rios, lagos e ocasionalmente das reservas aquíferas.

No Brasil, principalmente no Estado de São Paulo, os alinhamentos entre governo e opinião pública levou a criação de comitês de bacia hidrográfica que

tem como função gerenciar os recursos hídricos e criar metodologias de controle dos despejos de resíduos nos cursos d'água. Além, claro da criação de cobrança sobre a água captada e utilizada pelo setor agrícola no Estado de São Paulo (MELO JÚNIOR *et al.*, 2020).

A cobrança de água que desde sua instauração no final da década de 1990, inicialmente teve um reflexo negativo, hoje se sabe de sua importância, uma vez que os recursos angariados por ela são convertidos em estudos e tecnologia de tratamento dos corpos d'água (MELO JÚNIOR *et al.*, 2020).

O intuito da presente pesquisa foi avaliar alguns parâmetros de qualidade d'água no rio Tiete, ao longo de seu trajeto no Estado de São Paulo.

Foram realizadas coletas em três pontos característicos e analisadas no laboratório da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) a concentração de: Coliformes fecais; Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO); Oxigênio dissolvido (OD) e Metais pesados.

Os metais pesados foram analisados pela técnica de radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Recurso Hídrico e o Desenvolvimento Sustentável

O conceito de desenvolvimento sustentável, segundo o Relatório *Brundtland*, (designação com que ficou conhecido o relatório produzido pela Comissão Nosso Futuro Comum) implica num “desenvolvimento que satisfaça as necessidades do presente sem comprometer as habilidades das gerações futuras para satisfazer suas próprias necessidades” (WCED, 1987).

A Terra entrou num período de mudanças hidrográficas, climáticas e biológicas que diferem dos episódios anteriores de mudança global, uma vez que é uma série de mudanças antropogênicas (STERN *et al.*, 1993).

Segundo Spangenberg e Bonniot (1998), a degradação ambiental pode ser vista através de crescimento populacional, crescimento econômico, mudança tecnológica, Instituições político-econômicas, atitudes e convicções. A dinâmica do crescimento demográfico exerce pressão no planeta por necessidades de alimentação, água, moradia, bens e serviços. O crescimento econômico necessariamente submete o meio ambiente a pressão. Alguns argumentam que

o crescimento econômico é necessário para fornecer os recursos para pagar a proteção ambiental e reverter à deterioração ambiental.

O uso racional das fontes hídricas

O intuito de se atingir o conceito da conservação de água passa obrigatoriamente pela ideia do uso racional da água, que por sua vez abrange as concepções de uso eficiente e reuso da água. Tomando-se por base a economia de água, a ideia imediata é a de promoção de economia nos domicílios, nas redes de distribuição e em outras partes do sistema. Contudo, poucas vezes é aplicada a noção da conservação de água nos mananciais, através da criação de áreas de preservação e do combate à poluição na origem e ao desmatamento (SHUBO, 2003).

Assim, a conservação de água deve ser abordada sob um enfoque multidimensional, sendo que um dos pontos a ser discutido é uso eficiente da água, que visa a implementação de metas específicas de otimização da utilização da água de abastecimento urbano, apresentando como objetivos principais a redução dos consumos de água, que conseqüentemente resultam na diminuição da necessidade de captação nos mananciais e dos correspondentes volumes de águas residuais geradas (MELO JÚNIOR *et al.*, 2017).

As intervenções a serem realizadas devem cingir-se em especial a adequação de procedimentos com vistas à redução do consumo de água, através da utilização de equipamentos e dispositivos economizadores, redução das perdas por vazamentos e da adoção de sistemas de recirculação e/ou reutilização de águas de qualidade inferior. Contudo, para desenvolver tais intervenções são necessários dados e informações de base, a serem obtidas através de atividades de medição e registro de consumos de água nas micro e macro-medições (SHUBO, 2003).

Uma das metodologias estudadas atualmente sem dúvida é o reaproveitamento ou reuso da água que compreende o processo pelo qual a água, tratada ou não, é reutilizada na função destino ou outra função menos nobre como, por exemplo, a lavagem de maquinário. Essa reutilização pode ser

direta ou indireta, decorrente de ações planejadas e gerenciadas. (MELO JÚNIOR *et al.*, 2017).

Aumento da eficiência Hídrica na atualidade

Atualmente, a população mundial está em torno de 7,6 bilhões de habitantes, sendo que as previsões da ONU (Organização das Nações Unidas) são de que em 2050 seja atingida a saturação populacional com uma média de 9 a 10 bilhões de pessoas (ONU, 1992).

Para Melo Júnior *et al.* (2017) a escassez natural da água doce no mundo, agravada pela poluição devido ao desordenado uso dos recursos naturais e crescimento demográfico, faz dela um bem econômico cada dia mais valioso. Entretanto, sua disponibilidade limitada impede o desenvolvimento de diversas regiões, pois as alternativas para aumentar sua oferta são, em geral, economicamente inviáveis.

O homem requer água fundamentalmente para sete necessidades básicas: para beber e manter a hidratação e o funcionamento de seu organismo; para o asseio pessoal, de sua moradia e de seus utensílios; para a preparação de alimentos. Esses três usos, em conjunto, requerem diariamente 120 litros por pessoas, ou, no mínimo, 60 litros. Outros usos são: a eliminação de excrementos ou águas de esgoto e a produção de energia hidroelétrica, pois geradores de energia são movidos com a força da queda d'água. O homem necessita de água também para processos industriais, como fabricar papel, extrair açúcar de cana, resfriar motores, gerar pressão de vapor, entre outras. (BEGOSSI, 1997).

A ideia de que a água é o recurso mais abundante no Planeta Terra não é incorreta, porém, pouco destaque dava-se ao fato de que deste grande volume, apenas 0,29% está disponível ao consumo humano nos rios, lagos e lençóis subterrâneos, o restante é constituído por águas salgadas e geleiras. A escassez de água potável é hoje um problema crônico em diversas regiões do mundo, tornando-se uma barreira ao desenvolvimento econômico e social. Ao longo do século XX, o crescimento demográfico e as atividades humanas reduziram gravemente a oferta de água desse bem no mundo. Neste período, a captação de água cresceu em ritmo muito maior do que o crescimento da população, multiplicando-se, por isso, os riscos de escassez deste recurso (SHUBO, 2003).

Segundo Constanza (1995) os especialistas consideravam que o crescimento da oferta de água era um problema técnico, que poderia ser resolvido com a construção de barragens, reservatórios, entre outras obras hidráulicas. Porém, no início do século XXI verifica-se que as soluções técnicas para aumentar a oferta do bem, estão tornando-se inviáveis, devido a crescente dificuldade de exploração de novas reservas de água doce. Surgem, então, propostas para a redução da demanda de água doce, como a reutilização da água e a tarifação do uso do recurso natural.

Planejamento brasileiro e as reservas hídricas

A Lei nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997, que instituiu a PONAREH (Política Nacional de Recursos Hídricos) e criou o SINGREH (Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos), que apresenta os Planos de Recursos Hídricos como o primeiro instrumento daquela Política. Nesse sentido, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio da Secretaria de Recursos Hídricos (SRH) iniciou em 2003 o processo de elaboração do PNRH (Plano Nacional de Recursos Hídricos), que envolveu de maneira descentralizada e participativa todos os atores do SINGREH, processo esse que culminou com a aprovação do Plano pelo CNRH (Conselho Nacional de Recursos Hídricos), por unanimidade, em janeiro de 2006 (SENRA, 2014).

A aprovação do Plano das Águas do Brasil cumpriu a Meta nº 26 dos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio e o seu processo de discussão e construção resultou na produção de 12 volumes, especificando cada uma das regiões hidrográficas e identificando as suas demandas, potencialidades e conflitos, e 5 volumes sobre as políticas setoriais e recursos hídricos, que abordam a demanda atual e futura de cada área e os desafios e conflitos potenciais com outros usos (BRASIL, 2006). Esses documentos serviram de base para o documento final, constituído de 4 volumes: o primeiro, denominado *“Panorama e Estado dos Recursos Hídricos do Brasil”*, apresenta um histórico e um diagnóstico da situação atual; o segundo, intitulado *“Águas para o Futuro: Cenários para 2020”*, apresenta uma projeção futura com três cenários possíveis de crescimento da economia e de situação da gestão de recursos hídricos; o terceiro, chamado *“Diretrizes”*, trata das diretrizes concertadas entre os vários

atores e setores nos inúmeros eventos e debates realizados e visam orientar a PONAREH e o SINGREH; e o quarto volume, denominado “*Programas Nacionais e Metas*”, apresenta os 4 componentes e 13 programas elencados como prioritários (BRASIL, 2006).

A partir de sua aprovação pelo CNRH, por meio da Resolução nº 58, de 30 de janeiro de 2006 (CNRH, 2006) e lançamento pelo Presidente da República no mês março daquele ano, durante a semana comemorativa ao Dia da Água em 2006, o PNRH passou a ser o instrumento balizador para a implementação da PONAREH e para a estruturação do SINGREH e vem sendo referência internacional devido ao seu conteúdo, amplitude, processo de elaboração e caráter flexível e dinâmico com sistema de monitoramento e avaliação. Como exemplo, o Brasil vem coordenando, há alguns anos, o curso de planejamento em recursos hídricos para os países Ibero-Americanos, processo que conta com o apoio financeiro da Cooperação Espanhola (SENRA, 2014).

Como parte do processo de implementação do PNRH, vários programas foram detalhados e aprovados pelo CNRH, por meio da Resolução nº 80, de 10 de dezembro de 2007 (CNRH, 2007) e publicados em dois volumes intitulados “*Programas de Desenvolvimento da Gestão Integrada de Recursos Hídricos do Brasil*”, que apresentam cada programa com suas ações, os responsáveis por sua implementação e os atores intervenientes (BRASIL, 2006).

Em 2011, o CNRH aprovou a primeira revisão prevista do PNRH por meio da Resolução nº 135, de 14 de dezembro de 2011, que apresenta as prioridades elencadas durante todo o processo de revisão para o período de 2012 a 2015 (CNRH, 2011). Portanto, registrar e avaliar a implementação do PNRH, aproveitando inclusive a experiência da primeira revisão, poderá colaborar para consolidar a cultura de planejamento apresentando os desafios e oportunidades para tornar mais efetiva a viabilização dos programas e ações previstos naquele documento, de forma a contribuir para que os objetivos do Plano em assegurar água em quantidade e qualidade às atuais e futuras gerações, na perspectiva do desenvolvimento sustentável, sejam alcançados (SENRA, 2014).

Nestes últimos anos, o Brasil vem realizando o planejamento de suas políticas setoriais em um trabalho que envolve vários segmentos. Este é sem dúvida um grande passo, mas desafio maior é implementar o que vem sendo

planejado conforme, as prioridades estabelecidas nestes verdadeiros pactos sócio setoriais (SENRA, 2014).

MATERIAIS E MÉTODOS

Estudo de Caso

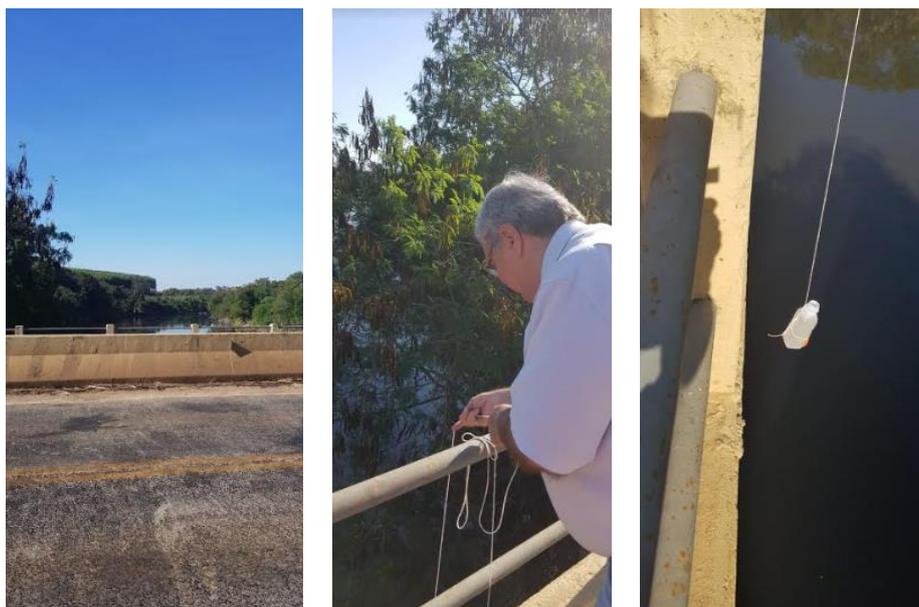
A proposta de pesquisa foi um estudo multifuncional com relação ao monitoramento dos padrões de coliformes fecais, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), concentração de oxigênio dissolvido (OD) e análise de metais pesados ao longo do trecho de circulação do rio Tietê.

Nesse sentido, foram realizadas coletas amostrais em três pontos distintos: nascente, região de Porto Feliz e Marginal Tietê que foram designados de ponto A, B e C, respectivamente. Todos os locais encontram-se dentro do estado de São Paulo.

Figura 1. Ponto (A) de captação da nascente do rio Tietê.



Fonte: autores.

Figura 2. Ponto (B) de captação em Porto Feliz.

Fonte: autores.

Figura 3. Ponto (C) de captação na marginal Tietê na RMSP.

Fonte: autores.

Metodologia de Coleta Amostral

As coletas realizadas em julho de 2019 foram armazenadas em garrafas PET de volume 500 mL, na qual as alíquotas foram congeladas à temperatura de -5°C

para posterior análise multifuncional dos parâmetros determinantes da pesquisa científica que foram: coliformes fecais; DBO; OD e metais pesados.

Coliformes Fecais: Método – Cartela Colilert®

A análise da presença de coliformes fecais pelo método de Colilert®, permiti detectar a concentração total de coliformes nas amostras líquidas do rio com precisão razoável e baixo erro amostral, em torno de 0,5% (OLIVEIRA, 2013).

O método Colilert® consiste na quantificação dos coliformes totais e fecais presentes em uma dada amostra, através da mistura entre a amostra e o reagente Colilert® patenteado, com posterior transferência da solução para uma cartela estéril (100 ml), a qual é selada e mantida incubada a $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas (1º leitura) e 48 horas (2º leitura-confirmação).

Os resultados são obtidos pela relação de valores positivos entre os quadrados maiores e menores da cartela, com aqueles verificados na tabela padrão para o teste Colilert®. Para a aplicação do método foram utilizados: Seladora para cartelas Colilert®; Autoclave vertical; Câmara escura equipada de radiação UV; Incubadora termo-regulável ($35\pm 2^{\circ}\text{C}$); Balão de fundo chato (esterilizado*); e Proveta 100 ml.

O tempo de utilização em autoclave foi de 15 minutos, onde os frascos foram totalmente vedados com tampões (preparados com gases), papel alumínio e papel Kraft (camada dupla).

Durante o procedimento de análise de coliformes fecais pelo método Colilert® foram utilizados 50 ml de amostra de água residuária que passaram pelas etapas descritas posteriormente.

Inicialmente transferiu-se o volume de amostra num balão volumétrico de 100 ml de fundo chato estéril para diluição pretendida, de modo que o volume final fosse de 100 ml. Em cada amostra, adicionou-se uma cartela do reagente Colilert® e agitou-se até a dissolução completa.

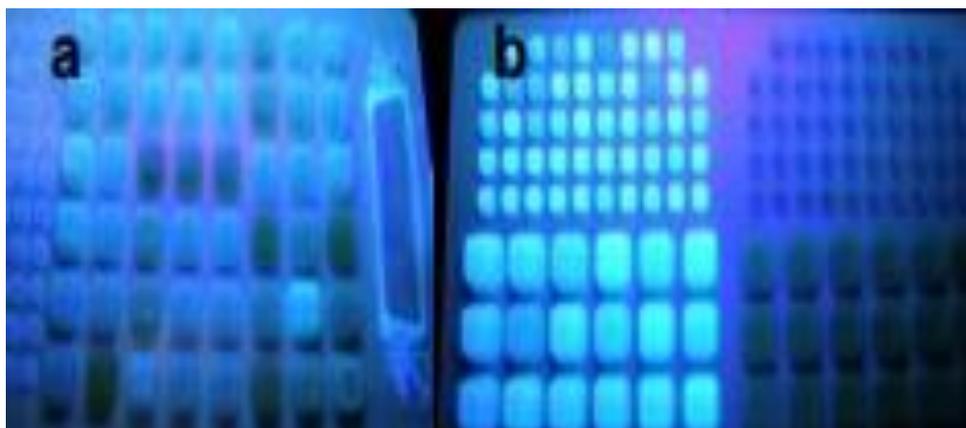
O resultado da mistura anterior tomou-se uma alíquota de 100 ml finais para uma cartela Colilert® estéril, colocando sobre o suporte da seladora e selando-se a mesma.

Depois se manteve a cartela em incubadora termo-regulável a $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ e após 24h na incubadora, anotaram-se os valores positivos nos quadrados

grandes (49 espaços) e pequenos (48 espaços). Os valores positivos foram aqueles nos quais uma coloração amarela forte se desenvolveu.

De forma análoga o mesmo procedimento foi realizado observando-se as cartelas em uma câmara escura equipada de luz UV, de modo que, para este caso, os quadrados grandes e pequenos a serem anotados foram aqueles que desenvolveram uma luminescência azul característica (Figura 4).

Figura 4. Colônias características de *E. coli* em 4a e em 4b diferença de poços positivos e negativos de *E. coli*



Fonte: OLIVEIRA, 2013.

Anotaram-se os valores registrados e repetiu-se o procedimento após 48 horas para confirmação dos resultados obtidos pelo processo.

Os resultados são obtidos a partir da cartela padrão do método que correlaciona os valores observados nos quadrados grandes com aqueles observados nos quadrados pequenos. Por exemplo, em uma análise que utilizou 50 ml de amostra foram observados 10 quadrados positivos grandes com 15 quadrados positivos pequenos para coliformes totais e 5 quadrados positivos grandes com 3 quadrados positivos pequenos para coliformes fecais (OLIVEIRA, 2013).

Análise da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pela NTS 003/97

Para o processo de análise da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi utilizado à metodologia desenvolvida pela SABESP, a partir da Norma NTS 003/97 para análise de DBO.

O método de análise descrito na norma NTS 003/97 é referente à DBO com período de incubação de 5 dias e na temperatura específica de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, muito utilizada na nomenclatura como $\text{DBO}_{5\ 20}$.

Ao realizar o teste, as amostras foram protegidas do ar de modo a prevenir a reoxidação na medida em que o nível de oxigênio dissolvido diminuiu. Além disso, por causa da limitada solubilidade do oxigênio na água, efluentes concentrados foram diluídos para níveis de demanda que não esgotassem todo o oxigênio dissolvido da amostra.

Como é considerado um procedimento de bioensaio é extremamente importante que as condições ambientais durante todo o teste sejam favoráveis para os organismos vivos. Isto significa que o teste deve ser isento de substâncias tóxicas e que devam estar presentes todos os nutrientes necessários para o crescimento bacteriano, tais como, nitrogênio, fósforo e concentrações traços de certos elementos. Portanto é importante que uma população de organismos, comumente chamada de “semente”, esteja presente no teste (MELO JÚNIOR, 2017).

O teste de $\text{DBO}_{5\ 20}$ pode ser considerado um procedimento de oxidação em meio líquido no qual os organismos vivos servem como meio para oxidar a matéria orgânica em dióxido de carbono e água (MELO JÚNIOR, 2017).

Através desta oxidação foi possível interpretar o dado de DBO em termos de matéria orgânica, assim como a quantidade de oxigênio consumido durante a oxidação. Este conceito foi fundamental para entender a taxa na qual a DBO é exercida. As reações de oxidação envolvidas no teste de DBO são resultantes da atividade biológica e as taxas na quais estas ocorreram são governadas preponderantemente pela população de microrganismos pela temperatura (NTS 003/97).

Os efeitos de temperatura são mantidos constantes em 20°C , que é, de maneira aproximada, a temperatura média dos cursos d'água (NTS 003/97).

O procedimento de ensaio NTS 003/97 necessitou de compostos com alto grau de pureza (p.a.) para não haver divergência da análise. Sendo assim foi utilizada a seguinte lista de reagentes: Fosfato monobásico de potássio, KH_2PO_4 ; Fosfato dibásico de potássio, K_2HPO_4 p.a.; Fosfato dibásico de sódio heptahidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.; Cloreto de amônio, NH_4Cl p.a.; Sulfato de magnésio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.; Cloreto de cálcio, CaCl_2 anidro

p.a.; Cloreto férrico hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.; Hidróxido de sódio, NaOH p.a.; Ácido sulfúrico, H_2SO_4 concentrado p.a.; Sulfito de sódio p.a., Na_2SO_3 ; Inibidor de nitrificação 2-cloro-6 (triclóro-metil) piridina, p.a; Dicromato de potássio p.a., $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: secando a 103°C por 2 horas; Hidróxido de sódio, NaOH p.a.; Ácido glutâmico $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ p.a., seco previamente a 103°C por 1 hora e Glicose p.a., $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, com secagem a 103°C por 1 hora.

Com os reagentes tomou-se o cuidado de dissolver 8,5 g de KH_2PO_4 p.a., com 21,75 g de K_2HPO_4 p.a. Adicionando-se 33,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,7 g de NH_4Cl p.a. em aproximadamente 500 ml de água deionizada e diluiu-se em 1000 ml. O pH da solução foi ajustado em 7,2; em seguida armazenou-se a solução em frasco âmbar; onde se dissolveu 22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. em água deionizada e diluiu-se a 1000 ml, armazenando em frasco âmbar. Posteriormente dissolveu-se 27,5 g de CaCl_2 anidro p.a. em água deionizada e diluiu-se a 1000 ml (NTS 003/97).

O procedimento de ensaio NTS 003/97 continuou dissolvendo-se 0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e diluindo-se a 1000 ml, sendo armazenado em frasco âmbar. Dissolveu-se ainda 40 g de NaOH p.a. em água deionizada isenta de CO_2 e diluiu-se a 1000 ml, armazenando-se em frasco plástico opaco. O H_2SO_4 concentrado p.a. foi diluído gradualmente num volume de 28 ml com água deionizada em 1000 ml e armazenado em frasco âmbar.

Uma massa de 1,575 g de Na_2SO_3 foi dissolvida posteriormente a 1000 ml de água deionizada. Uma vez que essa solução é instável foi necessária à preparação diária da mesma (NTS 003/97).

Com a preparação adequada dos compostos reagentes, introduziu-se um volume de água desmineralizada num frasco de Mariot. Adicionando-se 1 ml de cada solução por litro de água, na seguinte sequência de ensaio: tampão de fosfatos, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico. Deixou-se aerando durante tempo suficiente, para que a concentração de oxigênio dissolvido (OD) fosse saturação. Após este período, desligou-se o aerador e aguardou-se por 30 minutos (NTS 003/97).

Em seguida 150 mg de $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ p.a. foram adicionados a 150 mg de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ p.a. e diluiu-se a 1000 ml. A solução foi distribuída em frascos de diluição de leite até a marca de aferição e autoclavado a 120°C por 30 minutos. Mantendo-se os frascos graduados no escuro (NTS 003/97).

As amostras para determinação de DBO foram coletadas em frasco de vidro. Onde o volume necessário foi de 2000 ml. Homogeneizou-se a amostra e retirou-se uma porção em um béquer de 1000 ml; onde se acertou o pH com solução de ácido sulfúrico 0,5 M. Separou-se os frascos de DBO, identificando-os sequencialmente de acordo com o seu conteúdo. Como foi utilizado o método do oxímetro, para medição de oxigênio, foram utilizados 5 frascos, sendo 4 para amostras e 1 para controle (NTS 003/97).

Os frascos foram preparados seguindo-se a sequência a seguir: Frasco 1 (f_1): V1 e completou-se o volume do frasco com água de diluição; Frasco 2 (f_2): V2 e completou-se o volume do frasco com água de diluição; Frasco 3 (f_3): V3 e completou-se o volume do frasco com água de diluição; Frasco 4 (f_4): V4 e completou-se o volume do frasco com água de diluição e Frasco do branco (f_b): preenche-se o frasco com água de diluição.

Os frascos foram tampados e completados com água deionizada, selados e levados à incubadora. Onde após 5 dias foram retirados da incubadora e mensurou-se a concentração de OD final.

Os padrões após toda a preparação sem medidos a partir da determinação das equações descritas abaixo na equação 1:

$$DBO = \frac{OD_{inicial} - OD_{final}}{p} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

f_n = frasco da amostra com as diluições (n de 1 a 4)

p = fração volumétrica decimal da amostra

Sendo ainda que a função “p” descrita na equação 1 é determinada pela relação abordada na equação 2, abaixo:

$$p = \frac{\text{volume (ml) da amostra introduzida no frasco de DBI}}{\text{volume (ml) do frasco de DBO}} \quad \text{Equação 2}$$

Método aplicável para análise de oxigênio dissolvido (O.D) NTS 012

O método de determinação da concentração de oxigênio dissolvido (O.D) utilizado foi da norma NTS 012 da SABESP, denominado método eletrométrico.

O método NTS 012 é muito usual para monitoramento contínuo em reservatórios e unidades de tratamento de esgoto, podendo ser utilizado também em laboratório (NTS 012, 2011).

O método NTS 012 desenvolvido pela SABESP permite um processo apurado e de acuidade das concentrações de OD. No método, o medidor de oxigênio possui uma célula eletrolítica, com um cátodo de platina e um ânodo de prata. Ambos separados e imersos em um eletrólito, geralmente Sulfato de Sódio (NaSO_4), e o conjunto isolado por membrana de polietileno ou PTFE, permeável a gases, especialmente o oxigênio molecular (NTS 012, 2011).

Para determinação do OD aplica-se uma diferença de potencial de polarização entre o ânodo e o cátodo. O oxigênio da amostra difunde-se através da membrana, reduzindo-se no cátodo e formando no ânodo o produto da oxidação. A corrente resultante é linear e proporcional à concentração de oxigênio. A unidade de concentração pode ser medida diretamente através de procedimento de calibração (NST 012, 2011).

O consumo do oxigênio pela célula resulta da extração do oxigênio da solução nas proximidades da membrana. O oxigênio é então extraído por difusão, não permitindo a obtenção real da sensibilidade na leitura. Sendo assim, é necessário que se faça uma agitação na solução para que o oxigênio seja extraído tanto por difusão como por convecção, conseguindo-se com isso um acréscimo na taxa de sensibilidade (NTS 012, 2011).

O método experimental NTS 012 utilizou: Analisador de oxigênio dissolvido e agitador; Frasco de DBO (300 ml) com tampa; Cloreto de Cobalto (CoCl_2); Eletrólito específico e Sulfito de Sódio (Na_2SO_3).

As amostras de água de superfície foram retiradas através de imersão cautelosa do frasco de DBO para evitar borbulhamento. Tal preocupação se baseou de modo que não se ocorresse interferência oxidativa. Adotou-se o sistema de eletrodo coberto por membrana para minimiza os problemas relacionados a depósitos de impurezas, que poderiam causar perda de sensibilidade devida impregnação, isto porque a membrana plástica permeável ao oxigênio forma uma barreira contra estas impurezas (NST 012, 2011).

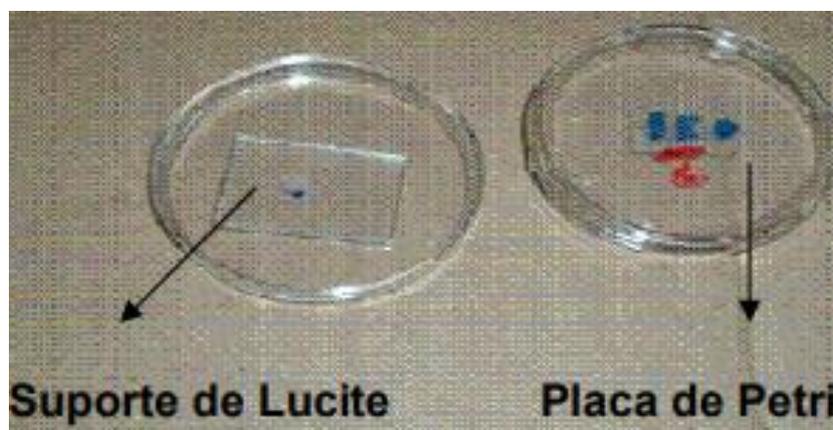
Metodologia para uso da técnica de Radiação Síncrotron com Reflexão Total do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Na análise por reflexão total, deve-se retirar uma alíquota de 1 ml de água residuária do rio Tietê das localidades de estudo e adicionado com uso de pipeta automática um padrão de Gálio de 100 μl ($102,5 \text{ mg.L}^{-1}$) usado como padrão interno, resultando em uma concentração de $9,32 \text{ mg.L}^{-1}$ do padrão em cada amostra (MELO JÚNIOR, 2007).

Segundo Melo Júnior (2007) o padrão interno foi utilizado para eliminar a não uniformidade da alíquota no suporte, porque o filme fino formado sobre o substrato não possui geometria regular. Desta forma, a intensidade dos raios X obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta foi colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, dessa forma, a posição da amostra.

Ao final do preparo 5,0 μL da solução resultante foi então pipetada sob a placa de lúcite e secou-se com auxílio de uma lâmpada infravermelha a amostra, conforme Figura 5 (MELO JÚNIOR, 2007).

Figura 5: Suporte de lúcite utilizado para a deposição da amostra



Fonte: autores.

A linha de radiação síncrotron para reflexão total destina-se à análise da composição química multielementar ($Z \geq 13$) em aplicações científicas de determinação de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico (LNLS, 2019).

A linha do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) opera com feixe de 4 a 23 KeV, onde na Tabela 1 verifica-se outras características da linha (MELO JÚNIOR, 2007).

Tabela 1 - Características Gerais

Fonte	Ímã defletor D09B(15°), $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8 keV.
Monocromador	Monocromador <i>channel-cut</i> .
Cristais	Si (111) ($2d=6.217$ Å): 4-14 keV ($E/\Delta E=2800$); Si (220) ($2d=3.84$ Å): 5-23 keV ($E/\Delta E=15000$).
Detectores	Detectores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150 eV) e Si(Li) (resolução de 165 eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 μ m de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (2-10 mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Na Figura 6 é apresentada a tubulação da linha DO9B – XRF, utilizada no experimento, por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.

Figura 6. Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do LNLS



Fonte: autores.

Na estação experimental de fluorescência de raios X, segundo Melo Júnior (2007) para a detecção dos raios X é utilizado um detector semiconductor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μ m de espessura, uma área ativa de 30 mm², acoplado a um módulo amplificador e com uma placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 7).

Figura 7. Estação experimental DO9B-XRF do LNLS com a instrumentação.

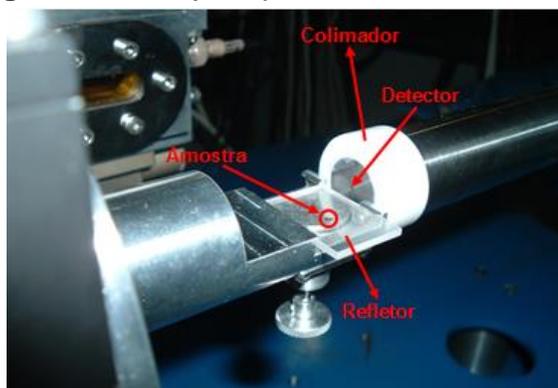


Fonte: autores.

O arranjo experimental (*setup*) permite a rotação e a translação da amostra de forma a obter a condição para a reflexão total do feixe incidente sobre a amostra que está alocada na placa retangular de lúcite (*Perspex*) fixada no porta-amostra, permitindo a medida dos elementos químicos contidos na amostra (MELO JÚNIOR, 2007).

A Figura 8 mostra em detalhe uma das amostras de água residuária de estudo do rio Tietê.

Figura 8. Arranjo experimental da SR-TXRF



Fonte: autores.

Na Figura 8 observa-se em destaque o local da amostra após secagem com lâmpada UV depositada sobre o refletor e o detector com o colimador do feixe para radiação síncrotron, segundo o procedimento de Melo Júnior (2007).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise de Coliformes Fecais, DBO e OD

A partir dos ensaios laboratoriais foi possível avaliar as concentrações de cada parâmetro de objetivo de estudo: coliformes fecais, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) e metais pesados. Deve-se salientar que as análises foram realizadas em triplicatas para efeitos estatísticos.

Na Tabela 2 (a seguir) apresenta-se os valores dos três pontos de coleta observados para os 3 primeiros parâmetros.

Tabela 2 – Análise dos padrões Coliformes Fecais, DBO e OD do rio

Ponto	Coliformes fecais (NMP/100 mL)	DBO (mg.L ⁻¹)	OD (mg.L ⁻¹)
A	0,02	0,05	123,5
B	25,00	25	35,5
C	101,50	101	0

Fonte: autores.

A Tabela 2 apresenta o comportamento do rio Tietê ao longo do percurso, de modo que pode-se verificar que em relação a carga de coliformes fecais do trecho A até o ponto B houve um acréscimo de 75,4% da carga de coliformes. Ao se continuar analisando a Tabela 2 em relação aos valores percentuais que cada ponto de coleta possuem em relação ao ponto inicial de coleta A, verifica-se que em relação ao ponto B até o ponto C e do ponto A em relação ao ponto C o acréscimo de coliformes fecais foi de 99,9% e de cerca de 100% de contaminação (vide Tabela 2).

Para o valor da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) a relação de contaminação entre os pontos A e B foi de 75,2%, em relação aos pontos B para C e do ponto A para o ponto C os acréscimos nos níveis de contaminação foram de 95% e 100% de acréscimo percentual (vide Tabela 2).

Ao se analisar pela Tabela 2 os valores de perda da concentração de Oxigênio Dissolvido (OD) a perda do ponto A em relação ao ponto B foi de 71,3%,

do ponto B até o ponto C foi de 95,5% e do ponto A em relação ao ponto C foi de 100% da perda de oxigenação.

Pela Tabela 2 pode-se notar que a influência do rio Tietê em relação ao tratamento que vem recebendo da região metropolitana paulista é de descaso e falta de gerenciamento da bacia hídrica do rio Tietê.

Pela norma do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) pode-se avaliar que o rio Tietê que no ponto A pode ser classificado como corpo d'água de classe 1, vai decaindo para classe 4 no ponto B e ao chegar no ponto C não recebe uma classificação hídrica parametrizada, ou seja, não pode ser classificado como um rio, uma vez que a classificação do CONAMA pela resolução número 357 varia de classe 1 até classe 4 (CONAMA, 2005).

Análise de Metais Pesados

A análise de metais pesados e demais elementos químicos foi avaliada pela técnica de radiação sincrotron em triplicatas.

Para garantir que os valores detectados são confiáveis foi construída uma curva característica com padrões definidos. Assim, obteve-se um grau de confiabilidade para depois avaliar as amostras coletadas do rio Tietê.

A sensibilidade elementar foi calculada usando cinco soluções padrões com elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidos do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno. Para isso denomina-se de série K a faixa para essa curva de padrão (MELO JÚNIOR, 2007).

Foi determinada a sensibilidade experimental para os elementos contidos nas soluções e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Sensibilidade experimental para a série K

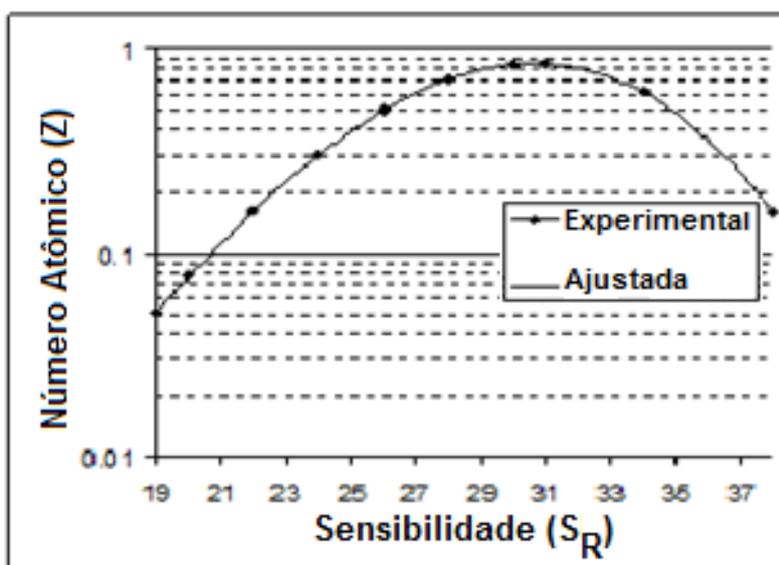
Número Atômico	Elemento Químico	Sensibilidade
19	K	0,083270
20	Ca	0,086387
22	Ti	0,199891
24	Cr	0,393820
26	Fe	0,593576
28	Ni	0,796228
30	Zn	0,897568
31	Ga	0,975819
34	Se	0,809614
38	Sr	0,306673

Fonte: autores.

Ao utilizar os dados obtidos da Tabela 3 foi levantada a curva de grau de confiabilidade a partir de uma curva gráfica característica, denominada curva da sensibilidade relativa para série K (MELO JÚNIOR, 2007).

Na Figura 9 observa-se a curva característica de confiabilidade para os elementos na faixa de interesse de estudo que foi levantada pela pesquisa.

Figura 9. Curva da sensibilidade relativa (S_R) para série K



Fonte: autores.

A curva de sensibilidade apresentada na Figura 9 permitiu que inicialmente se utilizassem amostras certificadas com valores conhecidos (MELO JÚNIOR, 2007).

Isso possibilitou que se ao utilizar o mesmo feixe de energia utilizado na curva de sensibilidade para as amostras certificadas, os valores fossem próximos aos pré-definidos, então as amostras coletadas e analisadas, seus valores fossem realmente os esperados (MELO JÚNIOR, 2007).

O ajuste foi feito com um padrão certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

A Tabela 4 têm-se as amostras certificadas pela NIST para o padrão denominado pela NIST como *Drinking Water Pollutants*, com os valores certificados pela NIST e os medidos no LNLS.

Tabela 4 - Comparação dos valores medidos e certificados pela NIST

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança (mg.L ⁻¹)	Valor Certificado e Intervalo de Confiança (mg.L ⁻¹)
Cr	8,91 ± 0,18	8,89 ± 0,45
As	8,66 ± 0,17	8,77 ± 0,45
Se	4,87 ± 0,07	4,69 ± 0,23
Cd	4,55 ± 0,64	4,54 ± 0,23
Ba	89,99 ± 0,76	91,89 ± 4,55
Pb	10,03 ± 1,01	10,09 ± 0,45

Fonte: autores

Só após essa validação do sistema foi então que se utilizaram as amostras secas nas placas de lúcite das tres fontes de água mineral e determinaram-se seus valores químicos elementares, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração (mg.L⁻¹) média dos elementos químicos das amostras minerais

Ponto	Elemento Químico – símbolo									
	P	S	Cl	K	Cr	Mn	Fe	Zn	As	Pb
A	2,8	0,50	5,5	0,8	0,1	0,35	2,5	0,05	0,001	0
B	10,5	3,80	19,9	18,0	3,9	22,63	15,2	0,61	16,0	6,9
C	180,2	46,90	51,0	53,49	55,6	108,80	201,2	12,85	108,5	29,5

Fonte: autores.

A Tabela 5 apresenta os valores de concentração multielementar detectados pela técnica de radiação sincrotron.

Pode-se observar que de modo análogo ao observado pela Tabela 2 que o comportamento da contaminação hídrica foi elevado de forma considerável em relação aos níveis iniciais dos componentes químicos iniciais (conforme dados levantados do ensaio).

Um ponto preocupante é que pela Tabela 5 os níveis de Cromo (Cr), Zinco (Zn), Arsênio (As) e Chumbo (Pb) cresceram de forma considerável, tornando o ambiente totalmente hostil a presença de vida aquática e conseqüentemente condição de reuso do corpo d'água, principalmente no ponto C (a partir dos dados analisados).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo levantado pela presente pesquisa científica mostrou um ponto importante, pois não há pesquisas iniciais que tratem a temática do mesmo modo do que foi proposto por esse estudo em relação ao rio Tietê.

Conforme foi proposto e estudado foi analisado um incremento nos índices de contaminação do rio em relação à RMSP (Região Metropolitana de São Paulo). Já se sabe visualmente o comportamento do rio na RMSP, mas não havia sido ainda levantado um estudo prático que se analisa os parâmetros: Coliformes fecais, DBO, OD e metais pesados de modo a verificar o grau de elevação dos índices contaminantes, fato observável a partir das Tabelas 2 e 5 que apontam os parâmetros de estudo.

Claro que o estudo foi uma proposta inicial de monitoramento e análise dos parâmetros avaliados e deve-se a partir desse estudo, propor novas pesquisas de modo a catalogar mais pontos de amostragem ao longo de todo o rio Tietê de modo a verificar com mais detalhes o grau de impacto hídrico gerado sobre esse importante rio do Estado de São Paulo.

Pode-se ainda de forma preliminar propor que a partir de estudos contínuos sejam adotadas medidas corretivas nos pontos de maior impacto contaminante como, por exemplo, implantação de tratamentos alternativos para diluição dos contaminantes.

Contudo, é importante que novos estudos a partir dessa pesquisa possam ser propostos de modo a garantir validação dos resultados e analisar o grau de recrudescimento ou não da contaminação hídrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOOTH, D. E. **The Environmental Consequences of Growth**. London: Routledge. 1998.

BRASIL. **Plano Nacional de Recursos Hídricos**. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Recursos Hídricos. Panorama e estado dos recursos hídricos do Brasil, v. 1. Brasília, 2006. 281 p.

BEGOSSI, A. **Escalas, Economia ecológica e a conservação da biodiversidade**. In: CALVALCANTI, C. Meio Ambiente, Desenvolvimento sustentável e políticas públicas, São Paulo: Cortez. 1997.

MELO JR., TOMATI, CARVALHO E DEVECHI, 2020.

BRASIL. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**: Normas de qualidade da água para consumo humano. Ministério da Saúde, Brasília, 2004. 15p.

CONAMA. **Resolução Conama nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**.

CONSTANZA, R. **Goals, agenda and polity recommendations for ecological economics**. In: SAGOFF, M. Carrying Capacity and Ecological Limits. Bioscience, 45:610-614. 1995.

HESPANHOL, I. & MIERZWA, J. C. **Programa para o gerenciamento de águas e efluentes nas indústrias visando o uso racional e o reuso**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 4(1/2):11 - 15. 2000.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise da remoção dos metais pesados em leitos com macrófitas pela técnica de radiação síncrotron**. 8 edição. Revista UNIPINHAL. ISSN: 1678-2178, p. 10-20. 2017.

MELO JÚNIOR, A. S.; RIBEIRO, K. A.; SALDIAS, L. D.; ALVES, R. **Detecção da remoção de metais pesados pela técnica de radiação síncrotron em lagoa de estabilização**. INOVAE - ISSN: 2357-7797, São Paulo, Vol.8, JAN-DEZ, 2020 - pág. 75-94.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios x e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese de Doutorado. UNICAMP. 2007.

NTS 003 – **DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio, Método de Ensaio**. Norma Técnica Interna SABESP, 1997.

NTS 012 – **OD: Análise de Oxigênio Dissolvido (OD) – Método Eletrométrico**. Norma Técnica Interna SABESP, 2001.

OLIVEIRA, C. F. P. M. **Aplicação do Colilert® à enumeração de Escherichia coli em alimentos**. Dissertação. Escola Superior de Turismo e Tecnologia do Mar – Peniche. Instituto Politécnico de Leiria. 2013.

ONU (Organização das Nações Unidas), Agenda 21 – **Conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente e desenvolvimento**. Senado Federal: Brasília. 1992.

ONU. **Perspectiva Global: Reportagens Humanas**. ONU News. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2017/06/1589091-populacao-mundial-atingiu-76-bilhoes-de-habitantes> Acesso: 20 de agosto 2019.

SHUBO, T. **Sustentabilidade do abastecimento e da qualidade da água potável urbana**. Dissertação área Ciências na Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz. 126p. 2003.

MELO JR., TOMATI, CARVALHO E DEVECHI, 2020.

STERN, P. C. *et al.* **Mudanças e Agressões ao Meio Ambiente**. São Paulo: Makron Books. 1993.

SENRA, J. B. **Água para todos: Avaliação qualitativa do processo de implementação do plano nacional de recursos hídricos**. Dissertação área de Engenharia Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. 152p. 2014.

SPAGNOLI, M. V. **Gerenciamento de áreas contaminadas e a gestão participativa das águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. Área de conhecimento: Ciências Ambientais, 2019.

SPANGENBERG, J. H. & BONNIOT, O. **Sustainability Indicators: A Compass on the Road Towards Sustainability**. Wuppertal Paper, 81. 1998.

WCED (World Commission for the Environment and Development). **Our Common Future**. Oxford, Oxford University Press. 1987.