



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**
Instituto de Geociências
Departamento de Geologia e Recursos Naturais



**HIDROGEOQUÍMICA E COLIFORMES TOTAIS DE
ÁGUAS NATURAIS DE NASCENTES: ESTUDO DE CASO
DA REGIÃO METROPOLITANA DE CAMPINAS-SP
(RMC)**

RAFAEL BASSETTO FERREIRA

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva

Campinas

Dezembro de 2016



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**
Instituto de Geociências
Departamento de Geologia e Recursos Naturais



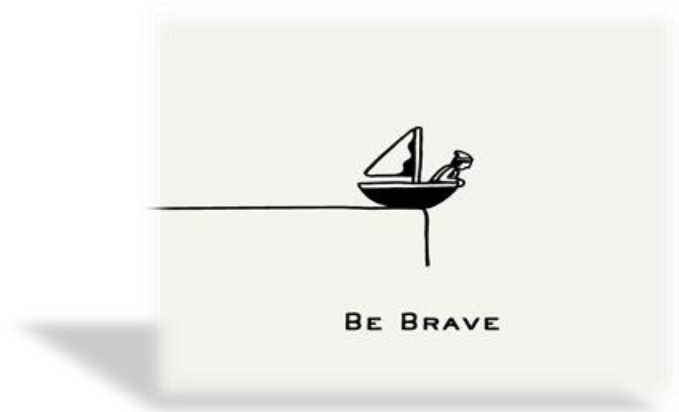
**HIDROGEOQUÍMICA E COLIFORMES TOTAIS DE
ÁGUAS NATURAIS DE NASCENTES: ESTUDO DE CASO
DA REGIÃO METROPOLITANA DE CAMPINAS-SP
(RMC)**

RAFAEL BASSETTO FERREIRA

*Trabalho de Conclusão
de Curso para a obtenção do
título de bacharel em
Geologia pelo Instituto de
Geociências, UNICAMP.*

Banca examinadora:

Prof. Dr. Wanilson Luiz-Silva (IG/UNICAMP)
Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira (IG/UNICAMP)
Doutorando Bruno Cesar Mortatti (IG/UNICAMP)



*In Memoriam,
Daniela Brendolan*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por nunca ter me abandonado.

À minha mãe, Simone, por ser a minha base e o motivo pelo qual eu vivo.

À minha família, por sempre me trazer alegrias e amor.

À minha namorada, Juliana, por cuidar tão carinhosamente de mim.

Ao meu orientador, Wanilson, pelas horas no laboratório me ajudando.

Ao prof. Vidal, por coletar diariamente as amostras de água.

À Helô e à Tânia pelas caronas mais importantes da graduação.

Aos meus amigos, pelos momentos de risadas e de muito vôlei.

Aos meus times de vôlei, pelos momentos vividos dentro de quadra.

Aos times de vôlei do IG, por me confiarem à tarefa de ser técnico e conquistarmos tantas vitórias.

Aos meus amigos de turma, em especial, Amanda, Gabriela Basaglia, Lara, Gabriela Fernandes, Peixinho, Kelly e Murilo, pelos 5 anos de companheirismo

Ao Élson (motorista), às Técnicas do laboratório, à Profa. Jacinta e à Thaís, pelas grandes ajudas neste trabalho.

À todos professores que passaram pela minha história e me ajudaram a construí-la.

Agradeço e homenageio a minha querida prima, Dani, pela linda passagem em nossas vidas e que nos deixará saudades.

Agradeço a todos que de alguma forma dedicaram algum tempo a mim.

À todos vocês,

Obrigado!

RESUMO

A região metropolitana de Campinas (RMC) tem se desenvolvido aceleradamente no país, contando com polos de altas tecnologias e educacionais. Contudo, os municípios não possuem infraestrutura que atenda toda a demanda civil, principalmente quando se trata de água potável. Estas condições, associadas às recentes e intensas crises hídricas vividas no Estado de São Paulo, levaram ao objetivo deste trabalho, que é analisar hidrogeoquimicamente e microbiologicamente (Coliformes Totais) a composição das águas naturais provenientes de fontes dos municípios de Campinas, Jaguariúna e Paulínia. Embora a potabilidade da água esteja associada ao seu modo de uso e é regulamentada por órgãos governamentais, ocorre uma variação natural em cada região, como resultado da interação água/solo/rocha. Neste sentido, a compreensão da influência de cada ambiente sobre a água, por meio de concentrações de nutrientes, íons e metais, é essencial para se classificá-la. Todavia, a atuação antropogênica tem se ressaltado nas últimas décadas e alterando o comportamento desses parâmetros, afetando o sistema como um todo. Desta forma, este trabalho analisou 15 amostras de água por diversas metodologias analíticas (Espectrofotometria UV-vis, ICP-MS, Cromatografia de íons, Titulação, entre outras), além de uma análise periódica, de agosto a novembro, sobre a fonte da Vila Nogueira – Campinas. E, a partir de então, se pode classificar as águas como bicarbonatadas cálcicas e sódicas, quando possivelmente influenciadas pelo aquífero e como águas cloretadas e sulfatadas quando a ação humana ou a interação com o substrato rochoso é maior. Portanto, do total analisado, apenas oito amostras estão dentro do padrão permitido pelo CONAMA, sendo as amostras coletadas no bairro São Bernardo e no Jardim Carlos Lourenço as únicas a apresentarem coliformes totais. Além disso, a amostra de Paulínia destaca-se pela baixa presença de metais e nutrientes, indicando pouco tempo de residência no ambiente.

Palavras-chaves: Hidrogeoquímica; Águas naturais; Potabilidade da água

ABSTRACT

The metropolitan region of Campinas (RMC) has rapidly developed in the country, counting on high technology and educational poles. However, municipalities do not have infrastructure that meets all civil demand, especially when it comes to drinking water. These conditions, coupled with recent and intense water crises in the State of São Paulo, have led to the objective of this work, which is to analyze hydrogeochemically and microbiologically (Coliformes Tottais) the composition of natural waters from sources in the municipalities of Campinas, Jaguariúna and Paulínia. Although water potability is associated with its mode of use and is regulated by government agencies, there is a natural variation in each region as a result of water / soil / rock interaction. In this sense, understanding the influence of each environment on water, through concentrations of nutrients, ions and metals, is essential to classify it. However, the anthropogenic performance has been emphasized in the last decades and altering the behavior of these parameters, affecting the system as a whole. In this way, this work analyzed 15 water samples by various analytical methodologies (UV-vis spectrophotometry, ICP-MS, ion chromatography, titration, among others), as well as a periodic analysis, from August to November, Nogueira - Campinas. And, from then on, water can be classified as calcium and sodium bicarbonate, when possibly influenced by the aquifer and as chlorinated and sulfated waters when human action or interaction with the rocky substratum is greater. Therefore, of the total analyzed, only eight samples are within the standard allowed by CONAMA, and the samples collected in the São Bernardo neighborhood and in the Jardim Carlos Lourenço are the only ones to present total coliforms. In addition, the Paulínia sample stands out due to the low presence of metals and nutrients, indicating little residence time in the environment.

Keywords: Hydrogeochemistry; Natural waters; Water Potability.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SIGLAS.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. JUSTIFICATIVA.....	16
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 OBJETIVO GERAL	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4. ÁREA DE ESTUDO	18
4.1 LOCALIZAÇÃO	18
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	19
4.2.1 Aspectos Fisiográficos	19
4.2.2 Aspectos Hidrográficos	20
4.2.3 Aspectos Geológicos.....	22
4.2.4 Aspectos Pedológicos.....	25
4.2.5 Aspectos Históricos e Socioeconômicos	26
5. REVISÃO CONCEITUAL.....	28
5.1 ÁGUAS NATURAIS	28
5.2 PARÂMETROS FÍSICOS.....	28
5.2.1 pH.....	28
5.2.2 Eh.....	29
5.2.3 Temperatura.....	29
5.2.4 Condutividade Elétrica.....	29
5.3 PARÂMETROS QUÍMICOS	30
5.3.1 Oxigênio Dissolvido	30
5.3.2 Alcalinidade	30
5.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	31
5.3.4 Fosfato.....	31
5.3.5 Sílica.....	32
5.3.6 Metais.....	32
5.3.7 Íons	33

5.4 PARÂMETRO MICROBIOLÓGICO	33
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
6.1 ETAPA DE PESQUISA.....	35
6.2 ETAPA DE CAMPO	35
6.3 ETAPAS DE LABORATÓRIO	38
6.3.1 Parâmetros físico-químicos	38
6.3.2 Alcalinidade	38
6.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido.....	39
6.3.4 Fosfato e Sílica	39
6.3.5 Íons	41
6.3.6 Metais.....	41
6.3.7 Coliformes Totais.....	41
7. RESULTADOS.....	42
7.1 CONTROLE DE QUALIDADE.....	42
7.1.1 ICP-MS.....	42
7.1.2 Cromatografia iônica.....	44
7.1.3 Espectrofotometria UV-vis.....	44
7.1.4 Amostras em Duplicata.....	46
7.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	48
7.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS.....	51
7.3.1 Alcalinidade	51
7.3.2 Carbono Orgânico Dissolvido.....	51
7.3.3 Nutrientes inorgânicos.....	53
7.3.4 Íons	56
7.3.5 Metais.....	58
7.4 PARÂMETRO MICROBIOLÓGICO	64
8. DISCUSSÃO.....	65
8.1 HIDROQUÍMICA.....	65
8.2 ANÁLISE PERIÓDICA DE FOSFATO E SÍLICA, RBF - 02.....	73
8.3 ANÁLISE CORRELATIVA	74
8.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	76
9. CONCLUSÃO.....	79
BIBLIOGRAFIA.....	81

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1** – Localização da Região Metropolitana de Campinas, no estado de São Paulo, com enfoque nos municípios de Campinas, Jaguariúna e Paulínia. Os pontos de amostragem deste estudo estão em vermelho. Modificado de CPRM (2016) e IBGE (2016).
- Figura 4.2** – Disponibilidade per capita de água superficial - 2007 a 2012. Fonte: AGÊNCIA DAS BACIAS PCJ - 2013.
- Figura 4.3** – Aquíferos da RMC. A – Jaguariúna; B – Paulínia; C – Campinas. Os pontos vermelhos mostram a disposição das fontes em cada município. Adaptado de PMSB (2015); PMGIRS (2015); PRMH (2016).
- Figura 4.4** – Mapa Geológico da Área de Estudo. Modificado de CPRM e IBGE (2016).
- Figura 6.1** – Mapa de distribuição das fontes na região metropolitana de Campinas (RMC). Org. BASSETTO, 2016.
- Figura 6.2** – Soluções finais para análise de fosfato e sílica com a cor azul característica.
- Figura 7.1** – Curva de calibração do carbono orgânico dissolvido.
- Figura 7.2** – Curva de calibração para o fosfato.
- Figura 7.3** – Curva de calibração para a sílica.
- Figura 7.4** – Concentração dos Elementos Terras Raras em ng mL^{-1} .
- Figura 8.1** – Diagrama de Piper com as amostras analisadas.
- Figura 8.2** – Fontes: (A) RBF-1; (B) RBF-2; (C) RBF-3; (D) RBF-5; (E) RBF-6; (F) RBF-7; (G) RBF-8; (H) RBF-9; (I) RBF-10; (J) RBF-11; (K) RBF-12.
- Figura 8.3** – Variação semanal de Pluviosidade x Fosfato.
- Figura 8.4** – Variação semanal de Pluviosidade x Sílica.
- Figura 8.5** – Correlação positiva entre o COD e Eh, evidenciando o alto grau de dependência entre os dois.
- Figura 8.6** – Relação entre fosfato e sílica nas amostras analisadas.
- Figura 8.7** – Padrão de ETR normalizados pelo PAAS das amostras analisadas.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 6.1** – Locais e datas de amostragem. Os pontos (bairros) são de Campinas (SP), exceto RBF – 11 (Jaguariúna) e RBF – 12 (Paulínia).
- Tabela 7.1** – Limite de detecção - ICP-MS.
- Tabela 7.2** – Resultados obtidos em ng mL^{-1} do material de referência SLRS-5, valores certificados e compilados (Yeghicheyan *et al.*, 2013).
- Tabela 7.3** – Valores de balanço de cargas para as amostras de águas estudadas.
- Tabela 7.4** – Desvio-padrão relativo dos valores de absorvância analisado.
- Tabela 7.5** – Diferenças percentuais relativas entre as concentrações de sílica analisada por espectrofotometria e por ICP-MS.
- Tabela 7.6** – Diferença percentual (%) entre os parâmetros na duplicata.
- Tabela 7.7** – Parâmetros físico-químicos das amostras (pH, Eh, CE, OD e T). Valores em negrito estão em desacordo com o CONAMA ou Ministério da Saúde.
- Tabela 7.8** – Parâmetros físico-químicos temporal das amostras da fonte RBF – 2 (pH, Eh, CE, OD, T) no período de 17 de agosto a 31 de outubro de 2016.
- Tabela 7.9** – Alcalinidade das amostras estudadas, em mg L^{-1} .
- Tabela 7.10** – Concentração de carbono orgânico dissolvido nas amostras em $\mu\text{g L}^{-1}$.
- Tabela 7.11** – Concentrações dos nutrientes inorgânicos em mg L^{-1} .
- Tabela 7.12** – Concentração dos nutrientes inorgânicos na amostra coletada periodicamente no ponto RBF-2.
- Tabela 7.13** – Concentração de cátions e ânions nas amostras em mg L^{-1} .
- Tabela 7.14** – Concentrações de elementos químicos em amostras de água de fontes naturais da RMC (exceto os ETR). Valores em ng mL^{-1} .
- Tabela 7.15** – Concentrações de elementos químicos em amostras de água de fontes naturais da RMC (exceto os ETR). Os valores máximos regulados pelo CONAMA são mostrados (todos os valores estão em ng mL^{-1}). Elementos com concentrações acima do CONAMA estão destacados.
- Tabela 7.16** – Concentrações de elementos terras raras em amostras de água de fontes naturais da RMC. Valores em ng mL^{-1} .
- Tabela 7.17** – Concentração de Coliformes Totais nas amostras analisadas, em NMP/mL.
- Tabela 8.1** – Correlação entre os parâmetros físico-químicos da amostragem periódica.
- Tabela 8.2** – Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos, nutrientes inorgânicos e íons das amostras analisadas (N = 12).

LISTA DE SIGLAS

BC – Balanço de cargas

CE – Condutividade Elétrica

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

COT - Carbono Orgânico Total

CT – Coliforme Total

DPR – Desvio padrão relativo

Eh – Potencial Redox

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometry*

IDH – Índice de Desenvolvimento Humano

LD – Limite de Detecção

LI – Limite de Identificação

LQ – Limite de Quantificação

PAAS – *Post-Archean Australian Shale* – Folhelho Australiano pós-Arqueano.

pH – Potencial Hidrogeniônico

PIB – Produto Interno Bruto

PMRH – Plano Municipal de Recursos Hídricos

PMSB – Plano Municipal de Saneamento Básico

PMGIRS - Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos

O.D. – Oxigênio Dissolvido

OMS – Organização Mundial da Saúde

RMC – Região Metropolitana de Campinas

1. INTRODUÇÃO

A água faz parte do patrimônio do planeta. Cada continente, cada povo, cada nação, cada região, cada cidade, cada cidadão é plenamente responsável aos olhos de todos.

Declaração Universal dos Direitos da Água. Art 1º – Unesco, 1992.

O acesso à água potável é um direito de todos e é dever do Estado proporcioná-lo, assim como fazer o monitoramento periódico dos parâmetros de qualidade. Contudo, com a expansão urbana acelerada e descontrolada, o governo não consegue cumprir com os seus deveres, deixando regiões sem acesso a água potável ou então com água de qualidade duvidosa. Este problema vem se agravando ao longo do tempo especialmente pela intensificação das crises hídricas – principalmente as de 2014/2015 – deixando apenas poucas soluções à população. Neste sentido, as procuras por novas fontes de recursos hídricos elevaram o consumo de águas naturais provenientes de fontes, as quais nem sempre são próprias para o consumo, gerando risco à população.

Deste modo, a falta de uma análise periódica sobre essas fontes ou de publicações sobre sua qualidade química, têm gerado uma discussão em todos os setores, desde o civil ao acadêmico, sem contar nos reflexos econômicos envolvidos, pois o consumo de água potável melhora a qualidade de vida e contribui para o controle e prevenção de doenças (CONAMA, 2005).

Na região metropolitana de Campinas (SP), por exemplo, em especial nas cidades de Campinas, Jaguariúna e Paulínia, a população faz uso de pelo menos 12 fontes naturais para os mais variados fins, inclusive para consumo humano e animal. A falta de dados sobre estas fontes, tanto por falta de estudo quanto pela falta de divulgação, coloca em dúvida sua qualidade perante as normas de órgãos reguladores, como o CONAMA e Ministério da Saúde.

Por esta razão, fez-se necessário o estudo sistemático sobre os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos destas fontes, onde 10 são do município de Campinas, uma de Jaguariúna e outra de Paulínia. Além disso, este estudo se concentrou também na avaliação preliminar de água do abastecimento público oficial da cidade de Campinas, considerando a água da torneira de rua e a água pós-filtragem por filtro de carvão ativado convencional e comercializado para fins residenciais. Ademais, o estudo constante dos parâmetros físico-químicos e de nutrientes inorgânicos durante um período (Agosto a Novembro/2016) são necessários para a compreensão da variação

temporal dos parâmetros, especialmente em fontes localizadas em centros urbanos de intensa atividade, como é o caso da fonte do bairro Vila Nogueira, Campinas.

Além de uma avaliação quantitativa e comparativa perante os valores padrões regularizados, é essencial mapear as fontes de possíveis anomalias, cuja origem pode ser tanto antrópica quanto natural, de proveniência geológica, hidrológica ou pedológica. Para tal, o conhecimento geoquímico sobre os nutrientes inorgânicos, como fosfato e sílica, assim como as análises comportamentais de padrões de elementos terras raras (ETR), podem ser usados como traçadores geológicos e antrópicos. Ainda para uma classificação geoquímica mais específica das águas, pode se utilizar as concentrações de cátions e ânions. Todavia, é de extrema importância a quantificação dos metais dissolvidos, pois em concentrações inadequadas, podem se tornar tóxicos. Entretanto, este conceito dependerá da finalidade que se dará a água, pois os limites aceitos variam de acordo com os destinos finais, por exemplo, águas para recreação, para a agricultura ou até mesmo para a harmonia paisagística possuem classificações diferenciadas pelos órgãos reguladores. Contudo, para fins de abastecimento humano, após tratamento simplificado, classifica-se a água como de Classe I, de acordo com o CONAMA (Resolução 357/05).

2. JUSTIFICATIVA

Devido à escassez hídrica vivenciada nos últimos anos, especialmente 2014-2015 no estado de São Paulo, a procura por soluções alternativas para se aumentar a oferta por recursos hídricos elevou o consumo de águas subterrâneas por meio das fontes. No entanto, não há estudos periódicos ou divulgações sobre a qualidade dessas águas assim como não há políticas de orientações à população, a qual, em algumas regiões, só utiliza desta fonte para o abastecimento hídrico residencial, prática que vem sendo realizada há décadas.

Deste modo, por ser um tema de utilidade pública, é de extrema importância o conhecimento das variações físicas, químicas e microbiológicas das fontes, e da mesma maneira, os limites de qualidade, segundo as normas de órgãos regulatórios.

Como um bem natural para a vida dos organismos, a qualidade da água passou a ser amplamente discutida devido à intensificação da poluição nas cidades, especialmente em águas subterrâneas, as quais são afetadas diretamente pela degradação dos solos, bem como, pelo desmatamento ao redor dos corpos. Contudo, a ação antrópica sobre este meio pode ser quantificada de modo a delimitar as áreas contaminadas, tendo, conseqüentemente, águas impróprias para o consumo humano, a ponto de gerarem doenças crônicas.

Segundo a OMS (2016), a água contaminada pode transmitir enfermidades como a diarreia aguda, a cólera, a disenteria, a febre tifóide e a poliomielite. Ainda de acordo com a OMS (2016), calcula-se que a contaminação da água potável provoca mais de 502.000 mortes por diarreia ao ano.

Além do mais, com o descarte inapropriado por indústrias e as incinerações de lixo urbano, aumentou-se a contaminação por metais nas águas, o que pode ocasionar problemas cardíacos, neurológicos, renais, entre outras doenças, de acordo com a abundância do metal anômalo (Kawai *et al.*, 2016).

Porém, os valores anômalos nem sempre estão ligados à contaminação antrópica, sendo, portanto, de origem natural (geológico/pedológico). Segundo Pathak *et al.* (1994), a composição química dos solos é um importante fator de causa de maiores concentrações de metais, particularmente em fontes subterrâneas. Já Andrade *et al.* (2007) completam dizendo que a qualidade da água pode ser influenciada, também, por processos naturais – como por exemplo pluviosidade, intemperismo e cobertura vegetal.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi determinar a qualidade química e microbiológica da água procedente de fontes naturais que é consumida pela população na região metropolitana de Campinas-SP, e sua relação com processos naturais ou antrópicos. Além disso, este estudo objetivou também verificar a variação físico-química e de alguns nutrientes (fosfato e sílica) da água de fonte ao longo de um período de tempo (agosto-novembro/2016).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Neste cenário, os seguintes objetivos específicos foram traçados para complementar a pesquisa:

- Determinação da alcalinidade;
- Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)
- Determinação dos parâmetros físico-químicos, como pH, Eh, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica;
- Determinação da concentração de nutrientes inorgânicos;
- Determinação da concentração de metais e íons;
- Determinação da concentração microbiológica de coliformes totais.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1 LOCALIZAÇÃO

A área estudada localiza-se na Região Metropolitana de Campinas (RMC), São Paulo, especificamente nas cidades de Campinas, Jaguariúna e Paulínia (**Fig.4.1**). A região possui um complexo acesso viário, sendo a Rod. Dom Pedro I (SP-065), Rod. Anhanguera (SP-330), Rod. dos Bandeirantes (SP-348), Rod. Adhemar de Barros (SP-340) e Rod. Professor Zeferino Vaz (SP-332), as principais vias de acesso às fontes.

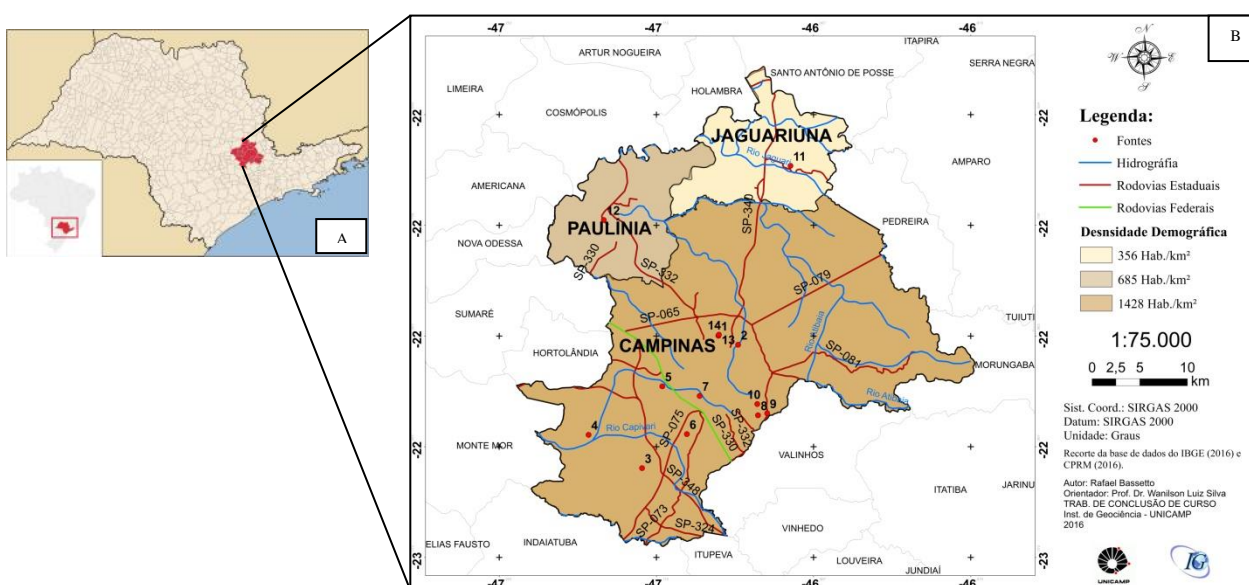


Figura 4.1 – A - Localização da Região Metropolitana de Campinas, no estado de São Paulo. B - Enfoque nos municípios de Campinas, Jaguariúna e Paulínia. Os pontos de amostragem deste estudo estão em vermelho. Modificado de CPRM (2016) e IBGE (2016).

A RMC foi institucionalizada em 19 de junho de 2000 através da Lei Complementar Estadual nº 870, resultado da articulação econômica, social e cultural da região (FERNANDES *et al.*, 2002). É composta por 20 municípios: Americana, Artur Nogueira, Campinas, Cosmópolis, Engenheiro Coelho, Holambra, Hortolândia, Indaiatuba, Itatiba, Jaguariúna, Monte Mor, Morungaba, Nova Odessa, Paulínia, Pedreira, Santa Bárbara d'Oeste, Santo Antônio de Posse, Sumaré, Valinhos e Vinhedo. Com uma taxa de urbanização de 97,43% (PMRH, 2016), sua população total é de 2.797.137 habitantes e 3.647 km² (PREFEITURA DE CAMPINAS, 2014). É

considerada a segunda colocada no ranking nacional de Índice de Desenvolvimento Humano (IDH = 0,792; ATLAS BRASIL, 2010).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A região estudada (Fig. 4.1) situa-se em uma área total de 1.074 km² (IBGE). Os pontos de amostragem abrangem aproximadamente 30% de toda a RMC. A seguir, são relatados os seus aspectos físicos e históricos da região, importantes para este trabalho.

4.2.1 Aspectos Fisiográficos

A RMC esta na zona intertropical, em que há estações com elevadas temperaturas e períodos úmidos e outra com menores temperaturas e pluviosidades (VICENTE, 2005). Segundo Castellano (2010), a região sofre influência da Massa Tropical Atlântica, a qual é responsável por tempos estáveis, que diminui a umidade relativa do ar e aumenta a temperatura. Contudo, Tavares (1971, citado por Perez Filho *et al*, 2006) completa que há na região a ação da Frontal Polar, associada a frentes frias.

De acordo com o CEPAGRI (2016), a classificação climática de Koeppen na região é Cwa, em que é caracterizado pelo clima tropical de altitude, com chuvas no verão e seca no inverno. Isto se reflete na pluviosidade, sendo no verão (Janeiro) à máxima, em torno de 240 mm, e no inverno (Julho) à mínima, 28 mm.

Em termos geomorfológicos, a RMC está na transição do Planalto Atlântico para Planalto Ocidental Paulista (ROSS; MOROZ, 2011). O Planalto Atlântico equivale a relevos de morros e serras, sustentados pelas suítes graníticas de Jaguariúna e Morungaba, e gnaisses do Complexo Itapira (PMSB, 2013). Em contrapartida, o Planalto Ocidental Paulista é levemente ondulado com predomínio de colinas amplas e baixas com topos aplainados (ROSS; MOROZ, 2011).

A vegetação da região está sendo devastada pela expansão urbana e agrícola, restando poucas zonas de vegetação nativa (PMSB; PMGIRS, 2015). Contudo, há programas de recuperação em desenvolvimento em vários estágios de sucessão, com o objetivo de restaurar a vegetação que era de Floresta Latifoliada, Cerrado e Campos (PMGIRS, 2015). Além disso, há na região Floresta Estacional Semidecidual, Floresta Mista, Campos de Várzea, Floresta Paludosa, Mata Ciliar. No município de Campinas, apenas 11,1% do território é ocupado pelos remanescentes florestais, em Jaguariúna esse valor é menor (8,36%) (PMSB; PMGIRS, 2015; PMRH, 2016).

4.2.2 Aspectos Hidrográficos

Estas configurações climáticas, geomorfológicas e vegetais, assim como os aspectos geológicos e pedológicos, influenciam na disposição hidrográfica da região. Desta maneira, os municípios estudados estão inseridos na UGRHI - 5 (Unidade de gerenciamento de recursos hídricos), constituída pelos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PMSB; PMGIRS, 2015). E, de acordo com o gráfico de disponibilidade per capita de água superficial – 2007 a 2012 (**Fig. 4.2**), há uma tendência negativa na disponibilidade hídrica superficial nas bacias PCJ e um aumento na população total (AGÊNCIA DAS BACIAS PCJ, 2013). Além disso, a região contempla cinco sub-bacias: Bacia do Rio Jaguari, Bacia do Rio Atibaia, Bacia do Ribeirão Quilombo, Bacia do Rio Capivari e Bacia do Rio Capivari-Mirim (PMRH, 2016).

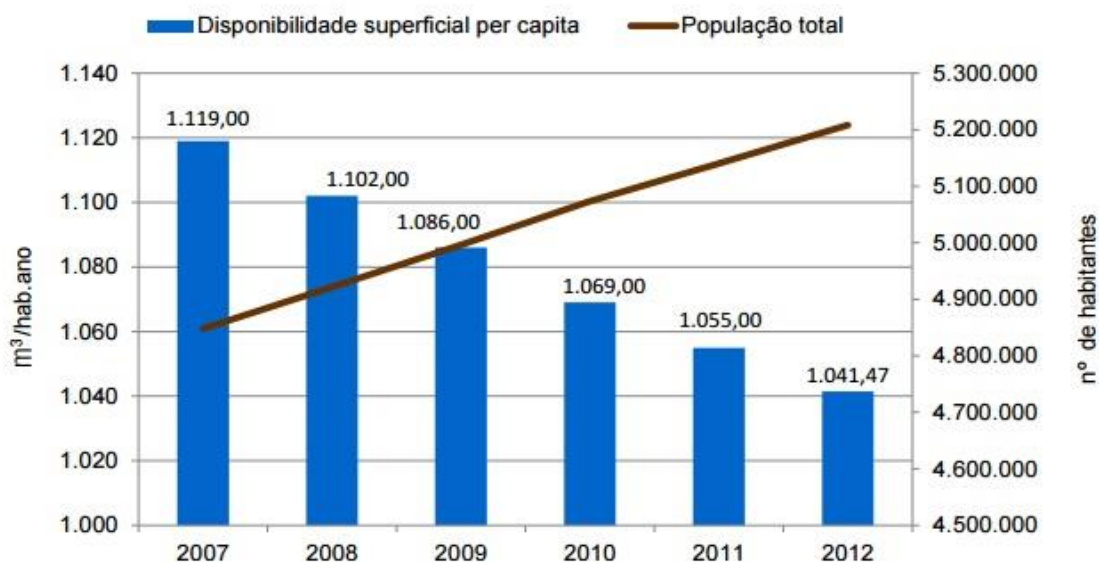


Figura 4.2 - Disponibilidade per capita de água superficial - 2007 a 2012. Fonte: AGÊNCIA DAS BACIAS PCJ - 2013.

A hidrogeologia divide a região de estudo em três sistemas de aquíferos: Cristalino, Diabásio e Tubarão (PMSB, 2013) (**Fig. 4.3**).

O Sistema Cristalino possui a maior área quadrada (6.037 km²) e apresenta substrato rochoso cristalino dos complexos Itapira, Jaguariúna e Morungaba (PMSB; PMGIRS, 2015; PMRH, 2016). Segundo Neves *et al* (2006), por envolver rochas do embasamento, a permeabilidade está condicionada a ocorrências de descontinuidade geológicas. Os autores classificam ainda como um sistema livre a semiconfinado, descontínuo e heterogêneo. Informações de PMGIRS (2015) caracterizam o Sistema

Cristalino pré-cambriano como um aquífero livre vulnerável ao impacto de uma região urbanizada e industrializada (Iritani; Ezaki, 2012).

O Sistema Aquífero Diabásio é o menor (543 km²) dentre os três, e é formado por rochas intrusivas básicas de mesmo evento dos basaltos da Formação Serra Geral. Está alojado entre o embasamento e a cobertura sedimentar, com contato abrupto, condicionando o armazenamento e circulação da água apenas por fraturas. É classificado como anisotrópico, heterogêneo e descontínuo. Por isso, a densidade de drenagem é menor na região quando comparada com os outros sistemas (PMSB; PMGIRS, 2015; PMRH, 2016; PMSB, 2013; Iritani; Ezaki, 2012).

Enfim, o Sistema Aquífero Tubarão tem 3790 km², e é constituído por rochas sedimentares do sub-grupo Itararé, sendo classificado como de porosidade granular, livre a semiconfinado, descontínuo, heterogêneo e anisotrópico. Além disso, segundo Vidal (2002), as águas são bicarbonatadas cálcicas na borda leste e bicarbonatadas sódicas para oeste, onde aumenta também a salinidade. Outros estudos mostram que este aquífero também está enriquecido em sulfatos e fluoreto. No entanto, sua produtividade é baixa, especialmente na RMC, devido a pontos de entroncamento com diabásio (PMSB; PMGIRS, 2015; PMRH, 2016; NEVES *et al*, 2006; Iritani; Ezaki, 2012).

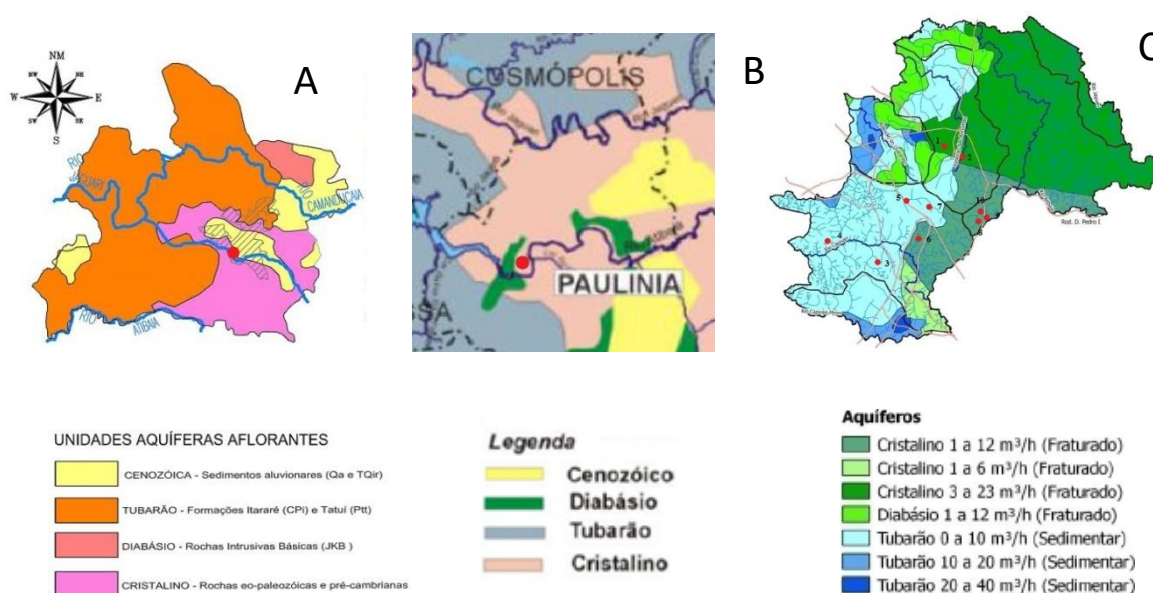


Figura 4.3 – Aquíferos da RMC. A – Jaguariúna; B – Paulínia; C – Campinas. Os pontos vermelhos mostram a disposição das fontes em cada município. Adaptado de PMSB (2015); PMGIRS (2015); PRMH (2016).

4.2.3 Aspectos Geológicos

O estado de São Paulo é segmentado principalmente em dois grandes grupos geológicos, a Bacia Sedimentar do Paraná e o Embasamento Cristalino. A RMC está na borda leste da bacia, contemplando estes dois grandes segmentos geológicos (MENDES, 2002).

A Bacia Sedimentar do Paraná é uma sinéclise, e começou a evoluir sobre a plataforma sul-americana no Devoniano, terminando apenas no Cretáceo. A persistente subsidência proporcionou a acumulação de grandes camadas de sedimentos, lavas basálticas e sills de diabásio. Além disso, a bacia possui uma inclinação homoclinal para oeste, região mais deprimida, e sua evolução ocorreu por fases de subsidência e soerguimento, com processos de intemperismo e sedimentação, gerando sub-bacias (Mineropar, 2016).

O Embasamento Cristalino pré-Cambriano, por sua vez, compreende corpos de composições ígnea e metamórfica, recoberto por sequências metassedimentares. Além disso, no embasamento houve, manifestações magmáticas gerando granitoides, e intrusões de rochas carbonatíticas, alcalinas e básicas (Mineropar, 2016).

A **Fig. 4.4** mostra um mapa do contexto geológico da região, o qual especifica as litologias que cobrem os três municípios atingidos diretamente por esta pesquisa (Campinas, Jaguariúna e Paulínia). Uma descrição mais detalhada das litologias que ocorrem nos pontos de amostragem é apresentada a seguir.

Mas, de modo geral, a região ainda contém a Formação Rio Claro, relacionada à ambientes fluviais (FULFARO; SUGUIO, 1968); a Formação Serra Geral, com rochas intrusivas na forma de *sills* de composição andesítica basalto toleítica (MACHADO *et al.*, 2005); o Complexo Amparo, com a unidade de migmatito tonalitos-thondhemíticos; o Complexo Morungaba, granitos tipo A e I; o ortogneisse de Serra Negra e, por fim, os depósitos aluvionares.

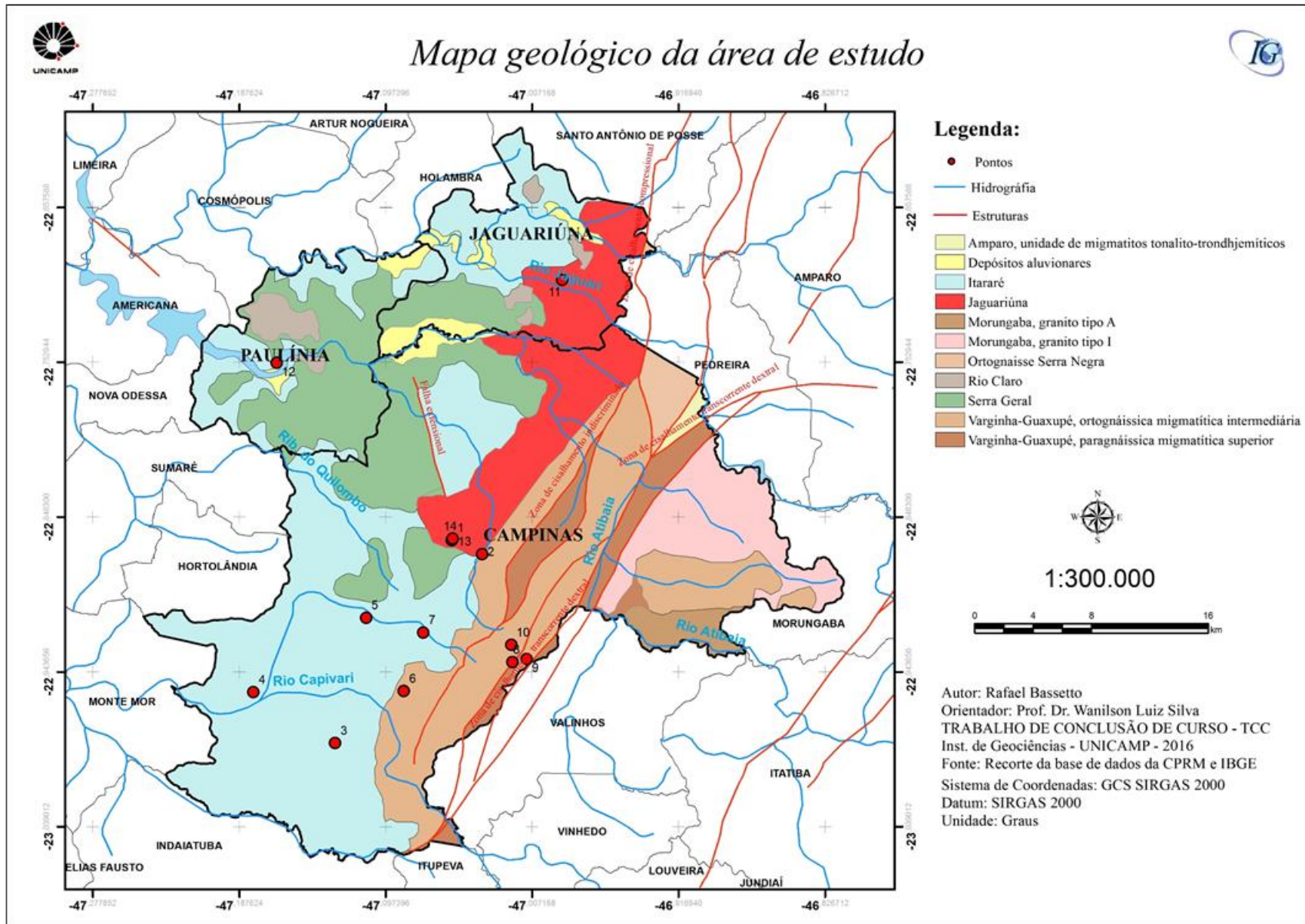


Figura 4.4 - Mapa Geológico da Área de Estudo. Modificado de CPRM e IBGE (2016).

4.2.3.1 Sub-bacia Itararé

A complexa Sub-bacia Itararé é a unidade litoestratigráfica mais espessa da Bacia do Paraná (1000 m), correspondendo a porção basal do Supergrupo Tubarão (DAEMON; QUADROS, 1970, citado por LONGHIM, 2003). Com um diferenciado processo faciológico, a sub-bacia envolveu paleoambientes deposicionais flúvio-deltáicos a marinho plataformais, sob influência glacial, peraglacial ou interglacial e tectônica ativa (LONGHIM, 2003). Datada do Permocarbonífero (WASHBURNE, 1930, citado por CARNEIRO; COSTA, 2006), período em que o supercontinente gondwânico afastava-se do polo sul, sua deposição sofreu com a alteração da zona climática, de fria para temperada (IANNUZZI; RÖSLER, 2000, citado por LONGHIM, 2003).

De acordo com Souza Filho *et al.* (1990), pode-se definir seis sistemas deposicionais em três episódios. O primeiro refere-se ao subglacial, a qual corresponde à glaciação que esculptou o embasamento e depositou as sequências glaciais e periglaciais. O segundo foi transgressivo, gerando leques subaquosos nas depressões do paleorrelevo, com os recuos das geleiras. Por fim, o terceiro representa uma progradação deltaica rápida.

Nos municípios cobertos pela presente pesquisa, a sub-bacia ocupa a maior parte do território, e suas unidades litoestratigráficas são descritas como arenitos, siltitos, tilitos, folhelhos, ritmitos, conglomerados, diamictitos e raras camadas de carvão (PMSB; PMGIRS, 2015; PMGIRS, 2015; PMSB, 2013).

4.2.3.2 Complexo Jaguariúna

Este complexo concentra-se na porção centro-norte, como uma faixa, nos municípios estudados. Suas litologias são descritas como granitoide foliado e ortognaisse, tipo I, calcioalcalino de alto K, do Neoproterozoico (541 Ma) (CPRM, 2001). Segundo Brotto (1996), há duas litologias mapeáveis: biotita-granito porfirítico de maior distribuição e anfibólio granitoide, mais restrito. Basei *et al.* (1996) completam a descrição mineralógica com hornblenda-biotita granito-gnáissico porfirítico ou facoidal e biotita granito gnáissico equigranular.

4.2.3.3 Complexo Varginha-Guaxupé

De acordo com o mapa geológico (**Fig. 4.4**), o complexo Varginha-Guaxupé pode ser dividido em duas unidades, as quais estão diretamente ligadas à Zona de Cisalhamento Campinas (ZCC) e Zona de Cisalhamento Valinhos (ZCV).

A primeira unidade é a ortognáissica migmatítica intermediária, datada por Janasi (1999, citado por PERROTA, *et al.*, 2005) pelo método U-Pb em monzanita, 611 ± 3 Ma, e pelo método U-Pb em zircão, 640 ± 15 Ma. Essa unidade é caracterizada como biotita-hornblenda nebulito de composições granodiorítica, granítica, sienítica e monzonítica. Além de migmatito estromático a mesossoma gnáissico, leucossomas trondjemíticos e melanossomas ferro-magnesianos. Ocorre subordinadamente corpos granitoides peraluminosos (PERROTA, *et al.*, 2005).

A segunda unidade é a paragnáissica migmatítica superior. Trata-se de metassedimentos migmatíticos com anatexia decrescente em direção ao topo. Composicionalmente são (cordierita)-granada-(sillimanita)-biotita gnaisse bandado com leucossomas a biotita e granada, que gradam, para o topo, a mica xisto com leucossoma a muscovita restrito. Há ainda, metapelitos, metapsamitos, metacarbonato, gnaisse calciossilicático, gnaisse básico-intermediário e metabásica (PERROTA, *et al.*, 2005).

4.2.4 Aspectos Pedológicos

A distribuição pedológica na região é ampla e diversificada, reflexos da distribuição litológica diferenciada, contudo, destacam-se os Latossolos, solos com material mineral e horizonte latossólicos, e os Argissolos, solos com material mineral, com argila de atividade baixa ou atividade alta conjugada com saturação por bases baixa e/ou caráter alítico (SiBCS, 2014). Desta forma, foi individualizado cada município para uma melhor compreensão dos solos.

Em Campinas, destacam-se os Argissolos Vermelho Amarelos, Latossolos Vermelhos, Latossolos Vermelho-Amarelos e Cambissolos Háplicos (VALLADARES *et al.*, 2008).

Em Jaguariúna, a distribuição pedológica é composta por Argissolos Vermelho Amarelos, Latossolos Vermelho-Amarelos e Gleissolos háplicos (PMSB; PMGIRS, 2015).

Paulínia, por sua vez, é composta por Latossolos, Latossolos Vermelhos, Latossolos Húmicos, Argissolos Vermelhos, Luvisolos e solos Hidromórficos (CAMPOS; MATIAS, 2012)

4.2.5 Aspectos Históricos e Socioeconômicos

A criação da RMC começou a ser esboçada durante o regime militar brasileiro (década de 1970), em que o órgão responsável por essas atribuições era o Congresso Nacional. Contudo, receosos com a possibilidade de perder a autonomia administrativa, os prefeitos hesitaram em apoiar o projeto (MENDES, 2002).

Com a instauração da Constituição Federal de 1988, os Estados passaram a ter a atribuição de criar e institucionalizar as RMs (DAVANZO; NEGREIROS, 2006). Desta forma, a Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo aprovou a Lei Complementar, nº 760, 01/08/94, com as diretrizes gerais para a organização regional (MENDES, 2002). Segundo Mendes (2002), em 1995, deputados estaduais apresentaram um projeto de Lei Complementar criando a Região Metropolitana de Campinas, no entanto, o projeto foi criticado devido à falta de participação da sociedade civil, pois as decisões seriam discutidas em Conselhos Metropolitanos.

A fim de se agilizar a criação da RMC, fundou-se o Fórum Metropolitano, todavia, os resultados apareceram apenas em 2000, quando o Governador encaminhou para a assembleia legislativa seu projeto de Lei de criação da RMC (MENDES, 2002).

Por fim, a institucionalidade da Região Metropolitana de Campinas foi regulada pela Lei Complementar nº 870, de 19 de junho de 2000, contando com 19 municípios, tendo como objetivo integrar a organização, o planejamento e a execução das funções públicas, as quais envolvem o planejamento e uso do solo, o transporte, a habitação, o saneamento básico, o meio ambiente, a saúde, entre outros (DAVANZO; NEGREIROS, 2006).

A partir de 2014, a RMC passou a contar com 20 cidades, pois com a Lei nº 1234 de 13/03/2014, o município de Morungaba foi acrescentado. Portanto, a criação da RMC trouxe um novo padrão de gerenciamento público para os municípios membros (PREFEITURA DE CAMPINAS, 2016).

Desta maneira, a região se destaca no cenário nacional, como consequência de sua diversificada produção industrial (18.812 indústrias de extrativa mineral, transformação e construção civil) e pelo grande polo de serviços (63.929)

(PREFEITURA DE CAMPINAS, 2014), os quais possuem um intenso fluxo de *commodities* devido ao Aeroporto Internacional de Viracopos. Além disso, a região é um centro tecnológico e de pesquisa, abrigando instituições como Unicamp, CPqD, CNPEM e CTI. Já a agropecuária não é tão expressiva na região, sendo, portanto, a indústria o setor forte e mais concentrado nos municípios de Campinas, Paulínia, Jaguariúna e Indaiatuba (PMRH, 2016)

O município de Campinas é o destaque da RMC. Foi emancipado em 1774 de Jundiá (PREFEITURA DE CAMPINAS, 2016), e é o centro de maior economia e governabilidade da região. Tem 794,57 km² (EMPLASA, 2016) e um IDH considerado muito alto (0,805; FIESP, 2013). Sua população estimada para 2016 de 1.173.370 habitantes e PIB (2013) de 51.347.711 mil reais (IBGE, 2016). Contudo, seu crescimento exponencial e descontrolado nas últimas décadas gerou uma segregação econômica na cidade, com centros de alto padrão e grandes periferias, onde há falta de saneamento e habitação. Embora o índice de tratamento de esgoto seja 81,08% em 2014, o percentual de coleta foi de 65,29% (SNIS, 2014).

Jaguariúna, emancipada de Mogi-Mirim em 1953 (PREFEITURA DE JAGUARIÚNA, 2016), por sua vez, tem 141,39 km² (EMPLASA, 2016) e é um município de IDH alto (0,784; FIESP, 2013), com uma população estimada para 2016 de 53.069 habitantes e um PIB (2013) de 6.163.748 mil reais (IBGE, 2016). No entanto, ela se diferencia de Campinas e Paulínia pelo fato de coletar 90% do seu esgoto, Todavia, seu índice de tratamento é menor entre as três cidades, com 63,23% (SNIS, 2014).

Já Paulínia, emancipada de Campinas em 1964 (PREFEITURA DE PAULÍNIA, 2016), tem 138,77 km² (EMPLASA) e trata 96,80% do seu esgoto, contudo, coleta apenas 70,26% (SNIS, 2014). Além do mais, sua população estimada para 2016 é de 100.128 habitantes e seu PIB (2013) foi de 12.153.539 mil reais (IBGE). E, assim como Jaguariúna, possui um IDH alto (0,795; FIESP, 2013).

Portanto, é importante salientar que a região possui alto poder econômico, mas, apesar disso, ainda falta muitos investimentos em saneamento básico para todas as faixas econômicas, deixando parte da população exposta a contaminantes orgânicos e inorgânicos, especialmente em águas subterrâneas.

5. REVISÃO CONCEITUAL

Esta revisão busca organizar de forma sucinta os estudos efetuados ao longo dos últimos anos na região metropolitana de Campinas, dando maior ênfase à área das cidades de Campinas, Jaguariúna e Paulínia. Desta forma, pretende-se compreender o comportamento geoquímico das águas naturais, e os estudos já realizados sobre variações químicas, físicas e microbiológicas. Além disso, com o apoio da revisão conceitual, será possível levantar hipóteses para confrontar os dados obtidos em campo com os aceitos por órgãos reguladores.

5.1 ÁGUAS NATURAIS

As nascentes naturais, segundo o CONAMA (2002), são locais onde aflora naturalmente, mesmo que de forma intermitente, a água subterrânea. Embora o CONAMA não divida as águas em subsuperficial e subterrânea, Yoshinaga (1990) distingue água de subsuperfície como sendo de fontes e poços tubulares. Contudo, a fonte é um ponto de descarga das águas subterrâneas em superfície, sendo o fim do ciclo subterrâneo e início do ciclo na superfície da água (PANE; YOSHINAGA, 2005).

A classe de qualidade de águas doces – salinidade inferior ou igual a 0,5‰ – em ambientes lóticos – águas continentais moventes – é expressa por um conjunto de condições e padrões de qualidade em um segmento de corpo d'água, em determinado momento, necessários ao atendimento dos usos preponderantes. Os parâmetros de qualidade são expressos por substâncias ou outros indicadores representativos, por meio de padrões, ou seja, valores limites adotados como requisitos normativos (CONAMA – Resolução 357/05).

Este trabalho utiliza condições e padrões de águas classificadas como de Classe I, as quais são destinadas ao abastecimento humano, após tratamento simplificado – clarificação por meio de filtração e desinfecção e correção de pH quando necessário (CONAMA – Resolução 357/05).

5.2 PARÂMETROS FÍSICOS

5.2.1 pH

Entre os parâmetros físicos de análise, está o potencial hidrogeniônico (pH), o qual representa a concentração de íons hidrogênio H^+ , em uma faixa de 0 a 14, dividindo-se em ácido, neutro e alcalino. Segundo a CETESB (2009), o pH tem efeito

direto sobre a fisiologia das diversas espécies, e efeito indireto sobre precipitações de elementos químicos tóxicos, como metais, e sobre a solubilidade de nutrientes. Ademais, os pH ácidos são corrosivos enquanto os alcalinos são incrustantes. O padrão de potabilidade para pH é de 6 a 9 (CONAMA – Resolução 357/05) 6-9,5, segundo a Portaria MS nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011).

5.2.2 *Eh*

O potencial redox (Eh) descreve a transferência de elétrons entre espécies químicas, definindo condições de deficiência de elétrons (meio redutor) ou transferência de elétrons (meio oxidante) (CETESB, 2009). Em ambientes de baixa concentração de oxigênio e anoxia, o potencial redox do meio se torna mais baixo, favorecendo a solubilização dos elementos metálicos, Fe e Mn (BOLLMANN *et al.*, 2016). Este parâmetro não é utilizado pelos órgãos reguladores para qualidade de águas.

5.2.3 *Temperatura*

A temperatura da água exerce grande influência no meio, contudo, é variável de região para região. No entanto, à medida que aumenta a temperatura, 0-30°, alguns parâmetros físicos diminuem, como a viscosidade e a constante de ionização, outros, por sua vez, aumentam, como a condutividade térmica (CETESB, 2009). De acordo com Van Sperling (2005), a solubilidade é inversamente proporcional à temperatura. Deste modo, à medida que aumenta a temperatura, menor será a capacidade de se reter gases. Além do mais, completa o autor, a temperatura influencia nos processos biológicos e nas reações químicas e biológicas.

5.2.4 *Condutividade Elétrica*

A condutividade elétrica expressa à capacidade da água de conduzir a corrente elétrica. De forma indireta, pode ser usado para expressar a concentração de íons dissolvidos (incluindo os poluentes), pois a condutividade aumenta com a adição de sólidos dissolvidos. Entretanto, segundo BOLLMANN *et al.* (2016), a correlação entre condutividade elétrica e sólidos dissolvidos não é absolutamente direta, pois as águas não constituem soluções simples.

A condutividade elétrica a 25° C pode ser usada para classificar as águas nas seguintes categorias (SCHOELLER, 1962; MATTHESS, 1982):

- Água Pura CE = 0,055 μ S/cm

- Água destilada CE = 0,5 – 5,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Água da chuva CE = 5,0 – 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Água do oceano CE = 45.000 – 55.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Água subterrânea normal CE = 30 – 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

5.3 PARÂMETROS QUÍMICOS

5.3.1 *Oxigênio Dissolvido*

Entre os parâmetros químicos utilizados para análise de águas esta o oxigênio dissolvido (OD). O oxigênio atmosférico dissolve-se nas águas naturais por causa da diferença de pressão parcial, descrita pela Lei de Henry. Para temperatura de 20° C, por exemplo, a saturação de oxigênio em água é de 9,2 mg/L. No entanto, esse mecanismo é dependente das características hidráulicas e da velocidade do meio (CETESB, 2009). Contudo, há outras maneiras de reintrodução de oxigênio dissolvido em águas naturais, como a fotossíntese de algas. Todavia, em corpos de água eutrofizado, a alta carga de algas pode ‘mascarar’ a avaliação do grau de poluição, quando se usa apenas O.D. como parâmetro (CETESB, 2009). O CONAMA 357/05 regula valores acima de 6 mg/L de O.D. para potabilidade da água.

5.3.2 *Alcalinidade*

Outro parâmetro importante para a caracterização das águas é a alcalinidade, a qual expressa à capacidade de um corpo de água neutralizar ácidos (ESTEVEZ, 1988). Esta capacidade de tamponamento está diretamente ligada a concentração de íons, principalmente de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, e em alguns casos, incluem-se fosfatos, boratos e silicatos (BLUMBERG; NETTO, 2016). Em águas naturais, a alcalinidade é identificada, normalmente, sob a forma de alcalinidade de bicarbonatos (pH de 4,4 a 8,3) e/ou de carbonatos, (pH até 9,4) (COELHO *et al.*, 2015). Águas com baixa capacidade de tamponamento (<24 mg/L como CaCO_3) são suscetíveis as mudanças de pH (BITTENCOURT; HINDI, 2000). Devido a sua falta de significado sanitário, os órgãos reguladores não delimitaram um limite para este parâmetro, contudo, em valores elevados, a água pode ter sabor desagradável. Além disso, a alcalinidade é importante no controle dos processos de coagulação química das águas, esgotos e águas residuais, no amolecimento de águas e controle de corrosão (PEREIRA *et al.*, 2010). Estes autores admitem ainda que granitos e gnaisse possuem poucos

minerais que contribuem para a alcalinidade total das águas. Segundo Morais (2008), o intervalo de alcalinidade em águas naturais é, geralmente, da ordem de 30 a 500 mg/L de CaCO₃.

5.3.3 *Carbono Orgânico Dissolvido (COD)*

Outro parâmetro químico que os órgãos reguladores não padronizaram é o carbono orgânico dissolvido (COD). Denielsson (1982) define o COD como a fração da matéria orgânica que passa através do filtro de 0,45 µm, tal composto representa as maiores reservas de carbono orgânico ativo na biosfera (AMON; BERNNER, 1996). Este material é composto por mais de 50% de substâncias húmicas em águas naturais, resultado do processo de humificação da matéria orgânica ‘morta’ (bactérias, plantas, animais) (ROCHA; ROSA, 2003). Os autores ainda completam explicando que em meio antrópico, o material húmico pode reagir com o cloro e formar compostos orgânicos halogenados, que possuem características cancerígenas. Segundo a CETESB (2009), o carbono orgânico origina-se da matéria viva e, também, de efluentes e resíduos, e serve como fonte de energia para bactérias e algas, além de complexar metais. Quando os metais – especialmente os metais pesados, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Mg, Cr – estão complexados com o COD, existe a possibilidade de utilização da água para consumo, pois os metais são arrastados para os sedimentos (ESTEVES, 1988).

Embora não haja um valor limite padronizado, Meybeck (1982) descreve 5 mg/L de COD como um valor médio em águas naturais, contudo, este valor varia geograficamente e sazonalmente.

5.3.4 *Fosfato*

Ao lado do silício, o fósforo constitui o grupo de elementos não-conservativos classe II no sistema continente-oceano (Faure, 1998). A concentração destes elementos varia com a profundidade e regionalmente nos oceanos, e envolvimento com atividades biológicas. Entre os principais responsáveis pela eutrofização do meio está o fosfato, o qual inclui todas as formas de fósforo (forma iônica e complexada) presentes em águas naturais (ESTEVES, 1988). Sua presença está relacionada, especialmente, às descargas de esgotos sanitários, com matérias orgânicas fecais e detergentes em pó, além de efluentes indústrias – fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, entre outros (CETESB, 2009). Na faixa de pH encontrado geralmente para águas naturais, as espécies iônicas (P - orto) predominantes são: H₂PO₄ e HPO₄²⁻ (ESTEVES, 1988). No

entanto, de acordo com a CETESB (2009), os fosfatos são importantes para a natureza, participando do metabolismo dos seres, sendo conhecidos como macro-nutrientes. Portanto, por se tratar de um nutriente essencial para a vida, sua padronização se torna necessária, de tal modo que o CONAMA (nº357/05) delimitou o valor máximo de 0,1 mg/L de fósforo total em ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários.

5.3.5 *Sílica*

Outro nutriente presente em águas naturais é a sílica, a qual é essencial para a produtividade de diatomáceas. Da mesma forma que o fosfato, a sua origem pode estar relacionada a esgotos domésticos, principalmente de detergentes sintéticos (ESTEVEZ, 1988). Entretanto, de acordo com a Unesco (2000), embora a concentração de sílica seja considerada um dos maiores constituintes em águas, sua fonte pode ser natural, proveniente de areias reativas, por exemplo. No entanto, completa o autor, valores mais elevados de sílica não representam um risco à população. Todavia, as maiores fontes naturais provêm do intemperismo químico de minerais silicatados, como quartzo, feldspatos e micas (YOUNG; YOUNG, 1992). Desta forma, por não oferecer risco à saúde humana, os órgãos reguladores não delimitaram um valor limite padrão para a sílica, mas a concentração típica em águas subterrâneas é entre 10-50 mg/L (BRIDGE; DEMICCO, 2008). Por outro lado, seu uso em geoquímica se mostra eficaz devido a sua baixa mobilidade em uma grande faixa de pH, tendo uma solubilidade constante entre pH 2-9 (SZIKSZAY, 1994).

5.3.6 *Metais*

Os metais, por sua vez, são introduzidos nos sistemas aquáticos naturalmente, por meio de processos geoquímicos, de intemperismo e por contribuição antrópica, especialmente industrial (YABE; OLIVEIRA, 1998). Entretanto, alguns são essenciais a vida, como magnésio, ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto, molibdênio, dentre outros. Contudo, em altas concentrações podem ser tóxicos. Por outro lado, alguns metais e metaloides, não possuem função biológica e, geralmente, possuem elevada toxicidade (e.g., mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio; SALOMONS; FORSTNER, 1984). Desta forma, os órgãos reguladores – CONAMA (Resolução nº357/05) e MS (Portaria nº 2.914/2011) – padronizaram valores limites para uma grande gama de metais. Dentre os metais, é importante destacar o grupo dos elementos terras raras (ETR), que tem sido empregado em discussões sobre processos geológicos e indicativo de anomalia

antrópica (CAMPOS, 2014). De acordo com Bulia (2013) os arenitos da região de estudo possuem um padrão crescente de elementos terras raras leves (LREE) e levemente decrescente dos pesados (HREE). Em adição, o padrão de ETR dos gnaisses e granitos da região é levemente decrescente em LREE e empobrecido em HREE.

5.3.7 Íons

De modo geral, a composição física e química das águas é reflexo da mobilidade e solubilidade dos elementos envolvidos no processo de intemperismo (DREVER, 1997). Por isso, a concentração de íons pode ser relacionada com as alterações químicas das rochas e solos associados. Desta forma, os cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são mais móveis e tendem a ser liberados facilmente. Já o K^+ é intermediário e Al^{3+} e Fe^{3+} possuem menor mobilidade e tendem a permanecer no solo. Além disso, os plagioclásios podem constituir fontes de Na^+ e Ca^{2+} , enquanto a biotita e feldspato potássico podem ser fontes de Mg^{2+} e K^+ (MAGALHAES, 2006). A autora reforça que águas meteóricas podem ser fontes importantes de Cl^- , SO_4^{2-} e Na^+ .

5.4 PARÂMETRO MICROBIOLÓGICO

Além dos parâmetros físicos e químicos, o parâmetro microbiológico é muito usado para qualificar a água. Em geral, uma análise inicial positiva de coliformes totais (CT) tem sido usada como indicativo da existência de micro-organismos patogênicos, especialmente a *Escherichia coli* (E. coli). Os CT são bacilos gram-negativos, aeróbios facultativos, não formadores de esporos e com oxidase-negativa, capazes de crescer na presença de sais biliares (MAGALHAES, 2006).

O CONAMA na sua Resolução atual (nº357/05) não considera coliformes totais como parâmetro de qualidade. Apenas utiliza coliformes termotolerantes, os quais estão presentes em fezes humanas e animais homeotérmicos, solos, plantas, entre outros. Este pode ser substituído pela análise de E. coli, cujo habitat é exclusivamente o intestino humano e de animais homeotérmicos (CONAMA – Resolução 357/05). Todavia, a resolução nº 20/86 do CONAMA (art. 3º), para uso de abastecimento sem prévia desinfecção, destaca que os coliformes totais deverão estar ausentes em qualquer concentração (CONAMA – Resolução 20/86).

Já o Ministério da Saúde na Portaria atual (2.914/2011), dispõe que quando detectado resultado positivo para CT em águas, deve ser tomadas ações corretivas e novas amostras devem ser coletadas, não sendo toleráveis resultados positivos na

recoleta. Além disso, segundo esta portaria, para água tratada, na saída do tratamento, coliformes totais devem estar ausentes em 100 mL de amostra.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em três etapas: Etapa de pesquisa; Etapa de campo; Etapa de laboratório. As etapas tiveram embasamento bibliográfico e controle de qualidade nos seus procedimentos.

6.1 ETAPA DE PESQUISA

Na etapa inicial foi feito o levantamento bibliográfico sobre águas naturais, além da compilação dos dados geológicos, pedológicos, fisiográficos e hidrográficos da RMC, com apoio na base de dados do IBGE, da CPRM e das prefeituras municipais.

Nesta etapa, também foram localizadas as fontes de coleta nas cidades de Campinas, Jaguariúna e Paulínia, com base em informações publicadas em jornais da região.

6.2 ETAPA DE CAMPO

A amostragem foi realizada nos dias 20 de outubro de 2016, em período integral, e 21 de outubro de 2016, no período da manhã, ambos ensolarados. Foram amostrados 14 pontos, definidos com a sigla RBF. Destes pontos, 12 são de fontes naturais, sendo 10 de Campinas, um de Jaguariúna e um de Paulínia. Outros dois pontos são provenientes de águas de abastecimento público de Campinas, um dos quais de água da torneira diretamente conectada à tubulação da rua (residência do Bairro Alto do Taquaral) e outro referente à água de abastecimento que passou por filtro doméstico de carvão ativado (Permutation FC0500, com retenção de partícula $> 0,5 \mu\text{m}$) na mesma residência (utilizou-se filtragem lenta, de 0,7 L/min). Para controle de qualidade, foi coletada uma amostra em duplicata (RBF – 1B). A **Tabela 6.1** descreve as coordenadas, o dia, a hora e a localização de cada ponto amostrado, e a **Figura 6.1** mostra a disposição dos pontos no mapa.

Para a coleta foram utilizadas duas garrafas Pets de 1,5 L, previamente ambientadas com a água da fonte, sendo elas destinadas a análise de alcalinidade, carbono orgânico dissolvido, fosfato, sílica, metais e íons. Já para a análise microbiológica, a coleta foi feita em sacos plásticos tipo *zip lock* previamente esterilizados pela empresa Pharmaceutica Jr – Unicamp, e antes da coleta, o fecho foi limpo com álcool e algodão. Todo o procedimento manual de amostragem foi realizado com luvas nitrílica descartáveis sem amido.

As amostras foram identificadas inicialmente com etiquetas e mantidas refrigeradas em caixas térmicas de isopor com gelo até o laboratório do IG/UNICAMP, onde foram guardadas em geladeiras até as análises finais. Os sacos de amostra para análise microbiológica foram entregues no dia 21 de outubro para as assistentes da empresa Pharmaceutica Jr – Unicamp.

Tabela 6.1 - Locais e datas de amostragem. Os pontos (bairros) são de Campinas (SP), exceto RBF – 11 (Jaguariúna) e RBF – 12 (Paulínia).

Amostra	X (m)	Y (m)	Dia	Hora	Locais
RBF -1A	288991	7470222	20/10/2016	10h	Alto do Taquaral
RBF -1B	288991	7470222	20/10/2016	10h	Alto do Taquaral (Duplicata)
RBF - 2	290896	7469311	20/10/2016	11h	Vila Nogueira
RBF - 3	281793	7456278	20/10/2016	12h	Nossa Senhora Aparecida
RBF - 4	276570	7459683	20/10/2016	13h30	Colina das Nascentes
RBF - 5	283180	7465390	20/10/2016	14h30	Jardim Garcia
RBF - 6	286044	7459897	20/10/2016	15h30	Jardim São Jose
RBF - 7	287438	7463923	20/10/2016	16h	São Bernardo
RBF - 8	292920	7461959	20/10/2016	16h30	Jardim Estoril
RBF - 9	293807	7462446	20/10/2016	17h	Jardim Esmeraldina
RBF - 10	292771	7463298	20/10/2016	17h30	Jardim Carlos Lourenço
RBF - 11	295709	7488087	21/10/2016	8h30	Jaguariúna
RBF - 12	277715	7482168	21/10/2016	8h	Paulínia
RBF - 13	289024	7470338	21/10/2016	8h	Água de abastecimento Público Campinas
RBF - 14	289024	7470338	21/10/2016	8h	Idem, filtrada com filtro de carvão Permutation CV0500

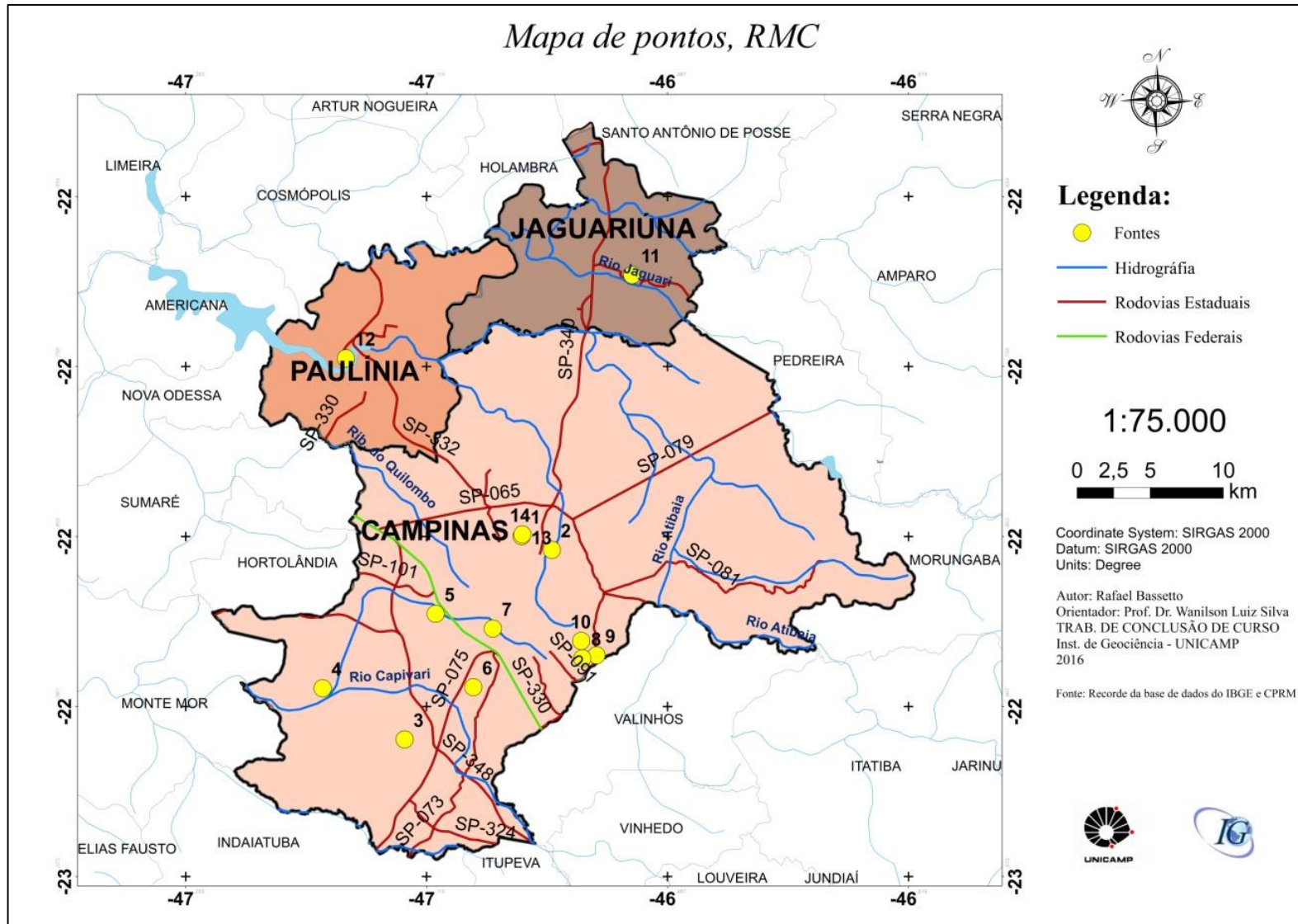


Figura 6.1 - Mapa de distribuição das fontes na região metropolitana de Campinas (RMC). Org. BASSETTO, 2016.

6.3 ETAPAS DE LABORATÓRIO

Os laboratórios utilizados para este trabalho foram: Laboratório de Análise Ambiental (IG/UNICAMP), Laboratório de Geoquímica (IG/UNICAMP), Laboratório de Geologia Isotópica (IG/UNICAMP) e Laboratório de toxinas Microbianas (FEA/UNICAMP).

Antes de serem encaminhadas para seus respectivos laboratórios, as amostras (exceção daquela para fins de análise microbiana) foram filtradas. A técnica se baseou no uso de uma seringa de 20 mL, ambientada com a amostra, a qual foi acoplada uma unidade filtrante (Millipore) de 0,22 μm de porosidade. As amostras filtradas foram armazenadas e refrigeradas em tubos de centrífuga dentro da geladeira.

6.3.1 *Parâmetros físico-químicos*

Os parâmetros físico-químicos (pH, Eh, O.D., condutividade elétrica e temperatura) foram medidos com potenciômetro, Orion Star A216 da Thermo. Este equipamento foi calibrado com soluções padrão de pH (4, 7 e 10) e de condutividade elétrica (146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Além disso, o oxigênio dissolvido foi calibrado para saturação de oxigênio em ar saturado com água. O parâmetro redox (Eh) não foi calibrado, contudo, há uma solução padrão de 229 mV para confirmar a leitura deste parâmetro. Para a coleta dos parâmetros físico-químicos, a amostra não filtrada foi colocada em um becker com multisensores (eletrodos) com tempo de leitura de 10 minutos em média por amostra. De acordo com o fabricante, os erros associados à leitura de pH, Eh, OD e temperatura são, respectivamente, $\pm 0,002$ pH; $\pm 0,2$ mV ou $\pm 0,05\%$ Eh; $\pm 0,2$ mg/L ou $\pm 2\%$ OD; $\pm 0,1$ °C (THERMO SCIENTIFIC, 2016). Esta análise foi realizada no mesmo dia da coleta (20/10/2016), no laboratório de Análise Ambiental.

6.3.2 *Alcalinidade*

A alcalinidade foi medida no dia 21/10/2016, no laboratório de Geoquímica, em amostras não filtradas, com o Titulador Automático Compacto G20S (METTLER TOLEDO), cujo funcionamento baseou-se na adição de uma solução padronizada de HCL 0,01 mol L⁻¹ na amostra, ao mesmo tempo em que ocorre a homogeneização e medição de pH. Desta forma, gera-se uma curva δ volume/ δ pH, onde a brusca mudança do pH, no ponto final da titulação, é registrada na inflexão do gráfico de titulação, correspondendo, assim, a alcalinidade da amostra.

6.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido

Para a análise do COD foi utilizado 8 mL da amostra filtrada, as medições foram realizadas no analisador de carbono Multi N/C 2100S da Analytik Jena, por meio do método NPOC (*non-purgeable organic carbono – carbono orgânico não purgável*), o qual consiste na acidificação prévia da amostra com 100 µL de HCl 2M. O procedimento contou com uma curva de calibração que foi realizada com padrões diluídos a partir de uma solução estoque de $C_8H_5KO_4$ (hidrogenoftalato de potássio) de 100 mg/L. Em cada padrão adicionou-se 500 µL de HCl (2M).

Entre cada amostra foi introduzido uma amostra de água DI acidificada para a limpeza do equipamento.

6.3.4 Fosfato e Sílica

Os nutrientes fosfato e sílica foram medidos em duplicatas de amostras filtradas e não filtradas a título de comparação. Todo procedimento ocorreu no Laboratório de Análise Ambiental com o equipamento Espectrofotômetro GENESYS 10S UV-Vis da Thermo, o qual é acoplado em uma bomba peristáltica que suga as alíquotas da amostra para leitura imediata. O método espectrofotométrico baseia-se na técnica analítica de medir concentrações das soluções devido à interação da luz com a matéria, pois a absorvância é diretamente proporcional a concentração de espécies absorventes de luz na amostra (HARRIS, 2001).

Antes de iniciar a análise é preciso preparar os brancos e a curva de calibração. Os brancos são elementos de análise que contém apenas água ultra-pura (18,2 MΩ.cm), obtida por sistema Milli-Q, e os reagentes. Já a curva de calibração é construída a partir de padrões feitos em balões volumétricos com água ultra-pura e solução estoque do referido nutriente. As diferentes diluições geraram um gráfico de absorvância (nm) x concentração (µM). As curvas de calibração estão apresentadas nos resultados deste trabalho.

Para a análise de fosfato foi preciso preparar ácido sulfúrico 4,5M (H_2SO_4), ácido ascórbico acidificado, reagente misto para fosfato – heptamolibdato de amônio tetra hidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$; tartarato de antimônio potássio; H_2SO_4 4,5M; H_2O ultra-pura – e uma solução estoque 10.000 µM de fosfato. Para obtenção deste último, secou-se em estufa à 110 °C por duas horas o sal KH_2PO_4 e uma porção pesada em balança analítica foi dissolvida em água ultra-pura acidificada. O fosfato inorgânico da

amostra reage com o molibdato acidificado, produzindo um complexo de fosfomolibdato, o qual é reduzido pelo ácido ascórbico, dando uma coloração azul à solução. Desta forma, a absorvância deve ser lida no comprimento de onda de 880 nm (RIO *et al.*, 2013).

Para a análise da sílica, por sua vez, necessitou-se de ácido sulfúrico 4,5M (H_2SO_4), ácido oxálico, ácido ascórbico, reagente misto para sílica - heptamolibdato de amônio tetra hidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$; água ultra-pura; H_2SO_4 4,5M – e uma solução estoque 5.000 μM de sílica, a qual foi preparada após secar o sal Na_2SiF_6 em estufa por uma hora à 105 °C, e posteriormente diluído em água ultra-pura. A sílica dissolvida na amostra reage com a solução de molibdato, quando é acidificada, além disso, são necessárias algumas reações paralelas para que ocorra a estabilidade da solução, cuja coloração final é azul. Deste modo, a leitura de absorvância deve ser feita no comprimento de onda de 810 nm (RIO *et al.*, 2013).

Nas análises espectrofotométricas utilizou-se copos descartáveis para a preparação das soluções (Fig.5) e pipetadores automáticos. Para o fosfato foram necessários 5 mL de amostra. Já para a sílica, foi realizado uma diluição das amostras em 16,6 vezes devido às elevadas concentrações, sendo preciso 300 μL de amostra para 4700 μL de água ultra-pura.



Figura 6.2 - Soluções finais para análise de fosfato e sílica com a cor azul característica.

6.3.5 Íons

Os íons foram determinados no Laboratório de Geoquímica, com amostra previamente filtrada, utilizando-se a técnica de cromatografia de íons, Dionex ICS 2500. Neste procedimento quantificou-se a concentração dos principais íons (F^- ; Cl^- ; NO_2^- -N; SO_4^{2-} -S; Br^- ; NO_3^- -N; PO_4^{3-} -P; Li^+ ; Na^+ ; NH_4^+ -N; K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

6.3.6 Metais

Para a análise de metais foram separadas 50 mL de amostra filtrada, no entanto, usa-se apenas 35 mL, sendo estes acidificados com HNO_3 1% (purificado por sub-ebulição) a $pH < 2$. A análise ocorreu no Laboratório de Geologia Isotópica com o equipamento ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*) XseriesII (Thermo) equipado com CCT (Collision Cell Technology), e todas as soluções foram preparadas com água ultra-pura (18,2 $M\Omega.cm$), obtida por sistema Milli-Q.

A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multielementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 100 mg/L (Accustandards), e o limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (\bar{x}) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco ($LD = \bar{x} + 3s$).

6.3.7 Coliformes Totais

A análise microbiana foi realizada pela empresa Pharmaceutica Jr. – Unicamp, e não houve participação do autor deste TCC no procedimento. No entanto, esta análise se baseia na técnica de número mais provável, que constitui do teste presuntivo com caldo Sulfato Triptose (LST) com período de incubação de 48h e teste confirmativo Caldo Verde Brilhante Bile 2% (VB) com período de incubação de 48h, de acordo com o relatório do laboratório contratado.

7. RESULTADOS

7.1 CONTROLE DE QUALIDADE

A fim de se certificar a confiabilidade dos resultados analisados neste trabalho, utilizou-se de diversas formas de controle de qualidade para os métodos empregados: ICP-MS; Cromatografia iônica; Espectrofotometria UV-vis.

7.1.1 ICP-MS

Os resultados obtidos para o limite de detecção (LD) dos elementos químicos analisados via ICP-MS estão expressos na **Tabela 7.1**.

Tabela 7.1 - Limite de detecção - ICP-MS.

Limite de detecção ICP-MS (ng mL ⁻¹)					
Li	0,01	Ga	0,001	Nd	0,005
Be	0,007	Ge	0,001	Sm	0,001
B	1,2	As	0,005	Eu	0,0005
Na	2,0	Se	0,7	Gd	0,001
Mg	0,2	Rb	0,01	Tb	0,0003
Al	0,4	Sr	0,009	Dy	0,0010
Si	913	Y	0,005	Ho	0,0002
K	47	Zr	0,004	Er	0,0005
Ca	9	Nb	0,008	Tm	0,0002
Sc	0,4	Mo	0,004	Yb	0,0100
Ti	0,08	Ag	0,001	Lu	0,0002
V	0,003	Cd	0,004	Hf	0,0005
Cr	0,20	Sn	0,07	Ta	0,005
Mn	0,03	Sb	0,001	W	0,001
Fe	1,6	Cs	0,0005	Tl	0,0003
Co	0,006	Ba	0,009	Pb	0,002
Ni	0,04	La	0,006	Bi	0,0007
Cu	0,05	Ce	0,007	Th	0,005
Zn	0,10	Pr	0,001	U	0,002

Para a certificação dos resultados, foi analisado o material de referência SLRS-5 (*River water reference material for trace metals*) junto com as amostras. Os valores obtidos, assim como os valores certificados e compilados (Yeghicheyan *et al*, 2013) com as incertezas estão reunidos na **Tabela 7.2**.

Tabela 7.2 - Resultados obtidos em ng mL⁻¹ do material de referência SLRS-5, valores certificados e compilados (Yeghicheyan *et al*, 2013).

	Medido	Cert. ± Incert.	Compilação		Medido	Cert. ± Incert.	Compilação
Li	0,46	-	0,45±0,09	Ag	<LD	-	0,0098±0,0008
Be	<LD	0,005	0,0046	Cd	0,02	0,006±0,0014	0,007±0,004
B	7,26	-	6,56±0,91	Sn	<LD	-	0,005±0,0004
Na	4833	5380±100	5461±1016	Sb	0,34	0,3	0,32±0,07
Mg	2554	2540±160	2518±297	Cs	0,0046	-	0,0049±0,0019
Al	45,8	49,5±5	48,7±7,9	Ba	14,8	14±0,5	14,2±1,4
Si	1938	-	1922±165	La	0,2132	-	0,2072±0,0128
K	877	839±36	859±142	Ce	0,2729	-	0,2523±0,0597
Ca	10427	10500±400	10320±1185	Pr	0,0457	-	0,0491±0,0072
Sc	<LD	-	0,017±0,041	Nd	0,1959	-	0,1921±0,0464
Ti	3,21	-	1,86±0,34	Sm	0,0357	-	0,0337±0,0044
V	0,38	0,317±0,033	0,338±0,045	Eu	0,0063	-	0,0061±0,0011
Cr	<LD	0,208±0,023	0,217±0,041	Gd	0,0307	-	0,0267±0,0044
Mn	3,53	4,33±0,18	4,2±0,5	Tb	0,0037	-	0,0034±0,0006
Fe	113	91,2±5,8	91,4±12,7	Dy	0,0208	-	0,0191±0,002
Co	0,06	0,05	0,056±0,011	Ho	0,0037	-	0,0037±0,0004
Ni	0,58	0,476±0,064	0,477±0,135	Er	0,0128	-	0,0109±0,0012
Cu	18,7	17,4±1,3	17,5±2,6	Tm	0,0016	-	0,0015±0,0005
Zn	1,25	0,845±0,095	0,993±0,145	Yb	0,0108	-	0,0101±0,0016
Ga	0,01	-	0,02±0,01	Lu	0,0019	-	0,0017±0,0004
Ge	<LD	-	0,015±0,014	Hf	0,002	-	-
As	0,39	0,413±0,039	0,388±0,09	Ta	<LD	-	-
Se	<LD	-	-	W	0,003	-	0,014±0,018
Rb	1,30	-	1,24±0,37	Tl	0,0037	-	0,0039±0,0024
Sr	56,6	53,6±1,3	53,8±5,7	Pb	0,086	0,081±0,006	0,083±0,025
Y	0,12	-	0,112±0,009	Bi	0,0011	-	0,0009±0,0003
Zr	0,04	-	0,02±0,03	Th	0,0139	-	0,0136±0,0033
Nb	<LD	-	0,0036±0,0016	U	0,095	0,093±0,006	0,093±0,015
Mo	0,20	0,27±0,04	0,22±0,02				

Os valores medidos em sua maioria mostram-se dentro de uma variação de ±10% dos valores certificados/compilados. Contudo, alguns estão bem acima, como o Cd (154%), Ti (72%), Fe (24%) e Ni (22%). Além disso, o Zn e o Mo se destacam tanto pela diferença entre o valor certificado, 48% e -27%, respectivamente, quanto pelo compilado, Zn (26%) e Mo (11%). Por fim, o W se mostra bem abaixo do valor esperado, -80%, no entanto, ele ainda está dentro da faixa de incerteza, diferentemente dos outros, que a exceção do Ni e Mo, estão acima desta faixa.

7.1.2 Cromatografia iônica

Para a certificação da qualidade dos valores obtidos por cromatografia de íons, faz-se a avaliação pela diferença relativa do balanço de carga (BC), a qual esta expressa na **Equação 1**, em que as concentrações dos cátions e ânions estão em meq L⁻¹. Todavia, de acordo com Trick *et al.* (2008), é necessário ter a análise química completa para se efetuar este cálculo, e os autores ainda concluem que a percentagem de balanço iônico deve ser inferior a ±5% (**Tab.7.3**).

$$\text{Erro do BC (\%)} = \frac{(Na+K+Ca+Mg)-(HCO^3+Cl+SO^4+NO^3)}{(Na+K+Ca+Mg+HCO^3+Cl+SO^4+NO^3)} \times 100 \quad (1)$$

Tabela 7.3 - Valores de balanço de cargas para as amostras de águas estudadas.

RBF 1A	RBF 1B	RBF 2	RBF 3	RBF 4	RBF 5	RBF 6	RBF 7	RBF 8	RBF 9	RBF 10	RBF 11	RBF 12	RBF 13	RBF 14
-1,17	-0,93	-1,13	-2,97	-5,17	0,10	-1,76	-5,21	-0,97	-2,71	-1,44	-1,72	-	0,36	0,11

De modo geral, o balanço de carga foi satisfatório entre todas as amostras. O ponto RBF-12 apresentou concentrações de íons muito baixas, o que impossibilitou o cálculo do balanço de carga nesta amostra.

7.1.3 Espectrofotometria UV-vis

O controle de qualidade na análise dos nutrientes inorgânicos se baseou nos resultados de análise dos brancos e em duplicatas, além de uma comparação estatística com os dados obtidos pelo ICP-MS.

Os valores obtidos nos brancos, em geral, são inferiores a 10% da média encontrada para os nutrientes, sendo 10% para as amostras e 3% para as amostras periódicas de fosfato, e para as amostras e amostras periódicas de sílica são, respectivamente, 0,08% e 0,07%, não comprometendo as medições.

As análises em duplicata mostraram uma variação pequena entre os resultados, como pode ser visto na **Tabela 7.4**, em que as variações de absorvância em relação ao desvio-padrão relativo – coeficiente de variação – resultam baixos valores, com exceção das amostras RBF-3 e RBF-12, em que a DPR% são em torno de 76% e 56%, respectivamente, nas análises de fosfato das águas naturais.

Tabela 7.4 - Desvio-padrão relativo dos valores de absorvância analisado.

	Fosfato		Sílica	
	DPR	DPR%	DPR	DPR%
RBF - 1A	0,00	0,00	0,00	0,00
RBF - 1B	0,00	0,00	0,53	0,14
RBF - 2	0,00	0,00	0,53	0,11
RBF - 3	0,02	75,85	1,60	0,39
RBF - 4	0,00	0,00	1,07	0,29
RBF - 5	0,00	0,00	0,00	0,00
RBF - 6	0,00	0,00	1,60	0,19
RBF - 7	0,00	0,00	0,53	0,28
RBF - 8	0,04	16,24	2,67	0,45
RBF - 9	0,02	10,73	3,73	0,77
RBF - 10	0,04	16,24	0,53	0,07
RBF - 11	0,04	6,60	2,13	0,31
RBF - 12	0,06	56,41	2,67	1,77
RBF - 13	0,04	31,65	1,60	0,73
RBF - 14	0,04	19,38	2,67	1,32

A sílica foi analisada tanto pelo espectrofotômetro UV-vis quanto pelo ICP-MS, o que possibilitou a comparação estatística dos resultados (**Tab. 7.5**) e a validação do método empregado na Espectrofotometria, pois todas as amostras mostraram uma variação abaixo de 10%, sendo um intervalo entre 1,85% (RBF-3) e 8,05% (RBF-9).

Tabela 7.5 – Diferenças percentuais relativas entre as concentrações de sílica analisada por espectrofotometria e por ICP-MS.

	DPR	DPR%
RBF - 1A	1,00	4,70
RBF - 1B	1,31	6,20
RBF - 2	1,41	4,91
RBF - 3	0,45	1,85
RBF - 4	1,42	6,84
RBF - 5	0,84	7,14
RBF - 6	3,13	6,53
RBF - 7	0,69	6,49
RBF - 8	2,51	7,50
RBF - 9	2,17	8,05
RBF - 10	2,47	6,09
RBF - 11	2,61	6,74
RBF - 12	0,49	5,75
RBF - 13	0,84	6,84
RBF - 14	0,79	7,00

7.1.4 Amostras em Duplicata

Durante a amostragem foi coletada uma amostra para duplicata (RBF-1B), a qual foi preparada e analisada como uma amostra distinta. A **Tabela 7.6** expõe as diferenças percentuais entre os valores da RBF-1A e a RBF-1B.

Tabela 7.6 - Diferença percentual (%) entre os parâmetros na duplicata.

Parâmetros	Diferença Percentual (%)	Parâmetros	Diferença Percentual (%)
pH	0,67	Co	1,64
Eh	14,64	Cu	7,39
CE	2,57	Zn	21,42
OD	17,66	Ge	65,02
T	30,56	Rb	0,48
HCO ₃ ⁻	0,12	Sr	0,58
COD	0,01	Sb	77,07
Si	0,71	La	2,02
Si - ICPMS	2,33	Ce	2,88
SO ₄ ²⁻ -S	0,69	Pr	1,12
Mg ²⁺	1,71	Nd	0,72
Ca ²⁺	0,62	Sm	0,97
B	5,11	Eu	9,15
Na	0,44	Gd	30,46
Mg	0,20	Tb	30,59
Si	2,33	Dy	6,33
K	0,25	Ho	12,36
Ca	5,37	Er	4,51
Sc	2,92	Tm	10,92
Ti	3,88	Tl	0,34
V	3,62	U	10,32
Mn	0,09		

Os parâmetros que apresentaram os mesmos valores ou estão abaixo do limite de detecção não foram avaliados. De maneira geral, aproximadamente 75% dos valores estão em torno de 5% de variação, sendo o COD que apresenta a menor variação, 0,01%. Contudo, vale destacar os altos valores de variação para Sb (77%) e Ge (65%), e outros valores na faixa dos 30% (Gd e Tb), 20% (Zn) e 10% (Eh, OD, Ho, Tm e U). À medida que a concentração do elemento diminui, a reprodutibilidade do resultado em

amostra em duplicata aumentou. Por outro lado, a ampla maioria dos valores obtidos nas amostras em duplicata é aceitável e mostra a qualidade da análise.

7.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos das amostras foram medidos no mesmo dia da coleta e seus valores estão apresentados na **Tabela 7.7**, a qual também expõe os valores de pH e OD padronizados pelo CONAMA e Ministério da Saúde.

Tabela 7.7 - Parâmetros físico-químicos das amostras (pH, Eh, CE, OD e T). Valores em negrito estão em desacordo com o CONAMA ou Ministério da Saúde.

Amostra	pH	Eh (mV)	Cond. Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	OD (mg L^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)
RBF - 1A	5,54	287	139,90	3,80	23,57
RBF - 1B	5,58	336	136,40	3,23	18,05
RBF - 2	5,45	344	186,55	3,43	19,85
RBF - 3	4,77	343	40,61	4,41	21,97
RBF - 4	4,66	339	97,10	4,34	21,61
RBF - 5	6,66	496	166,43	4,78	21,40
RBF - 6	5,95	324	121,64	3,54	22,54
RBF - 7	3,96	363	424,75	4,95	19,23
RBF - 8	5,65	300	284,80	3,62	20,45
RBF - 9	5,61	276	82,40	4,09	20,03
RBF - 10	5,70	278	307,00	4,27	24,30
RBF - 11	5,71	281	164,28	4,61	22,62
RBF - 12	5,01	295	5,18	4,18	23,48
RBF - 13	7,24	454	170,29	4,22	23,28
RBF - 14	7,14	417	156,23	4,19	23,50
Média*	5,58	324	139,90	4,18	21,60
CONAMA**	6 a 9	-	-	>6	-
M.S***	6 a 9,5	-	-	-	-

*Média dos valores com exceção das amostras RBF-13 e RBF-14.

**CONAMA – Resolução nº 357/05.

***Ministério da Saúde – Portaria 2.914/2011.

De acordo com a tabela (**Tab. 7.7**), a média de pH das águas naturais da região é de 5,58, ácida, sendo 3,96 (RBF-7) a menor e 6,66 (RBF-5) a maior. As médias foram calculadas sem as amostras RBF-13 e 14, pois estas são provenientes do abastecimento público. De modo geral, apenas três amostras (RBF-5; RBF-13; RBF-14) mostraram-se dentro da faixa regulada pelos órgãos reguladores.

O potencial Redox, por sua vez, oscila entre 276,37 mV na amostra RBF-9 e 496,3 mV na amostra RBF-5, com média em 324,57 mV. Contudo a maior variação físico-química está na condutividade elétrica, cuja média é 139,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, em que o

menor valor corresponde a aproximadamente 4% da média (5,18 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – RBF-12) e o maior valor corresponde a 303% da média (424,75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – RBF-7).

Por fim, o oxigênio dissolvido não apresenta valores acima do regulado pelo CONAMA (2005), sendo o maior valor obtido 4,95 mg L^{-1} , da amostra RBF-7, e o menor da amostra RBF-1B, 3,23 mg L^{-1} . O mesmo pode ser observado nas amostras analisadas periodicamente referente ao ponto RFB-2 (**Tab. 7.8**).

Tabela 7.8 - Parâmetros físico-químicos temporal das amostras da fonte RBF – 2 (pH, Eh, CE, OD, T) no período de 17 de agosto a 31 de outubro de 2016.

Amostra	Data	pH	Eh (mV)	Cond. Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	OD (mg/L)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Amostra	Data	pH	Eh (mV)	Cond. Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	OD (mg/L)	T ($^{\circ}\text{C}$)				
1	17/ago	5,50	155	247	5,77	18,8	28	26/set	5,52	576,5	193,3	2,88	22,3				
2	18/ago	5,23	315	247	5,53	18,6	29	27/set	5,51	584,9	188,9	3,06	22,4				
3	19/ago	5,25	386	245	5,48	19,6	30	28/set	5,52	580,8	189,2	2,79	22,6				
4	20/ago	5,23	344	245	4,91	20,4	31	03/out	5,56	312,3	164,2	5,28	21,4				
5	21/ago	5,23	328	245	5,66	20,4	32	05/out	5,50	299,1	159,1	4,29	22,7				
6	22/ago	5,25	356	244	4,96	20,8	33	06/out	5,58	310,2	159	5,19	22,7				
7	23/ago	5,23	332	243	4,80	21,8	34	07/out	5,50	313,8	155,2	4,55	23,8				
8	24/ago	5,33	270	243	4,98	22,7	35	08/out	5,49	267,5	155,1	4,38	23,9				
9	25/ago	5,31	275	246	4,40	24,7	36	10/out	5,47	298,6	155,5	3,77	23,7				
10	26/ago	5,28	325	241	4,01	24,5	37	12/out	5,18	313,4	158,3	3,29	22,9				
11	27/ago	5,36	291	248	4,77	24,5	38	13/out	5,44	317,1	159	3,75	22,8				
12	28/ago	5,30	220	240	4,27	24,6	39	14/out	5,46	313,9	158,7	2,83	22,8				
13	29/ago	5,32	227	241	4,68	24,4	40	15/out	5,55	329,5	158	2,80	23				
14	30/ago	5,31	236	240	4,92	24,3	41	16/out	5,45	327,2	156,2	2,83	23,5				
15	31/ago	5,33	291	242	5,19	24,4	42	17/out	5,45	327,8	153,7	2,70	24,2				
16	02/set	5,31	233	240	4,80	24,6	43	18/out	5,28	262,7	181,6	5,89	22,9				
17	03/set	5,29	215	239	3,99	25	44	21/out	5,29	258,3	181,8	5,32	23,2				
18	16/set	5,77	346	189	5,81	19,1	45	22/out	5,29	267,7	187,5	4,75	23,2				
19	17/set	5,63	315	189	5,10	18,5	46	23/out	5,31	265,2	182,6	4,78	23,3				
20	18/set	5,51	315	188	4,52	19,4	47	25/out	5,29	270,1	181,6	5,21	23,2				
21	19/set	5,53	295	188	4,83	19,7	48	26/out	5,12	238,7	179,5	4,02	22,3				
22	20/set	5,40	350	187	4,57	20	49	28/out	5,23	245	180,9	4,54	22,1				
23	21/set	5,46	299	188	3,87	21	50	29/out	5,28	252,3	180,6	4,23	22,1				
24	22/set	5,43	219	189	4,14	20,7	51	30/out	5,28	256,8	181,3	3,55	22,3				
25	23/set	5,47	580	187	4,00	20,1	52	31/out	5,29	261,3	183,4	3,70	22,8				
26	24/set	5,60	535	190	3,11	22,6	CONAMA*						6 a 9	-	-	>6	-
27	25/set	5,53	563	189	3,16	22,4	M.S**						6 a 9,5	-	-	-	-

*CONAMA – Resolução nº 357/05 **Ministério da Saúde – Portaria 2.914/2011

Os pH das amostras coletadas de agosto a outubro/2016 variaram entre 5,12 (amostra 48 – 26/Out) e 5,77 (amostra 18 – 16/Set), tendo em média 5,35. Desta forma, não houve nenhum dia em que o pH estivesse na faixa de valores regulado pelo CONAMA (2005) ou pelo Ministério da Saúde (2011), sendo a média 10% menor que o permitido. Mas vale ressaltar que é apenas 2% menor que o valor medido das amostras de campo (**Tab. 7.7**).

O Eh possui uma maior variação entre os seus valores, aproximadamente 73%, em que o menor registrado é o do dia 17/ago. (155,4 mV) e o maior no dia 27/set. (584,9 mV), mas a média é de 304,8 mV.

Diferentemente do Eh, a condutividade elétrica mostra uma menor oscilação entre os dados, tendo como menor valor, o obtido do dia 17/out (153,7 $\mu\text{S/cm}$) e o maior, no dia 27/ago (248,9 $\mu\text{S/cm}$). A variação foi em torno de 40%, com média de 188,55 $\mu\text{S/cm}$.

Por fim, a média de oxigênio dissolvido nas amostras periódicas foi de 4,5 mg L⁻¹, sendo o menor valor (2,7 mg L⁻¹ – 17/out), 60% da média, e o maior (5,89 mg L⁻¹ – 18/out), 130% da média. Vale ressaltar que não foi registrado nenhum valor acima do regulado pelo CONAMA (2005). Entretanto, estes valores devem ser usados apenas como referência, pois as análises foram realizadas em amostras paradas, em que possivelmente houve consumo de oxigênio por microorganismos aeróbicos.

As temperaturas medidas não refletem a temperatura da água natural na fonte, pois essas medições não foram feitas imediatamente no local de coleta, sendo as amostras guardadas em refrigeradores a fim de se manter suas características. A temperatura foi utilizada apenas para ajustes nos parâmetros físico-químicos (e.g. pH, OD, condutividade elétrica, Eh), os quais são sensíveis à temperatura (os ajustes são realizados pelo próprio equipamento utilizado na obtenção dos dados).

7.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS

7.3.1 Alcalinidade

Os valores de alcalinidade (**Tab. 7.9**) mostram uma grande variação da concentração de HCO_3^- entre as fontes estudadas, sendo que nos pontos RBF-7 e 12 o bicarbonato não estava presente devido ao pH ácido (presença de ácido carbônico, não medido). O ponto RBF-6 foi o que apresentou a maior concentração deste composto (70 mg L^{-1}), ou seja, aproximadamente 357% acima da média geral, (19,6 mg L^{-1}).

Tabela 7.9 - Alcalinidade das amostras estudadas, em mg L^{-1} .

Amostras	Alcalinidade [HCO_3^-] (mg L^{-1})
RBF - 1A	32,81
RBF - 1B	32,77
RBF - 2	17,44
RBF - 3	7,05
RBF - 4	4,89
RBF - 5	26,00
RBF - 6	70,10
RBF - 7	0,00
RBF - 8	22,83
RBF - 9	19,69
RBF - 10	24,35
RBF - 11	12,42
RBF - 12	0,00
RBF - 13	24,55
RBF - 14	21,31
Média*	19,67

* Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

7.3.2 Carbono Orgânico Dissolvido

Para a análise de COD fez-se a curva de calibração (**Fig. 7.1**), em que o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ) e o limite de identificação (LI) foram 154,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, 602,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 308,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já o coeficiente de correlação foi de 0,999.

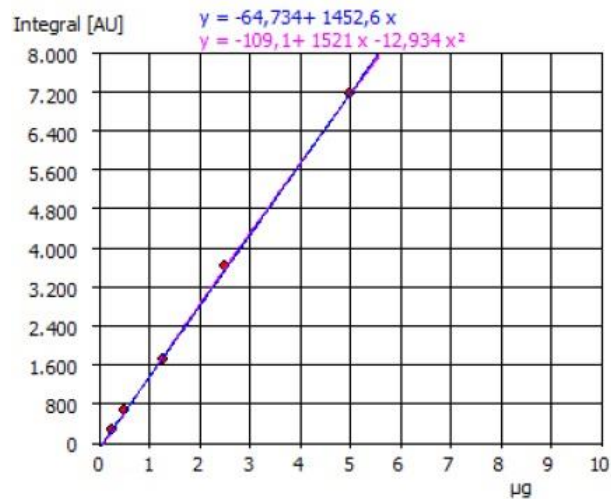


Figura 7.1 - Curva de calibração do carbono orgânico dissolvido.

Os valores de COD obtidos estão na **Tabela 7.10**.

Tabela 7.10 - Concentração de carbono orgânico dissolvido nas amostras em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Amostras	COD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
RBF - 1A	712,9
RBF - 1B	712,8
RBF - 2	492,9
RBF - 3	485,7
RBF - 4	573,9
RBF - 5	3030
RBF - 6	716,9
RBF - 7	2100
RBF - 8	594,4
RBF - 9	758,0
RBF - 10	880,2
RBF - 11	1110
RBF - 12	893,7
RBF - 13	3270
RBF - 14	2750
Média*	716,9

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

A **Tabela 7.10** mostra que a amostra de água natural com maior concentração de COD é a RBF-5 ($3030 \mu\text{g L}^{-1}$). Contudo, vale destacar que o maior valor entre todas as amostras é aquele da água distribuída pela Sanasa (RBF-13 - $3270 \mu\text{g L}^{-1}$). A média de COD para as águas naturais foi calculada sem as concentrações das amostras RBF-13

e 14, sendo em torno de $717 \mu\text{g L}^{-1}$, com o menor valor encontrado na amostra RBF-3 ($485,7 \mu\text{g L}^{-1}$).

7.3.3 Nutrientes inorgânicos

As concentrações de fosfato e sílica foram obtidas a partir das suas respectivas curvas de calibração (**Fig.7.2-7.3**) e seus valores estão expostos na **Tabela 7.11**.

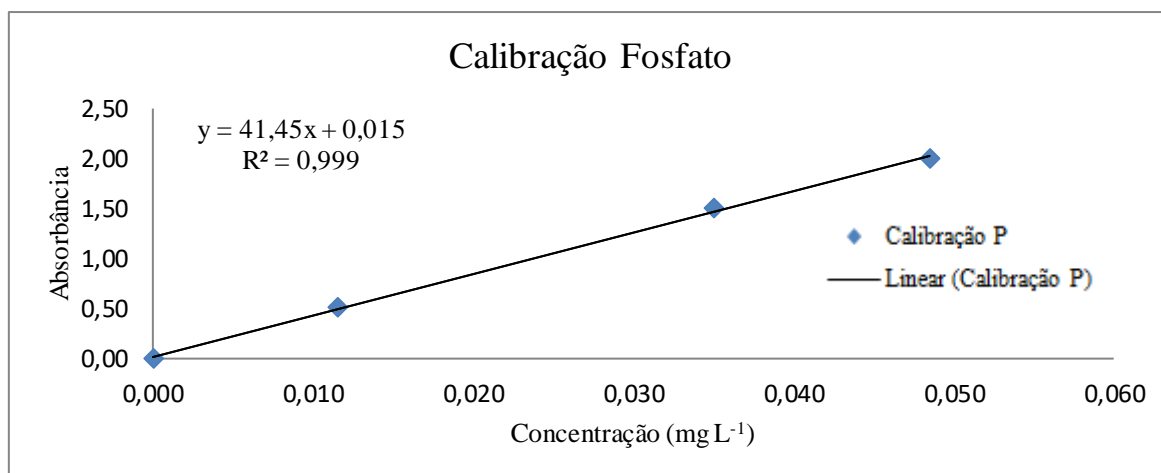


Figura 7.2 – Curva de calibração para o fosfato.

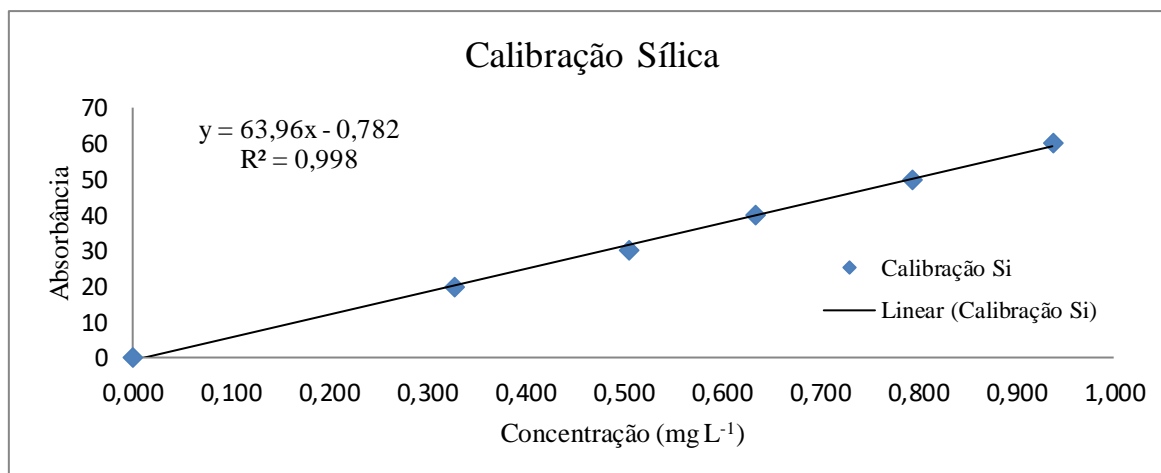


Figura 7.3 – Curva de calibração para a sílica.

De modo geral, as duas curvas de calibração são satisfatórias, pois para que se tenha uma confiabilidade nos resultados um maior grau de correlação é desejável, ou seja, para que as previsões feitas pela curva tenham pequenas incertezas, é necessário que o R^2 seja próximo de 1 (LGC, 2003). Neste estudo, o R^2 do fosfato foi 0,999 e da sílica foi 0,998.

Entre os valores de fosfato, destaca-se como mais alto o ponto RBF-6, com $0,128 \text{ mg L}^{-1}$, e o mais baixo, os pontos RBF-1A e B e RBF-4, ambos com $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ – próximos ao limite de detecção do equipamento. A média nas amostras das águas

naturais foi de 0,019 mg L⁻¹. De acordo com o CONAMA (2005), as concentrações da RBF-6 e RBF-7 estão levemente acima do permitido (0,1 mg L⁻¹), sendo 28% e 8% maiores, respectivamente.

Já a sílica apresenta em média, nas águas naturais da região, 24,67 mg L⁻¹, sendo o ponto RBF-6 o de maior concentração (51,13 mg L⁻¹), 207% maior que a média, e o ponto RBF-12 o de menor concentração (9,05 mg L⁻¹), 63% menor que a média.

Vale ressaltar que os valores obtidos para as amostras RBF-13 e 14 são 50% menores que a média de sílica e já para o fosfato há uma diferença entre a RBF-13, que tem um valor menor que a média, 0,013 mg L⁻¹, e a RBF-14, que está acima da média, 0,02 mg L⁻¹.

Tabela 7.11 - Concentrações dos nutrientes inorgânicos em mg L⁻¹.

Amostras	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sílica (mg L ⁻¹)
RBF - 1A	0,001	22,340
RBF - 1B	0,001	22,500
RBF - 2	0,048	30,123
RBF - 3	0,003	24,678
RBF - 4	0,001	22,148
RBF - 5	0,005	12,604
RBF - 6	0,128	51,133
RBF - 7	0,108	11,355
RBF - 8	0,024	35,952
RBF - 9	0,019	29,098
RBF - 10	0,024	42,998
RBF - 11	0,060	41,364
RBF - 12	0,011	9,049
RBF - 13	0,013	13,085
RBF - 14	0,020	12,124
Média*	0,019	24,678
LD	0,004	0,01
CONAMA**	0,1	-

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

**CONAMA – Resolução nº 357/05.

LD – Limite de detecção.

A análise periódica de fosfato e sílica no ponto RBF-2 mostrou variação semelhante ao longo do tempo, sendo de 67% a diferença entre o maior e menor valor analisado (**Tab. 7.12**). Para o fosfato, o dia 14/out mostrou a maior concentração (0,079 mg L⁻¹) e o dia 17/ago, apresentou a menor (0,026 mg L⁻¹). A média de fosfato nesta

fonte foi de 0,063 mg L⁻¹. Vale ressaltar que todos os valores encontrados estão abaixo do valor máximo permitido pelo CONAMA (2005). A sílica apresentou maior concentração no dia 24/ago, com 29,74 mg L⁻¹, e em no dia 10/out, com 9,91 mg L⁻¹. A média de concentração foi de 29 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 7.12 - Concentração dos nutrientes inorgânicos na amostra coletada periodicamente no ponto RBF-2.

Amostra	Data	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sílica (mg L ⁻¹)	Amostra	Data	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sílica (mg L ⁻¹)
1	17/ago	0,026	29,55	29	27/set	0,067	28,33
2	18/ago	0,055	29,26	30	28/set	0,069	27,87
3	19/ago	0,055	29,26	31	03/out	0,069	28,05
4	20/ago	0,057	29,19	32	05/out	0,061	28,09
5	21/ago	0,061	29,00	33	06/out	0,067	28,02
6	22/ago	0,063	29,10	34	07/out	0,049	27,87
7	23/ago	0,059	29,55	35	08/out	0,069	27,72
8	24/ago	0,059	29,74	36	10/out	0,045	9,91
9	25/ago	0,063	28,94	37	12/out	0,073	27,93
10	26/ago	0,061	28,81	38	13/out	0,069	28,33
11	27/ago	0,061	29,16	39	14/out	0,079	10,39
12	28/ago	0,065	29,00	40	15/out	0,071	28,05
13	29/ago	0,065	29,13	41	16/out	0,073	28,15
14	30/ago	0,055	29,13	42	17/out	0,075	28,21
15	31/ago	0,063	28,52	43	18/out	0,063	28,60
16	02/set	0,067	28,36	44	21/out	0,069	28,60
17	03/set	0,063	28,94	45	22/out	0,069	28,48
18	16/set	0,065	29,19	46	23/out	0,071	28,60
19	17/set	0,065	28,68	47	25/out	0,073	28,66
20	18/set	0,063	28,55	48	26/out	0,067	28,66
21	19/set	0,065	29,23	49	28/out	0,075	28,60
22	20/set	0,057	27,30	50	29/out	0,073	28,60
23	21/set	0,063	27,78	51	30/out	0,071	28,05
24	22/set	0,065	27,81	52	31/out	0,073	28,54
25	23/set	0,061	27,75	Média*		0,063	28,97
26	24/set	0,059	27,96	LD		0,004	0,01
27	25/set	0,069	28,24	CONAMA**		0,1	-
28	26/set	0,069	28,09				

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

**CONAMA – Resolução nº 357/05.

LD – Limite de detecção.

7.3.4 Íons

As concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , $\text{NH}_4^+\text{-N}$) e ânions (F^- , Cl^- , Br^- , $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$) nas águas naturais estão abaixo dos padrões estipulados pelo CONAMA (2005) e Ministério da Saúde (2011) (**Tab. 7.13**), a exceção do nitrato, que nas amostras RBF-2, RBF-7, RBF-8, RBF-10 e RBF-11, estão acima em 7%, 279%, 220%, 219% e 22%, respectivamente, dos valores máximos permitidos. O nitrato, além das amostras acima do permitido, apresentou média de 4,25 mg L^{-1} , com o menor valor detectado na amostra RBF-12, 0,03 mg L^{-1} .

De modo geral nas amostras de águas naturais, a concentração do ânion F^- variou de 0,02 mg L^{-1} (RBF-8) a 0,66 mg L^{-1} (RBF-5), salientando-se que algumas amostras apresentaram fluoreto menor que o limite de detecção ($<0,001 \text{ mg L}^{-1}$; pontos não detectados RBF-3/4/10/12). O Cl^- , por sua vez, está em média de 14,4 mg L^{-1} , variando de 0,06 mg L^{-1} (RBF-12) a 56,4 mg L^{-1} (RBF-7). O nitrito ($\text{NO}_2^-\text{-N}$) só foi detectado na amostra RBF-10 com 0,05 mg L^{-1} . Já o sulfato ($\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$) apresenta maior valor na amostra RBF-7 (2,07 mg L^{-1}), sendo em torno de 254% maior que a média (0,815 mg L^{-1}), e o menor valor na amostra RBF-9 (0,05 mg L^{-1}). No ponto RBF-12 não foi detectado sulfato. A exemplo do nitrito, o Br^- só foi detectado em uma amostra de água natural, a RBF-5 com 0,09 mg L^{-1} . Por fim, entre os ânions, o fosfato teve apenas duas amostras com valores detectados, a RBF-6 e RBF-7, com 0,04 mg L^{-1} e 0,03 mg L^{-1} cada.

Entre os cátions, destaca-se o baixo valor encontrado na amostra RBF-12 (0,48 mg L^{-1}) para sódio, sendo aproximadamente 96% menor que a média (11 mg L^{-1}). Em contrapartida, a amostra RBF-7 está 400% acima, com 44,2 mg L^{-1} . O nitrogênio amoniacal total e o Li^+ foram pouco detectados nas amostras, com destaque para o ponto RBF-5 que apresentou 0,72 mg L^{-1} de $\text{NH}_4^+\text{-N}$, e para o ponto RBF-10 que contém 0,007 mg L^{-1} de Li^+ . Já o K^+ , varia de a $<0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (RBF-12) a 10,6 mg L^{-1} (RBF-11), com média de 5,95 mg L^{-1} . O Mg^{2+} , por sua vez, está em média de 2,9 mg L^{-1} nas águas naturais, sendo a maior concentração detectada na amostra RBF-8, com 8,02 mg L^{-1} , e a menor na amostra RBF-3, com 0,87 mg L^{-1} . Não foi detectado Mg^{2+} na amostra RBF-12, assim como também não foi detectado Ca^{2+} , cuja concentração média nas águas analisadas foi de 8,46 mg L^{-1} , com variação de 1,33 mg L^{-1} (RBF-3) a 16,9 mg L^{-1} (RBF-7).

Convém ressaltar que as médias foram calculadas apenas para os íons que apresentaram quantidade representativa de valores detectados nas águas naturais, sendo assim, não há valores médios representativos de NO_2^- -N, Br^- , PO_4^{3-} -P, Li^+ e NH_4^+ -N, cujos valores foram majoritariamente abaixo dos limites de detecção da cromatografia iônica. Além do mais, não foi incluído no cálculo da média os valores detectados nas amostras de água distribuída pela Sanasa (RBF-13/14).

Em geral, os valores de íons encontrados na água de abastecimento municipal de Campinas não destoaram da faixa de valores detectados nas amostras das fontes, mas vale destacar as altas concentrações de F^- (0,71 mg L^{-1}) e Cl^- (35,7 mg L^{-1} (RBF-13) e 31 mg L^{-1} (RBF-14)), além de Br^- na amostra RBF-13 (0,11 mg L^{-1}) e NH_4^+ -N (0,71 mg L^{-1} e 0,69 mg L^{-1} , nas amostras RBF-13 e 14, respectivamente). Porém, as concentrações de nitrato são menores nestas amostras de água de abastecimento municipal, quando comparadas às médias das águas naturais estudadas, sendo 1,23 mg L^{-1} (RBF-13) e 1,57 mg L^{-1} (RBF-14). O mesmo pode ser dito para as concentrações de Mg^{2+} com 1,65 mg L^{-1} na RBF-13 e 1,61 mg L^{-1} na RBF-14.

Tabela 7.13 - Concentração de cátions e ânions nas amostras em mg L^{-1} .

Amostra	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S	Br ⁻	NO ₃ ⁻ -N	PO ₄ ³⁻ -P	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺ -N	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
mg L ⁻¹													
RBF -1A	0,05	14,4	nd	1,44	nd	3,73	nd	nd	13,1	nd	6	2,87	6,38
RBF -1B	0,05	14,4	nd	1,45	nd	3,73	nd	nd	13,1	nd	6	2,92	6,42
RBF - 2	0,03	22,4	nd	0,25	nd	10,7	nd	<0,004	10,8	nd	3,89	7,03	10,5
RBF - 3	nd	2	nd	0,37	nd	1,87	nd	nd	1,8	nd	3,77	0,87	1,33
RBF - 4	nd	5,22	nd	0,18	nd	8,11	nd	nd	5,46	nd	7,52	2,52	2,08
RBF - 5	0,66	32,3	nd	1,69	0,09	1,23	nd	nd	11	0,72	4,75	1,52	15,2
RBF - 6	0,04	2,34	nd	0,93	nd	0,85	0,04	<0,004	7,66	nd	2,36	3,62	12,1
RBF - 7	0,07	56,4	nd	2,07	nd	27,9	0,03	nd	44,2	0,31	9,93	3,91	16,9
RBF - 8	0,02	23,4	nd	0,9	nd	22	nd	nd	24,1	nd	5,89	8,02	15,3
RBF - 9	0,05	4,04	nd	0,05	nd	4,76	nd	<0,004	5,53	nd	3,41	2,39	4,38
RBF -10	nd	29,1	0,05	0,73	nd	21,9	nd	0,007	23,1	nd	7,38	5,71	22,1
RBF -11	0,06	14,5	nd	0,49	nd	12,2	nd	0,004	15,6	nd	10,6	2,45	6,43
RBF -12	nd	0,06	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	0,48	nd	<0,05	nd	nd
RBF -13	0,71	35,7	nd	1,77	0,11	1,23	nd	nd	11,6	0,71	5,21	1,65	15,5
RBF -14	0,71	31	nd	1,63	nd	1,57	nd	nd	10,6	0,69	4,44	1,61	13,6
LD	0,001	0,015	0,005	0,01	0,005	0,003	0,015	0,004	0,02	0,02	0,05	0,03	0,05
Média*	0,05	14,4	-	0,815	-	4,245	-	-	11	-	5,945	2,895	8,465
Conama**	1,4	250	1,0	250	-	10	0,1	2,5	-	3,7	-	-	-
M.S.***	1,5	250	1,0	250	-	10	-	-	200	-	-	-	-

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

**CONAMA – Resolução nº 357/05.

***Ministério da Saúde – Portaria 2.914/2011.

LD – Limite de detecção.

nd – não detectado.

7.3.5 Metais

Os metais foram divididos em três tabelas para uma melhor avaliação. Deste modo, a **Tabela 7.14** contém os valores dos metais que não são utilizados como parâmetros de qualidade de acordo com as resoluções e portarias adotadas neste trabalho. Já a **Tabela 7.15** apresenta os metais para os quais o CONAMA (2005) delimita valores máximos, e, por fim, a **Tabela 7.16** mostra as concentrações dos elementos terras raras (ETR). As médias foram calculadas excluindo as amostras RBF-13/14, para compor a concentração média das águas naturais efetivamente. Além disso, nos elementos em que a concentração estava abaixo do limite de detecção, foi adotado a metade do LD (**Tab.7.1**) para o cálculo. Por questão de representatividade, considerou-se no cálculo da média apenas os elementos detectados em no mínimo sete amostras de água natural de um total de 12.

De modo geral, foram analisados 57 elementos (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th e U) e do total, não foram detectados em nenhuma amostra de água natural os elementos Sn, Bi e Th . Outros, por sua vez, apareceram em apenas uma amostra dentre todas, são os casos das amostras RBF-7 (Zr, Fe, Se) e RBF-9 (Nb).

Ademais, com base na **Tabela 7.14**, pode-se destacar as altas concentrações encontradas na amostra RBF-7 (Na, Ti, Ga, Ge, Y, Cs, Ta, Hf, W e Tl) e as menores concentrações na amostra RBF-12 (Si, Na, K, Ca, Sc, Ga, Rb, Sr e Tl). Contudo, os outros metais aparecem em maiores concentrações nas amostras RBF-5 (Mo), RBF-6 (Si e Sc), RBF-8 (Mg e Sr), RBF-10 (Ca) e RBF-11 (K e Rb). Em contrapartida, as menores concentrações dos outros metais foram detectadas nas amostras RBF-3 (Mg e Cs), RBF-5 (Ge e Y), RBF-8 (Ge), RBF-9 (Ti) e RBF-11 (Mo), descartando os valores abaixo do limite de detecção.

Com base nos valores do CONAMA (2005) (**Tab. 7.15**), pode-se inferir que apenas três amostras mostraram valores acima do permitido, sendo elas a RBF-4, a RBF-7 e a RBF-10. Na amostra RBF-4 há alta concentração de Al (160 ng mL^{-1}), Ba (870 ng mL^{-1}) e Mn (106 ng mL^{-1}), em que são 60%, 24% e 6% maiores que o regulado, respectivamente. Na amostra RBF-7 destacam-se as elevadas concentrações

de Al (1326 ng mL^{-1}) e Mn (846 ng mL^{-1}), sendo 1226% e 746%, respectivamente, maiores que o regulado. Já a amostra RBF-10 possui alta concentração de Ba (826 ng mL^{-1}), cujo valor regulado é 700 ng mL^{-1} , ou seja, 18% menor. Sendo assim, o restante dos metais se encontra dentro dos valores permitidos. No entanto, convém destacar as elevadas concentrações, na amostra RBF-7, de Cd ($0,097 \text{ ng mL}^{-1}$), Co ($14,3 \text{ ng mL}^{-1}$), Ni ($9,42 \text{ ng mL}^{-1}$), U ($4,98 \text{ ng mL}^{-1}$), Zn ($35,5 \text{ ng mL}^{-1}$) e Pb ($6,97 \text{ ng mL}^{-1}$), quando comparadas com as outras amostras de maior concentração, sendo 115%, 459%, 125%, 309% e 633%, respectivamente. Além disso, vale ressaltar que a concentração de Pb é apenas 30% menor que o valor máximo aceito. Outras amostras que se destacam pela elevada concentração quando comparadas com as demais amostras são: RBF-5, com o Sb ($0,139 \text{ ng mL}^{-1}$); RBF-10, com o Li ($9,93 \text{ ng mL}^{-1}$); RBF-11, com o Be ($2,87 \text{ ng mL}^{-1}$).

Os elementos terras raras (ETR) (**Tab. 7.16**) mostram um padrão discrepante entre a amostra RBF-7 e as demais, estando no mínimo 7200% maior em qualquer elemento (**Fig. 7.4**).

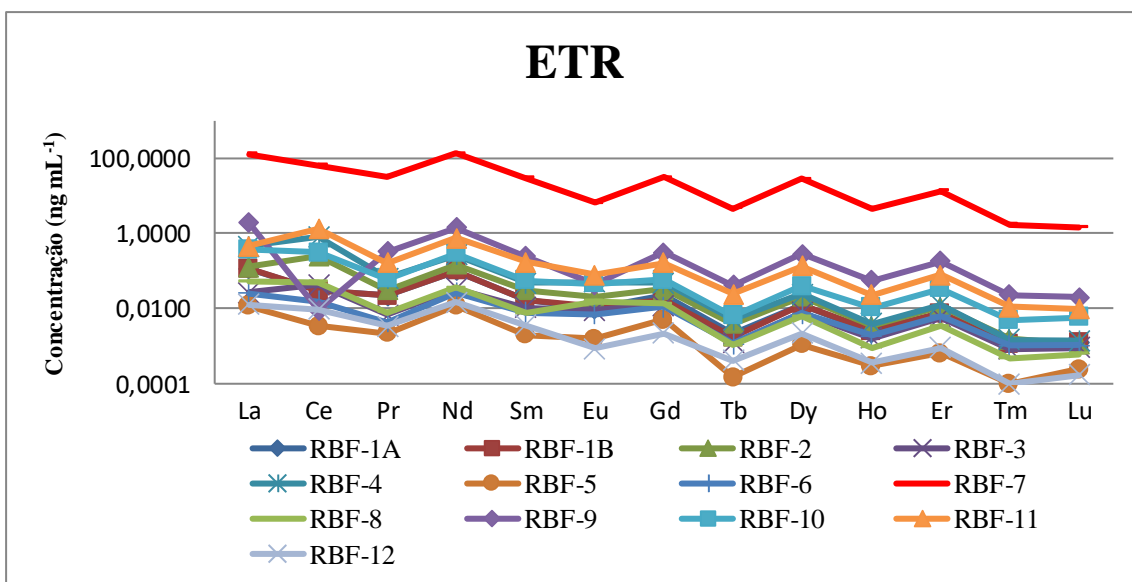


Figura 7.4 - Concentração dos Elementos Terras Raras em ng mL^{-1} .

Embora a amostra RBF-7 se destaque pela elevada concentração de todos os ETR, é importante observar que a amostra RBF-9 é a segunda com maiores concentrações – com exceção dos elementos Ce e Eu – quando comparada com as outras, especialmente com as amostras RBF-5 e RBF-12, as quais são as que apresentam menores concentrações. Vale ressaltar que foi retirado o Yb deste diagrama devido às poucas amostras com concentrações detectadas. Além do mais, nota-se um padrão serrilhado dos elementos, no entanto, isto é resolvido com a normalização dos

valores, em que neste trabalho será adotada a normalização pelo PAAS (*Post-Archean Australian Shale* – Folhelho Australiano Pós-Arqueano), a qual será expressa na discussão.

Para as amostras de água de distribuição pública, ou seja, os pontos RBF-13 e 14, destacam-se as concentrações elevadas de Mo e B, sendo na RBF-13 (0,97 ng mL⁻¹ Mo e 20,7 ng mL⁻¹ B) as maiores concentrações entre todas as amostras, além disso, a amostra RBF-14 apresenta elevadas concentrações de Ag (2,5 ng mL⁻¹), As (0,14 ng mL⁻¹), Sb (0,21 ng mL⁻¹) e Cu (7,61 ng mL⁻¹) – 15% abaixo do limite (9 ng mL⁻¹ Cu). Mas todos os valores estão dentro do limite aceito pelo CONAMA (2005).

Em relação aos ETR, essas duas amostras RBF-13 e 14 apresentam baixas concentrações, em que, na maioria dos casos, os valores estavam abaixo do limite de detecção do equipamento.

Tabela 7.14 – Concentrações de elementos químicos em amostras de água de fontes naturais da RMC (exceto os ETR). Valores em ng mL⁻¹.

	RBF-1A	RBF-1B	RBF-2	RBF-3	RBF-4	RBF-5	RBF-6	RBF-7	RBF-8	RBF-9	RBF-10	RBF-11	RBF-12	RBF-13	RBF-14	Média*
	ng mL⁻¹															
Na	11199	11150	9363	1610	4683	9604	6615	38388	20689	4749	20105	13276	473	10370	9401	9604
Mg	2932	2937	6860	947	2614	1581	3586	4083	7685	2436	5612	2497	<LD	1747	1689	2932
Si	9507	9290	12764	11118	9028	5107	20975	4661	14461	11575	17792	16895	3770	5333	4926	11118
K	5906	5892	3835	3702	7363	4679	2374	9875	5860	3362	7480	10290	51	5269	4462	5860
Ca	6646	6307	10411	1477	2456	14972	11427	17067	14922	4410	21431	6477	36	15039	12989	6646
Sc	10,3	10,0	13,2	12,2	10,1	6,27	20,3	6,17	14,6	12,1	17,5	16,9	5,14	6,86	6,46	12
Ti	0,75	0,72	0,53	0,26	<LD	0,77	0,68	1,11	0,51	0,11	0,70	0,32	<LD	0,86	0,73	0,53
Ga	<LD	<LD	<LD	0,002	0,010	0,004	0,002	0,485	<LD	0,006	0,003	0,002	0,001	0,004	0,003	0,002
Ge	0,010	0,006	0,017	0,010	0,005	0,004	0,011	0,653	0,004	0,020	0,009	0,019	0,006	0,011	0,005	0,01
Rb	12,3	12,2	5,42	9,55	18,4	12,9	0,83	15,3	9,16	9,71	3,86	21,8	0,29	14,8	12,5	9,71
Sr	113	112	144	28,3	96,3	86,1	90,0	122	266	61,6	263	111	0,48	95,5	85,0	111
Y	0,12	0,12	0,17	0,05	0,17	0,01	0,09	168	0,04	2,61	0,47	0,79	0,01	0,01	0,01	0,12
Zr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
Nb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
Mo	0,01	0,01	0,01	<LD	<LD	0,87	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	<LD	0,97	0,45	0,01
Sn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
Cs	0,06	0,06	0,01	0,02	0,25	0,11	0,003	0,59	0,14	0,05	0,01	0,01	0,03	0,12	0,11	0,05
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001	<LD	<LD	0,17	<LD	0,002	<LD	0,001	<LD	<LD	<LD	-
Ta	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	0,005	<LD	0,011	<LD	<LD	-
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	<LD	0,06	<LD	<LD	0,004	<LD	<LD	0,011	0,006	-
Tl	0,091	0,092	0,032	0,039	0,213	0,005	0,009	0,54	0,067	0,039	0,027	0,106	0,004	0,004	0,003	0,04
Bi	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002	-
Th	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

LD – Limite de detecção (Tab.7.1).

Tabela 7.15 - Concentrações de elementos químicos em amostras de água de fontes naturais da RMC (exceto os ETR). Os valores máximos regulados pelo CONAMA são mostrados (todos os valores estão em ng mL⁻¹). Elementos com concentrações acima do CONAMA estão destacados.

	RBF-1A	RBF-1B	RBF-2	RBF-3	RBF-4	RBF-5	RBF-6	RBF-7	RBF-8	RBF-9	RBF-10	RBF-11	RBF-12	RBF-13	RBF-14	Média*	Conama**
	ng mL⁻¹																
Al	<LD	<LD	10,0	3,24	160	13,8	2,97	1326	<LD	<LD	<LD	46,9	2,10	23,2	13,5	-	100
Ag	<LD	<LD	0,004	<LD	<LD	0,003	0,002	0,016	0,004	<LD	<LD	0,011	0,002	0,005	2,52	-	10
As	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,11	<LD	0,12	0,03	0,01	0,02	<LD	<LD	0,12	0,14	-	10
Sb	0,007	0,004	0,002	0,004	0,006	0,139	0,002	0,018	0,004	0,002	0,006	0,004	<LD	0,121	0,21	0,004	5
Ba	150	150	371	168	870	51,5	120	602	325	243	826	496	2,6	57,9	51,7	243	700
Be	0,02	0,02	0,24	0,54	0,94	<LD	0,07	1,28	0,05	0,13	0,03	2,87	0,01	<LD	<LD	0,07	40
B	3,99	3,80	4,98	4,17	2,30	17,6	4,76	15,5	3,61	<LD	4,35	3,14	<LD	20,7	17,7	3,99	500
Cd	<LD	0,00	0,014	0,006	0,045	<LD	0,006	0,097	0,011	0,014	0,020	0,010	<LD	0,007	<LD	0,01	1
Co	0,01	0,02	0,59	0,13	2,56	0,07	0,01	14,3	0,19	<LD	0,22	1,26	0,03	0,10	0,08	0,13	50
Cu	0,11	0,10	0,21	<LD	0,11	1,05	<LD	1,01	0,17	<LD	0,06	<LD	0,06	0,71	7,61	0,10	9
Cr	<LD	<LD	<LD	0,79	<LD	<LD	2,25	<LD	6,67	0,45	0,69	<LD	<LD	<LD	<LD	-	50
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23,2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	300
Li	0,19	0,19	4,40	0,78	0,61	0,33	2,71	2,49	1,14	2,48	9,93	5,18	0,28	0,32	0,29	1,14	2500
Mn	5,69	5,70	14,4	5,43	106	0,67	0,63	846	3,02	1,77	9,86	33,1	0,54	0,43	0,72	5,69	100
Ni	<LD	<LD	4,18	0,75	3,21	0,95	0,30	9,42	1,60	1,35	2,51	0,32	<LD	1,48	1,04	0,95	25
Pb	<LD	<LD	0,006	0,004	0,707	0,011	<LD	6,97	0,011	0,028	0,045	0,951	0,093	0,038	0,770	0,01	10
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,32	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	10
U	0,011	0,010	0,014	0,186	0,031	0,007	0,076	4,978	0,007	0,195	0,002	0,203	0,018	0,004	<LD	0,02	20
V	0,33	0,31	0,51	0,08	0,61	0,68	1,38	0,74	0,97	0,19	0,51	0,42	0,04	0,72	0,58	0,51	100
Zn	1,35	1,12	6,21	3,13	7,74	4,15	1,32	35,5	1,60	8,67	6,36	5,52	0,99	1,40	15,6	4,15	180

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

**CONAMA – Resolução nº 357/05.

LD – Limite de detecção (Tab.7.1).

Tabela 7.16 - Concentrações de elementos terras raras em amostras de água de fontes naturais da RMC. Valores em ng mL⁻¹.

	RBF-1A	RBF-1B	RBF-2	RBF-3	RBF-4	RBF-5	RBF-6	RBF-7	RBF-8	RBF-9	RBF-10	RBF-11	RBF-12	RBF-13	RBF-14	Média*
	ng mL⁻¹															
La	0,1135	0,1158	0,1310	0,0269	0,4550	0,0118	0,0258	131,4753	0,0530	1,9055	0,3754	0,4553	0,0128	0,0136	<LD	0,1158
Ce	0,0300	0,0292	0,2514	0,0436	0,8172	<LD	0,0154	67,2641	0,0501	0,0093	0,3067	1,3361	0,0096	<LD	<LD	0,0436
Pr	0,0226	0,0224	0,0308	0,0068	0,0657	0,0022	0,0044	33,2596	0,0080	0,3233	0,0629	0,1655	0,0034	0,0029	0,0012	0,0226
Nd	0,1015	0,1008	0,1493	0,0343	0,2676	0,0119	0,0264	138,1753	0,0366	1,3971	0,3031	0,7612	0,0151	0,0157	0,0087	0,1015
Sm	0,0176	0,0174	0,0311	0,0104	0,0489	0,0020	0,0079	29,3199	0,0076	0,2466	0,0572	0,1767	0,0036	0,0031	0,0021	0,0176
Eu	0,0101	0,0112	0,0196	0,0089	0,0518	0,0015	0,0073	6,6890	0,0161	0,0449	0,0454	0,0773	0,0009	0,0015	0,0022	0,0161
Gd	0,0230	0,0176	0,0325	0,0124	0,0480	0,0052	0,0113	32,0418	0,0136	0,3064	0,0601	0,1686	0,0022	0,0072	0,0044	0,0230
Tb	0,0022	0,0017	0,0040	0,0013	0,0051	<LD	0,0012	4,7296	0,0010	0,0425	0,0065	0,0240	0,0004	0,0003	<LD	0,0022
Dy	0,0121	0,0130	0,0212	0,0078	0,0241	0,0011	0,0074	28,0850	0,0060	0,2872	0,0405	0,1334	0,0022	0,0014	<LD	0,0130
Ho	0,0023	0,0026	0,0034	0,0017	0,0040	0,0003	0,0019	4,7377	0,0009	0,0574	0,0104	0,0237	0,0004	0,0003	<LD	0,0026
Er	0,0072	0,0075	0,0110	0,0058	0,0128	0,0007	0,0065	13,9194	0,0035	0,1837	0,0346	0,0778	0,0009	0,0011	0,0007	0,0075
Tm	0,0013	0,0012	0,0015	0,0008	0,0015	<LD	0,0011	1,7312	0,0005	0,0235	0,0049	0,0112	<LD	<LD	<LD	0,0013
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,1331	<LD	0,1303	0,0291	0,0622	<LD	<LD	<LD	-
Lu	0,0012	0,0012	0,0011	0,0009	0,0014	0,0002	0,0011	1,4500	0,0006	0,0198	0,0058	0,0098	0,0002	<LD	0,0002	0,0012

*Média sem as concentrações das amostras RBF-13 e RBF-14.

LD – Limite de detecção (Tab. 7.1).

7.4 PARÂMETRO MICROBIOLÓGICO

O parâmetro microbiológico deste trabalho baseou-se na concentração de coliformes totais (CT) (Tab.7.17). De modo geral, apenas duas amostras de fontes estudadas mostraram concentração de CT acima do limite de detecção, 3 NMP mL⁻¹, sendo elas a RBF-7 e a RBF-10, com 4,6x10² NMP mL⁻¹ e >1,1x10³ NMP mL⁻¹, respectivamente. É importante enfatizar que na RBF-10 o valor está acima do máximo de detecção do método analítico.

Tabela 7.17 - Concentração de Coliformes Totais nas amostras analisadas, em NMP/mL.

Amostra	Coliformes totais (NMP/mL) *
RBF - 1A	< 3
RBF - 1B	< 3
RBF - 2	< 3
RBF - 3	< 3
RBF - 4	< 3
RBF - 5	< 3
RBF - 6	< 3
RBF - 7	4,6 x 10²
RBF - 8	< 3
RBF - 9	< 3
RBF - 10	>1,1 x 10³
RBF - 11	< 3
RBF - 12	< 3
RBF - 13	< 3
RBF - 14	< 3

* NMP/mL= Número Mais Provável por mililitro de produto analisado.

8. DISCUSSÃO

8.1 HIDROQUÍMICA

Para a classificação do tipo hidroquímico de todas as amostras, os dados de concentração iônica em mg L^{-1} foram plotados no diagrama de Piper (Fig. 8.1), por meio do *software* Gw_chart (versão 1.29.0.0 – USGS). Devido à baixa diferença percentual entre as amostras RBF-1A e RBF-1B, assim como nas amostras RBF-13 e RBF-14, tais amostras foram agrupadas como RBF-1A/B e RBF-13/14. A partir de então, para uma melhor discussão sobre as relações entre os parâmetros analisados, fez-se uma análise individual sobre cada amostra, considerando apenas os valores acima do limite de detecção.

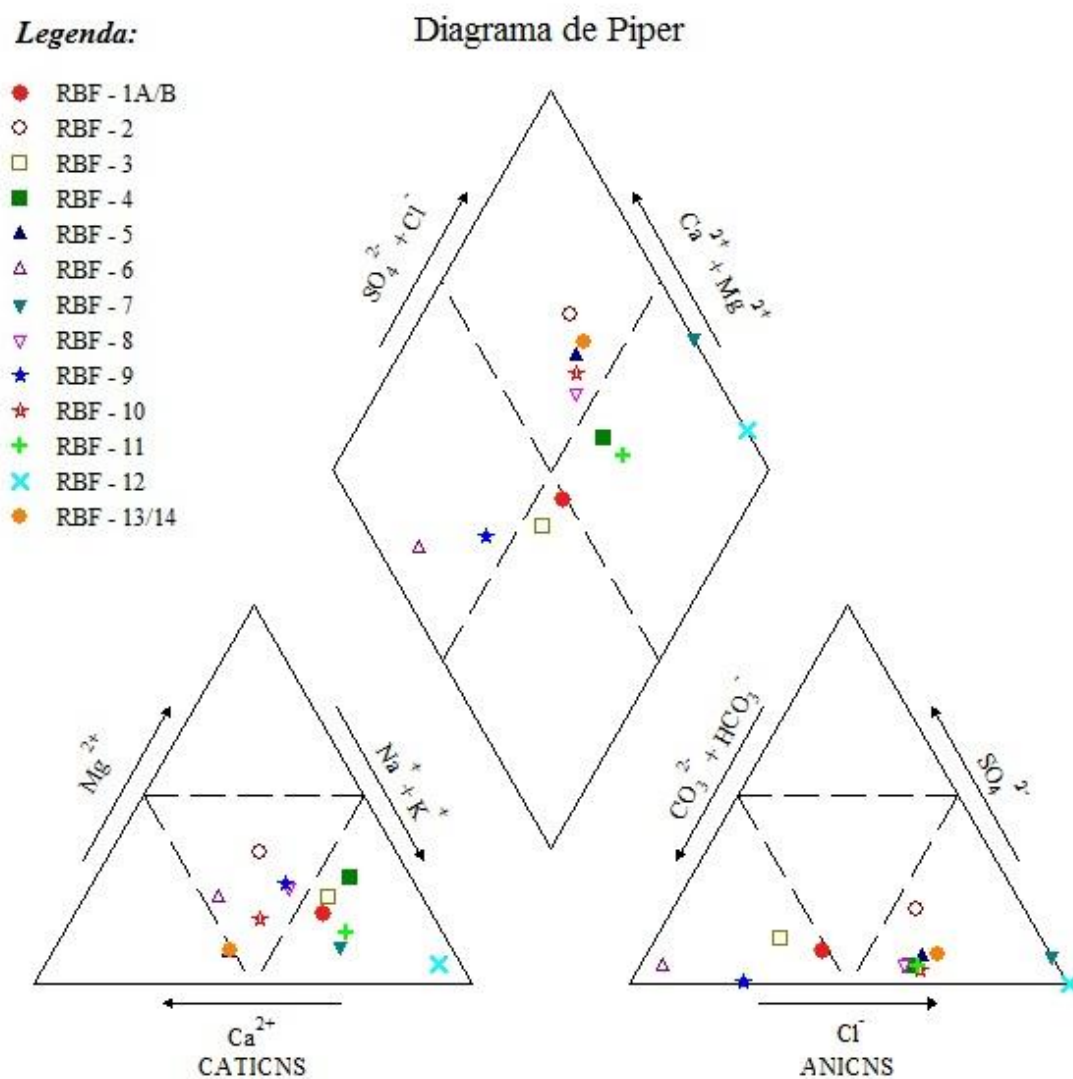


Figura 8.1 - Diagrama de Piper com as amostras analisadas.

Deste modo, o ponto RBF-1A/B está localizado no domínio da Suíte Jaguariúna, no aquífero Cristalino em Latossolos Vermelho. Destacam-se pela baixa concentração de oxigênio dissolvido, fósforo, Li e Mo, resultando em uma água pouco mineralizada e, por consequência, de baixa condutividade elétrica. De acordo com o diagrama de Piper, esta amostra é classificada como de águas bicarbonatadas sódicas, já que possuem a segunda maior concentração de bicarbonato (32 mg L^{-1}), mas está próxima às águas sulfatadas, devido a sua elevada concentração de sulfato. Portanto, evidencia-se a forte relação entre a água subsuperficial e a água do aquífero, pois, de acordo com Ezaki *et al.* (2014), este sistema aquífero tem predomínio de águas bicarbonatadas cálcicas e sódicas (Ca-Na-HCO₃). Além disso, a alta concentração de sulfato está ligada à mineralogia granítica do ponto. Além do mais, embora esteja situado em uma zona de intenso urbanismo, com shopping center e condomínios ao seu redor, a fonte aflora em uma área de reserva florestal (**Fig. 8.2A**).

O ponto RBF-2 está no domínio do Complexo Varginha-Guaxupé, unidade ortognáissica migmatítica intermediária, no sistema aquífero Cristalino, sobre Argissolo Vermelho Amarelo, o qual é caracterizado pela baixa fertilidade química (IAC, 2016). Assim como o ponto anterior, apresenta baixa concentração de oxigênio dissolvido, mas, em contrapartida, possui altas concentrações de Mg, Ni, Li, Sr e nitrato, lhe conferindo uma maior condutividade elétrica. Tais características fazem com que se classifique a água como sulfatada cloretada magnésiana, tendo, portanto, maior associação com a rocha da área, pois este aquífero é preferencialmente bicarbonato cálcico (EZAKI *et al.*, 2014). Contudo, é importante ressaltar que a concentração levemente acima do valor máximo permitido (CONAMA, 2005) de nitrato, que ocorre naturalmente em concentrações baixas, induz a uma associação de contaminação com efluentes domésticos (MAGALHÃES-SILVA; BROTTTO, 2014), já que a fonte esta localizada no centro urbano, mais especificamente em uma praça (**Fig 8.2B**).

O ponto RBF-3 (**Fig. 8.2C**) está no domínio da Sub-bacia Itararé, no sistema aquífero Tubarão, em Latossolos Vermelho Amarelo – Neossolos, e possui as menores concentrações de COD e Mg, além de baixas concentrações de Na, Ca, Ti, V, Sr e Al, entre as fontes. De acordo com o diagrama de Piper, este ponto é classificado como de águas bicarbonatadas sódica, o que é condizente com a composição do aquífero (VIDAL, 2002). Convém enfatizar que se localiza em uma região de baixa urbanização, sem grandes infraestruturas, como asfalto, sem contar que há um grande acúmulo de lixos na área, desde resíduos residenciais a entulhos, como automóveis queimados. Por

fim, estas baixas concentrações de minerais podem ser reflexo do solo pouco desenvolvido pedogeneticamente. Segundo IAC (2016) este tipo de solo possui pequeno desenvolvimento *in situ*. Isto se reflete na baixa condutividade elétrica obtida e baixa concentração de COD.

O ponto RBF-4, assim como no ponto anterior, está sobre a Sub-bacia Itararé, em Latossolos Vermelho Amarelo – Neossolos, no sistema aquífero Tubarão. E também apresenta baixas concentrações de bicarbonato, Na, Ca, além de Si, B e P. No entanto, destaca-se entre as águas naturais pela elevada concentração de Al, Ba e Mn, estando esses acima do valor máximo permitido pelo CONAMA (2005), e também pela altas concentrações de Rb, Cd, Cs, Ni, K e ETR, quando comparado com as outras fontes. De modo geral, as altas concentrações de metais, em especial o Al e Ba, estão ligadas ao baixo pH da água, pois em condições ácidas ocorre a substituição ou dissolução de feldspato (VIDAL, 2002), sendo este processo considerado incipiente, devido à baixa concentração de sódio, o qual em elevada concentração inibe a reação (VIDAL, 2002). A fonte é classificada como sulfatada ou cloretada sódica, de acordo com o diagrama de Piper, o que indica uma maior relação entre água meteórica e rocha para formar sulfatos e cloretos, pois este aquífero é predominantemente bicarbonatado sódico (VIDAL, 2002; EZAKI *et al.*, 2014). Do mais, o ponto está localizado em um bairro novo de Campinas, de antiga atividade campestre e, atualmente (2016) passa por uma intensa atuação da construção civil, o que também pode influenciar na concentração dos metais, e ajudar colaborar na extrapolação da concentração de Ba, já que este elemento, na forma de carbonato, pode ser usado na fabricação de tijolos.

O ponto RBF-5, classificado como de água sulfatada cloretada cálcica, está sobre o Sub-bacia Itararé, no sistema aquífero Tubarão, em solos classificados como Latossolos Vermelho Amarelo. Destaca-se pelo alto pH, maior entre todos, e pelos altos valores de Eh, OD, COD, F⁻, sulfato, cloreto, NH₄⁺-N, além do Br⁻ - única a ter um valor detectado entre as amostras naturais. Esses parâmetros mostram alta correlação positiva, indicando uma dependência entre si. De acordo com Ezaki *et al.* (2014), o alto valor de flúor – concentração considerada benéfica para a saúde bucal – está relacionado à alteração de argilominerais e micas de rochas sedimentares. Os autores ainda concluem que o aquífero Tubarão apresenta maiores teores deste halogênio que o aquífero Cristalino. Entre os metais, esta fonte apresenta elevada concentração de Mo, Cu, Ca, B e Sb, e baixas concentrações de Mg, Sc, Ge, Ba e ETR. A fonte está

localizada em uma antiga zona de exploração de basaltos, a qual foi reformada e passou a ser um parque (**Fig. 8.2D**).

O ponto RBF-6 está sobre Argissolos Vermelho Amarelo, no Complexo Varginha-Guaxupé, unidade ortognáissica migmatítica intermediária, no sistema aquífero Cristalino. Suas águas são classificadas como bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas, mostrando uma forte relação com o aquífero, que também possui esta classificação (EZAKI *et al.*, 2014), principalmente por estarem associados ao embasamento cristalino. Entretanto, as concentrações de Ca e Mg não se configuram entre as mais altas devido à elevada concentração de fosfato – acima do valor máximo permitido – que, segundo Souza *et al.* (2010), atua como neutralizador dos íons. Contudo, embora a composição do solo do ponto seja propício ao acúmulo de fosfato, pelo fato de ser argiloso (ESTEVES, 1998), elevados valores deste nutriente indicam uma contaminação geogênica na região, podendo ser de origem doméstica ou industrial (ESTEVES, 1998). Além disso, a amostra contém altos valores de sílica, bicarbonato – lhe configurando um alto pH e baixo OD –, Sc e de V. Contudo, não há muito Al, K, Mn, Co, Ni, Zn, Rb, Cs e nitrato, indicando baixa relação com as rochas. A fonte está canalizada e aflora a beira de um riacho (**Fig. 8.2E**), numa região de infraestrutura pouco desenvolvida, no entanto, de acordo com os moradores, ela será fechada e o riacho canalizado para que se construa uma rodovia.

O ponto RBF-7 é um dos que mais se destaca neste trabalho, devido sua elevada concentração de metais – especialmente os ETR – sendo mais concentrado, significativamente, em Na, Ti, Fe, Co, Ni, Zn, Ge, Y, Zr, Cd, Cs, e em todos os ETR. Além de apresentar valores acima do permitido pelo CONAMA (2005) de Al e nitrato (extremamente alto), assim como de Mn. Contudo, só se configura entre as menores concentrações de sílica e Sc, mostrando que os metais são de origem antrópica. Ademais, é uma fonte canalizada, que sai de um quintal de uma residência e é despejada na rua (**Fig. 8.2F**), numa região intensamente urbanizada e industrializada. A CETESB (2015), em seu relatório de áreas contaminadas e reabilitadas, mapeou uma fonte de contaminação industrial no mesmo bairro, sendo o solo, a água superficial e a água subterrânea, impactados por metais, solventes halogenados e metano, onde a fonte de contaminação era a armazenagem, a produção e o tratamento de efluentes da indústria (Robert Bosch LTDA – divisão de freios). No entanto, ainda segundo o relatório, a situação está em processo de remediação. Geologicamente, a fonte está sobre o domínio do Sub-bacia Itararé, no sistema aquífero Tubarão, em Latossolos Vermelho Amarelo,

sendo classificado hidroquimicamente como água sulfatada ou cloretadas sódicas, pois contém elevada concentração de sulfato e cloreto – além de fosfato – e não apresenta bicarbonato dissolvido, já que o pH é muito ácido, complementando a hipótese de ação antrópica. Essa elevada concentração de metais reflete na elevada condutividade elétrica obtida e no alto oxigênio dissolvido. A presença de coliformes totais já configura a água como imprópria para o consumo, e ainda colabora para a alta concentração de carbono orgânico dissolvido.

O ponto RBF-8 (**Fig. 8.2G**) está sobre o Complexo Varginha-Guaxupé, unidade paragnáissica migmatítica superior, no sistema aquífero Cristalino, em Argissolos Vermelho Amarelo. De acordo com o diagrama de Piper, trata-se de água sulfatada cloretada magnésiana, ou seja, possui elevada concentração de Mg e Na, além de nitrato (acima do permitido) e cloreto, diferenciando-se, portanto, da composição química geral do aquífero, descrito por Ezaki *et al.* (2014), indicando uma forte relação com as rochas do embasamento. Mas não se diferencia entre a maioria dos metais, a não ser pelos baixos valores de Bi e Ge e elevados valores de V, Cr e Sr, provenientes possivelmente dos metassedimentos migmatíticos, já que esses metais não ocorrem em altas concentrações naturalmente em águas subterrâneas, como é o caso do vanádio (VIDAL, 2002).

O ponto RBF-9 localiza-se a beira de uma rodovia e afastada da urbanização (**Fig. 8.2H**), em solos classificados como Argissolo Vermelho Amarelo, no aquífero Cristalino, sobre o Complexo Varginha-Guaxupé, unidade ortognáissica migmatítica intermediária. É classificada como água bicarbonatada cálcica ou magnésiana, com altas concentrações de Zn, Ge, Y e ETR – segunda maior concentração entre as fontes – mostrando uma alta interação com o aquífero (EZAKI *et al.*, 2014). Além disso, destaca-se pela baixa concentração de cloreto, sulfeto, K, Ti, V, Co, Sr, Sb, e pelos baixos valores obtidos de Eh e CE, resultado da baixa concentração de metais dissolvidos.

O ponto RBF-10 já pode ser catalogado como impróprio para o consumo devido à expressiva presença de Coliformes Totais, fato que explica a elevada concentração de nitrato e nitrito (único). Este ponto se destaca também pelas altas concentrações de Si, Li, Ca, Mg, Na, K, Sc, Sr, Cd, além do Ba, que está acima do permitido pelo CONAMA (2005). Situado geologicamente sobre o Complexo Varginha-Guaxupé, unidade ortognáissica migmatítica intermediária, em Argissolos Vermelho Amarelo, no aquífero Cristalino, sua água é classificada como sulfatada

cloretada cálcica ou magnesiana. Entretanto, vale ressaltar que este ponto está passando por reformas e acredita-se que a água não estará mais disponível para o consumo, sendo apenas uma fonte paisagística em uma praça (**Fig. 8.2I**).

O ponto RBF-11, de Jaguariúna, encontra-se sobre a Suíte Jaguariúna, em Argilossolos e no sistema aquífero Cristalino. De acordo com o diagrama de Piper, pode ser classificado como água sulfatada ou cloretada sódica, com altas concentrações de COD, fosfato, nitrato (acima do valor máximo regulado), Li, Mn, Al, Si, Co, Ge, Y e Ce, e as maiores concentrações de K, Be, Rb detectada entre as amostras. Vale destacar seu comportamento em relação ao ETR, em que esta geralmente entre os três maiores. Por outro lado, seus valores são pequenos em relação ao B, Ni e Mo. A fonte se encontra em uma praça de recreação no centro da cidade (**Fig. 8.2J**).

A última fonte de água natural analisada é a do ponto RBF-12, sendo outro destaque da pesquisa, mas diferentemente da RBF-7, esta possui concentrações muito inferiores às médias encontradas nas outras amostras, sendo praticamente todos os metais em baixa concentração. Pode, no entanto, destacar os metais Co, Ge e Cs, que apresentam concentrações baixas, mas não são as menores detectadas entre todas as fontes. Além disso, ela está situada em Paulínia, em uma praça de recreação (**Fig. 8.2K**), sobre o aquífero Cristalino, no Sub-bacia Itararé, em Argissolos, e pode ser classificada hidroquimicamente como água sulfatada ou cloretada cálcica, contudo, devido as suas características mineralógicas, acredita-se que se trata de água meteórica, com pouco tempo de residência em subsuperfície. Tal hipótese pode ser embasada pelo valor de condutividade elétrica (5,18 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a qual é classificada como sendo de água de chuva (SCHOELLER; 1962; MATTHESS, 1982). Além dos baixos valores de cloreto, sulfato e bicarbonato.

Embora não seja uma fonte, o ponto RBF-13/14 foi analisado com o intuito de comparar as médias dos parâmetros das águas naturais com a água distribuída pela Sanasa. Deste modo, sua classificação hidroquímica, segundo o diagrama de Piper, é como água sulfatada cloretada cálcica. De modo geral, este ponto se diferencia pelo pH alcalino, assim como pelo elevado valor de Eh e COD. Sua composição geoquímica se assemelha à das águas, exceto pela alta concentração de F^- , Cl^- , sulfato, B, Ca, Ti, Cu, As, Ag, Sb, e pelas baixas concentrações de nitrato, Mg, Si e Ba. Esses valores elevados de alguns metais podem estar associados a engrenagem de distribuição da água, especialmente o Cu e Ag, assim como ao tratamento dado nas ETA (Estação de tratamento de água). Além disso, as concentrações obtidas neste trabalho se mostram

semelhantes ao relatório de resultado de análises de água tratada da Sanasa, feito em outubro de 2016, a exceção de nitrato e sulfato, que no relatório da instituição se mostrou 4,5 vezes menor ($0,27 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^- \text{-N}$) e 2,3 vezes maior ($4,01 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-} \text{-S}$), respectivamente.

Finalmente, em uma análise geral, as fontes mostraram uma alta correlação, principalmente com os seus respectivos aquíferos, no entanto, a relação água/rocha é importante e intensa em alguns pontos, já em outros, se revela com algumas concentrações de específicos metais. O solo, por sua vez, mostra-se mais atuante sobre a composição de nutrientes inorgânicos e carbono orgânico dissolvido.

Evidentemente algumas amostras possuem concentrações que excedem o valor máximo permitido pelo CONAMA, como é o caso do Al. Segundo Freitas et al. (2001), o alumínio é um composto neurotóxico que pode causar encefalopatia grave em pacientes com diálise renal, podendo levar à distúrbios neurológicos, quando exposto a longo prazo. Além do Al, há valores anômalos de Ba, Mn. O bário, de acordo com Savazzi (2008), pode causar taquicardia ventricular, hipertensão ou hipotensão arterial, fraqueza muscular e paralisia, além de vômitos, diarreia e cólicas abdominais. O manganês, por sua vez, causa comportamento violento e compulsivo, além de instabilidade emocional e alucinações, quando exposto em longos períodos (CARVALHO, 2013).

Entre os nutrientes inorgânicos, o excesso de nitrato na água pode causar metemoglobinemia em recém-nascido (MAGALHÃES; BROTTTO, 2014), e ainda há estudos que mostram uma relação entre o consumo elevado de nitrato e uma maior probabilidade de mulheres serem diagnosticadas com câncer de mama (BAIRD; CANN, 2011).



Figura 8.2 – Fontes: (A) RBF-1; (B) RBF-2; (C) RBF-3; (D) RBF-5; (E) RBF-6; (F) RBF-7; (G) RBF-8; (H) RBF-9; (I) RBF-10; (J) RBF-11; (K) RBF-12.

8.2 ANÁLISE PERIÓDICA DE FOSFATO E SÍLICA, RBF - 02

As variações de concentração de fosfato e sílica mostraram uma alta correlação positiva com os níveis de precipitação semanal da região, obtidos no CIIAGRO, como pode ser visto na **Figura 8.3 e 8.4**. Desta forma, o aumento da pluviosidade na área faz com que aumente a concentração dos nutrientes inorgânicos nas águas, reflexo de uma possível interação entre a água e o meio natural.

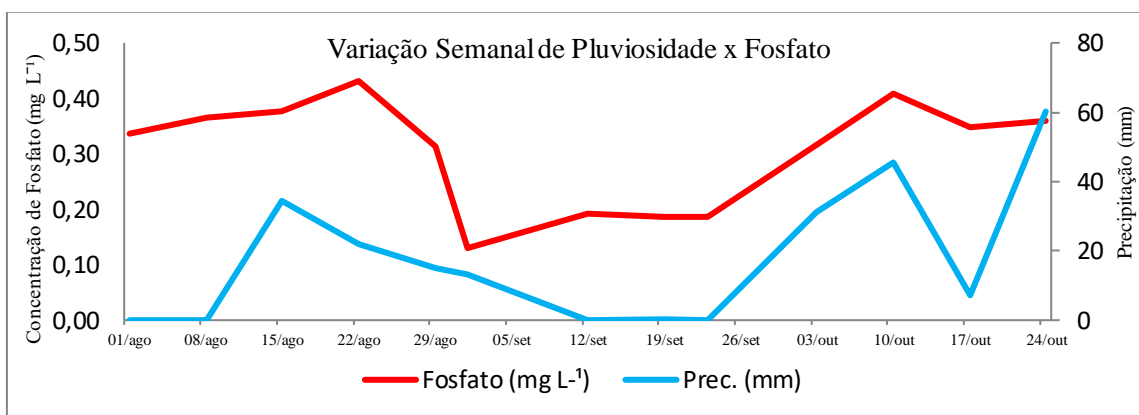


Figura 8.3 - Variação semanal de Pluviosidade x Fosfato.

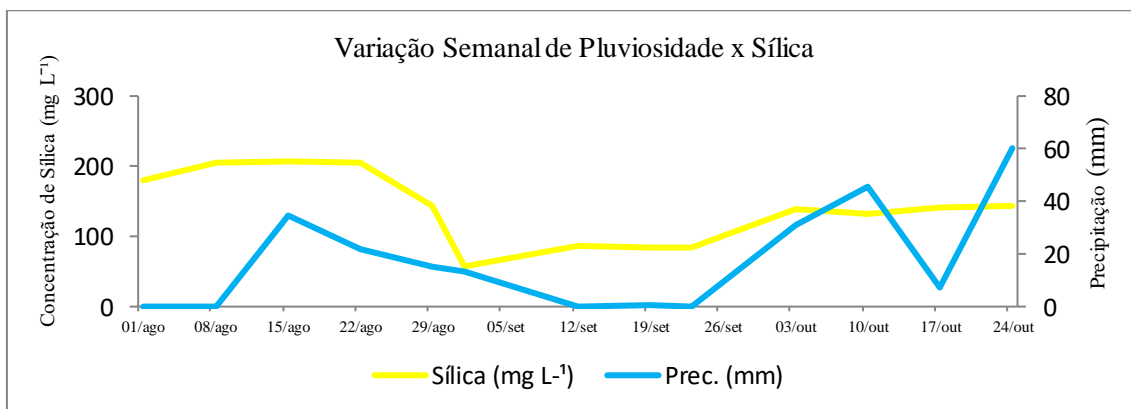


Figura 8.4 - Variação semanal de Pluviosidade x Sílica.

Segundo ESTEVES (1998), em águas continentais tropicais, ocorre à adsorção de fosfato às argilas, precipitando o fosfato. Contudo, esse processo é dependente das condições do meio. Desta forma, em dias com precipitação, o fosfato volta a se dissolver na água, aumentando, assim, a concentração.

A sílica mostrou-se menos dependente da pluviosidade que o fosfato. Tal fato pode ser explicado pela baixa mobilidade da sílica na faixa de pH do presente estudo,

situação semelhante identificada por Szikszay (1994). Mas ainda é possível identificar a variação mútua, podendo se atribuir ao intemperismo sobre o solo, principalmente em feldspatos e micas.

A análise correlativa (**Tab. 8.1**) dos dados obtidos na análise periódica (pH, Eh, CE e OD) mostra-se positiva apenas entre o pH e Eh, e entre o CE e OD. Entretanto, não é uma correlação alta, indicando que nem sempre se comportam da mesma maneira.

Tabela 8.1 - Correlação entre os parâmetros físico-químicos da amostragem periódica.

	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	OD (mg/L)
pH	1			
Eh (mV)	0,44	1,00		
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	-0,48	-0,10	1,00	
OD (mg/L)	-0,24	-0,43	0,43	1,00

8.3 ANÁLISE CORRELATIVA

Para auxiliar na discussão dos dados dos parâmetros físico-químicos, nutrientes inorgânicos e íons das amostras, fez-se uma matriz de correlação (**Tab. 8.2**), na qual se destacou as correlações maiores que 0,7 como relevantes.

Tabela 8.2 - Matriz de correlação entre os parâmetros físico-químicos, nutrientes inorgânicos e íons das amostras analisadas (N = 12).

	COD	pH	Eh	CE	OD	Alc.	Sílica	Fosfato	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ -S	NO ₃ ⁻ -N	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
COD	1,00															
pH	0,61	1,00														
Eh	0,85	0,54	1,00													
CE	0,24	-0,13	0,05	1,00												
O.D	0,49	-0,15	0,29	0,21	1,00											
Alc.	0,03	0,32	0,03	0,09	-0,48	1,00										
Sílica	-0,60	-0,05	-0,60	0,08	-0,39	0,42	1,00									
Fosfato	-0,05	-0,22	-0,18	0,44	0,01	0,72	0,42	1,00								
F ⁻	0,92	0,80	0,89	-0,17	0,40	-0,16	-0,67	-0,46	1,00							
Cl ⁻	0,68	0,16	0,50	0,85	0,39	-0,07	-0,36	0,22	0,41	1,00						
SO ₄ ²⁻ -S	0,79	0,33	0,68	0,49	0,24	0,36	-0,59	0,16	0,58	0,77	1,00					
NO ₃ ⁻ -N	-0,39	-0,22	-0,50	0,79	-0,12	-0,23	0,55	0,04	-0,55	0,27	-0,35	1,00				
Na ⁺	0,21	-0,26	-0,01	0,97	0,27	0,07	0,00	0,47	-0,25	0,81	0,52	0,82	1,00			
K ⁺	0,11	-0,22	-0,06	0,66	0,42	-0,46	0,13	0,20	-0,19	0,52	0,17	0,57	0,69	1,00		
Mg ²⁺	-0,45	-0,23	-0,45	0,56	-0,47	0,12	0,45	0,25	-0,61	0,17	-0,19	0,80	0,45	0,08	1,00	
Ca ²⁺	0,48	0,34	0,25	0,77	0,12	0,37	-0,02	0,28	0,47	0,76	0,60	0,38	0,63	0,14	0,43	1,00

De modo geral, o fluoreto é o íon que apresentou maior grau de dependência com os parâmetro físico-químicos, pH e Eh, além da elevada correlação com o COD, mas quando analisado em relação aos nutrientes, a correlação passa a ser negativa. O OD não possui valores de dependência relevantes, assim como o fosfato, que só apresenta uma correlação direta com a alcalinidade. A sílica também tem esta característica, mas a correlação com a alcalinidade é menor.

Outro parâmetro com correlações importantes é a CE, que mostra uma dependência grande dos íons presentes, em especial, o sódio, cálcio, cloreto e nitrato. A correlação entre os íons é alta, com exceção do fluoreto e potássio, que ou são correlações negativas ou muito pequenas, sendo irrelevante para a pesquisa, mas vale destacar o alto grau de dependência entre o sódio e o cloreto, assim como também o nitrato. O magnésio tem alta correlação apenas com o nitrato, sendo com os outros íons, geralmente, uma correlação negativa. O cálcio, por sua vez, destaca-se pela alta dependência com o cloreto, mas, embora não sejam muito altas, as outras correlações do cálcio também são positivas.

Por fim, vale destacar a correlação direta entre COD e o sulfato, além do Eh e o COD (**Fig. 8.5**), a qual mostra à influência do estado redox no ambiente aquático, desta forma, a concentração de matéria orgânica do meio, e por consequência, de microorganismos está diretamente ligada ao estado de eutrofização da água.

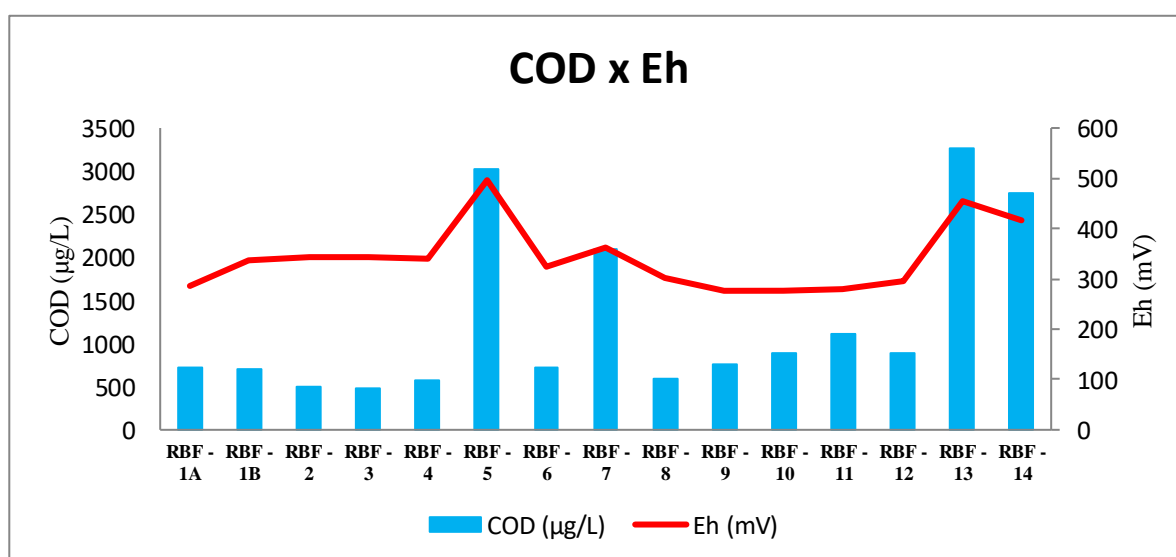


Figura 8.5 - Correlação positiva entre o COD e Eh, evidenciando o alto grau de dependência entre os dois.

Além do mais, pode se destacar a forte relação entre o fosfato e a sílica (**Fig. 8.6**) indicando a variação natural destes nutrientes inorgânicos na natureza. Todavia, a amostra RBF-7 se destoa deste padrão, evidenciando a forte ação antrópica na fonte, com elevada concentração de fosfato.

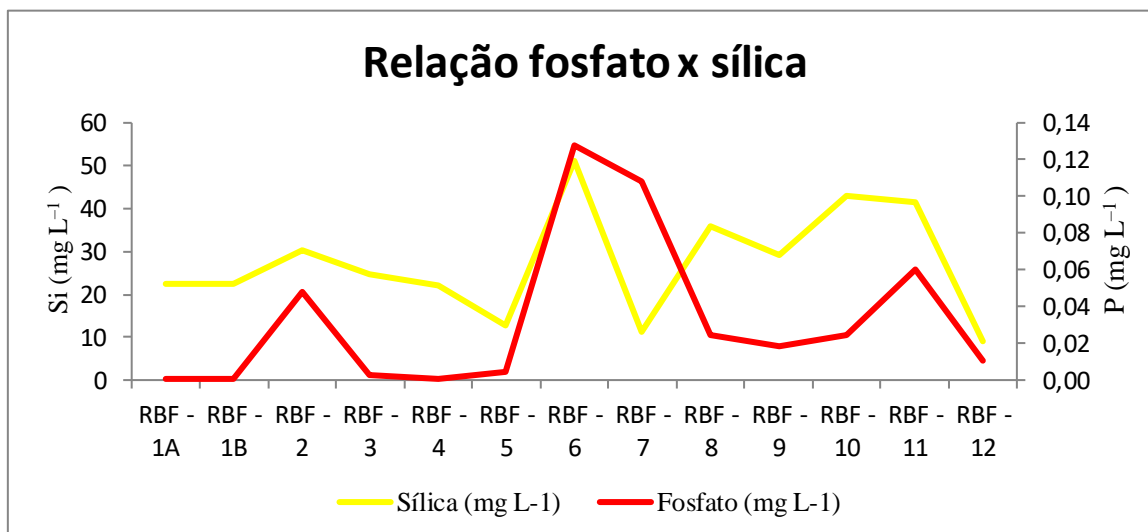


Figura 8.6 - Relação entre fosfato e sílica nas amostras analisadas.

8.4 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Os ETR foram normalizados em relação ao PAAS (MCLENNAN, 1989) com o intuito de se identificar um padrão comportamental mais confiável, invés do cerrilhado. Desta forma, a **Figura 8.7**, produzida no *software* GCDKit versão 4.1, 2016, revela um padrão suavemente aplainado, com exceção do Ce e Eu, onde o PAAS está duas casas decimais acima da amostra RBF-7 e quatro casas decimais acima das outras amostras, revelando que as concentrações de ETR são muito baixas nas águas. Contudo, de acordo com Campos (2014), os ETR tendem a ficar no material particulado, e pouca parcela fica na parte dissolvida. Tal fato pode explicar a ordem de grandeza muito pequena dos ETR nas amostras analisadas, pois elas foram filtradas. Além disso, após estudos matemáticos de coeficiente de partição, obsevou-se que a fração em suspensão possui maior afinidade com Ce, Eu e MREE (Elementos terras raras médio) (JIANG; JI, 2011).

A anomalia negativa de Ce pode ser explicada pela ocorrência da sorção preferencial do Ce^{4+} às fases sólidas ou precipitado como CeO_2 (Noack *et al.*, 2014). De acordo com Gob *et al.* (2013), águas subsuperficiais apresentam anomalias negativas de

Ce mais pronunciado, como é o caso neste trabalho. Isso ocorre por causa da maior interação entre a água, o solo e a biosfera, portanto, segundo o autor, espera-se um padrão ETR mais retilíneo.

Estudos na RMC mostram que tanto em águas superficiais quanto em águas subsuperficiais, o Eu mostra-se anômalo, geralmente positivamente (CAMPOS, 2014; BULIA, 2014). Tal anomalia se deve a sua propriedade química, que em certas condições, como ph mais ácido, pode apresentar valência +2, tendo, conseqüentemente, um coeficiente de partição maior quando comparado com os outros ETR (CAMPOS, 2014). O autor ainda informa que o Ce também tem esta propriedade, contudo, seu outro estado de valência é +4.

ETR/PAAS

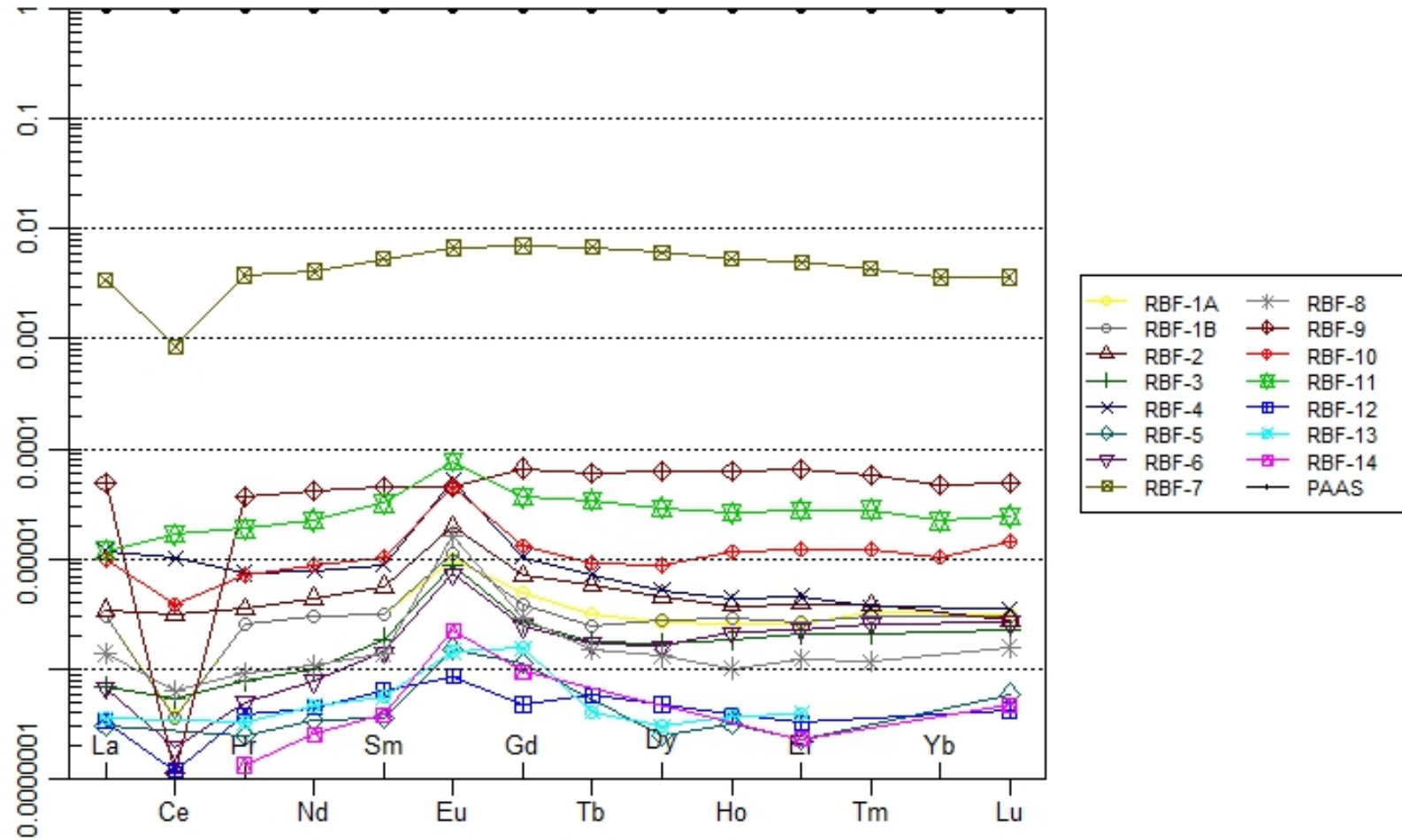


Figura 8.7 - Padrão de ETR normalizados pelo PAAS das amostras analisadas.

9. CONCLUSÃO

Com as intensas crises hídricas vivenciadas nos últimos anos, principalmente a de 2014 – 2015, a população passou a procurar por fontes alternativas. Neste cenário, o consumo de águas provenientes de fontes naturais cresceu exponencialmente, no entanto, não há um controle de qualidade (química) regular ou relatórios disponíveis a população

Neste sentido, este trabalho analisou os parâmetros físico-químicos, a alcalinidade, o carbono orgânico dissolvido, assim como os nutrientes inorgânicos, os íons e os metais dissolvidos, além de coliformes totais, de 12 fontes de águas naturais (distribuídas entre os municípios de Campinas, Jaguariúna e Paulínia) e duas de água de abastecimento público de Campinas, sendo uma coletada diretamente da torneira e a outra, pós filtragem com carvão ativado. Para complementar a pesquisa, fez-se análise periódica de nutrientes inorgânicos na fonte do bairro Vila Nogueira, o qual possui elevada urbanização.

Além da análise de potabilidade, interpretaram-se as relações entre a rocha, o aquífero, o solo e a água meteórica, em que se destacou a forte influência da composição do aquífero na classificação das águas. Deste modo, as composições variaram entre bicarbonatadas - cálcicas, sódicas e magnesianas – quando a relação com o aquífero era mais intensa e cloretadas/sulfetadas quando a interface rocha-água ou a ação antrópica era predominante. Ademais, observou-se uma forte correlação entre os períodos chuvosos e as concentrações de nutrientes em solos argilosos, indicando uma ação intempérica da chuva sobre as argilas.

De modo geral, as águas da RMC estão dentro do padrão de potabilidade, segundo a resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde. Porém, dentre as fontes analisadas, destacam-se as amostras do Bairro São Bernardo (RBF-7) e do Jardim Carlos Lourenço (RBF-10) por apresentarem coliformes totais, o que de acordo com a Portaria nº 2.914/2011, já as tornam impróprias para o consumo. Vale ressaltar as elevadas concentrações de metais, dentre eles os ETR, e de nitrato na fonte RBF-7, indicando uma alta contaminação antrópica na água. Além do mais, a elevada concentração de nitrato nas fontes dos bairros Vila Nogueira, Jardim Estoril, Jardim Carlos Lourenço e em Jaguariúna, tornam as fontes impróprias para o consumo, pois seus valores estão acima do permitido para este

composto. Já a fonte do bairro Colina das Nascentes é imprópria devido à elevada concentração de alumínio, bário e manganês, acima do permitido pelo CONAMA.

Por outro lado, destaca-se a fonte RBF-12, em Paulínia, pelas baixas concentrações de metais e nutrientes dissolvidos, o que pode trazer sérios problemas a saúde humana, devido à diluição dos metais do corpo, ou seja, provoca uma osmose reversa.

Convém, portanto, concluir que embora não seja feito um controle de qualidade periódico sobre estas fontes, em geral, elas se mostram de boa qualidade química para o consumo humano.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, E. M. de; ARAÚJO, L. de F. P.; ROSA, M. de F.; GOMES, R. B.; LOBATO, F. A. de O. **Fatores determinantes da qualidade das águas superficiais na bacia do Alto Acaraú, Ceará, Brasil.** Ciência Rural, Santa Maria, vol. 37, nº6, p. 1791-1797. 2007.
- AMON, R. M.; BERNNER, R. B. **Bacterial Utilization of Different Size Classes of Dissolved Organic Matter.** Limnology and Oceanography, vol. 41 nº1, p. 41-51. 1996.
- ATLAS DO DESENVOLVIMENTO HUMANO NO BRASIL. **Ranking IDH – todas as RMs.** 2010. Disponível em: <http://www.atlasbrasil.org.br>. Acessado em 05 Nov. 2016.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental.** 2011. In. MAGALHÃES-SILVA, L. C.; BROTTTO, M. E. Nitrito em água: ocorrência e consequências. Escola superior de química. Faculdade Oswaldo Cruz. 2014.
- BASEI, M.A.S.; CAMPOS NETO, M.C.; BERGMANN, M.; FIGUEIREDO, M.C.H. **Geologia da folha de Amparo.** São Paulo. Pró-Minério/USP. Vol.1 (Geologia). 109 p. 1986.
- BITTENCOURT, A.V.L.; HINDI, E.C. **Tópicos de hidroquímica.** In. COELHO, D. de A.; SANTOS-SILVA, A. R.; CASTRO, T. O.; SANTOS, R. C. G. dos; PASSOS, A. S. dos. Análise da alcalinidade total e concentração de carbono inorgânico em trechos urbanos de rios: o exemplo do rio Santa Rita, região sudoeste da Bahia. VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Porto Alegre, 2015.
- BOLLMANN, H. A.; CARNEIRO, C.; PEGORINI, E. **Qualidade da água e dinâmica de nutrientes.** Cap. 7. s/d. Disponível em: www.sanepar.com.br. Acessado em 15 Nov. 2016.
- BULIA, I. L. Caracterização Hidrogeoquímica das águas subterrâneas de aquíferos de Barão Geraldo, Campinas (SP). Trabalho de conclusão de curso. Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas. 2014.
- BULIA, I. L. **Caracterização geoquímica das rochas reservatório e das águas subterrâneas dos aquíferos do campus da UNICAMP.** Relatório de Iniciação Científica. Campinas, UNICAMP, 2013.
- BLUMBERG, E.; NETTO, J. M. de A. **Alcalinidade e dureza de águas naturais – processos de redução da dureza.** D.A.E. 28ª Ed. nº 1033. s/d.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** 2011.
- BRIDGE, J. S., DEMICCO, R. V. **Earth Surface Processes, Landforms and Sediment Deposits.** 2008. In. WARREN, J. K. Silica mobility and replaced evaporites: 1 - Alkaline lakes. Disponível em: www.saltworkconsultants.com. Acessado em 16 Nov. 2016.
- BROLLO, M. J. **Diagnóstico do meio físico da média bacia do rio Piracicaba para fins de gestão ambiental.** São Paulo. Instituto Geológico/SMA, 75 p. (Boletim nº13). 1996
- CARVALHO, C. F. **Efeitos neuropsicológicos da exposição ao manganês em crianças.** Dissertação (Mestrado) Instituto de Biologia. Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2013.
- CETESB - Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Áreas contaminadas e reabilitadas do estado de São Paulo.** 2015. Disponível em <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br>. Acessado em: 27 Nov. 2016.
- CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** Governo do Estado de São Paulo, série relatórios, apêndice A. 2009.

- CAMPOS, F. F. **Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas (SP)**. Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociência, 2014.
- CAMPOS, F.F. de; MATIAS, L. F. **Mapeamento das áreas de preservação permanente (APPs) e sua situação de uso e ocupação no município de Paulínia (SP)**. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 31, nº 2, p. 309-319. 2012.
- CASTELLANO, M. S. **Inundações em Campinas (SP) entre 1958 e 2007: tendências sócioespaciais e as ações do poder público**. Campinas: Instituto de Geociências, 2010. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geografia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- CEPAGRI – Centro de Pesquisa Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura. Clima dos municípios paulistas. Disponível em: <http://www.cpa.unicamp.br>. Acessado em: 06 Fev. 2017.
- CIAGRO - Centro integrado de informações agrometeorológicas. Disponível em: <http://www.ciiagro.sp.gov.br/>. Acessado em: 26 Nov. 2016.
- CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Disponível em: <http://geobank.sa.cprm.gov.br>. Acessado em: 13 Nov. 2016.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território**. (Resolução nº 20). Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, Publicada no DOU, de 30/07/1986, págs. 11356-11361. 1986.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente**. (Resolução nº 303). Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, Publicada no DOU nº 90, Seção 1, página 68. 2002.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. (Resolução nº 357) Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, Publicada no DOU nº 053, págs. 58-63. 2005.
- DAEMON, R. F.; QUADROS, L. P. **Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná**. In. LONGHIM, M.E. Palinologia do grupo Itararé em Salto, estado de São Paulo (Bacia do Paraná, carbonífero superior). Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2003.
- DANIELSSON, L. G. **On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters**. Water. Res. vol.16, p.103-82. 1982.
- DAVANZO, A. M. Q.; NEGREIROS, R. **A gestão das regiões metropolitanas do interior paulista: Região Metropolitana de Campinas e Região Metropolitana da Baixada Santista**. In. CUNHA, J. M. P. da (Coordenador); "Novas Metrôpoles Paulistas - População, vulnerabilidade e segregação". Campinas. Livro, Edição ou Organização, NEPO/UNICAMP; 2006. Cap. 9, p. 255-274.
- DREVER, J. I. **The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments**. 1997. In. MAGALHÃES, V. S. Hidroquímica e Qualidade das Águas Superficiais e Subterrâneas em Áreas sob Influência de Lavras Pegmatíticas nas Bacias dos Córregos Água Santa e Palmeiras, Município de Coronel Murta (MG). Dissertação de Mestrado, IGC/UFMG, 109p. 2006
- ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. In. Fundamentos de limnologia. Interciência/Finep. 2ª Ed. – Rio de Janeiro. 1988.
- EMPLASA. **Região Metropolitana de Campinas**. Disponível em: <https://www.emplasa.sp.gov.br/RMC>. Acessado em: 21 Out. 2016.
- EZAKI, S.; ODA, G. H.; IRITANI, M. A.; VEIGA, C.; STRADIOTO, M. R. **Hidroquímica dos aquíferos Tubarão e Cristalino na região de Indaiatuba-Rafard, Estado de São Paulo**. Pesquisas em Geociências, 41 (1): 65-79, jan./abr. 2014.

- FAURE, G. **Principles and applications of geochemistry**. Prentice Hall: Upper Saddle River, 600 p. 1998.
- FERNANDES, A.C.A., BRANDÃO, C.A., CANO, W. **A Região Metropolitana de Campinas - Análise integrada**. In: CANO, W.; BRANDÃO, C.A. A Região metropolitana de Campinas: urbanização, economia, finanças e meio ambiente. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2002. vol.1, 439p.
- FIESP. **Ranking municipal de IDH**. 2013. Disponível em: <http://apps2.fiesp.com.br>. Acessado em: 05 Nov. 2016.
- FREITAS, M. B de.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. de. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 17(3):651-660, 2001.
- FULFARO, V.J.; SUGUIO, K. **A Formação Rio Claro (Neo-cenozóico) e seu ambiente de deposição**. *Boletim Instituto Geográfico e Geológico*, 20: 45-60. 1968.
- GOB, S.; LOGES, A.; NOLDE, N.; BAU, M.; JACOB, D. E.; MARKL, G. **Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water-rock interaction**. *Applied Geochemistry*, vol. 33, p. 127-152, 2013.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 862 p. 2001
- IAC – Instituto Agrônomo de Campinas. Solos do estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/solossp>. Acessado em 28 Nov. 2016.
- IANNUZZI, R.; RÖSLER, O. **Floristic migration in South America during the Carboniferous: phytogeographic and biostratigraphic implications. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. In: LONGHIM, M.E. Palinologia do grupo Itararé em Salto, estado de São Paulo (Bacia do Paraná, carbonífero superior). Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, 2003.
- IBGE. **Cidades**. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br>. Acessado em 05 Nov. 2016.
- IRITANI, M.A.; EZAKI, S. **As águas subterrâneas do estado de São Paulo**. Secretaria do meio ambiente, Instituto Geológico. 3ª Ed. São Paulo. 104 p. 2012.
- JIANG, Y.; JI, H. **Rare earth geochemistry in the dissolved, suspended and sedimentary loads in karstic rivers, Southwest China**. 2011. In: CAMPOS, F. F. Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas (SP). Dissertação (mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociência, 2014.
- KAWAI, B.; URIAS, C.; LEONEL, L.; ALMADO, M. **Poluição ambiental por metais**. Disponível em: <http://www.fernandosantiago.com.br>. Acessado em: 19 Out. 2016.
- LGC. **Preparation of calibration curves - A guide to Best practice**. LGC. VAM. 32p. 2003.
- MCLENNAN, S. M. **Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes**. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 21, nº 1, p. 169–200, 1989.
- MACHADO, F. B.; NARDY, A. J. R.; MELO, R. P. de; OLIVEIRA, M. A. F. de, SQUISATO, E. **As rochas intrusivas da formação Serra Geral na porção leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo: Aspectos petrográficos e geoquímicos – resultados preliminares**. São Paulo, UNESP, Geociências, vol. 24, nº 1, p. 5-17, 2005.
- MAGALHÃES-SILVA, L. C.; BROTTTO, M. E. **Nitrato em água: ocorrência e conseqüências**. Escola superior de química. Faculdade Oswaldo Cruz. 2014.

- MAGALHÃES, V. S. **Hidroquímica e Qualidade das Águas Superficiais e Subterrâneas em Áreas sob Influência de Lavras Pegmatíticas nas Bacias dos Córregos Água Santa e Palmeiras, Município de Coronel Murta (MG)**. Dissertação de Mestrado, IGC/UFMG, 109p. 2006
- MATTHESS, G. **The properties of groundwater**. 1982. In: SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 1994.
- MENDES, T. J. **A estrutura de produção de brita na região Metropolitana de Campinas**. 2002. 79 f. Dissertação (Mestrado em Geociência). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.
- MEYBECK, M. **Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Transport by World Rivers Americans**. American Journal of Science, vol. 282. p. 401-450. 1982.
- MINEROPAR, Minerais do Paraná SA. **Geologia da Bacia**. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br>. Acessado em 08 Nov. 2016.
- MORAIS, P. B. **Tratamento Biológico e Físico-Químico de Efluentes Líquidos**. In COELHO, D. de A.; SANTOS-SILVA, A. R.; CASTRO, T. O.; SANTOS, R. C. G. dos; PASSOS, A. S. dos. Análise da alcalinidade total e concentração de carbono inorgânico em trechos urbanos de rios: o exemplo do rio Santa Rita, região sudoeste da Bahia. VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Porto Alegre, 2015.
- NEVES, M. A.; MORALES, N.; PEREIRA, S. Y. **CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DOS SISTEMAS AQUÍFEROS CRISTALINO E TUBARÃO NA BACIA DO RIO JUNDIAÍ (SP)**. Águas Subterrâneas, vol.20, n.1, p.47-66, 2006.
- NOACK, C.W.; DZOMBAK, D.A.; KARAMALIDIS, A.K. **Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater**. Environ. Sci. Technol, v. 48, p. 4317-4326, 2014.
- OMS. **Agua**. Nota descritiva nº391. Julio de 2015. Disponível em: <http://www.who.int>. Acessado em: 19 Out. 2016.
- PANE, E.; YOSHINAGA, S. P. **As fontes em Itamonte, sul de Minas Gerais – uma contribuição para o entendimento das relações entre água superficial e subterrânea**. Águas Subterrâneas, vol. 19, nº 1, p. 1-14, 2005
- PATHAK, S. P.; KUMAR, S; RAMTEKE, P. W; MURTHY, R. C.; BHATTACHERJEE, J. W.; GOPAL, K. **Potability of water sources in relation to metal and bacterial contamination in Some Northern and North-Eastern Districts of India**. Environmental Monitoring and Assessment, 33: 151-160. 1994.
- PEREIRA, S. de F. P.; COSTA, A. de C.; CARDOSO, E. do S. C.; CORRÊA, M. do S. S.; ALVES, D. T. V.; MIRANDA, R. G.; OLIVEIRA, G. R. F. de. **Condições de potabilidade da água consumida pela população de Abaetetuba- Pará**. REA – Revista de estudos ambientais. vol.12, nº 1, p. 50-62, 2010.
- PERROTA, M. M., MARCONATO, A.; TURRA; B. B.; SALVADOR, E. D.; CHIEREGATI, L. A.; D'AGOSTINHO, L. Z.; LOPES, R. de C. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000**. São Paulo: Programa Geologia do Brasil - PGM (CPRM). 2005.
- PMGIRS – Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos. **Relatório Final**. Paulínia. 2015.
- PMRH – PLANO MUNICIPAL DE RECURSOS HIDRÍCOS. **Panorama e Estado dos recursos hídricos**. Campinas-SP, 2º Ed; vol. 1. 2016.
- PMSB – Plano Municipal de Saneamento Básico. **Diagnóstico, Caracterização e Análise Crítica**. Produto 1. Campinas-SP. 2013.
- PMSB – Plano Municipal de Saneamento Básico; PMGIRS - Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos. vol. 1. Jaguariúna-SP. 2015.

- PREFEITURA DE CAMPINAS. **Perfil da RMC**. Disponível em: <http://www.campinas.sp.gov.br>. Acessado em: 21 Out. 2016.
- PREFEITURA DE CAMPINAS. **Estabelecimentos Comerciais-Industriais-Serviços e Outros**. Disponível em: <http://www.campinas.sp.gov.br>. Acessado em: 21 Out. 2016.
- PREFEITURA DE CAMPINAS. **Origens**. Disponível em: <http://www.campinas.sp.gov.br>. Acessado em: 21 Out. 2016.
- PREFEITURA DE JAGUARIÚNA. **História de Jaguariúna**. Disponível em: <http://www.jaguariuna.sp.gov.br>. Acessado em: 21 Out. 2016.
- PREFEITURA DE PAULÍNIA. **Localização**. Disponível em: <http://www.paulinia.sp.gov.br>. Acessado em 21 Out. 2016.
- RIO, P.; SALES, W.; PIACSEK, P. **Análise de nutrientes inorgânicos dissolvidos do Water Hunters**. Protocolo Lab nº 06-12 Rev. 00. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2013.
- ROSS, J. L. S.; MOROZ, I. C. **Mapa geomorfológico do estado de São Paulo**. Revista do Departamento de Geografia, vol. 10, p. 41-58, 2011.
- SANASA – Sociedade de abastecimento de água e saneamento S/A. **Relatório de resultado de análises de água tratada**. Disponível em: <http://www.Sanasa.com.br>. Acessado em 27 Nov. 2016.
- SAVAZZI, E. A. **Determinação da presença de bário, chumbo e cromo em amostras de água subterrânea coletadas no aquífero Bauru**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.
- SILVA, C. F. da. **Relação entre carbono orgânico dissolvido (COD) e elementos metálicos em águas naturais da porção leste do Quadrilátero Ferrífero – MG**. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciência Exatas e Biológicas. Ouro Preto/MG. 2013.
- SiBCS – **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K.T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRETERAS, J. F.; COELHO, M. R.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. Brasília, DF. 4º Ed. Embrapa. 2014.
- SCHOELLER, H. **Les eaux souterraines. 1962**. In: SZIKSZAY, M. Geoquímica das águas. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 1994.
- SOUZA, A. C da S.; CARDOSO, C. E.; NETO, M. R. F.; **Determinação da concentração de fosfato em amostras de detergentes em pó utilizando detecção titulométrica**. Revista Eletrônica TECCEN, Vassouras, vol. 3, nº 4, p. 19-28, 2010.
- SOUZA FILHO, E.E.; STEVAUX, J.C.; LANDIM, P.M.B. 1990. **Estratigrafia genética do Subgrupo Itararé (PC) na região de Campinas (SP)**. In: Congresso Brasileiro De Geologia, 36, Natal, Anais... Natal- RN, SBG, vol.1, p. 107- 123.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag. 349p. 1984.
- SNIS. **Informações e indicadores municipais consolidados**. 2014. Disponível em: <http://app.cidades.gov.br>. Acessado em 05 Nov. 2016.
- SZIKSZAY, M. **Geoquímica das águas**. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 1994.
- TRICK, J.; STUART, M.; REEDER, S. **Contaminated groundwater sampling and quality control of water analyses**. In: DE VIVO, B.; BELKIN, H. E.; LIMA, A. (Eds.). Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories. Hungary: Elsevier, p. 429 . 2008
- TAVARES, A.C. **O clima local de Campinas: introdução ao estudo do clima urbano**. 1974. In: PEREZ FILHO, A.; MATTOS, S. H. V. L.; ORSI, L.; VICENTE, A. K.; VICENTE, L. E. 2006. Monitoramento e gerenciamento de bacias urbanas associadas a inundação: diagnose da bacia do

Ribeirão Quilombo na região metropolitana de Campinas utilizando geotecnologias. Revista do Departamento de Geografia, nº 19, p. 44-54.

THERMO SCIENTIFIC. **Descrição de Produtos: Medidor Multiparâmetro Orion Star A216**. 2016. Disponível em: www.thermofisher.com. Acesso em 18 Nov. 2016.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. **Declaração Universal dos Direitos da Água**, Paris. 1992. Disponível em: <http://www.direitoshumanos.usp.br>. Acessado em 15 Out. 2016.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. **Ground-Water pollution**. International Hydrological Programme, Paris. 2000.

VALLADARES, G.S.; COELHO, R.M.; CHIBA, M.K. **Mapa pedológico semidetalhado do município de Campinas, SP (Comunicado Técnico, n 24)**. Campinas, SP Mapa Pedológico do Município de Campinas, SP:Legenda Expandida. 2008.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. vol.1. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental / Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2005. 452 p.

VICENTE, A. K. **Eventos extremos de precipitação na Região Metropolitana de Campinas**. 2005. 133 f. Dissertação (Mestrado em Geografia). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

VIDAL, A.C. **Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na Área de Afloramento da Porção Central do Estado de São Paulo**. Rio Claro, 2002. Tese (Doutorado em Geologia Regional). Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP. 2002.

WASHBURNE, C. W. **Petroleum geology of the state of São Paulo**. 1930. In. CARNEIRO, C.D.R., COSTA, F.G.D.da. Estruturas atectônicas da Bacia do Paraná em Campinas (SP): deformação sin-sedimentar no Subgrupo Itararé. Terræ Didática, 2(1):34-53. 2006.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. de. **Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas**. Química Nova, 21(5). 1998.

YOUNG R.W; YOUNG, A.R.M. **Sandstone Landforms**. 1992. In: FABRI, F.; AUGUSTIN, C. H. R. R.; AULER, A. S. Relevo Cárstico em Rochas Siliciclásticas: Uma Revisão com Base na Literatura. Revista Brasileira de Geomorfologia, São Paulo, vol.15, nº 3, p.339-351, 2014

YOSHINAGA S. **Estudos hidrogeológicos, hidrogeoquímicos e isotópicos das águas minerais e termais de Águas de Lindóia e Lindóia, SP**. Dissertação de Mestrado. São Paulo - USP, 113 p. 1990.