

# Variação na concentração de algumas espécies químicas inorgânicas nas águas do rio Piracicaba (S.P.)

MARTINELLI, L.A. (\*)  
R. B. SGRILLO (\*\*)   
J.R. FERREIRA (\*\*\*)  
F. J. KRUG (\*)

## 1. INTRODUÇÃO

O rio Piracicaba é formado pelos rios Atibaia e Jaguari, drenando uma bacia de 12.400 Km<sup>2</sup>, que apresenta forma alongada no sentido Leste-Oeste com comprimento de 250 Km e largura de 50 Km. Percorre uma das regiões mais desenvolvidas do Estado de São Paulo, recebendo em suas águas grandes quantidades de esgotos urbanos e efluentes industriais, cabendo à agroindústria canieira a principal parcela em importância a este tipo de contaminação (Fig. 1).

A avaliação da qualidade das águas da bacia, que é realizado por entidades governamentais, tem se restringido à monitoração bacteriológica e a alguns parâmetros como oxigênio dissolvido (O.D.) e demanda bioquímica de oxigênio (D.B.O), não se observando, contudo, a dinâmica de espécies químicas inorgânicas.

Vários autores têm atentado para este tipo de estudo, relacionando a

concentração de elementos inorgânicos com vazão, geologia da bacia, contribuição da atmosfera e do homem (1, 2, 3). EDWARDS (4) por exemplo, justifica estas pesquisas como importantes para previsão de concentração de produtos e qualidade de água potável, bem como na construção de curvas relacionando material dissolvido na

água do rio com sua descarga, estimando a quantidade de material perdido pelo processo de erosão.

Este trabalho descreve os resultados das concentrações dos elementos cálcio, sódio, cloro, potássio, magnésio e ferro, considerando-se variações sazonais relacionadas a parâmetros hidrológicos.

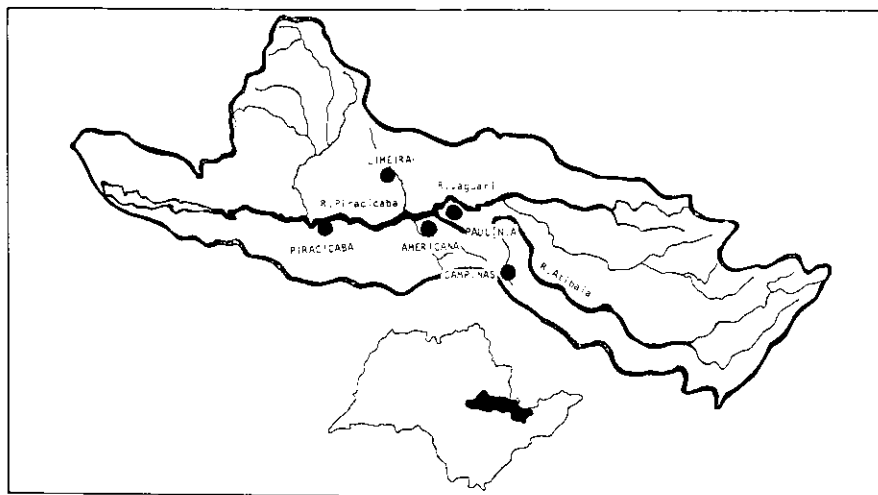


FIG. 1 – Bacia do rio Piracicaba (adaptado do relatório de Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 1978, CETESB).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Durante os anos de 1980 e 1981, foram coletadas amostras de água do rio Piracicaba, junto à estação de tratamento de águas do Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba

(SEMAE), para análise das concentrações de cálcio, sódio, cloro, potássio, magnésio e ferro. Tanto o processo de coleta como o de preservação das amostras foram realizados pelas normas técnicas já anteriormente descritas (5).

Cálcio, magnésio e ferro foram ana-

(\*) Seção de Química Analítica e Radioquímica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP.

(\*\*) Centro de Processamento de Dados do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP.

(\*\*\*) Instituto de Pesca – Secretaria da Agricultura – São Paulo.

lisados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido da Jarrell Ash-modelo 975; potássio e sódio foram determinados por espectrometria de absorção atômica, em instrumento da Perkin Elmer — modelo 506. Na determinação do cloreto, utilizou-se o método colorimétrico do tiocianato de mercúrio, através do acoplamento do sistema de injeção

em fluxo (6) a espectrofotômetro Varian modelo-634.

Os dados de vazão e precipitação da região estudada foram fornecidos pela Companhia Energética de São Paulo (CESP).

A adaptação do modelo matemático apresentado e a resolução das matrizes de correlação foram efetuadas em computador da Commodore Busi-

ness Machines modelo 3032.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I mostra a composição média do rio Piracicaba para as espécies químicas estudadas e, para efeito de comparação, apresenta-se a média mundial estimada por LIVINGSTONE (citado por 7), composição média dos rios da Índia (7).

**TAB. I — Composição média da concentração dos elementos estudados no rio Piracicaba em comparação às obtidas no rio Amazonas (Gibbs 1), rios da Índia (Subramanian 7) e média mundial (Livingstone, citado por 7).**

Rio	Concentração ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )					
	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Fe}^{+3}$
Piracicaba	13,83	9,27	7,74	3,62	1,87	1,51
Amazonas	3,10	6,50	3,90	1,00	1,00	0,03
Índia	3,73	23,08	6,28	2,32	6,29	—
Média mundial	6,30	15,00	7,80	2,30	4,10	—

**TAB. II — Matriz de correlação entre os parâmetros analisados**

Variáveis	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Fe}^{+3}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Na}^+$	Vaz.	Prec.
$\text{Cl}^-$	1							
$\text{Ca}^{+2}$	0,74 <sup>***</sup>	1						
$\text{Fe}^{+3}$	-0,42 <sup>***</sup>	-0,17	1					
$\text{K}^+$	0,45 <sup>***</sup>	0,62 <sup>***</sup>	0,10	1				
$\text{Na}^+$	0,25 <sup>*</sup>	0,62 <sup>***</sup>	0,15	0,44 <sup>***</sup>	1			
Vaz.	-0,60 <sup>***</sup>	-0,47 <sup>***</sup>	0,56	0,06	0,14	-0,58 <sup>***</sup>	1	
Prec.	-0,37 <sup>***</sup>	-0,22 <sup>*</sup>	0,49 <sup>***</sup>	0,19	-0,0	-0,34 <sup>***</sup>	0,57 <sup>***</sup>	1

O sódio é o íon presente em maior concentração, seguindo-se cálcio e cloro praticamente na mesma ordem de grandeza. Potássio encontra-se em concentração intermediária, e magnésio e ferro são os elementos encontrados em níveis mais baixos. O sódio do rio Pi-

racicaba mantém uma concentração elevada mesmo quando comparado com a média mundial e com os rios da Índia e o Amazonas, onde apresentam concentrações até 4 vezes mais elevadas que estes cursos d'água. Embora com algumas falhas de dados, pode-

-se dizer o mesmo para o  $\text{Fe}^{3+}$  com relação ao rio Amazonas. Cálcio, cloro e potássio apresentam valores semelhantes, e a concentração de magnésio é sensivelmente inferior àquelas encontradas nos rios da Índia e a média mundial. De modo geral,

em uma aferição mais unitária, os íons estudados apresentam-se, sem exceção, em concentrações mais elevadas no rio Piracicaba do que no rio Amazonas. Evidentemente, é difícil sugerir as verdadeiras causas deste fato, uma vez tratar-se de rios tão diferentes em volume de água, extensão, e no que diz respeito à geologia, ao uso do solo, e a densidade populacional de suas bacias hidrográficas.

As variações das concentrações dos elementos estudados, concomitantemente com as variações de vazão, são mostradas nas Figuras 2-A e 2-B para os anos de 1980 e 1981. Para um maior detalhamento do estudo destas duas variáveis, relacionou-se através de uma matriz de correlação, a concentração das espécies químicas com a precipitação e a hidrografia do rio Piracicaba (vide Tabela II). Assim, observa-se que potássio e magnésio apresentam-se praticamente não correlacionados com a vazão, desde que variações na vazão não interferem na concentração destes elementos no rio. Cálcio, sódio e cloreto mostraram correlação negativa com a vazão e, desta forma, aumentando-se a vazão, as concentrações destes elementos decrescem. Este efeito é preponderantemente devido à diluição. Finalmente, ferro é o único elemento que mostra correlação positiva com a vazão.

O tratamento analítico das amostras permite afirmar que esta tendência é verificada para ferro total.

Estes resultados são em muito discordantes daqueles obtidos por GIBBS (1), que observou em experimentos estritamente sobre vazão realizados no rio Amazonas, que cálcio, sódio e potássio diluem-se acentuadamente com o aumento da vazão e que magnésio e cloreto pouco se alteravam. Contudo, os resultados mostram-se muito concordantes com os trabalhos de TALSMA e HALLAM (2), que consideram em suas afirmações o tipo da bacia hidrográfica. Para estes autores, bacias hidrográficas permeáveis, nas quais os rios serão basicamente alimentados por águas subterrâneas, a concentração dos elementos sofre pouca variação com a vazão, enquanto que para bacias hidrográficas impermeáveis, nas quais os rios serão basicamente alimentados pelo "run-off", a concentração dos elementos é afetada pela vazão. Em suas observações, cálcio, sódio, cloreto e magnésio decrescem com o aumento da vazão, enquanto que potássio e ferro total apresentam uma tendência inversa.

Os dados apresentados na Tabela III representam a tentativa de se adaptar ao rio Piracicaba a expressão genérica  $C = a.Q^b$ , modelo proposto por HALL (citado por 7), que exprime a relação existente entre a concentração do material dissolvido (C) e a vazão (Q) do rio através dos coeficientes

a e b, já utilizada como modelo para outras bacias hidrográficas (4,2). Com exceção feita ao potássio, que apresenta um coeficiente de correlação não significativo, verifica-se que as espécies químicas estudadas apresentam ligeira tendência em se adequar ao modelo aplicado.

TAB. III - Equações de regressão e coeficientes de correlação entre as concentrações dos elementos (C) em  $mg \cdot l^{-1}$  e a vazão do Rio Piracicaba (Q) em  $m^3 \cdot s^{-1}$ .

Elementos	Equação de regressão	Coefficiente de correlação
Na <sup>+</sup>	$C=112,84 Q^{-0,514}$	-0,78**
Ca <sup>+2</sup>	$C= 22,83 Q^{-0,261}$	-0,64**
Cl <sup>-</sup>	$C=108,20 Q^{-0,596}$	-0,77**
K <sup>+</sup>	$C= 4,57 Q^{-0,061}$	-0,16
Mg <sup>+2</sup>	$C= 2,37 Q^{-0,059}$	-0,20*
Fe <sup>+3</sup>	$C= 0,33 Q^{0,337}$	0,55**

Com relação a este fato, HALL (citado por 8), assume que a quantidade de material transportado na bacia é constante, que haja completa mistura entre o material transportado e a água e finalmente que as perdas por evapotranspiração são desprezáveis. São suposições de difícil mensuração, influenciando diretamente na aplicabilidade do modelo, já que estas podem não estarem ocorrendo na bacia do rio Piracicaba.

Há ainda que se salientar que a relação entre concentração de íons e vazão, medida durante um longo período, pode ser mascarada pelas flutuações diárias e sazonais devidas a processos químicos e biológicos (HALL, citado por 9). No caso de bacias sujeitas a intensa atividade do homem, como no caso da bacia do Piracicaba, somente parte da variação na concentração dos elementos pode ser

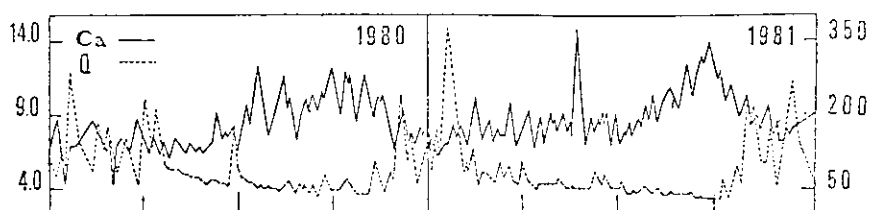
explicada pela vazão, segundo o modelo de HALL (4).

Assim, este modelo fica de difícil comprovação quanto à bacia do rio Piracicaba, impedindo que se explique a variação na concentração dos elementos analisados; somente isto parece demonstrar que a referida bacia está afastada das suas condições naturais, estando sensível aos efluentes industriais e urbanos que nela são lançados alterando seus processos químicos e biológicos de ocorrência natural.

#### 4. CONCLUSÕES

O rio Piracicaba apresenta os elementos abaixo em ordem decrescente de concentração: Na, Ca, Cl, K, Mg, Fe.

Cálcio, sódio e cloreto tem suas concentrações diminuídas com o aumento da vazão. Ferro tem sua con-



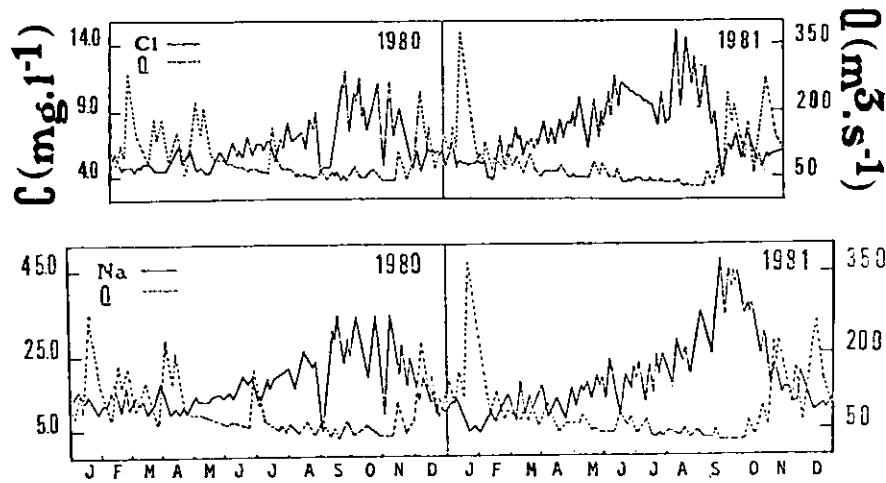


FIG. 2a - Variação sazonal da concentração (C) dos elementos cálcio, cloro e sódio em  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  concomitantemente com a variação sazonal da vazão (Q) em  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  durante os anos de 1980 e 1981.

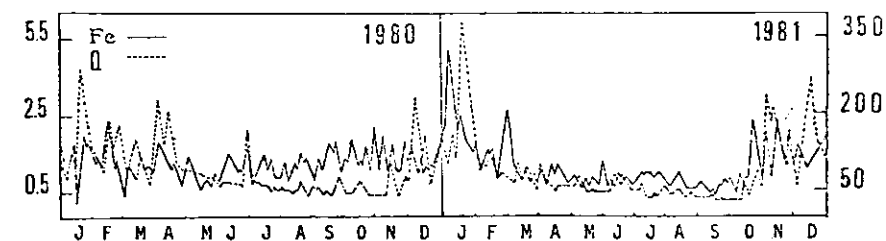
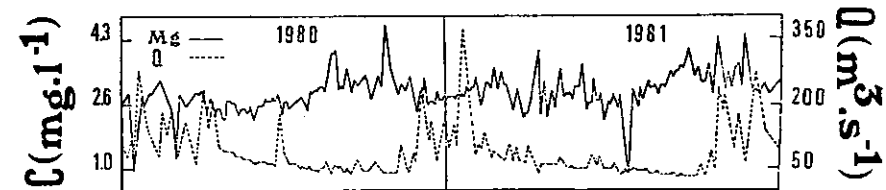
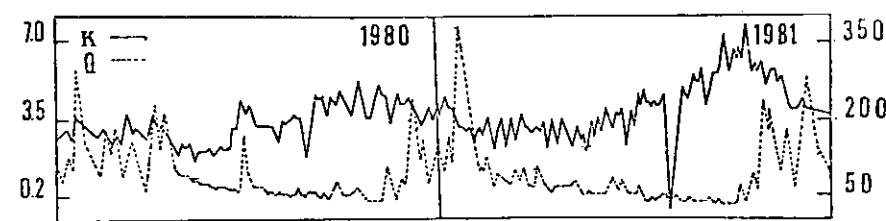


FIG. 2b - Variação sazonal da concentração (C) dos elementos potássio, magnésio e ferro em  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  concomitantemente com a variação sazonal da vazão (Q) em  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  durante os anos de 1980 e 1981.

centração aumentada com o aumento da vazão. O potássio e o magnésio não encontram-se relacionados com a vazão.

A não perfeita adequação do modelo de HALL, deve-se em parte a intensa atividade do homem, que leva a bacia do rio Piracicaba a desviar-se acentuadamente de suas condições

naturais. Apesar do estágio avançado de degradação que se encontra o rio Piracicaba seria importante um estudo das formações geológicas predominantes na bacia.

E paralelamente uma análise dos principais efluentes descartados no rio Piracicaba visando determinar a contribuição destes efluentes bem como das formações geológicas, nas concentra-

ções das espécies químicas inorgânicas.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecem a imprescindível colaboração do Serviço Municipal de Águas e Esgotos de Piracicaba (SEMAE) pela coleta das amostras, à Companhia Energética de São Paulo (CESP) pelo fornecimento de dados hidrológicos e ao Departamento de Física e Meteorologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" pelos dados meteorológicos.

Aos colegas Walter de Paula Lima, Professor Adjunto do Departamento de Silvicultura da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" pela revisão do texto e críticas construtivas, Arioaldo Miguel de Carvalho e Carlos Henrique Mattioli pelo serviço de computação e aplicação das análises estatísticas adequadas.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- GIBBS, R.J. Water Chemistry of the Amazon River. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 36: 1061 - 1066, 1972.
- OBORNE, A.C. et alii. The Chemistry of the River Wye. *J. Hydrol.* 45: 233 - 252, 1980.
- TALSMA, T. & HALLAM, P.M. Stream Water Quality of Forest Catchments in the Cotter Valley, Act. National Symposium on Forest Hydrology, 1<sup>o</sup> Melbourne, 1982. p. 50 - 59.
- EDWARDS, A.M.C. The Variation of Dissolved Constituents with Discharge in some Norfolk Rivers. *J. Hydrol.*, 18: 219 - 242, 1973.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14<sup>o</sup> ed. New York. Am. Publ. Health, ASSN, 1975.
- RUZICKA, J. et alii. Flow Injection Analysis. Part IV. Stream Sample Splitting and its Application to the Continuous Spectrophotometric Determination of Chloride in Brackish Waters. *Anal. Chim. Acta*, 81: 387 - 396, 1976.
- SUBRAMANIAN, V. Chemical and Suspended - Sediment Characteristics of Rivers of India. *J. Hydrol.*, 44: 37 - 55, 1979.
- BUCKNEY, R.T. Chemical Dynamics in a Tasmanian River. *Aust. J. Ma Freshwater Res.*, 28: 261 - 268, 1977.
- EDWARDS, A.M.C. Dissolved Load and Tentative Solute Budgets of some Norfolk Catchments. *J. Hydrol.*, 18: 201 - 217, 1978.