UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

**Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em
amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru**

Eduardo Angelino Savazzi

Ribeirão Preto
2008

RESUMO

SAVAZZI, E.A. **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio 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.

A ocorrência de elementos químicos em águas subterrâneas tem grande importância em todo mundo devido à diversidade de seus efeitos tóxicos e ampla distribuição no meio ambiente. Entre esses elementos, podem ser citados o bário, chumbo e o crômio, que podem levar a efeitos diversos como neurotoxicidade e carcinogenicidade. O aquífero Bauru, por ser um aquífero freático, apresenta vulnerabilidade natural alta, podendo ocorrer contaminação devido à disposição no solo de resíduos contendo estas e outras substâncias químicas. Dentro deste contexto, os objetivos deste trabalho foram: validação do método de análise e quantificação de bário, chumbo e o crômio por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado ICP OES; e a determinação destes elementos em amostras de água subterrânea coletadas no aquífero Bauru. Foram avaliados 56 pontos de coletas em 55 municípios na região ocidental do Estado de São Paulo, em duas campanhas distintas, os quais, a maioria apresentou concentrações desses elementos químicos abaixo do preconizado para consumo humano pela Resolução CONAMA n°. 396. Apresentaram valores acima do estabelecido um ponto em relação ao Bário e dez pontos em relação ao Crômio, cujos Valores Máximos Permitidos são, respectivamente, de $0,7\text{mg.L}^{-1}\text{Ba}$ e $0,05\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$.

Palavras-chave: Aquífero Bauru, Bário, Chumbo, Crômio

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Como a totalidade da população humana necessita ingerir água para manutenção da vida, o abastecimento de água de qualidade é um assunto de alta prioridade para a proteção da saúde e bem estar dos seres humanos (LEEUWEN, 2000). A água é fundamental para os seres vivos, sem a qual não poderiam ter surgido e nem sobrevivido (PETRACCIA et al., 2006), e a produção desse recurso com qualidade adequada e segura para ingestão é o mais importante fator que contribui para a diminuição da mortalidade e morbidade em países em desenvolvimento (LEEUWEN, 2000).

Do volume total de água existente no mundo, somente 2,5% é água doce, e desta porcentagem, cerca de 98% estão disponíveis no subsolo, ou seja, aproximadamente 10 quatrilhões de metros cúbicos, sendo mais de 111 trilhões de metros cúbicos só no Brasil (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS [ANA], 2006, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB], 2004, COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO [SABESP], 2006). Assim, nosso País encontra-se em posição privilegiada, pois detém aproximadamente 12% da reserva mundial em seu território, dentre os quais 80% estão na Bacia Amazônica e 1,6% no Estado de São Paulo (SABESP, 2006).

Devido ao mau uso deste recurso hídrico, o problema de escassez de água de qualidade para uso humano já se manifesta. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) em 2025, cerca de 2,7 bilhões de pessoas, em todo o mundo, enfrentarão a falta d'água se as populações continuarem a tratá-la como um bem inesgotável (ANA, 2006).

Para o desenvolvimento sustentável do Estado de São Paulo, como prevê a Constituição Estadual, o recurso hídrico subterrâneo torna-se de importância estratégica. De acordo com a Secretaria do Meio Ambiente (SMA), dos 645 municípios do Estado de São Paulo, 200 são abastecidos por água superficial para abastecer 13 milhões e 350 mil habitantes, enquanto que 310 municípios usam exclusivamente água subterrânea para suprir uma população de 3 milhões 140 mil pessoas. Os 135 municípios restantes realizam um misto de captação superficial e subterrânea para abastecer 18,5 milhões de habitantes (CETESB, 2004). Desta forma, as águas subterrâneas vêm assumindo importância como fontes de abastecimento doméstico, industrial e agrícola (CETESB, 2004), sendo que

atualmente, mais da metade da água de abastecimento público no Brasil provem das reservas subterrâneas (ANA, 2006).

Fica assim evidente a importância de proteção desse recurso. Considerando que só é possível proteger o que se conhece, torna-se necessário o conhecimento sobre a qualidade natural das águas subterrâneas e identificação de possíveis riscos de contaminação. Isto é obtido a partir de um monitoramento racionalmente planejado e executado.

Sabe-se que a qualidade natural das águas subterrâneas está intimamente correlacionada à interação com a rocha que constitui o aquífero, ou seja, a formação geológica capaz de armazenar e transmitir água.

O armazenamento de água nos aquíferos está muito relacionado ao ciclo hidrológico. Assim, as águas de chuvas, neblinas, neves e geadas fluem lentamente pelos poros das rochas formando e realimentando os aquíferos. Normalmente esses reservatórios subterrâneos possuem água de boa qualidade para o uso humano por serem relativamente protegidas devido ao fato de não ficarem na superfície, e assim não tendo contato direto com poluentes (SABESP, 2006). As camadas do solo muitas vezes funcionam como um filtro que restringe a contaminação dos aquíferos, porém, dependendo das concentrações e características físico-químicas dos agentes tóxicos depositados no solo, esse filtro pode não ser eficiente e permitir que os poluentes atinjam as águas subterrâneas. Como essas águas apresentam baixa capacidade de depuração e de suporte, principalmente por apresentarem baixa atividade biológica e pequena capacidade de diluição os compostos tóxicos são de difícil remoção (CETESB 2004).

Infelizmente, no Brasil as pesquisas referentes à presença de substâncias tóxicas em água subterrânea são descontinuadas e inconsistentes. Os dados que são gerados diariamente, por ocasião da execução de qualquer obra, com finalidade de pesquisar ou captar água subterrânea, e que poderiam conter informações técnicas preciosas e reais, tanto sobre os aspectos geológicos das camadas de rochas existentes, como das características físico-químicas das águas. Porém estes dados estão pulverizados e, de certa forma, indisponibilizados nas diversas empresas privadas e órgãos de governo (SABESP, 2006). Assim, para a correta gestão deste recurso hídrico são necessários esforços para a obtenção de dados relativos a presença de diferentes compostos químicos na água.

A água subterrânea que abastece o Estado de São Paulo é proveniente de sete aquíferos principais: Bauru, Serra Geral, Guarani, Tubarão, Taubaté, São Paulo e Pré-Cambriano, devendo ser ainda mencionado o Aquífero Litorâneo, conforme apresenta a Figura 1.

Neste trabalho foram analisadas amostras de água subterrânea coletadas em poços que captam no aquífero Bauru, motivo pelo qual será dada maior ênfase a este reservatório.

1.1 Aquífero Bauru

A grande importância do aquífero Bauru (Figura 1), como manancial, para o Estado de São Paulo se dá devido a sua extensa ocupação, que é de aproximadamente 42% da área do Estado, a metade oeste do território, possuindo uma área aproximada de 96.880 Km². Os limites no Estado são: a norte o rio Grande, a sul o Rio Paranapanema e áreas de afloramento da Formação Serra Geral, que o delimitam também a leste e a oeste e noroeste o rio Paraná (SÃO PAULO, 2005).

Sua espessura média saturada, ou seja, a zona que apresenta os poros completamente preenchidos com água é de 75 metros, sendo que sua espessura máxima chega a 300 metros no Planalto Residual de Marília e, nas regiões de São José do Rio Preto e Presidente Prudente, com espessura saturada de 100 a 200 metros. Ao longo do rio Santo Anastácio até o rio Paraná a espessura máxima está entre 150 a 230 metros. Nos divisores do rio Aguapeí e Peixe a espessura média é de 100 metros (SÃO PAULO, 2005).

Por ser um aquífero predominantemente freático a pressão d'água está em equilíbrio com a pressão atmosférica, ou seja, o lençol d'água ocorre de forma livre se comunicando livremente com as camadas superiores e até mesmo com a atmosfera. A recarga é feita por precipitação pluvial, por meio da infiltração da água através dos poros do solo. A porosidade do solo acima do aquífero varia, nas camadas arenosas e nos arenitos calcíferos e siltosos, respectivamente, em média de 5 a 15%. Em função de sua heterogeneidade litológica, sua condutividade hidráulica apresenta valores que vão de 0,002 a 3,36 metros/dia e, multiplicando-se esses valores pela espessura do aquífero a transmissividade apresenta valores na

ordem de 0,14 a 328 m²/dia, sendo que predominantemente os valores são inferiores a 50 m²/dia (CETESB, 2007).

O aquífero Bauru funciona, em geral, como reservatório regulador do escoamento da rede fluvial dos rios Tietê, Paranapanema, Grande e Paraná, e suas malhas de afluentes, sendo a base de drenagem desses rios em toda área de afloramento (CETESB, 2007). O escoamento das águas subterrâneas se dá em direção as drenagens dos os rios Turvo, Preto, São José dos Dourados, Tietê, Aguapeí, Peixe, Santo Anastácio, Paraná e Paranapanema sendo estes dois últimos os principais exutórios do aquífero (SÃO PAULO, 2005).

O aquífero apresenta também, em determinadas áreas, características típicas de confinamento, devido à existência de camadas arenosas limitadas por camadas siltoargilosas compactas, formando bancos de grande extensão (CETESB, 2007).

1.2 Metais: Bário Chumbo e Crômio

Entre os 104 elementos descritos na tabela periódica, 80 são metais, 17 são não-metais e 7 são metalóides. Os metais apresentam propriedades físicas como condução de calor e eletricidade, maleabilidade, ductibilidade, brilho metálico, opacidade, elevada densidade, solidez (exceto o mercúrio) e estrutura cristalina. Algumas características químicas também são comuns aos metais, como a presença de 1 a 4 elétrons no orbital mais externo, baixo potencial de ionização com formação de cátions pela perda de elétrons, bons agentes redutores, eletropositividade, estado de oxidação positivo e formação de hidróxidos básicos ou anfóteros (SALGADO, 2003).

Neste trabalho foi avaliada a presença dos metais bário (Ba), chumbo (Pb) e crômio (Cr) em amostras de água subterrânea coletadas em pontos da rede de monitoramento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Estes metais foram selecionados por três motivos:

1. Na literatura já foram relatadas diferentes concentrações prováveis de ocorrência natural;
2. Esses elementos são intensamente lançados ao meio ambiente devido às atividades antrópicas;
3. Os metais citados já foram detectados acima dos valores máximos permitido para consumo humano no monitoramento realizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB).

O bário, o chumbo e o crômio, cujas presenças no solo são esperadas, podem se movimentar entre os compartimentos ambientais e atingir as águas subterrâneas por meio da lixiviação através do solo contaminado pelo armazenamento e manuseio de produtos, pela deposição inadequada de resíduos ou por atividades agro-pecuárias inadequadas.

Bário

O bário faz parte do meio ambiente, é normalmente encontrado em águas naturais em concentrações que variam entre 0,0007 a 0,9mg.L⁻¹Ba, sendo que suas principais fontes são intemperismo e erosão de fontes naturais onde ocorre na forma de barita ou feldspatos ricos em bário. Também pode ser introduzido no meio

ambiente antropicamente devido à disposição de resíduos provenientes da produção de fogos de artifício, pigmentos, vidros, uso de defensivos agrícolas e emprego deste elemento em lamas de perfuração de poços (CETESB, 2007).

Compostos de bário como o sulfato de bário, carbonato de bário não são solúveis em água, mas podem persistir por longo tempo no meio ambiente. O cloreto de bário, nitrato de bário e hidróxido de bário são solúveis em água, mas não permanecem nessas formas por longo tempo no meio ambiente. Sulfato de bário e carbonato de bário são compostos mais comumente encontrados no solo e na água. Os efeitos à saúde associados à exposição a diferentes compostos de bário dependem se os compostos são solúveis em água ou no estômago, como, por exemplo, o sulfato de bário por ser insolúvel em água não causa efeitos nocivos a saúde. Os compostos de bário solúveis em água, como acetato de bário, cloreto de bário, nitrato de bário e hidróxido de bário podem causar efeitos nocivos a saúde. O carbonato de bário é insolúvel em água, mas dissolve-se no estômago (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR], 2007).

Os mecanismos de absorção, distribuição e excreção, bem os mecanismos de toxicidade do bário ainda não foram totalmente elucidados, mas o efeito predominante de compostos de bário solúveis em água ou no estômago é a hipocalcemia, pois a presença de bário no plasma sanguíneo diminui a concentração de potássio, podendo resultar em taquicardia ventricular, hipertensão ou hipotensão arterial, fraqueza muscular e paralisia. Associados aos efeitos da hipocalcemia podem ocorrer efeitos gastrointestinais como vômitos, diarreia e cólicas abdominais. Vários pesquisadores analisaram se a exposição a baixas concentrações de bário podem afetar o sistema cardiovascular. Em uma pesquisa de base populacional em pessoas com 65 anos ou mais que vivem em comunidades com elevadas concentrações de bário em água potável encontrou-se aumento significativo no risco de morte por doenças cardiovasculares. No entanto os dados obtidos não podem ser usados para estabelecer uma relação entre a concentração de bário existente na água e o alto risco de morte por doenças cardiovasculares, pois não houve o controle de outros fatores de riscos cardiovasculares (ATSDR, 2007).

Quanto ao potencial cancerígeno do bário após exposição oral, até o momento não se encontrou aumento significativo na incidência de tumor. A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica o bário como sendo do grupo 4.

De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances e Disease Registry - ATSDR* - em 2007, o bário é classificado como 109ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos.

O valor máximo permitido para o bário para fins de potabilidade pela Portaria 518 do Ministério da Saúde é de $0,7\text{mg.L}^{-1}\text{Ba}$ (BRASIL, 2004). O padrão de emissão de efluentes e de $5,0\text{mg.L}^{-1}\text{Ba}$ e de classificação das águas brutas, $0,5\text{ mg.L}^{-1}\text{Ba}$ para classe 1 e $1,0\text{ mg.L}^{-1}\text{Ba}$ para classe 3 (BRASIL, 2005). Na Resolução CONAMA nº 396 os valores máximos permitidos para o bário para os usos preponderantes da água subterrânea são de $0,7\text{mg.L}^{-1}\text{Ba}$ para consumo humano e $1,0\text{mg.L}^{-1}\text{Ba}$ para recreação (BRASIL, 2008).

Crômio

O crômio é o vigésimo elemento mais abundante da crosta terrestre. É um elemento químico de transição da tabela periódica e apresenta-se em duas formas de valência, III e VI, positivas. A população pode estar exposta ao crômio pela ingestão de alimento e águas contaminadas, além da inalação de ar (CETESB, 2007).

Como fontes naturais, o crômio pode estar relacionado a rochas que contêm principalmente cromita, minério com viabilidade econômica para obtenção do crômio (CETESB, 2007). A presença deste metal em águas subterrâneas também pode ocorrer de atividades antrópicas, como em processos de galvanoplastia (cromações), fabricação de produtos químicos utilizados como pigmentos em curtumes, siderurgia, indústrias de cimento, pilhas, como também lixões, aterros industriais, incineradores, aterros sanitários, disposição de resíduos de lodos de curtume. Fertilizantes nitrogenados, fosfatados e superfosfatados também podem conter concentrações apreciáveis de cromo em sua composição (CETESB, 2007).

A toxicidade do crômio depende de seu estado de oxidação em que é lançado no efluente. Este metal está presente no meio ambiente em dois principais estados de oxidação, trivalente e hexavalente. O Crômio (III) ocorre naturalmente e é um nutriente essencial que ajuda o organismo a utilizar açúcar, proteína e gordura. Uma ingestão de $50\text{-}200\mu\text{g}$ de crômio III por dia é recomendado para adultos (JORDÃO et al, 1999).

A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) sugere que crômio (VI) é cancerígeno para os humanos, classificado como sendo do grupo I (LAZARIDIS & ASOUHIDOU, 2003). De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA – publicada pela Agency for Toxic Substances e Disease Registry - ATSDR* - em 2007, o crômio hexavalente é classificado como 18ª e o crômio como 77ª substâncias que apresentam significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos.

Têm-se relatos acerca da capacidade do crômio hexavalente de causar vários danos genéticos em testes de mutagenicidade de curtos períodos, incluindo dano ao DNA, e incorporação errada de nucleotídeos na transcrição de DNA. Este metal apresentou potencial mutagênico em células mamárias *in vitro* e *in vivo*, além de causar aberrações cromossômicas e trocas de cromátides irmãs em células mamárias *in vitro* (WORLD HEALTH ORGANIZATION [WHO], 1988). E há estudos que evidenciam que compostos de crômio hexavalente, especialmente os de baixa solubilidade, podem induzir câncer de pulmão (WHO, 1988; ATSDR, 2001).

Além de muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr(VI), existem outras sobre a possibilidade de íons Cr(V) também o serem; os íons Cr(III), entretanto, não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas. Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de crômio trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo hídrico receptor, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI), acredita-se poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Reações químicas que convertem o Cr(III) a Cr(VI) e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio ambiente, embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração. Assim, deve-se considerar a possibilidade de despejos de íons Cr(III), que mesmo não sendo tão nocivos, podem causar efeitos maléficos quando em elevadas concentrações (JORDÃO et al, 1999).

A ingestão de grande quantidade de Cr (VI) pode causar irritação estomacal e úlceras, convulsões, danos no rim e no fígado, e mesmo morte. E o contato pela pele com certos compostos de Cr (VI) pode causar úlceras na mesma. Algumas pessoas são extremamente sensíveis ao Cr (VI) ou Cr (III). Reações alérgicas consistentes de severa vermelhidão e inchaço da pele foram relatadas (ATSDR, 2001).

As concentrações de crômio em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a $1 \mu\text{g.L}^{-1}\text{Cr}$. É também comumente utilizado em aplicações industriais e

domésticas, como na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel, fotografia. Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente (CETESB, 2004).

O valor máximo permitido para o cromo para fins de potabilidade pela Portaria 518 do Ministério da Saúde é de $0,05\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ (BRASIL, 2004). Seu padrão de emissão de efluentes é de $0,5\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ e de classificação das águas brutas de $0,05\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ para classe 1 e para classe 3 (BRASIL, 2005). Os valores máximos permitidos para o cromo na Resolução CONAMA nº 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de $0,05\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ para consumo humano, $1,0\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ para dessedentação de animais, $0,1\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ para irrigação, $0,05\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ para recreação (BRASIL, 2008).

Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado de ocorrência natural, e é encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre. Ele pode ser achado em toda parte de nosso meio ambiente (ATSDR, 2005). Devido a sua grande utilização industrial é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, estando presente na água devido às descargas de efluentes industriais como, por exemplo, os efluentes das indústrias de acumuladores (baterias), eletrodeposição e metalurgia, bem como devido ao uso indevido de tintas e tubulações e acessórios a base de chumbo (materiais de construção). Assim todos os seres humanos têm chumbo em seu organismo proveniente da exposição às fontes exógenas.

Este metal é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos para a saúde humana (VANZ, MIRLEAN e BAISCH, 2003). Dentre os metais, o chumbo é um dos contaminantes ambientais mais comuns, possuindo efeitos extremamente tóxicos e nenhuma função fisiológica já identificada no organismo. Este metal afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, causando danos crônicos, tais como hematológicos e neurológicos. O chumbo é um metal cumulativo e uma de suas principais vias de absorção é o trato gastrointestinal, onde 10% em média é absorvido em adultos e, em crianças essa razão pode chegar a 40%. Sua absorção é influenciada pelas variações individuais fisiológicas e patológicas, entre outras. A deficiência de nutrientes como cálcio, ferro, fósforo e proteínas aumentam a absorção do chumbo (MOREIRA et al., 2002).

A exposição pode produzir uma série de efeitos adversos à saúde. Adultos e crianças podem sofrer com seus efeitos tóxicos, mas na infância esses efeitos são mais frequentes. Crianças abaixo de seis anos são especialmente vulneráveis aos efeitos nocivos à saúde, porque o cérebro e o Sistema Nervoso Central (SNC) estão ainda sendo formados. Para essas crianças, mesmo em baixas concentrações, a exposição pode resultar em redução da capacidade de aprendizagem, dificuldade de atenção, problemas de comportamento, atrofia do crescimento, audição prejudicada e dano renal (NATIONAL SAFETY COUNCIL [NSC], 2004).

Exposição de mulheres ao chumbo antes ou durante a gravidez é associada com aborto e morte do recém nascido. Em adultos, chumbo pode causar aumento da pressão arterial e causar problemas de fertilidade, desordens nos nervos, dor muscular e nas articulações, irritabilidade e problemas na memória ou concentração (WHO, 1977).

Assim este metal constitui agente tóxico cumulativo, provocando uma intoxicação crônica denominada saturnismo, que consiste na ação do chumbo sobre o SNC com conseqüências bastante sérias, como tontura, irritabilidade, cefaléia, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico, o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias (CETESB, 2004).

A *Internacional Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica o chumbo como sendo do grupo 2B que pode ser cancerígeno para os humanos. De acordo com a *Priority List of Hazardous Substances – CERCLA* – publicada pela *Agency for Toxic Substances e Disease Registry - ATSDR* - em 2007, o chumbo é a 2ª substância que apresenta significativo potencial risco a saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos.

O chumbo é uma das substâncias constantes que dispõe sobre padrões de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível de $0,01\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$ pela Portaria 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), mesmo valor adotado nos Estados Unidos. De acordo com a Resolução 357 do CONAMA seu padrão de emissão é de $0,5\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$. Para classificação de corpos de água, cujo valor máximo permitido para água classe I (destinada ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção e preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas) é de $0,01\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$ (BRASIL, 2005). Aos peixes, as doses fatais, no geral, variam de 0,1

a $0,4\text{mg.L}^{-1}$ Pb, embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10mg.L^{-1} Pb. Outros organismos (moluscos, crustáceos, mosquitos quironomídeos e simuliídeos, vermes oligoquetos, sanguessugas e insetos tricópteros), desaparecem após a morte dos peixes, em concentrações superiores a $0,3\text{mg.L}^{-1}$ Pb (CETESB, 2004). Os valores máximos permitidos para o chumbo na Resolução CONAMA nº 396 para os usos preponderantes da água subterrânea são de $0,01\text{mg.L}^{-1}$ Pb para consumo humano, $0,1\text{mg.L}^{-1}$ Pb para dessedentação de animais, $5,0\text{mg.L}^{-1}$ Pb para irrigação, $0,05\text{mg.L}^{-1}$ Pb para recreação (BRASIL, 2008).

1.3 Valores de Referência de Qualidade

Para a gestão da quantidade, qualidade, classificação e enquadramento dos corpos d'água em classes de usos preponderantes foi publicado no Diário Oficial da União - DOU nº 66 págs. 66-68, 07/04/2008 a Resolução CONAMA 396 de 03.04.2008 que "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências (BRASIL, 2008).

Segundo esta resolução, em seu Artigo 3º, as águas subterrâneas são classificadas em:

- Classe Especial: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses destinadas à preservação de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e as que contribuam diretamente para os trechos de corpos de água superficial enquadrados como classe especial;
- Classe 1: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que não exigem tratamento para quaisquer usos preponderantes devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 2: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;
- Classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir

tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais;

- Classe 4: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que somente possam ser utilizadas, sem tratamento, para o uso preponderante menos restritivo; e
- Classe 5: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, que possam estar com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.

Para o cumprimento dessa Resolução, cada Estado deverá estabelecer os valores de Referência de Qualidade por aquíferos, de forma a viabilizar o enquadramento das águas subterrâneas.

Normalmente, as concentrações naturais de metais na água subterrânea são muito menores do que os seus respectivos Valores Máximos Permitidos, exigindo desta forma, baixos limites de quantificação.

O Valor de Referência de Qualidade - VRQ é estabelecido pelos órgãos ambientais como a concentração ou valor de um dado parâmetro que define a qualidade natural da água subterrânea (BRASIL, 2008). No Estado de São Paulo, a CETESB adota o resultado estatístico do 3º quartil das amostras analisadas na rede de monitoramento de qualidade das águas subterrâneas como sendo o Valor de Referência de Qualidade. Os valores orientadores de 84 substâncias para o Estado de São Paulo foram publicados no Diário Oficial do Estado em 03.12.2005 pela CETESB. Para solos constam valores de referência de qualidade, valores de prevenção e valores de intervenção e para as águas subterrâneas constam apenas os valores de intervenção. Segundo o Relatório de qualidade de Águas Subterrâneas do Estado da CETESB 2004 – 2006, os Valores de Referência de Qualidade – VQR para o Aquífero Bauru é de 0,25mg.L⁻¹ para Bário, de 0,04mg.L⁻¹ para o Crômio; e de 0,002mg.L⁻¹ para o Chumbo (CETESB, 2007).

Normalmente, as concentrações naturais de metais na água subterrânea são muito menores do que os seus respectivos Valores Máximos Permitidos - VMP, exigindo desta forma, baixos limites de quantificação.

Outra ferramenta é Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, utilizada pelas agências de vigilância da qualidade da água para consumo humano dos estados e municípios, prestadores de serviços, com a finalidade de garantir a prevenção de várias doenças e a promoção da saúde da população. De acordo com a Portaria

518/2004, define-se como água potável a água para consumo humano a água cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e não ofereça risco à saúde (BRASIL, 2004). O valor máximo permitido estabelecido para o Bário é de $0,7\text{mg.L}^{-1}$, para o Crômio é de $0,05\text{mg.L}^{-1}$ e para o Chumbo é de $0,01\text{mg.L}^{-1}$,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS [ANA], 2006. INFORMAÇÕES HIDROLÓGICAS PROJETOS E PROGRAMAS. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/GestaoRecHidricos/InfoHidrologicas/projetos_aguasSubterr2.asp>. Acesso em 31 de Maio de 2006.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR]. Toxicological profile for barium and barium compounds. Atlanta, 2007. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp24.pdf>> Acesso em 23 de julho de 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR]. Toxicological profile for chromium. Atlanta, 2001. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>>. Acesso em 23 de julho de 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR]. Toxicological profile for lead. Atlanta, 2005. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em 23 de julho de 2008.>. Acesso em 23 de julho de 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Portaria MS nº 518/2004, 25 de março de 2004. Diário Oficial da União. Brasília, 2004

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classifica as águas do Território Nacional. Resolução n. 357, 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, 2005

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classificação e Diretrizes Ambientais para o Enquadramento de Águas Subterrâneas. Resolução n. 396, 03 de abril de 2008. Diário Oficial da União. Brasília, 2008

CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY. Trade Memorandum. T-4-93. Standards for metals in fertilisers and supplements. Disponível em <<http://www.inspection.gc.ca/english/plaveg/fereng/tmemo/t-4-93e.shtml>>. Acesso em 6 de Agosto de 2006

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO [SABESP]. 2006. Disponível em: <[tp://www.sabesp.com.br/sabesp_ensina/intermediário/default.htm](http://www.sabesp.com.br/sabesp_ensina/intermediário/default.htm)> Acesso em: 31 de Maio de 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB]. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB]. Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003. São Paulo, 2004

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL [CETESB]. Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2004-2006. São Paulo, 2007

GINÉ, M.F; Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), Piracicaba – CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR DE AGRICULTURA [CENA] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO [USP], 1998

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA [INMETRO]. Orientação Sobre validação de Métodos de Ensaios Químicos: Documento de Caráter Orientativo. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf> Acesso em 05 de maio de 2007.

JIMENEZ, R.S.; BOSCO, S.M.D.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecta – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. Química Nova, v.27, p.734-738, 2004.

JORDÃO, C.P.; SILVA, A.C.; PEREIRA, J.L.; BRUNE, W. Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. Química Nova. v.22, p.47-52, 1999.

LAZARIDIS, N.K.; ASOUHIDOU, D.D.; Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. Water Research. v.37, p. 2875-2882, 2003.

LEEUEWEN, V. R. X. F. Safe drinking water: the toxicologist's approach. Food and Chemical Toxicology. v. 38, p. 51-58, 2000.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C.; PIVETTA, F., COUTADA, L. Influência da Geometria da plataforma na determinação de chumbo em Zidovudina. Química Nova. v. 25, p. 379-383, 2002.

NATIONAL SAFETY COUNCIL [NSC]. Lead Poisoning. Itasca, 2004. Disponível em: <<http://www,nsc.org/library/facts/lead,htm>>. Acesso em 15 julho 2006.

PETRACCIA, L.; LIBERATI, G.; MASCIULLO, S.G., GRASSI, M.; FRAIOLI, A. Water, mineral waters and health, Clinical Nutrition, v.25, p. 377-385, 2006.

SÃO PAULO [ESTADO]. Lei nº 9.034. Plano Estadual de Recursos Hídricos. São Paulo 27 de dezembro de 1994

SÃO PAULO [ESTADO]. Mapa de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo: Escala de 1:1.000.000. Nota Explicativa. São Paulo: DAEE: IG: IPT: CPRM, 2005.

SALGADO, P.E.T. Metais em Alimentos. In: SEIZI, O. Fundamentos de Toxicologia, 2ªed, São Paulo: Atheneu, 2003, p. 405-426

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 1020 Quality Assurance, 21ª Edição, 2005. Disponível em

<<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadFile.cfm?ProductID=119>>. Acesso em 05 de maio de 2007.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 1060 Collection and Preservation of Samples, 21ª Edição, 2005. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadCenter.cfm>>. Acesso em 05 de maio de 2007.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy, 21ª Edição, 2005. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadCenter.cfm>>. Acesso em 05 de maio de 2007.

VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. Química Nova. v. 26, p. 25-29, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION [WHO]. Environmental Health Criteria 3-lead. Geneva, 1977. 155p, Publish under the joint sponsorship of the Environment programme, the Internacional Labour Organization, and the World Health Organization.

WORLD HEALTH ORGANIZATION [WHO]. Environmental Health Criteria 61-chromium. Geneva, 1988, 197 p, Publish under the joint sponsorship of the Environment programme, the Internacional Labour Organization, and the World Health Organization.