

Avaliação da qualidade das águas do córrego Viaduto utilizando análise de componentes principais

An appraisal of water quality of the Viaduto stream using principal component analysis

Carolina Marília Martins Repula¹
Sueli Pércio Quináia²

Resumo

O objetivo desse trabalho foi avaliar a qualidade das águas do Córrego Viaduto pertencente ao município de Guarapuava (PR). Este córrego recebe águas residuárias de uma empresa distribuidora de combustíveis. A avaliação foi feita através da determinação de parâmetros físico-químicos em amostras do córrego e do efluente da empresa durante um período de seis meses (abril a setembro de 2006). Efetuou-se análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, sólidos sedimentáveis (SS), sulfetos (S^{2-}) e óleos e graxas (OG) em 18 amostras de água do córrego e 06 amostras de água residuária. As amostras foram coletadas em quatro pontos: no efluente, a montante, a jusante do lançamento do efluente e a confluência. O parâmetro de DBO apresentou-se maior no ponto (J), 33,56 mg/L. A DQO foi elevada em (C) variando-se entre 33,80–104,00 mg/L. E o ponto do (E) e da (C) apresentaram a maior variação do parâmetro OG, 5,0-20,5 e 7,0-10,0 mg/L, respectivamente. Para uma avaliação crítica dos resultados obtidos com as análises, aplicou-se um estudo quimiométrico (Análise de Componentes Principais) para auxiliar na discussão e conclusão dos resultados obtidos com o estudo.

Palavras-chave: Análise de componentes principais; águas naturais; contaminação; análises físico-químicas.

1 Química; Mestranda em Química Aplicada pela Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO; E-mail: carolina_repula@hotmail.com

2 PhD.; Química; Professora do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO; E-mail: spquinaia@gmail.com

Abstract

The objective of our research was to assess the water quality of the Viaduto stream, pertaining to Guarapuava city, in the State of Paraná. This stream receives residuary water from a fuel delivery company. The assessment was made through the determination of physical and chemical parameters in stream samples and company effluent samples during six months (April to September, 2006). We accomplished analyses of Biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), pH, sedimentable solids (SS), sulfides (S-2) and oils and greases (OG) in 18 water samples from the stream and in 6 residuary water samples. The samples were collected from four places: the direct waste (E), the water before release of the waste (M), the water after release of the waste (J) and in confluence (C). The BOD parameter showed a higher point in (J), 33.56 mg / L. The COD was high in (C), ranging between 33.80-104.00 mg/L. And the points (E) and (C) showed the highest variation of the parameter OG, 5.0-20.5 and 7.0-10.0 mg/L, respectively. A chemiometric study was carried out by using principal component analysis (CPA) for a critical appraisal of the results obtained with the monitoring.

Key words: Principal component analysis; natural waters; contamination; physical / chemical analyses.

Introdução

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência dos seres vivos, seja como componente bioquímico ou como meio de vida de várias espécies vegetais e animais. É utilizada em atividades domésticas, industriais, recreativas, na agricultura, na pecuária, em navegação, na geração de energia e na saúde. Com toda essa diversidade de uso e o aumento da população, das atividades agrícolas e industriais, a água vem se tornando cada vez mais escassa. Além da quantidade de água doce disponível ser pequena, apenas 2,5%, há uma distribuição irregular dessa água no mundo, o que aumenta a escassez natural em certas regiões. E se somada

com a intervenção do homem no seu uso inadequado e no crescimento demográfico, faz hoje da água um recurso natural mais importante para a sobrevivência de vida na Terra (BAIRD, 2002).

Atualmente, milhares de lagos e rios estão sujeitos a algum tipo de poluição e embora a recuperação tenha um custo elevado, é necessário melhorar a qualidade da água que já possui algum poluente para o seu reaproveitamento. Outro desafio é determinar a natureza e a quantidade de poluentes no ambiente que alcançam as águas superficiais e subterrâneas de formas bastante diversas.

As fontes de poluição podem ser arbitrariamente classificadas como pontuais ou difusas, principalmente para efeito de legislação. Fontes pontuais

compreendem a descarga de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgoto, dentre outras. Estas fontes são de identificação bastante fácil e, portanto podem ser facilmente monitoradas e regulamentadas (GRASSI, 2001).

A química da água superficial de um rio em qualquer ponto reflete muitas influências, incluindo a litologia do local da amostragem, influência atmosférica, influência das condições climáticas e antrópicas. Identificar e quantificar estas influências são uma forma importante do gerenciamento dos recursos da terra e águas. A influência do clima se dá por meio da variação de temperatura e o do tipo de vegetação existente na região, e as alterações devido à ação antrópica são evidências das atividades humanas sobre o ambiente (MARKICH e BROWN, 1999).

Uma grande parte das águas naturais que são utilizadas para alguma finalidade, volta ao corpo d'água geralmente mais próximo, mas não apresenta mais a mesma qualidade. Se o grau de poluição dessa água, apresenta-se elevado, essa água residual pode ser imprópria para a vida, além de contaminar outras águas naturais. Após o lançamento de um determinado efluente na água natural, ocorrem alterações nas características químicas, físicas e biológicas desse corpo d'água. De acordo com Guimarães e Nour (2001), podem ocorrer alterações como um aumento da carga orgânica, refletindo-se no aumento da demanda bioquímica de oxigênio, da demanda química de oxigênio, da matéria orgânica total e, conseqüentemente, uma depleção da concentração de oxigênio dissolvido, fruto, principalmente, do metabolismo de microorganismos aeróbios.

A introdução de matéria orgânica em um corpo d'água resulta, indiretamente, no consumo de oxigênio dissolvido. Tal se deve aos processos de estabilização da matéria orgânica realizados pelas bactérias decompositoras, as quais utilizam o oxigênio disponível no meio líquido para a sua respiração. O decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido tem diversas implicações do ponto de vista ambiental, constituindo-se, como já dito, em um dos principais problemas de poluição das águas em nosso meio. Após o lançamento dos esgotos, o curso d'água poderá se recuperar por mecanismos puramente naturais, constituindo o fenômeno da auto-depuração. É de grande importância o conhecimento do fenômeno de auto-depuração e sua quantificação, pois utiliza a capacidade de assimilação dos rios, sem apresentar problemas ao meio ambiente. Mas, esse processo de auto-depuração, não pode levar em conta apenas o oxigênio dissolvido, pois há outros fatores que podem influenciar, como por exemplo, a presença de metais e sais (VON, 1996; ARAUJO et al., 2007).

Este trabalho teve como objetivo uma avaliação na qualidade das águas do Córrego Viaduto, que por sua vez, recebe águas residuárias de uma empresa distribuidora de combustíveis, gasolina e óleo diesel. A avaliação foi feita através da determinação de parâmetros físico-químicos em amostras de água do córrego e em amostras do efluente da empresa.

Para uma avaliação crítica dos resultados obtidos com as análises, aplicou-se um estudo quimiométrico para auxiliar na discussão e conclusão do monitoramento. A quimiometria faz uso

de ferramentas estatísticas para melhor selecionar as condições de medição e converte os dados químicos obtidos em informações que são melhores interpretadas para a solução do problema. Quando se avaliam grandes números de casos e de variáveis, principalmente em trabalhos de monitoramento e de avaliação ambiental, usa-se a análise estatística multivariada para auxiliar na interpretação, na organização dos dados deixando em evidência as informações que explicam a maior variação das observações. Um dos métodos mais utilizados é a Análise de Componentes Principais (ACP), que por sua vez, identifica as variáveis novas, que surgem

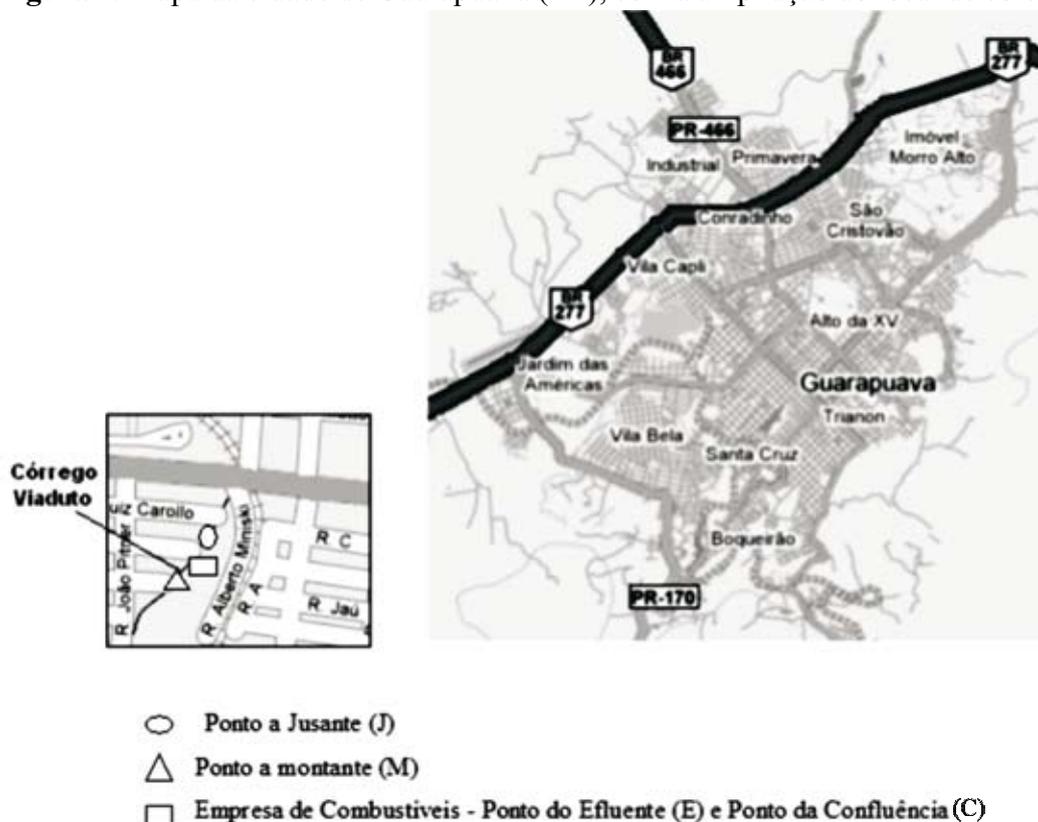
das combinações lineares das variáveis originais, possibilitando a visualização com algum tipo de geometria ou representação (ANDRADE et al., 2005).

Materiais e métodos

Coleta e preparação das amostras

O estudo foi realizado no município de Guarapuava (PR). A figura 1 apresenta o mapa do município com a ampliação do local de coleta indicando o bairro e a localização do Córrego Viaduto. Neste trabalho foram definidos quatro pontos de amostragem, sendo um deles o efluente de uma empresa distribuidora

Figura 1. Mapa da cidade de Guarapuava (PR), com a ampliação do local de coleta



Fonte: *maps.google.com.br*

de combustíveis e outros três pontos pertencentes ao córrego que passa ao lado da empresa. Coletou-se as amostras em pontos a montante (M), a jusante (J) e na confluência entre o córrego (C) e o lançamento do efluente (E). As águas residuárias da empresa (efluente), provenientes dos resíduos dos combustíveis que se encontram na plataforma de carga/descarga, passam por um tratamento prévio antes do lançamento, através de caixas separadoras de óleos e graxas. As coletas de amostras foram realizadas mensalmente pelo período de abril a setembro de 2006, coletadas no mesmo dia e sempre no período da tarde.

As amostras foram acondicionadas em frascos apropriados de polietileno, previamente descontaminados em banho de ácido nítrico 10% v/v por 24 h. Após as coletas, todos os frascos foram acondicionados em caixas de isopor preenchidas com gelo, transportados para o laboratório e conservados a 4°C até o momento da realização das análises. O manuseio dos frascos e as coletas das amostras sempre foram realizados com a utilização de luvas para evitar possíveis contaminações. Todos os procedimentos envolvidos durante as etapas de amostragem e preparação de amostras seguiram os protocolos de técnicas limpas validados internacionalmente (U. S. EPA. METHOD 1669, 1994). As amostras foram coletadas diretamente contra o fluxo de água no córrego a uma profundidade de 10 cm da superfície.

Parâmetros medidos

Os parâmetros físico-químicos aplicados para a avaliação das amostras

compreenderam medidas de pH, sólidos sedimentáveis (SS), sulfetos (S^{2-}), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e determinação de óleos e graxas (OG). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA); água ultrapura (HUMAN UP 900®) foi usada em todos os experimentos. As metodologias utilizadas para as análises dos parâmetros requeridos são recomendadas pelo STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1998). Todas as medidas foram realizadas em duplicatas.

Tratamento estatístico dos resultados.

A análise estatística dos resultados da determinação dos parâmetros físico-químicos nas águas do córrego e efluente foi executada usando o *software* Statistica 6.0.

Resultados e discussão

Foram realizadas coletas mensais de águas e efluentes totalizando 24 amostras nos pontos demarcados. A tabela 1 apresenta os teores mínimos e máximos determinados em todos os parâmetros medidos. Com relação ao parâmetro DQO, o maior valor detectado encontrou-se no ponto C (confluência), no entanto, este valor não foi muito superior em relação ao ponto M (montante). Com relação ao efluente (E), o maior valor de DQO encontrado foi inferior aos obtidos em C (confluência) e M. Nas análises da DBO, não ocorreu uma variação considerável entre os máximos valores obtidos entre os pontos E, C, J e M, no

entanto, as amostras apresentaram valores acima do estabelecido pela resolução do CONAMA 357 (5 mg/L).

Um dado importante avaliado em relação às medidas de DQO e DBO foi à razão obtida entre os dois parâmetros. A DBO mede apenas a matéria orgânica biodegradável e quando esse valor se aproxima da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente. Mas, quando a diferença desses dois parâmetros é muito elevada, significa que a fração da matéria não biodegradável é muito maior do que da matéria biodegradável. Para efluentes, uma relação DQO/DBO é considerada biodegradável quando a razão for menor que 5 (PORTO, 1991). As razões entre a DQO e DBO para cada amostra nos diferentes meses avaliados variaram de 1,1 a 4,8 para o ponto E; 1,6 a 24,0 para o ponto C; 0,9 a 8,7 para o ponto J e 1,0 a 8,7 para o ponto M. Portanto, o ponto E foi o único que apresentou maior facilidade de degradação da matéria orgânica. Os demais pontos avaliados sugerem a existência da adição de efluentes através de fontes difusas que antecedem a distribuidora de combustíveis.

A presença excessiva de óleos e graxas na água impede a transferência de oxigênio da atmosfera para a mesma, pois diminui a área de contato do ar atmosférico e a superfície da água. Quando os óleos e graxas se apresentam em processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando assim os valores da DBO e da DQO, causando, portanto alteração no ecossistema aquático. Os teores de OG obtidos foram baixos para todas as amostras avaliadas, apenas o ponto E apresentou em um dos meses o teor de 20,5 mg/L que está acima do limite estipulado na resolução do Conama 357, de 20,0 mg/L, para efluentes tratados.

As medidas de S²⁻ nas amostras de efluentes (ponto E) estiveram sempre abaixo do limite estabelecido pela Resolução do CONAMA 357 (1,0 mgS²⁻/L), já algumas amostras de água do córrego apresentaram-se acima do limite estabelecido para águas Classe 2, (0,002 mgS²⁻/L), águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento, recreação, irrigação, e à proteção das comunidades aquáticas. Os demais parâmetros SS e pH apresentaram-se adequados em todos os pontos avaliados.

Tabela 1. Teores mínimos e máximos dos parâmetros determinados nas amostras de efluente e águas do Córrego Viaduto (abril a setembro/2006)

Ponto de coleta	DBO (mgO ₂ /L)	DQO (mg/L)	SS (mL/L)	pH	OG (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)
(E)	6,29 - 31,31	12,03 - 73,60	< 0,10	6,22 - 6,93	5,0 - 20,5	nd - 0,02
(C)	4,08 - 33,18	33,80 - 104,00	<0,10 - 0,20	6,48 - 6,97	2,0 - 10,0	nd - 0,10
(J)	6,20 - 33,56	30,00 - 66,18	< 0,10 - 0,50	6,61 - 6,98	7,0 - 14,0	nd - 0,10
(M)	7,48 - 35,26	30,01 - 96,00	< 0,10	6,46 - 6,83	1,0 - 10,0	nd - 0,10

Nota: E = Efluente; C = Confluência; J = Jusante; M = Montante.; nd = não detectado.

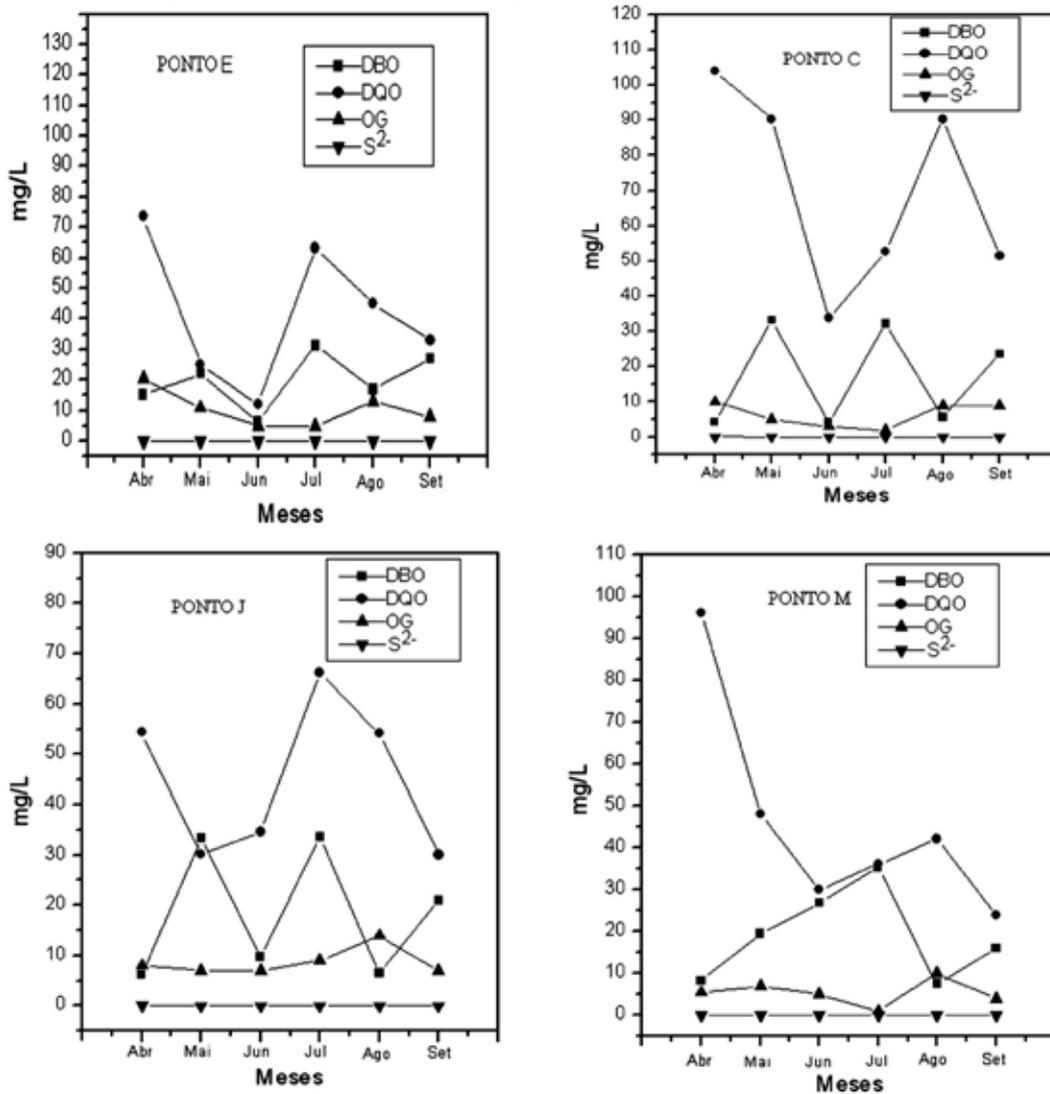
Fonte: Os autores

A figura 2 apresenta os dados do monitoramento realizado durante os seis meses consecutivos, através das análises físico-químicas das amostras de águas e efluentes tratado. Verificou-se que nos meses de abril, julho e agosto ocorreu um aumento da DQO em todas as amostras nos diferentes pontos de coleta. A DBO

apresentou-se maior em maio, julho e setembro para os pontos E, C e J e a montante ocorreu um máximo no mês de julho. Possivelmente houve adição de esgoto doméstico ou industrial, nestes meses, maiores que nos demais.

O período em que as análises foram realizadas compreendeu o outono e o

Figura 2. Variação dos parâmetros DBO, DQO, OG e S²⁻ nos diferentes pontos de coleta. (Ponto E: ponto do efluente; Ponto C: ponto da confluência; Ponto J: ponto Jusante; e Ponto M: ponto montante)



Fonte: Os autores

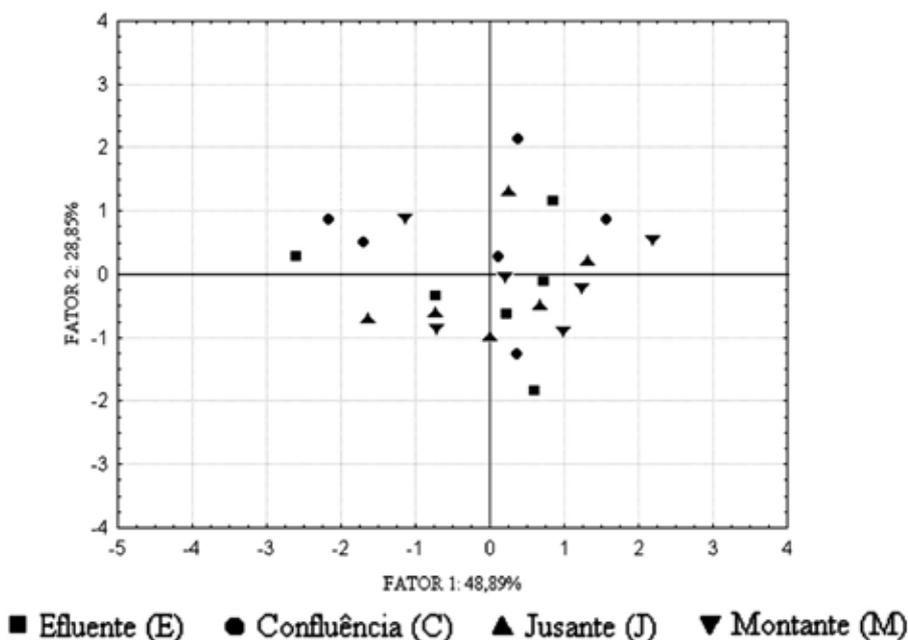
inverno, onde na primeira estação, as mudanças rápidas de temperatura são frequentemente observadas, portanto, medidas elevadas de DBO e DQO podem ter ocorrido em função de uma chuva que precedeu a coleta.

Para uma avaliação crítica dos resultados obtidos em todos os pontos de amostragem, aplicou-se a análise de componentes principais descartando-se os parâmetros pH, S²⁻ e SS, pois esses dados não apresentaram contribuição significativa à ferramenta estatística, conforme pode ser verificado na tabela 1. Para a análise exploratória é de fundamental importância entender que os *scores* fornecem a composição das ACPs em relação aos objetos (amostras) enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis.

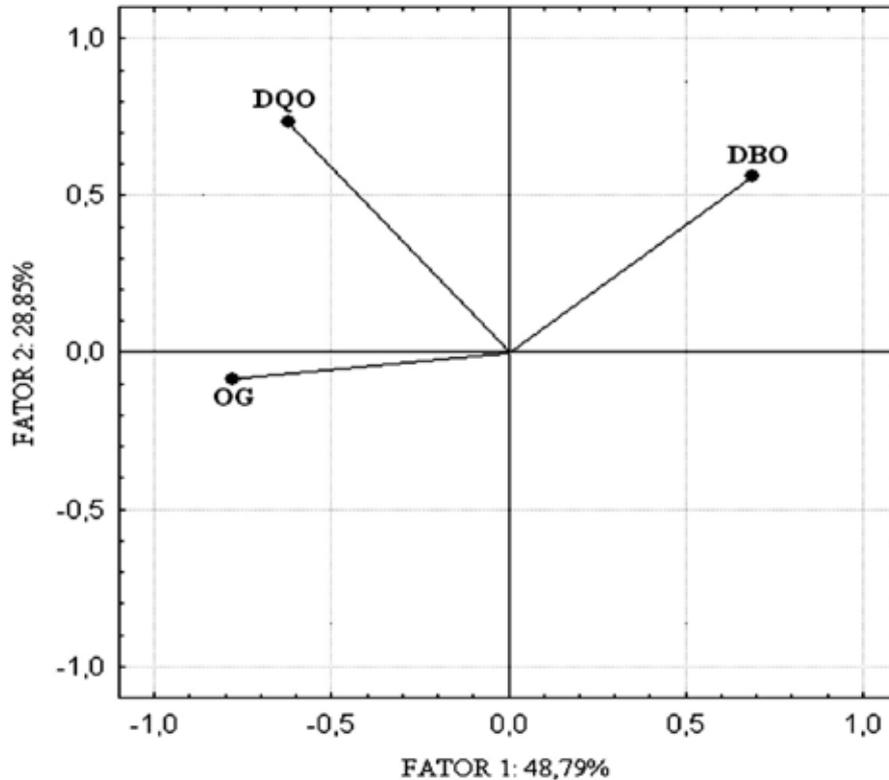
A figura 3 está representando os scores que fornecem a composição das

ACPs em relação às amostras, e a figura 4 apresenta os loadings que fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como pode ser visto, não ocorreu a formação de grupos distintos entre as amostras avaliadas, pois não houve uma separação das mesmas em função dos pontos de coleta, significando que nem sempre as amostras a montante foram diferentes das amostras coletadas a jusante do lançamento de efluente, na confluência e no próprio efluente. Analisando-se os gráficos das amostras e das variáveis simultaneamente, verificou-se que as amostras que apresentaram teores significativos de DBO ficaram localizadas no quadrante positivo do Fator 1 e 2 (19,50 a 35,26 mg/L). Estas amostras apresentaram os menores teores de OG, e valores intermediários de DQO. Já as amostras localizadas no quadrante negativo do Fator 1, apresentaram uma

Figura 3. Gráfico das amostras em diferentes pontos de coleta (Scores)



Fonte: Os autores

Figura 4. Gráfico das variáveis avaliadas (Loadings)

Fonte: Os autores

maior correlação entre DQO (42 a 104 mg/L) e OG (8 a 20,5 mg/L). As demais amostras encontram-se no eixo negativo do Fator 2 e positivo do Fator 1, neste quadrante todas as amostras apresentaram baixos teores de DBO, DQO e OG.

Na confluência (ponto C), o descarte entra em contato com o ambiente aquático iniciando o processo de auto-depuração das águas. Esse processo ocorre devido à presença de desníveis, corredeiras e mistura do efluente com a água, que através da oxigenação facilita a depuração da matéria orgânica recebida. Este fato explica porque muitas vezes o ponto J apresentou valores inferiores aos obtidos nos pontos E e C.

Conclusões

Através da avaliação das amostras coletadas nos diferentes pontos, verificou-se que não houve uma variação considerável entre os resultados obtidos, dessa forma, não se pode afirmar que o efluente da distribuidora de combustíveis esteja interferindo na qualidade da água do córrego. Os pontos a montante e a jusante do lançamento do efluente apresentaram teores elevados de DBO e DQO em algumas coletas. Embora o ponto E e C tenham apresentado os maiores teores de OG em alguns meses, esses valores foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos para os pontos M e

J. Todos estes fatos sugerem que existem focos de poluição provenientes de outras fontes não pontuais como lixo doméstico e esgotos lançados por habitantes do próprio bairro.

Agradecimentos

As autoras agradecem à UNICENTRO o apoio financeiro recebido e a empresa distribuidora de combustíveis que cedeu todas as amostras de efluentes avaliados.

Referências

ANDRADE, E. M.; PALÁCIO, H. A. Q.; CRISÓSTOMO, L. A.; SOUZA, I. H.; TEIXEIRA, A. S. *Revista Ciência Agronômica*, Fortaleza, v.36, n.2, p.135-142, 2005.

ARAÚJO, V. S.; SANTOS, J. P.; ARAÚJO, A. L. C. *Holos*, ano 23, 2007.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p 624.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. *Resolução n. 357*, de 17 de março de 2005. Brasília, cap 03, 2005.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. In: Giordan, M.; Jardim, W. F. (Eds). *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Meio Ambiente)*, n.1, p. 31-40, 2001.

GUIMARÃES, R. J.; NOUR, A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. In: Giordan, M.; Jardim, W. F. (Eds). *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Meio Ambiente)*, n.1, p. 19-30, 2001.

MARKICH, S. J.; BROWN, P. L. *The Science of the total environment*, University of Technology, Sydney, Australia, 1999. p. 217.

PORTO, R. La L. *Hidrologia ambiental*. São Paulo: EDUSP: ABRH, 1991. 411p. (Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v.3)

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. L. S. Clesceri, A. E. Geenberg, R. R. Trussel, Public Health Association, American Water Environments Federation, 20 th Edition, 1998.

U. S. EPA. METHOD 1669 – *Sampling ambient water for determination of trace metals at EPA water quality criteria level*. Office of Science and Technology – Engineering and Analysis Division. Washington, DC., 1994.

VON, S. M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 2. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, v.2, 1996, p.211.