



JÚLIA CAROLINA FATUCH

**DETERMINAÇÃO DE METAIS NO RIO CAPIVARI - SP
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DIFUSÃO EM FILMES
FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO E DA
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

**CAMPINAS
2014**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

JÚLIA CAROLINA FATUCH

**DETERMINAÇÃO DE METAIS NO RIO CAPIVARI - SP
ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DIFUSÃO EM FILMES
FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO E DA
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Moreira

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Civil,
Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do Título de Mestra em Engenharia Civil, na área de
Saneamento e Ambiente.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA JÚLIA CAROLINA
FATUCH E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. SILVANA MOREIRA.

ASSINATURA DA ORIENTADORA

CAMPINAS

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F269d Fatuch, Júlia Carolina, 1985-
Determinação de metais no rio Capivari - SP através das técnicas de difusão em filmes finos por gradiente de concentração e da fluorescência de raios X / Júlia Carolina Fatuch. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Silvana Moreira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Fluorescência de raio X. 2. Meio ambiente. 3. Água - Qualidade. 4. Metais pesados. I. Moreira, Silvana, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Determination of metals in Capivari river (SP) by diffusive gradients in thin films and X-ray fluorescence techniques

Palavras-chave em inglês:

X-ray fluorescence

Environment

Water quality

Heavy metals

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestra em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Silvana Moreira [Orientador]

Edson Aparecido Abdul Nour

Amauri Antônio Menegário

Data de defesa: 12-08-2014

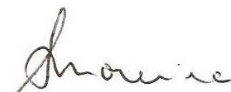
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

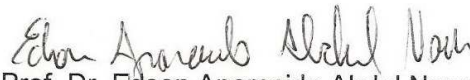
**DETERMINAÇÃO DE METAIS NO RIO CAPIVARI - SP ATRAVÉS
DAS TÉCNICAS DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR
GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO E DA FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X**

Júlia Carolina Fatuch

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



**Profa. Dra. Silvana Moreira
Presidente e Orientadora/Unicamp**



**Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Unicamp**



**Prof. Dr. Amauri Antônio Menegário
Unesp**

Campinas, 12 de agosto de 2014

RESUMO

O rio Capivari está localizado em uma área de importante desenvolvimento econômico do Estado de São Paulo, porém a situação crítica de suas águas impede que seja ampliada sua destinação como manancial de abastecimento público. Ainda, os dados relacionados à quantificação de metais associados às fases mais instáveis e de maior potencial poluente, são mínimos ou até mesmo inexistentes. Com a finalidade de determinar a concentração de metais lábeis nas águas do Rio Capivari, a técnica de Difusão de Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) foi empregada para a amostragem passiva, permitindo a pré-concentração in situ e acumulando espécies lábeis ao longo do tempo após imersão. Mais especificamente, utilizou-se um dispositivo alternativo para a DGT, composto por papel cromatográfico de celulose como camada difusiva e papel de troca iônica de fosfato de celulose como agente ligante, com a vantagem do baixo custo do material, facilidade de aquisição e praticidade na montagem. Para a análise quantitativa, foi escolhida a Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XRF), que permite a detecção simultânea de elementos em uma ampla faixa de número atômico e de concentração, além de permitir a análise direta do papel cromatográfico, sem tratamento prévio. Para comparação, também foi utilizada a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) que, apesar de exigir eluição da amostra, apresenta maior sensibilidade analítica. Através da combinação das referidas técnicas, foram determinadas as concentrações das espécies metálicas lábeis de manganês, cobre, ferro, níquel e zinco nas águas do rio Capivari, nas estações seca e chuvosa. Embora a legislação ambiental vigente não defina valores de concentrações lábeis, dentre os elementos quantificados apenas o zinco apresentou concentrações que atenderiam os valores estipulados para os teores dissolvido e total.

Palavras-Chave: Fluorescência de Raios X, Metais Pesados, Água - Qualidade, Meio Ambiente.

ABSTRACT

Capivari river is located in an important area of economic development of São Paulo State (Brazil), however, due to the critical situation of its waters, it is not possible to expand its destination as the source of public water supply. Furthermore, there are no available data related to the quantification of instable and higher pollution potential metallic species. In order to determine the concentration of labile metals in Capivari river waters, Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) technique was employed, because it allows in situ pre-concentration and accumulate labile species after deployment, during specific periods. More specifically, an alternative DGT device, based on cellulose chromatographic paper as a diffusion layer and a cellulose phosphate ionic exchange paper as a binder was used, with the advantage of low material cost, ease of acquisition and practical assembly. To determine the mass of the analyte accumulated on the binder, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (ED-XRF) was chosen, to provide a simultaneous and multielemental analysis and also due to the elimination the elution step. For comparison, Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence (SR-TXRF) was employed. Although this technique demands acid elution step, it has higher sensitivity. By coupling these techniques, labile concentrations of manganese, copper, iron, nickel and zinc were determined, during dry and rainy periods. Among the analyzed elements, only zinc showed labile concentrations in agreement the legislation, even though the environmental legislation establishes only total and dissolved fractions.

Key-words: X-Ray Fluorescence, Heavy Metals, Water Quality, Environment.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
2.1. Objetivos gerais.....	7
2.2. Objetivos específicos.....	7
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1. Área de estudo	9
3.2. Metais pesados: definição, legislação e impactos no meio ambiente.....	13
3.2.1. Metais pesados	13
3.2.2. Espécies metálicas no meio ambiente	16
3.2.3. Legislação	17
3.3. Amostragem através da técnica de Difusão de Filmes Finos por Gradiente de Concentração – DGT.....	19
3.4. Análise através da espectrometria de fluorescência de raios X	30
4. METODOLOGIA	35
4.1. Localização dos pontos	37
4.2. Limpeza das vidrarias e das caixas para dispositivos	44
4.3. Preparo dos papéis cromatográficos e de troca iônica.....	44
4.4. Montagem dos dispositivos	45
4.5. Imersão in situ	46
4.6. Coleta da água	47
4.7. Imersão em laboratório.....	47
4.8. Medição de pH e da condutividade	48

4.9. Preparo e imersão em solução padrão para cálculo do coeficiente de difusão	48
4.10. Abertura dos dispositivos e secagem do agente ligante.....	49
4.11. Análise das amostras por ED-XRF	49
4.11.1. Parâmetros do equipamento	49
4.11.2. Determinação do fator de absorção	50
4.11.3. Determinação da sensibilidade elementar na ED-XRF	52
4.11.4. Determinação da concentração superficial	52
4.11.5. Limite de detecção na ED-XRF.....	53
4.11.6. Cálculo do coeficiente de difusão.....	54
4.11.7. Correção do coeficiente de difusão através da equação de Stokes-Einstein 54	
4.11.8. Obtenção da concentração lábil.....	56
4.12. Análise por SR-TXRF	56
4.12.1. Preparo das amostras.....	56
4.12.2. Parâmetros do equipamento	57
4.12.3. Determinação da sensibilidade elementar na SR-TXRF	57
4.12.4. Determinação da concentração elementar na SR-TXRF	59
4.12.5. Limite de detecção na SR-TXRF.....	60
4.13. Determinação da força iônica	60
4.14. Análise dos Dados.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1. Parâmetros físico-químicos da água	63
5.2. Curva de sensibilidade para ED-XRF	65
5.3. Curva de sensibilidade para SR-TXRF.....	68

5.4. Fator de absorção da P81 para DGT e ED-XRF	71
5.5. Coeficiente de difusão para DGT e ED-XRF	73
5.6. Concentração dos metais através da DGT e ED-XRF	76
5.6.1. Zinco.....	76
5.6.2. Cobre.....	79
5.6.3. Ferro.....	82
5.6.4. Níquel	85
5.6.5. Outros elementos	87
5.7. Concentração dos metais através da DGT e SR-TXRF	91
5.7.1. Zinco.....	91
5.7.2. Cobre.....	93
5.7.3. Ferro.....	93
5.7.4. Níquel	95
5.7.5. Manganês.....	96
6. CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS.....	101

DEDICATÓRIA

Ao pequenino Heitor, presente maravilhoso que recebi no meio do caminho, tornando o desafio ainda maior.

AGRADECIMENTOS

À Professora Silvana Moreira, pela orientação, paciência, compreensão durante os momentos em que precisei, ensinamentos e amizade, permitindo que a conclusão dessa obra acontecesse com muita tranquilidade

Ao Professor Amauri Antônio Menegário, por ter me apresentado à técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT), contribuindo com sua experiência no assunto.

Ao Professor Edson Nour, por suas contribuições e análise crítica.

Ao colega de grupo Felipe Benavente Canteras, pela contribuição e disposição ao longo de diversas etapas de desenvolvimento do projeto.

Ao Eduardo Almeida, do CENA/USP, pelo apoio fundamental com as análises.

Ao meu marido, Evandro, pela compreensão, incentivo e também pelo grande auxílio, desde a coleta de amostras até a companhia nos eventos científicos.

Aos meus pais, José e Vanda, e à minha irmã, Simone, pelo carinho e motivação fornecidos continuamente.

Aos colegas da Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, pelo incentivo e interesse no trabalho desenvolvido.

Aos laboratórios de Saneamento e Ambiente e de Fluorescência de Raios X da FEC/UNICAMP, pelo suporte na realização dos ensaios laboratoriais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde foram realizadas as medidas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), por disponibilizar suas instalações para análise das amostras por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (ED-XRF).

A Deus, por ter me concedido equilíbrio suficiente para conciliar o trabalho, a pós-graduação e a atenção à família.

A todos aqueles que auxiliaram de alguma forma na conclusão desse trabalho.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 - Subdivisão do Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos. O rio Capivari está inserido na UGRHI nº. 5. Fonte: Sistema Integrado de Gerenciamento de Recurso Hídricos (SIGRH).....	10
Figura 3.2 - Mapa indicando a localização das bacias dos rios Piracicaba (composta pelos rios Piracicaba, Corumbataí, Jaguari, Camanducaia e Atibaia), Capivari e Jundiaí. Fonte: Consórcio Intermunicipal das Bacias PCJ.....	11
Figura 3.3 - Esquema representando os componentes do sensor da DGT. A seta indica o sentido da difusão das espécies de interesse contidas na água.	20
Figura 4.1 – Fluxograma indicando as principais atividades desenvolvidas para a amostragem e análise no presente trabalho.	36
Figura 4.2 - Imagem de satélite indicando a localização dos pontos monitorados do rio Capivari. Imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 9/4/2013.	38
Figura 4.3 - Localização do P1, através da imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 29/6/2012.	39
Figura 4.4 - Fotografias obtidas através do P1, próximo à nascente do rio Capivari, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas, respectivamente, em 6/5/2012 e 23/12/2012.	40
Figura 4.5 - Localização do P2, através de imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 17/5/2012.	41
Figura 4.6 - Fotografias obtidas através do P2, situado em Louveira, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas respectivamente, em 9/9/2012 e 23/12/2012.	41
Figura 4.7 - Localização do P3, através de imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 17/5/2012.	42

Figura 4.8 - Fotografias obtidas no ponto de coleta 3, situado no distrito industrial de Vinhedo, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas respectivamente, em 9/9/2012 e 23/12/2012.	43
Figura 4.9 - Localização do P4, através de imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 17/5/2012.	43
Figura 4.10 - Fotografias obtidas através do P4, em Campinas, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas respectivamente, em 9/9/2012 e 23/12/2012.	44
Figura 4.11 - Fotografia indicando o dispositivo desmontado para a DGT, o qual é composto por: pistão (A), uma camada de papel P81 (B), duas camadas de papel 3 MM (C) e luva com abertura (D).	45
Figura 4.12 - Fotografia apresentando o dispositivo fechado pronto para a imersão.	46
Figura 4.13 - Exemplo de imersão de dispositivos no leito do curso d'água. A seta indica a boia encostada em uma pedra no leito do rio, que foi colocada para facilitar a localização dos dispositivos posteriormente. Fotografada em 2/9/2012.	47
Figura 4.14 - Sistema utilizado para análise das amostras, contendo o espectrômetro acoplado a um computador.	50
Figura 5.1 – Estrutura molecular do agente ligante, baseado em uma matriz de suporte de celulose e um éster de fosfato.	64
Figura 5.2 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$	67
Figura 5.3 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$	67
Figura 5.4 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos da série K.	70
Figura 5.5 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos da série L.	71

Figura 5.7 – Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.....	76
Figura 5.8 - Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.	78
Figura 5.9 – Concentração de cobre (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.....	80
Figura 5.10 – Concentração de cobre (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.	81
Figura 5.11 – Concentração de ferro (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.....	83
Figura 5.12 – Concentração de ferro (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.	84
Figura 5.13 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.....	85
Figura 5.14 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.	86
Figura 5.15 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Jundiaí, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$	88
Figura 5.16 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Jundiaí, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$	88

Figura 5.17 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Campinas, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$.	89
Figura 5.18 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Campinas, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$.	89
Figura 5.19 – Concentração de manganês (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.	90
Figura 5.20 – Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.	92
Figura 5.21 - Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.	92
Figura 5.22 – Concentração de ferro (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.	94
Figura 5.23 – Concentração de ferro (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.	94
Figura 5.24 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.	95
Figura 5.25 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.	96
Figura 5.26 – Concentração de manganês (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.	97

Figura 5.27 – Concentração de manganês (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.....	98
--	----

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 - Valores máximos definidos para enquadramento de corpos d'água através de Resolução do CONAMA (2011).	19
Tabela 4.1 - Identificação e localização dos pontos de coleta de água e de imersão in situ (por 48 h) no Rio Capivari.	38
Tabela 4.2 - Valores de temperatura da água utilizados, referentes a quatro pontos do rio Capivari, para as estações seca (Es) e úmida (Eu), de acordo com a CETESB (2013).	55
Tabela 5.1 - Valores de pH, condutividade e força iônica para as amostras coletadas efetuadas durante as estações secas (Es) e úmida (Eu).	63
Tabela 5.2 - Concentrações superficiais dos elementos nos padrões da MicroMatter, número atômico e sensibilidade obtida experimentalmente para cada elemento.	66
Tabela 5.3 - Concentração (mg L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.	68
Tabela 5.4 - Concentração (mg L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.	69
Tabela 5.5 - Sensibilidade relativa experimental, para os elementos da série K.	69
Tabela 5.6 - Sensibilidade relativa experimental, para os elementos da série L.	70
Tabela 5.7 – Energia (E) e Fator de absorção para cada elemento calculado para o papel de fosfato de celulose para os elementos do ^{11}Na ao ^{21}Sc	72
Tabela 5.8 - Energia (E) e Fator de absorção para cada elemento calculado para o papel de fosfato de celulose para os elementos do ^{22}Ti ao ^{92}U	73
Tabela 5.9 - Média das massas retidas no papel P81 e desvio padrão em μg , para cada elemento, após imersão em solução padrão por 48 h.	73
Tabela 5.10 – Médias dos coeficientes de difusão e respectivos desvios padrão para cada elemento, após imersão em solução padrão por 48 h, a 22°C	74

Tabela 5.11 - Coeficientes de difusão (D) para íons metálicos para a DGT, corrigidos para as temperaturas de 18 a 26°C (variação do rio Capivari).....	75
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 Chr	Nome comercial de papel cromatográfico padrão, da marca Whatman
17 Chr	Nome comercial de papel cromatográfico altamente absorvente, da marca Whatman
3MM	Nome comercial de papel cromatográfico à base de fosfato de celulose, da marca Whatman
ANA	Agência Nacional de Águas
APA	Área de Preservação Ambiental (tipo de Unidade de Conservação)
APP	Área de Preservação Permanente
BG	Background (radiação de fundo)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Chelex-100	Nome comercial da resina de troca catiônica, da marca Bio-rad
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cps	contagens por segundo
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo
DGT	<i>Diffusive Gradients in Thin Films</i> (Difusão de Filmes Finos por Gradiente de Concentração)
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X dispersiva em energia ou por dispersão de energia)
E _s	Estação seca
ETA	Estação de Tratamento de Água
E _u	Estação úmida
IAP	Índice de Qualidade da Água para Abastecimento Público
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia Atômica)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional da Química Pura e Aplicada)
IVA	Índice de Qualidade de Água para Proteção da Vida Aquática
LD	Limite de Detecção
P81	Nome comercial do papel cromatográfico à base de fosfato de celulose, da marca Whatman
PCJ	Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí
pH	Potencial Hidrogeniônico

ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão
SP	Estado de São Paulo
SR-TXRF	<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios x por reflexão total com luz síncrotron)
TXRF	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X por reflexão total)
UGRHI	Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos
WD-XRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por dispersão por comprimento de onda)
WGS84	<i>World Geodetic System 1984</i> (Sistema Geodésico Mundial de 1984)
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X)

1. INTRODUÇÃO

“Dans la nature rien ne se crée, rien ne se perd, tout change” (“na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”). A frase que fundamentou a Lei da Conservação das Massas, atribuída ao cientista francês Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794), pode proporcionar a sensação de que a escassez hídrica não é preocupante, pois a água não estaria acabando, mas apenas sofrendo transformações. De fato, se observarmos o ciclo hidrológico, perceberemos que, embora a água possa mudar de estado físico, ela é um recurso renovável e seu volume total permanece virtualmente constante. Entretanto, somos conduzidos a um grave cenário pelo fato desse recurso ter suas características alteradas frequentemente, requerendo tecnologias cada vez mais avançadas para seu monitoramento e tratamento, comprometendo sua disponibilidade e restringindo seus usos.

O solo agrícola, a cobertura vegetal, a biodiversidade e a água são recursos que vêm sendo cada vez mais impactados. Alguns devido à supressão, como é o caso da cobertura vegetal, e outros devido à contaminação, no caso da água. É sabido que as reservas de água do planeta são constituídas, aproximadamente, por 98% de água salgada e somente 2% de água doce, sendo que, deste percentual, 87% estão bloqueados nas calotas polares e, portanto, praticamente indisponíveis. Quanto ao consumo, 85% da água são destinados à agricultura, 10% à indústria e apenas 5% ao uso doméstico. Desta forma, o problema se torna ainda maior, porque a pequena reserva de água doce hoje considerada disponível tem se misturado aos defensivos químicos da agricultura, esgotos domésticos e resíduos industriais, gerando um efeito multiplicador de poluição (DOWBOR, 2003).

A dificuldade no acesso à água, seja por sua escassez, seja por sua contaminação, tem limitado o desenvolvimento socioeconômico de muitas regiões. A competição no uso pelos setores agrícola, energético, industrial e de abastecimento tem resultado em conflitos que afetam diretamente grande parte da população global. A qualidade e a quantidade de água têm causado impactos em todos os meios de vida, além de afetar o estado do meio ambiente, causar prejuízos aos serviços

ecossistêmicos e aumentar a probabilidade de desastres ambientais. A falta de conciliação entre os usos e funções da água, a contaminação, o aumento constante da demanda e a desigualdade de poder entre as partes interessadas em sua utilização geram a classe da “exclusão hídrica”, da qual fazem parte os povos menos privilegiados (CASTRO e SCARIOT, 2005).

A Constituição Federal, em seu artigo 225, institui que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” (BRASIL, 1988). Sendo assim, compreende-se que o Estado e os cidadãos desempenham um papel importante na preservação dos recursos naturais, sendo que o direito ao equilíbrio ambiental já é assegurado em nosso país há quase 25 anos.

Aproximadamente nove anos depois da promulgação da Constituição, foi instituída a Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei Federal nº. 9.433 de 1997, que possui como um dos objetivos “assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos” (BRASIL, 1997). Apesar de a disponibilidade hídrica estar garantida através de um instrumento legal, a sustentabilidade no uso dos recursos hídricos continua sendo um desafio no Brasil, país com uma das maiores reservas de água doce do mundo.

A água e a sua escassez têm se tornado tema de destaque nas mídias em 2014, ano em que ocorreu uma das piores crises noticiadas. Em decorrência da excepcional falta de chuvas no Estado de São Paulo, especialmente em dezembro de 2013 e janeiro de 2014, a Agência Nacional de Águas (ANA), autarquia que regula o uso da água bruta nos corpos hídricos de domínio da União, e o Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado (DAEE) adotaram medidas vigorosas para o melhor gerenciamento dos recursos hídricos, criando até mesmo grupo técnico específico para o assessoramento durante o período de crise de chuvas (ANA e DAEE, 2014). Tais medidas demonstram que a valorização da água é uma tendência necessária para que toda a população possa acessá-la.

Embora a divulgada preocupação no tocante à quantidade, é necessário salientar também que observar a qualidade é de suma importância. De acordo com a ANA (2012), a informação sobre qualidade de água no Brasil é insuficiente ou inexistente em várias bacias, porém, é possível afirmar que existe uma grande variedade de problemas. Através do estudo realizado, pôde-se concluir que a principal pressão sobre os corpos d'água superficiais do país é o lançamento de esgoto doméstico in natura, uma vez que somente um percentual de 30% do esgoto gerado é submetido ao tratamento. Ademais, dentre outras fontes que alteram a qualidade das águas, pôde-se destacar: lançamento de efluentes industriais e da agricultura, desmatamento e manejo inadequado do solo, disposição inadequada de resíduos sólidos e poluição difusa em áreas urbanas.

Entre os parâmetros de qualidade da água em desconformidade com os padrões estabelecidos pela legislação, destacam-se aqueles relacionados ao lançamento de esgotos e à poluição difusa. Uma vez que o processo de urbanização das últimas décadas não foi acompanhado pelo aumento proporcional dos serviços de coleta e tratamento dos esgotos domésticos, a degradação dos corpos d'água vem ocorrendo, em intensidades e tempos variados, em grande parte dos centros urbanos brasileiros. A qualidade da água, desta forma, tem se tornado um indicador importante para a gestão dos recursos hídricos (ANA, 2012).

Para o monitoramento da qualidade da água no Brasil, são acompanhados 2.825 pontos pelas Unidades da Federação, além de 1.566 pontos da Rede Hidrometeorológica Nacional verificados pela ANA (2013). No âmbito estadual, o monitoramento da qualidade das águas superficiais é efetuado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), com a finalidade de realizar um diagnóstico, avaliando sua conformidade com a legislação ambiental e identificando áreas prioritárias para o controle da poluição. Em 2012, a rede de amostragem manual de águas doces superficiais no Estado de São Paulo foi constituída por 369 pontos de coleta, utilizando índices específicos, que refletem a qualidade das águas para fins de abastecimento público, proteção da vida aquática, recreação e diluição de efluentes domésticos (CETESB, 2013).

Um dos destaques negativos do monitoramento realizado pela CETESB foi o rio Capivari, que faz parte das Bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (Bacias PCJ). A qualidade da água do rio Capivari, de acordo com o Índice de Qualidade de Água para Proteção da Vida Aquática (IVA) variou entre Ruim e Péssima, mostrando o comprometimento deste rio, no que tange a proteção das comunidades aquáticas. O resultado Péssimo deve-se principalmente à ocorrência de concentrações muito baixas de Oxigênio Dissolvido (OD), altas concentrações de Fósforo Total, além da presença de metais. O Índice de Qualidade da Água para Abastecimento Público (IAP), o qual considera, entre outras variáveis, diversos metais, foi calculado para a captação, no município de Campinas, com média anual classificada como ruim (CETESB, 2013).

O rio Capivari está localizado em um importante trecho de desenvolvimento econômico, porém, sua situação crítica impede que seja ampliada sua destinação como manancial de abastecimento público. Além do mais, os dados relacionados à quantificação dos metais lábeis, os quais são associados às fases mais instáveis, e que muitas vezes possuem maior potencial poluente, são mínimos ou até mesmo inexistentes. Diante do exposto, a avaliação da qualidade da água do rio Capivari, especialmente através de metodologias simples e de baixo custo, possui grande importância no diagnóstico do impacto ambiental resultante do desenvolvimento da região, fomentando a implantação de ações que objetivem a preservação e recuperação ambiental.

Após a definição do rio Capivari como ambiente de estudo, o planejamento da análise e a escolha do método adequado se fizeram essenciais. Por razões que serão expostas adiante, optou-se pela aplicação da técnica de Difusão de Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT, do inglês Diffusive Gradients in Thin Films), para amostragem, e da fluorescência de raios X (XRF, do inglês X-Ray Fluorescence), para análise.

A amostragem é uma importante etapa da cadeia analítica para o sucesso de análises químicas, físicas ou biológicas, podendo ser realizada tanto através de coletas, onde se retiram amostras de água do local estudado a serem conduzidas ao laboratório, quanto através de amostradores passivos, os quais permitem a pré-

concentração do analito no próprio curso d'água, trabalhando por acumulação e concentração de produtos químicos da água circundante ao longo do tempo.

Dentre as possibilidades de amostragem passiva, a DGT tem se destacado como uma alternativa bastante eficiente. A técnica surgiu na década de 90, na Universidade de Lancaster, Inglaterra, onde DAVISON e ZHANG (1994) a utilizaram para medição in situ de metais traço em solução aquosa. A DGT se baseia na difusão dos metais através de uma camada difusiva permeável, de espessura conhecida, que ficam aderidos a uma camada ligante, possibilitando posterior medição de metais em águas naturais. O dispositivo, ao ser imerso em solução, passa a acumular automaticamente as substâncias de interesse, no caso, as espécies metálicas lábeis. Então, em laboratório, os componentes são liberados do dispositivo e analisados.

Após a etapa da amostragem, procede-se, então, à análise. Várias técnicas podem ser utilizadas para a análise de amostras ambientais, sendo que a XRF ocupa um importante papel no monitoramento de elementos no meio ambiente, devido à possibilidade de detecção simultânea de elementos em uma ampla faixa de número atômico e de concentração. Este método de análise é rápido e multielementar, que possibilita a realização de análise quali e quantitativa sem a prévia separação dos constituintes da amostra, podendo ser considerado suficientemente qualificado para a identificação e quantificação de elementos químicos inorgânicos em diferentes matrizes.

Desta forma, combinar a técnica de DGT para amostragem passiva, com a XRF para análise, é uma forma de aliar eficiência e baixo custo, possibilitando a pré-concentração in situ de metais. Utilizando tal combinação, o presente estudo foi realizado para investigar a fração de metais lábeis no Rio Capivari, no trecho que compreende sua nascente até a região de Campinas, o maior e mais crítico município abrangido por sua bacia. A justificativa para tal avaliação deve-se aos constantes impactos observados no rio em questão, os quais foram relacionados através de diversos relatórios governamentais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Realizar um diagnóstico da situação das águas do rio Capivari, partindo de sua nascente até a região de Campinas (captação), a fim de gerar dados complementares ao monitoramento já realizado pela CETESB, possibilitando a definição de novas ações para preservação e melhoria ambiental.

2.2. Objetivos específicos

Determinar a concentração de metais cineticamente lábeis nas águas do rio Capivari, através da combinação de duas técnicas:

- Amostragem através da difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT), com sensores preenchidos com papel de troca iônica de fosfato de celulose, como agente ligante, e com papel cromatográfico de celulose, como agente difusivo.
- Análise através da Fluorescência de Rios X, por Energia Dispersiva (ED-XRF) e por Reflexão Total com Radiação Sincrotron (SR-TXRF).

Efetuar tais determinações nas seguintes condições:

- DGT in situ (leito do rio Capivari) e análise direta dos agentes ligantes utilizando a ED-XRF;
- DGT em laboratório, para fins comparativos, utilizando amostras de água coletadas do rio Capivari, e análise direta dos agentes ligantes utilizando a ED-XRF;
- Eluição dos agentes ligantes utilizados nos itens anteriores, para posterior análise por SR-TXRF.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Área de estudo

Para melhor planejamento e gerenciamentos de seus recursos hídricos, o Estado de São Paulo é dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHi), aprovadas através da Lei nº. 9.034 de 1994, conforme Figura 3.1 (ESTADO DE SÃO PAULO, 1994). A Bacia do Rio Tietê, que está inserida na Região Hidrográfica do Rio Paraná, engloba seis UGRHi, sendo que cada uma delas possui diferentes características econômicas, sociais e geográficas.

A UGRHi 5, que corresponde à porção paulista das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (Bacias PCJ), e a UGRHi 6, que se trata da Bacia do Alto Tietê, estão localizadas nas regiões mais próximas às nascentes do rio Tietê, abrigando cerca de 60% da população do Estado de São Paulo e contemplando grande parte de seu potencial econômico-industrial. A concentração populacional e a intensa industrialização, somados à crescente deterioração da qualidade das águas, exercem grande pressão sobre os recursos hídricos da região, fazendo com que estas unidades sejam consideradas críticas em relação à disponibilidade hídrica per capita (ESTADO DE SÃO PAULO, 2011).

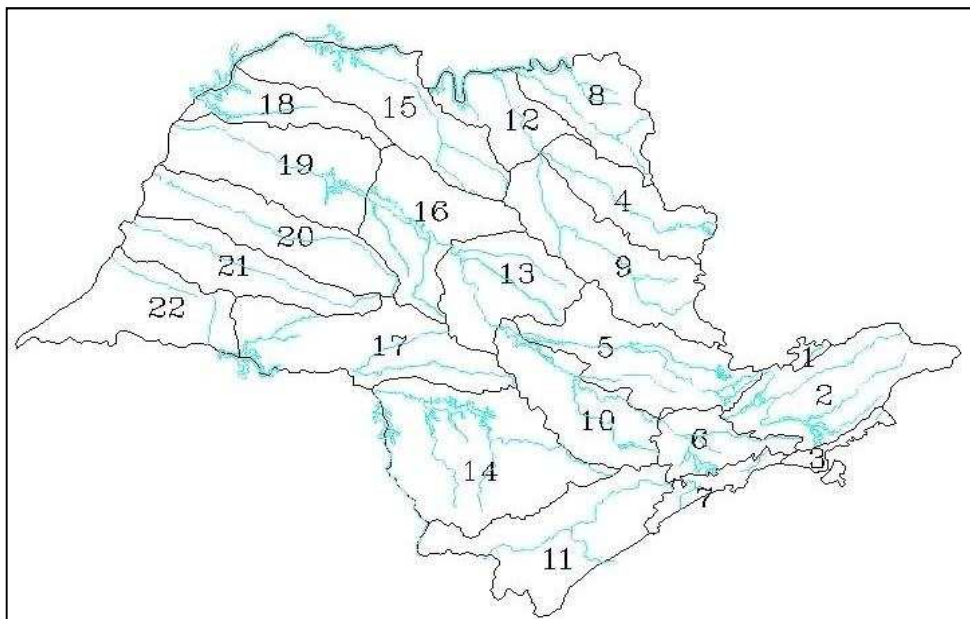


Figura 3.1 - Subdivisão do Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos. O rio Capivari está inserido na UGRHI nº. 5. Fonte: Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SIGRH).

Especificamente, as Bacias PCJ possuem uma área em torno de 15.303 km², correspondendo à parte dos estados de São Paulo e de Minas Gerais, abrangendo uma população ao redor de 5,3 milhões de habitantes. As Bacias PCJ contemplam um elevado desenvolvimento econômico e renda per capita, sendo que seu Produto Interno Bruto (PIB) representa cerca de 5% do PIB nacional. As principais atividades econômicas desenvolvidas são a agropecuária e a produção industrial. As Bacias são subdivididas em sete unidades principais, sendo elas: Piracicaba, Corumbataí, Jaguari, Camanducaia, Atibaia, Capivari e Jundiaí (AGÊNCIA DAS BACIAS PCJ, 2011). Os rios que compõem as Bacias PCJ são apresentados na Figura 3.2.

abastecimento público dos municípios de Monte-Mor, Vinhedo e Campinas (COBRAPE, 2011).

O município de Campinas, o maior abrangido pela bacia, possui uma população superior a um milhão de habitantes e capta água principalmente dos rios Atibaia e Capivari. Entretanto, de toda a água que passa por Estações de Tratamento de Água do município, apenas 6% é oriunda do Rio Capivari. Tal fato deve-se não apenas à baixa vazão do corpo hídrico, mas também à sua elevada carga de poluente, requerendo mais etapas em seu tratamento (SANASA).

Atualmente, os municípios de Vinhedo, Louveira e Campinas foram identificados como responsáveis pelo lançamento de maior carga industrial no rio Capivari, sendo que Vinhedo e Louveira também são considerados municípios prioritários para investimentos, por se tratarem de regiões críticas em termos de disponibilidade de água.

Relatórios indicam que a execução de obras na região, tais como ampliação do aeroporto internacional de Viracopos no município de Campinas, afetarão ainda mais a bacia do rio em questão, comprometendo a qualidade e quantidade de suas águas (COBRAPE, 2011). Assim, a adoção de ações preventivas e corretivas para o rio Capivari é essencial, especialmente no trecho que compreende sua nascente até o município de Campinas, onde ele atua como manancial de abastecimento público.

Como fator complicador para as Bacias PCJ, cabe destacar a falta de chuvas na região, em especial no final de 2013 até 2014, ocasionando racionamento de água em muitos municípios da bacia. A escassez de água foi noticiada como um obstáculo para o crescimento econômico da região, principalmente na bacia do rio Capivari, que tem apresentado restrições para instalação de empresas cujas demandas hídricas sejam elevadas (DAEE, 2014).

3.2. Metais pesados: definição, legislação e impactos no meio ambiente

3.2.1. Metais pesados

O termo “metais pesados” é comumente utilizado para designar metais e semimetais que possam ocasionar contaminação ambiental e de potencial toxicidade ou ecotoxicidade. Tal terminologia, porém, não é precisa, podendo resultar em definições distintas.

DUFFUS (2002) elaborou um criterioso relatório técnico, no qual ressalta que os metais são definidos, quimicamente, como elementos que conduzem eletricidade, possuem brilho, maleabilidade, formam cátions e possuem óxidos básicos. O termo pesados, por sua vez, em seu uso convencional, implica em densidade elevada. O autor observou, ao avaliar diversas publicações, que a classificação pode ser feita em termos dos seguintes parâmetros: massa específica (usualmente maior que 4 g/cm³), massa atômica (geralmente superior à do sódio, 23) e número atômico (em geral superior à do Cálcio, 20). Os metais-traço, por sua vez, compreendem os metais encontrados em baixa concentração, em frações de massa de partes por milhão (ppm) ou menor, em fontes específicas como solo, água e plantas.

Diante do exposto, considerando-se que não há consenso na especificação de “metais pesados” e também não há definição da IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo será utilizado neste estudo para se referir aos metais que possuem massa específica superior a 4 g/cm³. Desta forma, serão considerados “pesados”, por exemplo, os seguintes metais: cromo (Cr), cobre (Cu) manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), zinco (Zn), cádmio (Cd), estanho (Sn), prata (Ag), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb).

Muitos metais pesados são necessários para a maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, mas possuem efeito tóxico em excesso. A deficiência de metais como Cu, Mn, Fe e Zn podem causar distúrbios em plantas e animais. Por sua

vez, o Co, Cr, selênio (Se) e iodo (I) são essenciais para animais, enquanto boro (B) e molibdênio (Mo), para plantas. Tais elementos são considerados micronutrientes, por serem constituintes essenciais de enzimas e outras importantes proteínas envolvidas no metabolismo dos seres vivos. Elementos sem função bioquímica conhecida são chamados “elementos não-essenciais” e às vezes, equivocadamente, considerados tóxicos. Este grupo inclui o arsênio (As), Cd, Hg, Pb, antimônio (Sb), tálio (Tl) e urânio (U), os quais são tóxicos quando excedem a concentração tolerada por determinado organismo, mas a deficiência dos mesmos não causa distúrbios (ALLOWAY & AYRES, 1997).

Dentre os metais, especialmente aqueles considerados pesados, foram destacados a seguir alguns que são comumente utilizados na indústria e/ou essenciais aos organismos vivos.

O cádmio (Cd) é um metal muito semelhante ao zinco, sendo que ambos possuem número de oxidação +2 em todos os seus compostos. Entretanto, enquanto o zinco só é tóxico em quantidades altas, o cádmio é um veneno letal, pois atua no organismo através da substituição de outros metais, como o zinco e o cálcio, tornando os ossos mais frágeis e causando desordens renais e pulmonares. O cádmio é bastante utilizado em baterias de celulares e pilhas recarregáveis.

O chumbo (Pb) possui como principal minério a galena, PbS. Sua durabilidade e maleabilidade o tornam bastante útil na indústria da construção. Sua elevada densidade também permite sua utilização como bloqueador de radiação. O chumbo, semelhantemente ao mercúrio (Hg), é uma é uma toxina de efeito cumulativo no corpo dos mamíferos. Concentrações tóxicas podem se acumular na medula óssea, onde ocorre a formação das hemácias, afetando os seus estágios de formação.

O cobre (Cu) forma ligas conhecidas como latão e bronze, que são mais duras e resistentes à corrosão, integrando importantes materiais de construção. O cobre é essencial para o metabolismo dos animais. Em alguns, como o polvo, atua como transportador de oxigênio através do sangue, ou seja, desempenha um papel semelhante ao do ferro para os mamíferos. A contaminação em solo afeta sua fertilidade, além de ser altamente tóxico à biomassa microbiana.

O cromo (Cr), ou crômio, é um elemento importante para a metalurgia, pois é utilizado na fabricação de aço inoxidável. O cromato de sódio, NaCrO_4 , é a fonte da maior parte dos compostos de cromo, e, na presença de ácido, forma o íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Tanto o cromato quanto o dicromato são reagentes na produção de inibidores de corrosão, pigmentos, fungicidas e cerâmicas esmaltadas. O cromo (III) tem um papel importante na regulação do metabolismo da glicose, enquanto o cromo (VI) é considerado carcinogênico.

O ferro (Fe) é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, formando dois importantes óxidos: a hematita (Fe_2O_3) e a magnetita (formada pelos óxidos FeO e Fe_2O_3). Além de ser utilizado na fabricação do aço, o ferro também é um elemento importante no corpo humano, principalmente na forma de hemoglobina. Sua deficiência na dieta humana pode ocasionar anemia, que leva à redução do transporte de oxigênio para os músculos e cérebro.

O manganês (Mn) é um elemento que pouco se utiliza sozinho, porém é um componente importante de ligas, pois aumenta a dureza, a força e a resistência à abrasão. Seu composto mais importante é o dióxido de manganês, MnO_2 , um sólido marrom usado em pilhas secas, como descolorante para disfarçar o matiz verde dos vidros e como reagente de partida na produção de outros compostos de manganês. Ainda, forma o permanganato de potássio, KMnO_4 , de poder oxidante e desinfetante.

O níquel (Ni) é utilizado principalmente na produção de aço inoxidável e em liga com o cobre para produzir os cuproníqueis, como se denominam as ligas usadas na fabricação de moedas. O níquel também é utilizado como catalisador, especialmente nas reações de hidrogenação, e nas baterias de níquel-cádmio.

O zinco (Zn) é encontrado principalmente na forma de sulfeto, ZnS , e é utilizado principalmente para a galvanização do ferro. O zinco é um elemento essencial para a saúde humana, pois ocorre em muitas enzimas e participa da expressão do crescimento humano. Elevadas concentrações de zinco também são altamente tóxicas à biomassa microbiana.

Também é importante citar o alumínio (Al) que, embora não seja considerado metal pesado, pois sua massa específica é inferior a 4 g/cm³, é bastante utilizado como alternativa para o aço em estruturas e para o cobre em condutividade elétrica e térmica. Seu óxido é muito utilizado na indústria como abrasivo. Também é utilizado em estações de tratamento de água, na forma de sulfato, como coagulante. O hidróxido de alumínio também é utilizado como antiácido estomacal. O pó de alumínio pode causar doenças pulmonares, entretanto, a maioria da população está exposta ao metal somente através da ingestão de água e de alimentos. (ALLOWAY & AYRES, 1997; ATKINS & JONES, 2006).

3.2.2. Espécies metálicas no meio ambiente

Com o desenvolvimento das indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, papel, pesticidas, metalurgia, mineração, entre outras, os efluentes contendo metais foram constantemente lançados no ambiente, de forma direta ou indireta, especialmente em países em desenvolvimento. Ao contrário de muitos contaminantes orgânicos, os metais pesados tendem a se acumular em organismos vivos. Dentre os metais que requerem preocupação especial, incluem o cobre, zinco, níquel, mercúrio, chumbo, cádmio e cromo (FENGLIAN e WANG, 2011).

A determinação das diferentes formas dos elementos químicos em uma matriz é conhecida por especiação. Ainda que seja importante determinar a concentração total ou dissolvida de um determinado elemento na amostra, conhecer como tal elemento se encontra no meio é essencial. Isto ocorre porque a determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde, visto que as propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente (BARRA et al., 2000).

As espécies metálicas no meio ambiente são relevantes para caracterizar a toxicidade, a mobilidade entre diferentes compartimentos e para propósitos de

remediação de áreas contaminadas. A técnica de especiação ideal deve ser capaz de quantificar a quantidade de metal livre e ligado e também fornecer alguma ideia sobre o comportamento dinâmico das espécies, ou seja, a labilidade, a qual desempenha um papel importante na biodisponibilidade e na toxicidade dos metais (PESAVENTO et al., 2009).

Comumente, na análise de metais em ambientes aquáticos naturais, avalia-se a concentração total (que abrange a fração particulada, coloidal e dissolvida) e a concentração dissolvida (que contempla os íons livres hidratados e complexados a ligantes orgânicos e inorgânicos). Salienta-se, contudo, que nem todas essas espécies podem ser consideradas biodisponíveis, visto que a resposta biológica dos organismos tem sido relacionada à atividade das espécies metálicas lábeis, que compreende os íons livres hidratados e metais fracamente complexados (DOS ANJOS et al., 2010).

O Modelo da Atividade do Íon Livre, o qual é incorporado ao Modelo do Ligante Biótico, conceitua que a concentração do íon livre na solução aquosa, mais do que a total dissolvida, determina os efeitos toxicológicos e biológicos observados nos organismos expostos às águas ou sedimentos contendo metais pesados. Assim, a forma metálica mais lábil é o íon livre (M^{2+}), seguida dos pares metal-íon dissolvido (por exemplo, $M-OH^+$, $M-Cl^+$) e depois as formas orgânicas ($M-R$). (VINK et al., 2009).

3.2.3. Legislação

Embora muitos metais considerados pesados sejam indispensáveis à vida, é necessário ressaltar que a quantidade e a disponibilidade no meio podem determinar seu potencial risco. Portanto, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu os valores máximos para a concentração de metais em águas doces, de acordo com o enquadramento do corpo hídrico, através da Resolução nº. 357 de 2005, alterada pela Resolução nº. 430 de 2011.

Para melhor compreensão dos parâmetros de qualidade da água, cabe apresentar que o CONAMA classificou as águas doces em quatro grupos distintos, conforme resumido a seguir.

A “Classe 1” compreende as águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de películas.

A “Classe 2” abrange as águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e à atividade de pesca.

A “Classe 3” indica as águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais.

Enfim, a “Classe 4” contempla as águas que só servem para navegação e à harmonia paisagística.

Para avaliação das águas doces, a CETESB adota os padrões da Classe 2, uma vez que por volta de 75% dos corpos d’água monitorados no Estado de São Paulo estão classificados dessa forma. Na bacia hidrográfica do rio Capivari os corpos d’água estão enquadrados nas Classes 2 e 4, porém, com a proposta para atualização do enquadramento prevista do plano das Bacias PCJ 2010-2020, a meta é que seja atingida a Classe 2 em todo o curso (COBRAPE, 2011).

A partir da classificação apresentada, as concentrações máximas para os metais pesados estipulados para cada classe são relacionadas na Tabela 3.1. Os valores definidos em legislação podem ser úteis para eventuais comparações com os resultados obtidos neste estudo, porém não são utilizados como parâmetros de

enquadramento, uma vez que contemplam apenas as concentrações total e dissolvida, ou seja, os valores máximos para concentração lábil em corpos d'água ainda não foram definidos.

Tabela 3.1 - Valores máximos definidos para enquadramento de corpos d'água através de Resolução do CONAMA (2011).

Parâmetro inorgânico	Concentração máxima (mg L ⁻¹)	
	Classes 1 e 2	Classes 3 e 4
Alumínio dissolvido	0,1	0,2
Cádmio total	0,01	0,01
Chumbo total	0,01	0,033
Cobalto total	0,05	0,2
Cobre dissolvido	0,009	0,013
Cromo total	0,05	0,05
Ferro dissolvido	0,3	5
Manganês total	0,01	0,5
Mercúrio total	0,0002	0,002
Níquel total	0,025	0,025
Prata total	0,01	0,05
Zinco total	0,18	5

3.3. Amostragem através da técnica de Difusão de Filmes Finos por Gradiente de Concentração – DGT

Na amostragem para fins científicos e regulamentares, três pontos são considerados desafiadores: representatividade, integridade das amostras coletadas, e precisão dos procedimentos. As amostras de água necessitam ser representativas em relação à variabilidade de cada parâmetro. Assim, o volume da amostra deve ser suficientemente pequeno para ser transportado de forma conveniente, mas também deve ser significativo para representar adequadamente o ambiente amostrado. É importante garantir a integridade da amostra, evitando-se alterações que possam ocorrer durante a coleta, transporte e armazenamento, prejudicando a análise. Finalmente, a seleção de um método de amostragem preciso é essencial para alcançar

os objetivos de representatividade e integridade das amostras e para obter resultados válidos (SCHULZE et al., 2011).

Os amostradores passivos têm se tornado cada vez mais considerados para análises de águas, para monitorar a presença de compostos químicos indesejáveis, pois simplificam os requisitos de manuseio de amostras e eliminam o trabalho intensivo pré-concentração. Ainda, permitem o cálculo da concentração média por um período, evitando flutuações na concentração devido a descargas pontuais, como pode ocorrer em uma coleta comum (ROIGA et al., 2011).

Para mensurar espécies lábeis em sistemas aquáticos, a DGT é uma técnica de amostragem passiva desenvolvida há cerca de 20 anos, baseada em sensores que, quando imersos na solução de interesse, acumulam os íons metálicos de forma contínua, proporcionalmente à concentração total existente no meio (DAVISON e ZHANG, 1994). Para isto, utiliza-se um apetrecho bastante simples, composto por uma base de polipropileno, conhecida como “pistão”, e uma tampa com abertura circular, feita do mesmo material, chamada de “luva”. O sensor é preenchido com camadas de difusão, agente ligante e membrana protetora, conforme esquema representado na Figura 3.3.

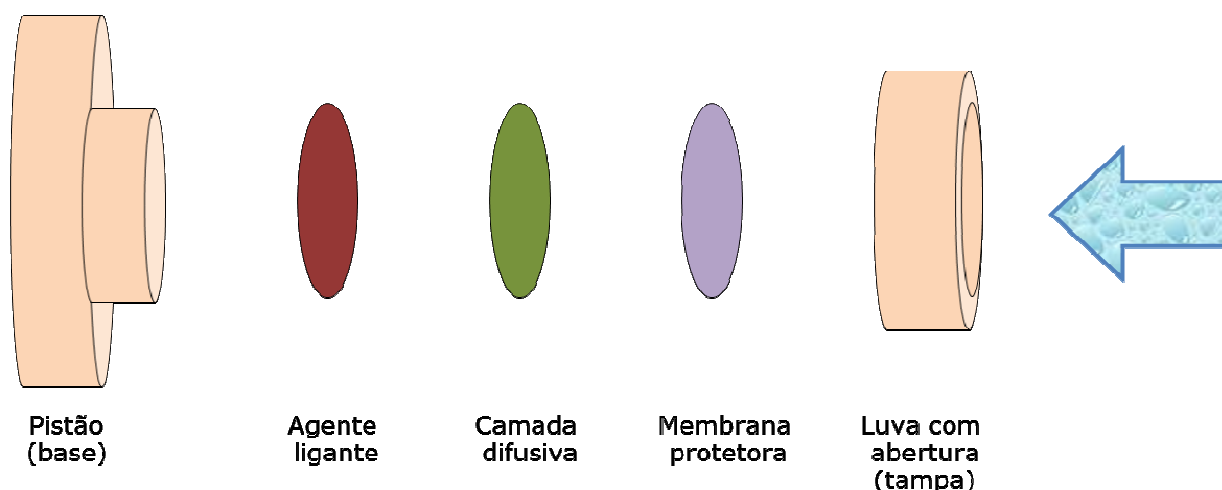


Figura 3.3 - Esquema representando os componentes do sensor da DGT. A seta indica o sentido da difusão das espécies de interesse contidas na água.

De acordo com ZHANG et al. (1998), a concentração da solução pela DGT é determinada através da Primeira Lei de Fick de Difusão, que descreve, através de uma equação diferencial, a proporcionalidade entre o fluxo da matéria e o gradiente de concentração, possibilitando mensurar a massa de soluto acumulada no agente ligante. O fluxo das espécies em estudo é determinado através da equação:

$$F = \frac{D (C - C')}{\Delta g} \quad \dots(3.1)$$

Onde F é o fluxo, D é o coeficiente de difusão para a espécie de interesse no gel, C é a concentração da espécie na solução (fração lábil), C' é a concentração na interface agente ligante – camada difusiva, e Δg , a espessura do gel difusivo. Considerando-se que ainda não houve a saturação da camada ligante e que os metais lábeis estão em rápido equilíbrio com a referida camada, C' é igual a zero, portanto, tem-se:

$$F = \frac{D C}{\Delta g} \quad \dots(3.2)$$

$$C = \frac{F \Delta g}{D} \quad \dots(3.3)$$

A definição de fluxo, por sua vez, é a relação de massa difundida M em uma área A , num tempo t :

$$F = \frac{M}{A t} \quad \dots(3.4)$$

Portanto, a concentração lábil medida através da DGT para uma área de exposição A em tempo de imersão t , pode ser obtida juntando as Equações 3.3 e 3.4:

$$C = \frac{M \Delta g}{D A t} \quad \dots(3.5)$$

Em seu projeto inicial, o sensor da DGT foi constituído por um gel que corresponde a poliacrilamida reticulada a um derivado de agarose, como meio difusor. Por sua vez, como meio ligante, utilizou-se uma membrana de troca iônica que consiste em uma resina quelante, denominada Chelex, que possui como grupo funcional o iminodiacetato (DAVISON e ZHANG, 1995). Atualmente, os dispositivos nesta configuração são comercializados pela DGT Research Ltd., da Universidade de Lancaster, Reino Unido.

As vantagens da DGT incluem sua simplicidade, facilidade de pré-concentração in situ, capacidade multielementar e habilidade em prover concentrações médias quando em tempo de imersão longo (DAVISON e ZHANG, 1995). Tais características permitiram que a DGT fosse amplamente aplicada para avaliação de metais em águas naturais em diversos países, conforme apresentado a seguir.

Na Suécia, três pontos do Mar Báltico foram monitorados para a avaliação da fração lábil de cobre e níquel. Neste caso, foram utilizados dispositivos obtidos junto à DGT Research, compostos de uma camada ligante de troca catiônica, gel de poliacrilamida e uma membrana protetora. A fim de se ter noção do tamanho das espécies retidas, foram utilizadas géis difusivos de poros abertos (5 nm) e de poros restritivos (1 nm). Os dispositivos foram imersos em duplicata, com tempo de exposição de 4 a 10 semanas, em profundidades que variavam de 0,5 a 120 m. Após a retirada da DGT, a camada ligante foi eluída com ácido nítrico, para posterior análise por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Observou-se que a concentração de Ni permaneceu relativamente constante com a profundidade, enquanto a concentração de Cu permaneceu constante até 40 m de profundidade, passando a decair a partir de então. Com a variação climática, observou-se que, quanto menor a temperatura, menor o coeficiente de difusão. Após monitorar os pontos por dois anos, concluiu-se que a fração de Ni lábil é maior do que a

de Cu, sendo que 75% do Cu no mar estão sob forma não-lábil, enquanto os complexos de Ni foram considerados completamente lábeis. A suposição é que os complexos não-lábeis de Cu sejam produzidos no próprio mar, uma vez que a fração do metal aumenta com o aumento da salinidade e com a diminuição da influência terrestre.

Finalmente, observou-se que os resultados para os géis difusivos com diferentes tamanhos de poro foram bem próximos, indicando que os complexos lábeis presentes no mar são menores que os poros restritivos. Embora os resultados para os poros restritivo e aberto possam ser bem diferentes, os autores recomendam que, se a condição permitir que somente um deles seja utilizado, o gel de poro aberto é preferível, pois haverá mais dados disponíveis para comparação (OSTERLUND et al., 2012).

Em rios da Ucrânia, a amostragem passiva também foi empregada a fim de mensurar a concentração de metais lábeis e o fluxo destes em rios de áreas urbanizadas e industriais. Inicialmente, constatou-se que estudos realizados sobre a contaminação de corpos d'água mostraram que as concentrações de Cu, Zn, Cr e Pb não estavam de acordo com os padrões de qualidade. Apesar da importância da avaliação da contaminação por metais em águas naturais, o monitoramento desses elementos no país é irregular e insuficiente. Além disso, o número de sítios de amostragem é geralmente limitado a dois ou três por rio, e apenas para aqueles que recebem efluentes de estações de tratamento. Ainda, somente a concentração total de metais é determinada, ou seja, não há avaliação das formas das espécies metálicas ou de suas biodisponibilidades.

Nesta aplicação, foram comparadas as intensas variações sazonais do país, para os metais Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Pb e Co, utilizando-se os dispositivos padrões da DGT Research, com posterior análise através da ICP-MS. Além das vantagens já conhecidas por outros autores, a técnica apresentou resultados muito positivos em diversas condições climáticas contrastantes, o que favorece sua aplicação em países de clima temperados, de verões quentes e secos, mas com invernos rigorosos e úmidos. Os elementos citados foram encontrados na maioria das amostras, em concentrações muito superiores à jusante do que à montante das estações de tratamento (VYSTAVNA et al., 2012).

Na Espanha, verificou-se que, embora o limite para alguns metais em águas para consumo tenha sido estabelecido em diretriz específica da Comunidade Europeia, não se tinha conhecimento da biodisponibilidade e da especiação química dos mesmos. Além disso, a maioria dos métodos utilizados em laboratório envolve a manipulação de amostras, o que pode induzir a erros em decorrência de contaminação. A fim de se evitar problemas com a coleta tradicional de água, foi aplicada a técnica de DGT, que, até o momento, não tinha sido utilizada em estações de tratamento de água (ETA).

A DGT foi utilizada em uma ETA que abastece uma zona industrial e populosa da região metropolitana de Barcelona, aplicando-a para obtenção da fração lábil dos metais comumente monitorados, como Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Os dispositivos utilizados consistiam em hidrogéis (poliacrilamida e Chelex), tendo sido imersos em triplicata, por tempos de imersão de 1 dia (24 h) e 1 semana (168 h). Após a retirada, as resinas foram eluídas com HNO_3 e as concentrações foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Para Fe, Zn e Mn, verificou-se que todos os passos do tratamento os eliminam completamente, incluindo a fração lábil estimada por DGT. Para o Al, a concentração total foi reduzida em 75%, porém, a fração não-lábil aumentou significativamente (provavelmente por este ter sido utilizado como agente floculante). Em relação ao tempo de imersão, as condições experimentais ótimas foram atingidas quando se utilizou o tempo de 24 h. O método foi validado sob os mais restritivos parâmetros de qualidade das diretrizes da Comunidade Europeia para águas para consumo e aplicado para controlar o processo de tratamento (DÍAZ et al., 2012).

Nos EUA, para monitoramento do monometilmercúrio (mmHg) em sistemas aquosos marinhos, foi testada a capacidade dos dispositivos DGT em imitar os moluscos, tradicionais indicadores da bioacumulação. Usando um isótopo enriquecido como marcador, a biodisponibilidade foi determinada pela comparação da taxa de absorção por meio de dispositivos da DGT Research e pelo organismo ao longo do tempo. O estudo demonstrou que os resultados obtidos com a DGT podem prever a absorção do mmHg por moluscos a partir da fase aquosa. Também, apenas poucas unidades do dispositivo seriam necessárias, enquanto que um número maior de

organismos teria de ser implantado para alcançar o mesmo objetivo. Assim, a DGT foi considerada uma técnica relativamente barata e uma boa substituta aos bioindicadores (CLARISSE et al., 2012).

Na Austrália, para verificação da concentração de espécies inorgânicas de urânio, foi aplicada a técnica em águas doces e marinhas. Neste caso, foi utilizado dispositivo contendo dióxido de titânio como agente ligante, em virtude deste ter sido apontado como potencial adsorvente para o urânio. Através das análises foi possível concluir que o método é adequado para águas doces, entretanto, para análises em campo ainda são necessárias adaptações, uma vez que a especiação de urânio no meio possui maior variações com o pH e com a composição da água (HUTCHINS et al., 2012).

Os sistemas aquáticos naturais no Japão foram avaliados através da DGT, tendo sido escolhidos oito rios com diferentes níveis de contaminação por metais para amostragem, compreendendo rios urbanos, industriais e impactados por mineração. Nesse estudo, foram determinadas as concentrações total, dissolvida e lábil dos metais Ni, Cu, Zn e Pb. Para determinação das concentrações total e dissolvida, as amostras foram coletadas dos rios e digeridas acidamente, para posterior análise por ICP-MS. Por sua vez, para concentração lábil, foi utilizado DGT com gel difusivo de poro aberto e resina Chelex-100 como agente ligante, adquirido na DGT Research. Para cada 1 L de água coletada do rio, foram inseridos 3 sensores da DGT em laboratório, por 24 h a 20°C. A resina Chelex foi retirada para eluição com HNO₃ por 24 h, para posterior análise por ICP-MS.

Observou-se que as concentrações lábeis de Cu e Pb se tornaram menores à jusante das plantas de tratamento de água residuárias, enquanto as frações de Ni e Zn se tornaram maiores. Também se observou que, onde as concentrações de carbono orgânico dissolvido foram mais elevadas, as frações lábeis de Cu e Pb foram inferiores. Em rios impactados por atividades de mineração e indústrias, as frações de espécies metálicas determinadas pela DGT foram superiores comparadas aos rios urbanos, provavelmente em virtude da elevada carga de metal que tais rios recebem.

Os autores recomendaram que, para Cu e Pb, que se ligam facilmente ao filtro e também ao gel difusivo da DGT, mais tempo é requerido para se atingir o estado estacionário. Portanto, para avaliação dessas espécies, quando em baixa concentração (da ordem de nanomols), um tempo de imersão maior é requerido (de 24 h ou até mesmo semanas) (HAN et al, 2013).

No Brasil, a técnica de DGT foi utilizada para medir a fração lábil em diferentes condições hidrológicas na Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul. Foi utilizado o dispositivo da DGT Research Ltd., com tempos de imersão de 2, 6 e 10 dias. Paralelamente, as amostras de água também foram coletadas e inseridas em uma coluna contendo somente a resina Chelex. Após eluição, foi realizada a análise dos metais Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Zn através de ICP-MS.

As concentrações lábeis dos metais em questão utilizando a DGT foram mais baixas do que as medidas após passagem pela coluna, possivelmente devido à ligação do metal coloidal na coluna de resina Chelex. Concluiu-se que a DGT é adequada para aplicação em águas estuarinas mais dinâmicas, integrando as concentrações obtidas para metais traço. Comparando-se os valores obtidos com os de outros estudos envolvendo estuários, os valores de concentrações de metais lábeis obtidas com DGT foram inferiores na Lagoa dos Patos (WALLNER-KERSANACH et al., 2009).

As frações lábeis orgânica e inorgânica de Al e Cu das águas dos rios Sorocabinha e Peropava, no Estado de São Paulo, foram determinadas por DGT, utilizando géis com diferentes tamanhos de poro. Os dispositivos foram adquiridos em Lancaster, utilizando a resina Chelex e géis de poliacrilamida/agarose difusivo (poro com maior diâmetro) ou restritivo (poro de tamanho pequeno). Neste caso, o efeito das substâncias húmicas foi avaliado, uma vez que a presença de matéria orgânica dissolvida pode afetar a labilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais no sistema, permitindo a formação de complexos.

As avaliações em laboratório foram feitas em solução sintética, com tempo de imersão de 30 h, em amostras coletadas, com tempo de imersão de 72 h, e in situ, com tempo de imersão de 50 h. Os tempos de imersão mais longos foram requeridos em amostras naturais, devido ao fato das concentrações serem menores.

Paralelamente, foi efetuada a extração em fase sólida, a fim de fornecerem informações quanto ao fracionamento dos íons metálicos, e a ultrafiltração em fluxo tangencial, para efeitos de comparação.

Conclui-se que, para o Al, a maior fração lábil é formada por espécies inorgânicas, sendo que as orgânicas são predominantemente inertes. Para o Cu, predominam as espécies inorgânicas, porém, uma quantidade significativa de complexos orgânicos foi observada. Em relação às técnicas comparadas, não houve diferença relevante entre a DGT e a ultrafiltração para o Al. Por sua vez, para o Cu, a fração lábil medida com a DGT foi maior, sugerindo que a DGT tenha medido a fração lábil “livre” e os complexos metálicos lábeis suficientemente pequenos para o gel restritivo, porém, grandes demais para a membrana de ultrafiltração.

Em comparação com a fração lábil total determinada por extração em fase sólida, observou-se que a soma das frações lábeis orgânicas e inorgânicas de Al e Cu determinadas utilizando géis diferentes foram consistentes, confirmando a eficácia da técnica. Enfim, ressaltou que as concentrações determinadas in situ foram maiores do que as medições das amostras coletadas, indicando alterações sofridas durante o armazenamento das amostras (TONELO et al., 2011).

Para a determinação da fração lábil de metais em águas da bacia Amazônica, foi desenvolvido procedimento analítico baseado na calibração em laboratório dos dispositivos DGT, especificamente para alguns dos principais rios da bacia Amazônica Central (Negro, Solimões e Amazonas), medindo o coeficiente de difusão aparente de alguns metais. Neste caso, o uso da DGT é complexo, em virtude da baixa força iônica e alto teor de matéria orgânica nas águas. Foi avaliada a adequabilidade da DGT fazendo a determinação in situ de alumínio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, manganês, níquel e zinco. A técnica, baseada na determinação do coeficiente de difusão aparente a partir de curvas de imersão para as amostras, propiciou valores adequados, uma vez que a fração lábil foi similar ou inferior à fração dissolvida, exceto para Co, Mn, Ni e Zn, possivelmente devido a contaminações ou imprecisão nas medidas do coeficiente de difusão aparente ou frações dissolvidas (YABUKI et al., 2014).

Na linha de dispositivos alternativos, LI et al. (2002) demonstraram pela primeira vez o uso de um papel de troca iônica sólida denominada P81 como fase ligante para análise por DGT. Tal material tem excelentes propriedades de troca iônica, combinada com sua natureza hidrofílica. Os grupos funcionais ligantes, os quais estão imobilizados na estrutura da celulose, proporcionam boa estabilidade química e uniformidade da cobertura em toda a superfície da membrana. A excelente força mecânica e flexibilidade do material tornam conveniente o manuseio e montagem do dispositivo. Outra vantagem é que as propriedades de troca iônica da membrana podem ser facilmente regeneradas em condições ácidas, permitindo seu reuso. O grupo funcional responsável pela ligação com os íons metálicos é o grupo ácido ortofosfórico ligado ao éster, com contra-íons de sódio (Na^+). Como difusivo, utilizou-se o gel de poliacrilamida.

O estudo foi realizado em água sintética, com tempo de imersão de 24 h. Após eluição dos metais da membrana, a concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrometria de absorção atômica de chama. Através da contagem do tempo de saturação da membrana para cada íon metálico, foi possível verificar que a capacidade da P81 de ligação dos íons metálicos, em ordem decrescente de força é: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, concluindo que a capacidade de ligação indica que a ligação de coordenação (esfera de complexação) entre os metais de transição e membrana é a interação dominante em relação às interações iônicas, onde a carga é o fator mais importante.

Posteriormente, LARNER e SEEN (2005) determinaram o coeficiente de difusão para Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Zn e Mn, comparando o DGT convencional, à base de hidrogéis, e o DGT alternativo, utilizando os papéis cromatográficos 1 Chr, 3 MM ou 17 Chr como camada difusiva, e o papel de troca iônica P81 como camada ligante. Os dispositivos foram imersos em triplicata em um tanque contendo 25 L de uma solução padrão com concentração conhecida dos metais citados, sendo que a força iônica variou de 5×10^{-1} a 5×10^{-5} mol/L de nitrato de sódio (NaNO_3). Os tempos de imersão foram de 6, 12, 24, 36, 48 e 72 h. Após o período, foi realizada a eluição com ácido

nítrico (HNO_3) e análise por espectrometria de massas ou espectroscopia de absorção atômica.

Observou-se que os papéis cromatográficos apresentaram resultados reprodutíveis mesmo em baixa força iônica, ao contrário do gel de poliacrilamida utilizado no DGT com outra configuração. Com relação à eficiência da eluição, os autores constataram que uma extração é suficiente, obtendo-se eficiência superior a 96% para o P81 e entre 92 e 99% para Chelex-100. Enfim, através deste estudo foi demonstrado que os papéis em questão podem ser utilizados como meios difusivo e ligante com sucesso, com a vantagem de a montagem ser mais fácil em relação ao DGT convencional, tornando a configuração alternativa ideal para análises rotineiras.

No Brasil, dispositivo alternativo de DGT, contendo o papel cromatográfico 3MM como difusivo e P81 como ligante, foi utilizado de forma bem sucedida para avaliar a concentração de Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb. Os dispositivos foram imersos em triplicata em cinco pontos do Rio Piracicaba, no interior do Estado de São Paulo, durante um período de 48 h. O agente ligante P81 foi retirado do dispositivo e seco, para análise através da técnica de ED-XRF. Desta forma, a etapa da eluição foi suprimida, sendo que, pela primeira vez, foi feita a análise direta de um agente ligante de DGT por XRF. A vantagem de se eliminar tal etapa é evitar nova forma de contaminação, através da adição de ácido ao agente, além de se diminuir a quantidade de reagente utilizado (ALMEIDA et al., 2012).

Também, o dispositivo contendo 3MM e o P81 foram utilizados por DE OLIVEIRA et al. (2012) a fim de avaliarem a fração lábil de bário (Ba) em águas residuais de empresas petroquímicas. Embora a tradicional resina Chelex-100 seja importante na determinação de vários metais de transição, os autores ressaltam que a mesma não produz resultados satisfatórios para metais alcalino-terrosos. As amostras foram coletadas na costa, em uma planta de tratamento de águas residuais, e em alto mar, em uma região de produção de petróleo. Os DGT foram imersos em laboratório, comparando-se amostras reais e sintéticas, em tempos de imersão variados. Após eluição em meio ácido, foi realizada a análise através de ICP-OES. Observou-se que a

salinidade da água influencia diretamente a retenção do bário pelo agente ligante, recomendando-se uso do P81 em amostras com salinidade inferior a 0,5 mol/L NaCl.

Em síntese, estas são apenas algumas das aplicações da técnica de DGT, que também pode ser utilizada, por exemplo, para determinar a concentração e biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos (CAILLAT et al., 2014), áreas de mineração (DE OLIVEIRA et al., 2013) e solo (BADE et al., 2012).

3.4. Análise através da espectrometria de fluorescência de raios X

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, variando de 10^{-5} a 10^2 Angstroms, produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos.

A obtenção dos raios X pode ser feita através das seguintes formas:

- bombardeamento de alvo metálico com feixe de elétrons de alta energia;
- exposição de uma substância a um feixe primário de raios X, gerando um feixe secundário;
- fonte radioativa artificial, cujo decaimento resulta na emissão de raios X;
- fonte de radiação síncrotron.

A absorção de raios X produz íons eletronicamente excitados que retornam ao estado fundamental por transições que envolvem elétrons de energia mais alta. Após esse curto período de excitação, o íon retorna ao seu estado fundamental, por meio de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X, em um processo denominado fluorescência de raios X.

Tanto a fluorescência como a absorção, emissão e difração de raios X possuem aplicação em análises de interesse ambiental. Os instrumentos para essas aplicações contêm componentes que são análogos em suas funções aos componentes

dos instrumentos utilizados em espectroscopia óptica. Tais componentes incluem uma fonte, um dispositivo para restringir o comprimento de onda da radiação incidente, um porta amostras, um detector de radiação ou transdutor, um processador de sinais e um dispositivo de saída.

A XRF é um dos métodos analíticos mais utilizados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico (Z) maior do que do oxigênio (8) sendo muito empregada em análise elementar semiquantitativa ou quantitativa. A XRF possui três tipos básicos: dispersão por comprimento de onda, dispersiva em energia, não-dispersiva.

Usando as correções apropriadas para o efeito da matriz, a espectrometria XRF é uma das ferramentas mais poderosas para uma rápida determinação quantitativa para todos os elementos, exceto os mais leves. Dentre as vantagens da técnica, pode-se destacar:

- espectros simples, com pouca interferência entre as linhas espectrais;
- não é destrutiva, possibilitando aplicação em acervo arqueológico, joias e outros objetos de valor;
- boa precisão e exatidão;
- velocidade que permite completar análise multi-elementar em poucos minutos.

Dentre as desvantagens, o investimento inicial é elevado, devido ao alto custo do equipamento, e a técnica não é tão sensível como outros métodos ópticos. Também é inadequada para elementos mais leves (número atômico menor que 6) e pode apresentar dificuldades na medição de elementos com número atômico inferior ao do vanádio (23) (SKOOG et al., 2002).

Até meados da década de 60, os espectrômetros para fluorescência de raios X eram baseados na dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, do inglês *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), os quais requeriam um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector. Com o desenvolvimento de detectores capazes de discriminar raios X de energias próximas, surgiu fluorescência

de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), destacando-se por possuir instrumentação menos dispendiosa e ampla aplicação.

A ED-XRF tem sido utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra e sem nenhum pré-tratamento químico. Embora a sensibilidade analítica seja inferior, sua aplicação é ampla, especialmente nas áreas industrial, geológica e de prospecção mineral. A técnica pode atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas, sem tratamento químico e da ordem de 1 a 20 ppb para amostras líquidas, com pré-concentração.

Uma variação da XRF por dispersão de energia é a Fluorescência de Raios x por Reflexão Total (TXRF, do inglês *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), a qual tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros) e em pesquisas relacionadas ao monitoramento ambiental, especificamente em análises de águas superficiais e subterrâneas, e controle de qualidade de produtos de alta pureza. A TXRF requer a digestão química e diluição apropriada do analito, assim como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria de absorção/emissão atômica e variações. Entretanto, a quantidade requerida para digestão é mínima.

Em análises quantitativas, a ED-XRF e a WD-XRF têm a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito de matriz, como absorção e reforço (*enhancement*) dos raios X característicos, devido às interações entre os elementos componentes da amostra. Estes efeitos não ocorrem na TXRF, pois são utilizadas menores quantidades de amostras, podendo-se utilizar nas análises quantitativas uma regressão linear simples entre as intensidades dos raios X e as concentrações dos elementos presentes nas amostras (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Muitas são as aplicações da XRF em amostras de interesse ambiental. Pode-se exemplificar a utilização da TXRF em espécies arbóreas no município de Piracicaba, no Estado de São Paulo, para identificar e quantificar os elementos e metais de importância nutricional e toxicológica, a fim de avaliar o potencial das espécies como bioindicador de poluição ambiental. A análise foi realizada utilizando a Radiação

Síncrotron, usando um feixe de radiação policromático e um detector de Si(Li), tornando possível quantificar os elementos fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), Fe, estrôncio (Sr), Ba e Pb (DE VIVES et al., 2007).

A fim de verificar a qualidade das águas e dos sedimentos dos ribeirões Graminha e Águas da Serra no município de Limeira, também no Estado de São Paulo, a TXRF, com radiação síncrotron, também foi utilizada. Os limites de detecção para as amostras de água foram de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ e para as amostras de sedimento, $0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ para Cu e Zn. Observou-se, através deste estudo, que os valores para Al, Fe, Zn, Cr, Ni, Cu e Pb na água excediam os limites permitidos através da Resolução do CONAMA (MOREIRA e FAZZA, 2008).

A ED-XRF foi escolhida para análise de 723 amostras de sedimentos de uma costa marinha, por permitir uma rápida varredura, não ser destrutiva e requerer apenas uma pequena quantidade de amostra. Através da técnica, foram determinadas as concentrações de 16 elementos químicos (OBHODAS et al., 2012).

Com a finalidade de detectar os metais absorvidos por funcionários da área de saneamento, amostras de cabelo foram analisadas através da ED-XRF. Observou-se que, os elementos As, Hg e Pb foram detectados exclusivamente nesses funcionários, em relação aos que atuavam em áreas diferentes. Por sua vez, as concentrações de Mn, Fe, Cu, Zn, Se e Sb foram mais elevadas em relação ao grupo de controle. Tal estudo demonstra, também, a importância da técnica de ED-XRF em análises de amostras sólidas, sem necessidade de pré-tratamento (KHUDZARI et al., 2013).

A determinação de metais pesados em esgoto e lodo oriundo de estações de tratamento de esgoto dos municípios de Jaguariúna e Campinas, no Estado de São Paulo, foi efetuada através da análise por TXRF usando radiação síncrotron. Neste estudo, observou-se que o Cr determinado para o efluente bruto e tratado era superior ao permitido pela Resolução do CONAMA nº 375 de 2006. Para o lodo, as concentrações de Cr, Cu, Pb, Ni e Zn foram determinadas e comparadas com a mesma Resolução, tendo sido obtidos valores inferiores ao máximo permitido, indicando a possibilidade de aproveitamento do lodo (SOUZA et al., 2014).

4. METODOLOGIA

Os procedimentos instrumentais descritos foram realizados nos laboratórios de Saneamento e de Fluorescência de Raios X, do Departamento de Saneamento e Ambiente, da Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura desta Universidade, com exceção às análises das amostras por fluorescência de raios X, que foram efetuadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, no caso da ED-XRF, e no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, no caso da SR-TXRF.

O fluxograma a seguir contempla as principais etapas executadas para determinação de metais nas águas do rio Capivari através da DGT e da fluorescência de raios X.

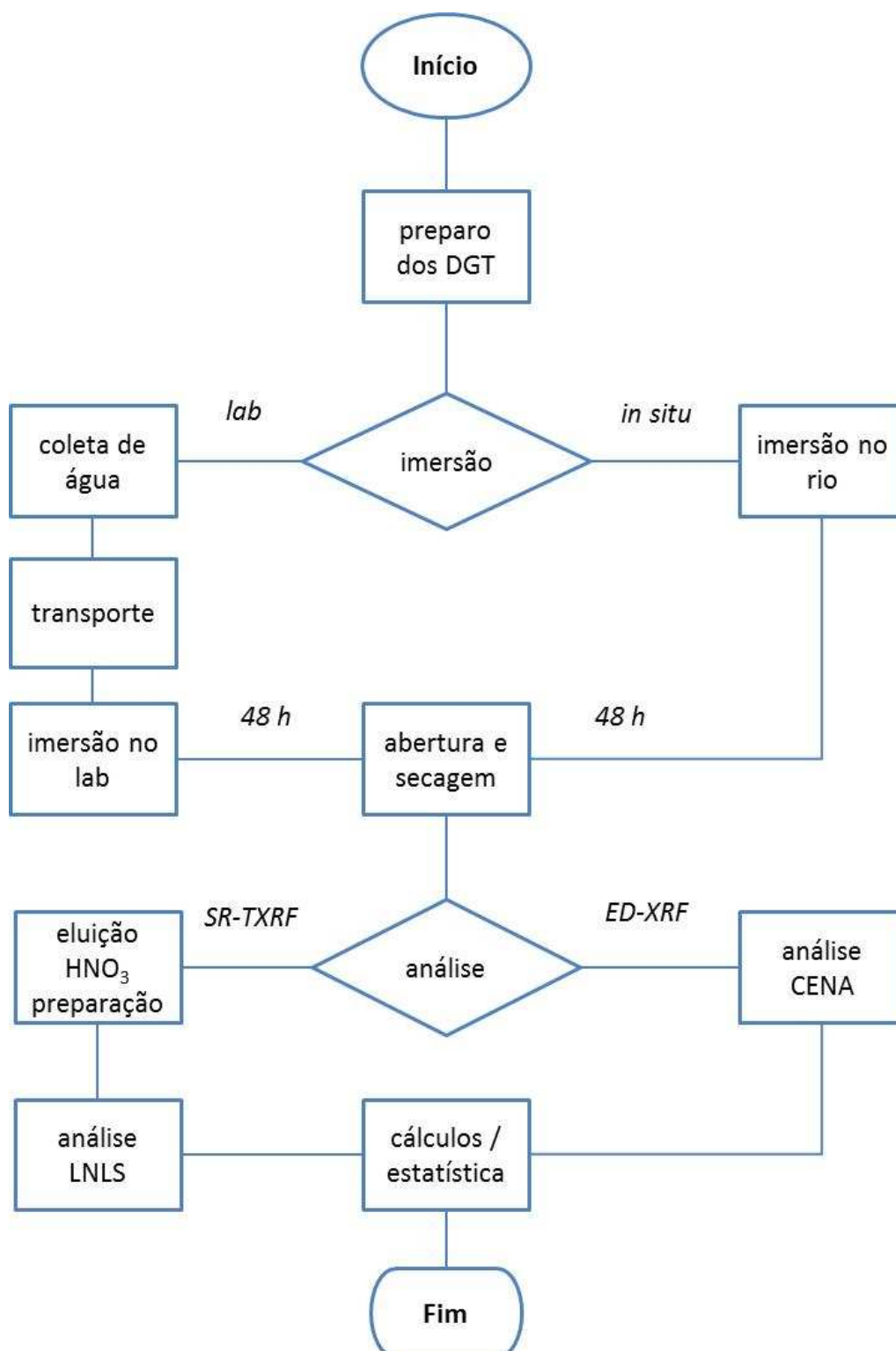


Figura 4.1 – Fluxograma indicando as principais atividades desenvolvidas para a amostragem e análise no presente trabalho.

4.1. Localização dos pontos

Foram monitorados quatro pontos no Rio Capivari, desde a região de sua nascente, em Jundiaí, até a captação, em Campinas. Foram realizadas visitas prévias a diversos pontos do rio, sendo que os critérios de escolhas foram os seguintes:

- pontos de coleta já consolidados através de relatórios de qualidade da água elaborados da CETESB, quando possível;
- facilidade de acesso, permitindo coletas de água;
- fluxo da água, não muito turbulento, para evitar muitas bolhas de ar durante a imersão, nem com ausência de turbulência, para permitir o gradiente de concentração;
- discricção, a fim de evitar possíveis intervenções humanas no experimento.

As coletas e imersões foram feitas na estação seca e chuvosa, contemplando, assim, um ano hidrológico e considerando a sazonalidade. No caso da estação seca, as imersões e coletas foram feitas nos meses de agosto e setembro, em um período de quase 50 dias sem chuva na região. As informações dos pontos de coleta e de imersão são listadas na Tabela 4.1. Através das coordenadas obtidas, os pontos foram referenciados na imagem de satélite, Figura 4.2.

Tabela 4.1 - Identificação e localização dos pontos de coleta de água e de imersão in situ (por 48 h) no Rio Capivari.

Identificação	Coordenadas geográficas (WGS 84)	Endereço	Data das imersões in situ	Data das coletas de água
Ponto 1 (P1)	23°6'54,23"S 46°51'8,69"O	Jundiaí, Rod. Eng. Constâncio Cintra, bairro Rio Acima	31/8/2012 e 23/12/2012	9/9/2012 e 23/12/2012
Ponto 2 (P2)	23°4'42,77"S 46°57'17,47"O	Louveira, via não pavimentada que cruza a rua Atílio Biscuola	31/8/2012 e 23/12/2012	9/9/2012 e 23/12/2012
Ponto 3 (P3)	23°3'37,50"S 47°0'39,03"O	Vinhedo, rua João Edueta, no distrito industrial	31/8/2012 e 23/12/2012	9/9/2012 e 23/12/2012
Ponto 4 (P4)	23°0'12,42"S 47°5'55,94"O	Campinas, ao lado da captação, na Rod. Bandeirantes	30/8/2012 e 23/12/2012	9/9/2012 e 23/12/2012

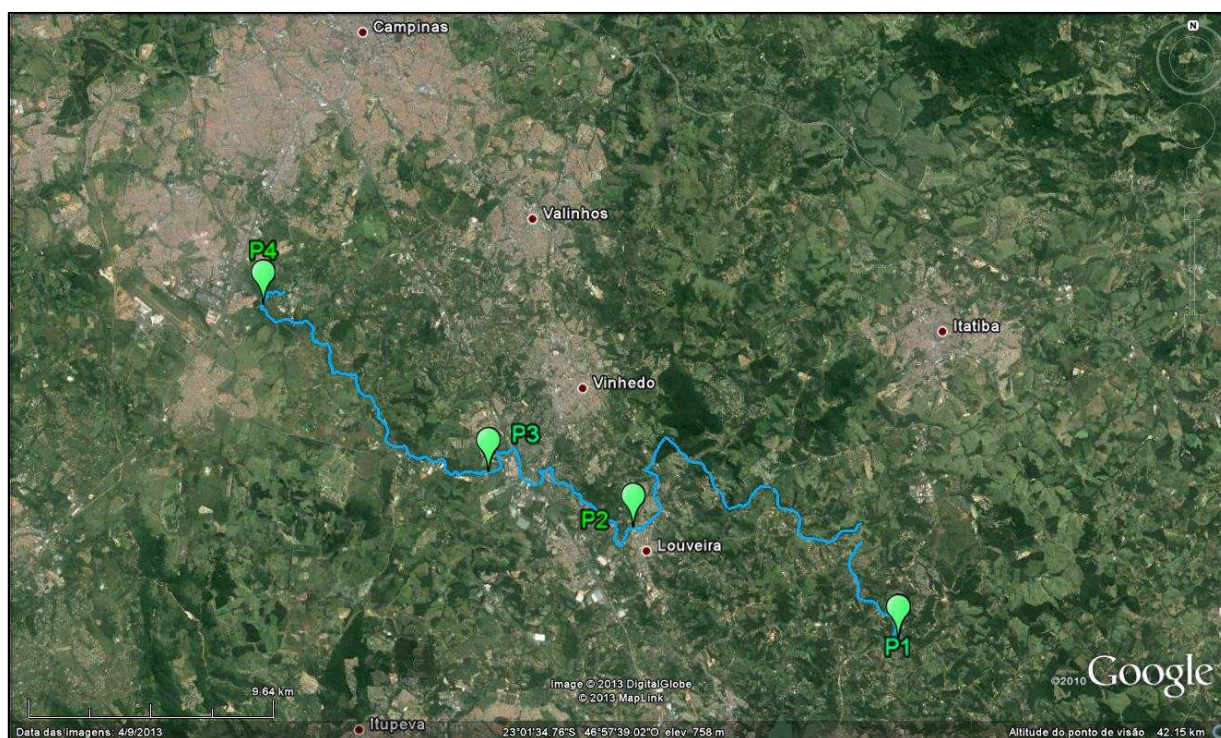


Figura 4.2 - Imagem de satélite indicando a localização dos pontos monitorados do rio Capivari. Imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 9/4/2013.

O primeiro ponto (P1) está localizado na área rural município de Jundiáí, nas proximidades da nascente do Rio Capivari, Figura 4.3.

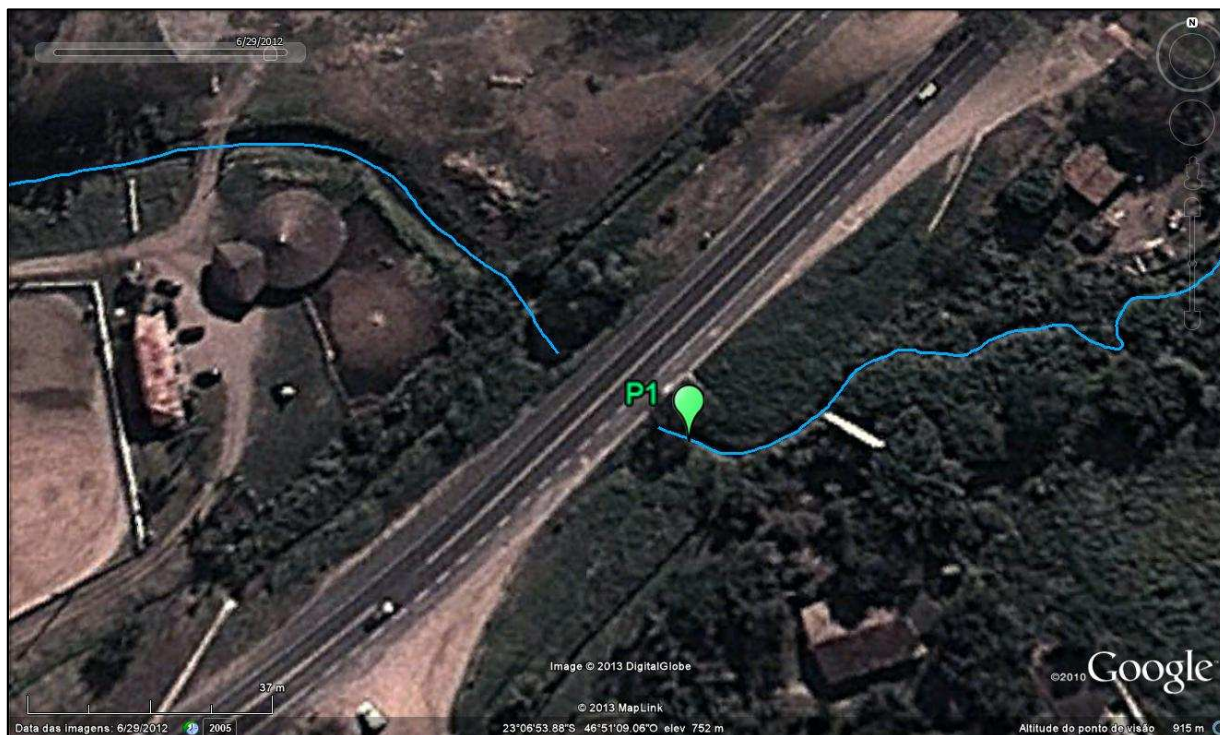


Figura 4.3 - Localização do P1, através da imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 29/6/2012.

O curso d'água neste local apresenta largura inferior a 10 m. Desta forma, a Área de Preservação Permanente¹ (APP) é de 30 m, a partir da borda da calha do leito regular, conforme definida pela Lei Federal nº. 12.651 de 2012, alterada pela Lei nº. 12.727 (BRASIL, 2012). A APP se encontrava desprovida de cobertura vegetal nativa e parcialmente ocupada por estrada e propriedades rurais. Ainda, todo o território de Jundiáí, urbano ou rural, compõe a Área de Proteção Ambiental (APA)² Jundiáí, criada pela Lei Estadual nº. 4.095 de 1984 (ESTADO DE SÃO PAULO, 1984).

¹ Área de Preservação Permanente: área protegida, coberta ou não por vegetação nativa, com a função ambiental de preservar os recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica e a biodiversidade, facilitar o fluxo gênico de fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem-estar das populações humanas. Definição de acordo com o art. 3º da Lei Federal nº. 12.651 de 2012.

² A Área de Proteção Ambiental é uma área em geral extensa, com certo grau de ocupação humana, dotada de atributos abióticos, bióticos, estéticos ou culturais especialmente importantes para a qualidade de vida e o bem-estar das populações humanas, e tem como objetivos básicos proteger a diversidade biológica, disciplinar o processo de ocupação e assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais. Definição de acordo com art. 15 da Lei nº. 9.985 de 2000.

Na estação seca o aspecto da água era translúcido, e não foi constatado odor em ambas as estações. As imagens do local são apresentadas na Figura 4.4.



Figura 4.4 - Fotografias obtidas através do P1, próximo à nascente do rio Capivari, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas, respectivamente, em 6/5/2012 e 23/12/2012.

O Ponto 2 (P2) está localizado próximo ao centro do município de Louveira, Figura 4.5, sendo que o entorno possui características mistas de ocupação urbana e rural.

A APP definida para o trecho em questão é de 30 m, sendo que, na ocasião da visita, a mesma estava recebendo um plantio de mudas de espécies nativas para sua recuperação ambiental.

No município de Louveira, as águas do Rio Capivari já apresentavam odor mais forte, especialmente na estação seca. As fotos do P2 são apresentadas na Figura 4.6.

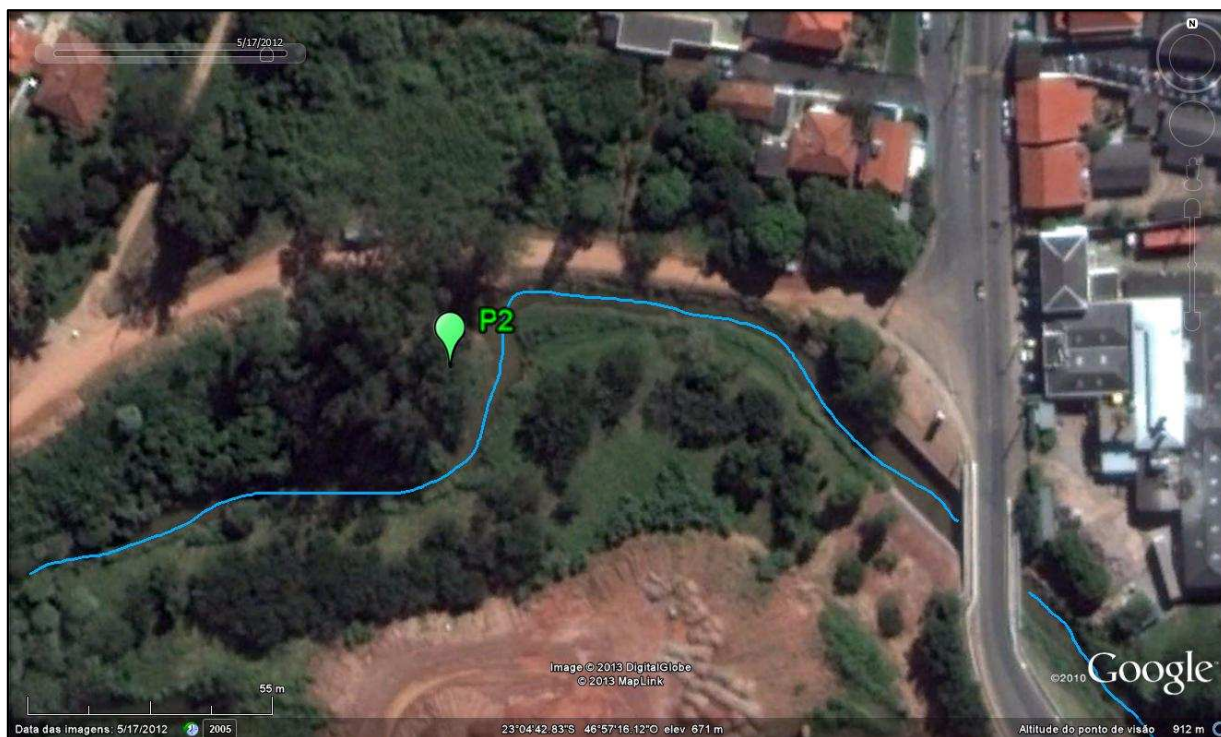
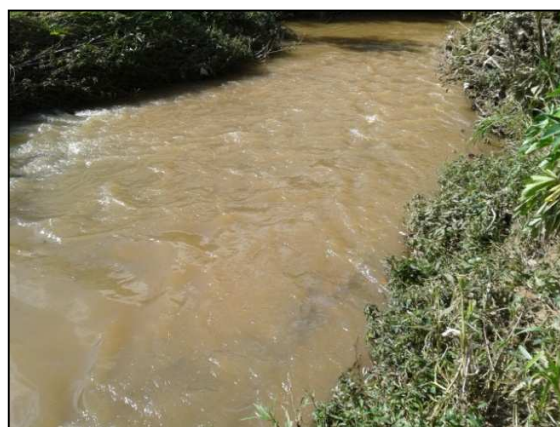


Figura 4.5 - Localização do P2, através de imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 17/5/2012.



(a)



(b)

Figura 4.6 - Fotografias obtidas através do P2, situado em Louveira, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas respectivamente, em 9/9/2012 e 23/12/2012.

O terceiro ponto (P3), em Vinhedo, está localizado no distrito industrial, o qual se encontra ocupado por empresas dos segmentos químico, de logística, alimentício, entre outros. A localização é indicada na Figura 4.7.

Neste local, a água apresentava coloração acinzentada, odor forte e espuma. A largura do rio Capivari neste trecho é de aproximadamente 20 metros, portanto, gera uma APP de 50 m. Especificamente, o trecho observado estava ocupado por uma indústria em uma margem e por um fragmento de vegetação nativa na outra. As fotografias são apresentadas na Figura 4.8.

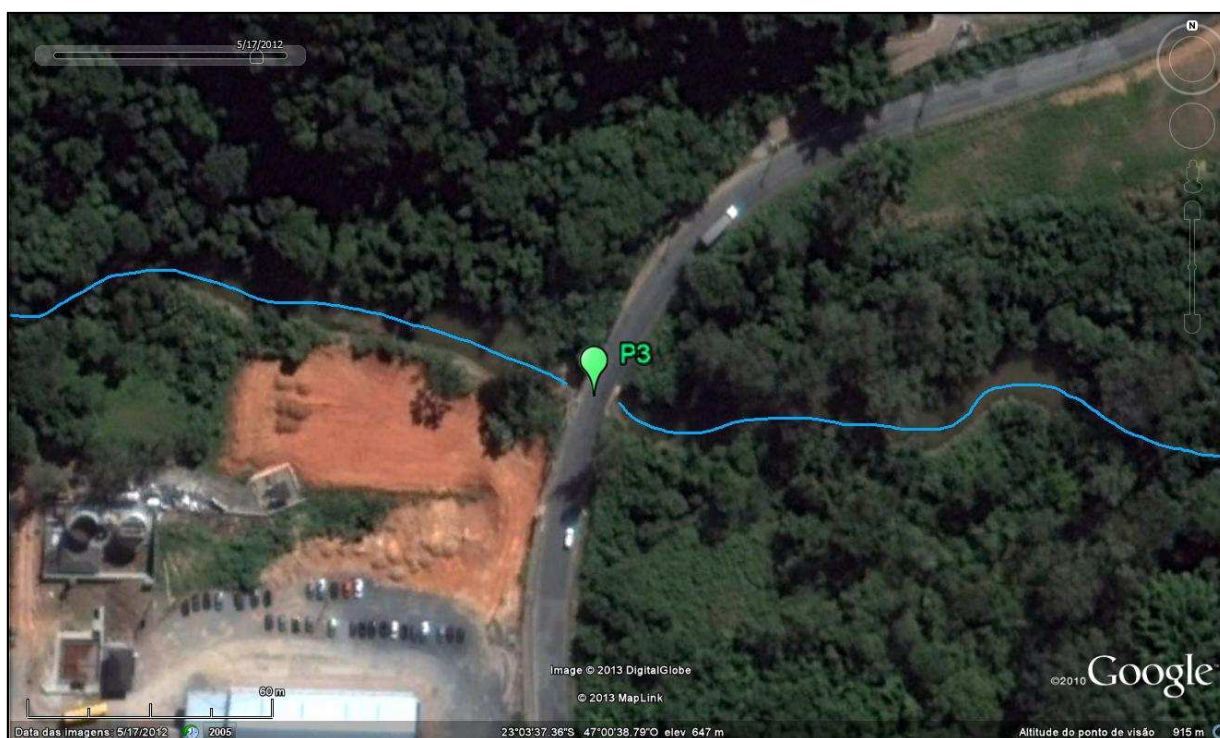


Figura 4.7 - Localização do P3, através de imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 17/5/2012.



Figura 4.8 - Fotografias obtidas no ponto de coleta 3, situado no distrito industrial de Vinhedo, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas respectivamente, em 9/9/2012 e 23/12/2012.

Finalmente, o ponto 4 (P4), no município de Campinas, está localizado ao lado da captação da empresa de saneamento Sanasa, conforme Figura 4.9.

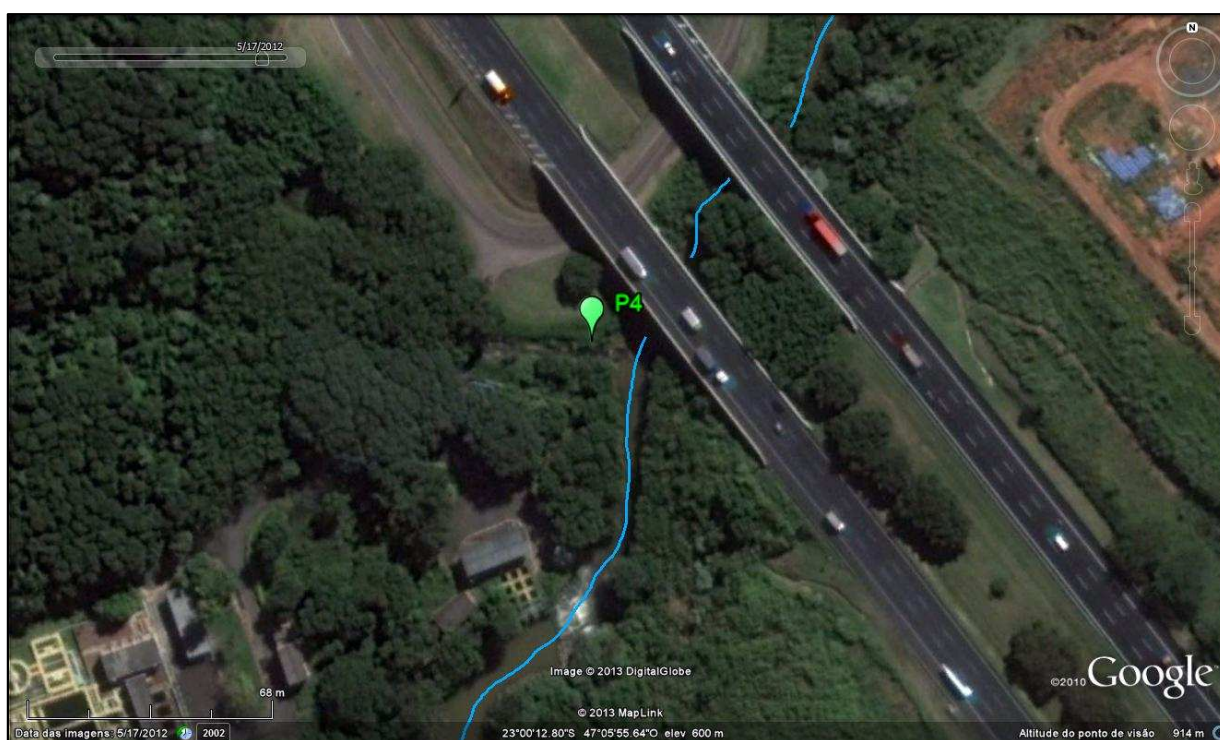


Figura 4.9 - Localização do P4, através de imagem do aplicativo Google® Earth, datada de 17/5/2012.

Neste ponto, as águas também se apresentavam turvas, com coloração acinzentada e forte odor, especialmente na estação seca. A largura do rio era superior a 10 m, gerando uma APP de 50 m, a qual estava praticamente impermeabilizada pela estrada pavimentada e desprovida de vegetação nativa, conforme Figura 4.10.



(a)



(b)

Figura 4.10 - Fotografias obtidas através do P4, em Campinas, durante a estação seca (a) e chuvosa (b). Fotografadas respectivamente, em 9/9/2012 e 23/12/2012.

4.2. Limpeza das vidrarias e das caixas para dispositivos

A fim de se evitar contaminações, todas as vidrarias e caixas para os dispositivos foram lavadas e depois imersas em solução aquosa de ácido nítrico 10% por 24 horas. Posteriormente, foram enxaguadas com água deionizada, produzida através do deionizador Milli-Q.

4.3. Preparo dos papéis cromatográficos e de troca iônica

Os papéis cromatográficos 3MM e de troca iônica P81, adquiridos junto ao fabricante Whatman, foram imersos, separadamente, em solução aquosa de ácido nítrico 1 mol L⁻¹ durante 24 horas. Após este período, foram lavados com água deionizada até que o pH fosse o mesmo da água, em torno de 5. Após lavagem, o P81

foi condicionado em água deionizada e o 3MM em solução aquosa de sulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, para ajuste da força iônica, por, no mínimo, 24 h.

4.4. Montagem dos dispositivos

Em uma capela de fluxo laminar, com o auxílio de uma pinça revestida com filme plástico, uma folha do papel P81 foi colocada sobre o pistão do dispositivo e, por cima, duas folhas do papel 3MM. Colocou-se a luva sobre o pistão e o dispositivo fechado foi colocado em um recipiente plástico previamente limpo, contendo um pouco de água deionizada para umedecer. O recipiente fechado foi armazenado em isopor com gelo até o momento da imersão.

As fotografias do dispositivo, aberto e fechado, são apresentadas na Figura 4.11 e 4.12, respectivamente.

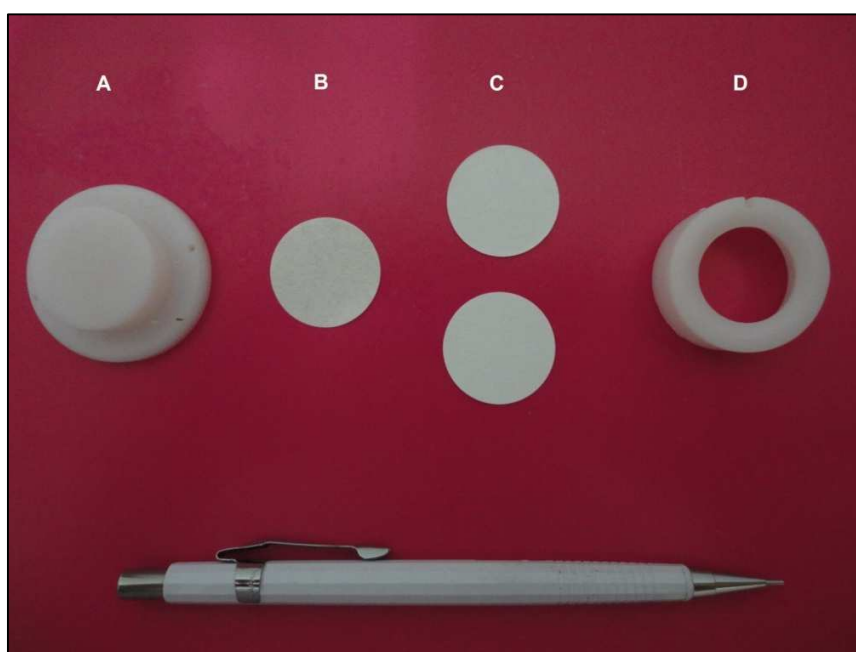


Figura 4.11 - Fotografia indicando o dispositivo desmontado para a DGT, o qual é composto por: pistão (A), uma camada de papel P81 (B), duas camadas de papel 3 MM (C) e luva com abertura (D).



Figura 4.12 - Fotografia apresentando o dispositivo fechado pronto para a imersão.

4.5. Imersão in situ

Com um fio de nylon, três dispositivos foram amarrados em uma boia, a fim de localizá-los novamente, e com um pequeno peso na ponta, para que os mesmos não flutuassem na água, mas que ficassem a cerca de 10 cm da superfície. Os dispositivos foram imersos no leito do curso d'água, conforme Figura 4.13.

Após 48 h, os dispositivos foram retirados da água e armazenados em sacos plásticos novos e em condições úmidas (com gotas de água deionizada para permitir a hidratação). Depois, os sacos foram colocados em isopor com gelo e mantidos em geladeira a 4°C até a realização da próxima etapa (item 4.10).



Figura 4.13 - Exemplo de imersão de dispositivos no leito do curso d'água. A seta indica a boia encostada em uma pedra no leito do rio, que foi colocada para facilitar a localização dos dispositivos posteriormente. Fotografada em 2/9/2012.

4.6. Coleta da água

As coletas de água foram feitas em garrafas de águas mineral constituídas por tereftalato de polietileno (PET), com capacidade de 6,5 L. A água mineral foi descartada e as garrafas foram lavadas com a própria água do ponto de coleta. Coletaram-se, então, as amostras, à montante do ponto de lavagem, que foram armazenadas em geladeira até o momento da utilização.

4.7. Imersão em laboratório

As amostras de água, coletadas de acordo com o item 4.6, foram transferidas para um béquer de 2,5 L, com uma barra de agitação magnética, que foi colocado

sobre um agitador magnético Quimis 25006. Foram adicionados 2 dispositivos em cada amostra, suspensos com um fio de nylon, previamente montados de acordo com o item 4.3 e deixados sob agitação por 48 h. A temperatura do ambiente foi controlada com ar condicionado, a fim de manter a temperatura da água em $22\pm 1^{\circ}\text{C}$.

4.8. Medição de pH e da condutividade

Para a medida do pH, 50 mL de cada amostra coletada foram retirados da geladeira e transferidos para um béquer previamente limpo. Quando a temperatura das amostras atingiu 25°C , o pH foi avaliado através do pHmetro Thermo Orion Model 410, da Hexas, e a condutividade foi determinada através do condutivímetro B330, da Micronal.

4.9. Preparo e imersão em solução padrão para cálculo do coeficiente de difusão

Para preparo de uma solução padrão com concentração de foram adicionados, a 2 L de água, 2 mL de padrões para absorção atômica dos elementos: Pb ($1.1010\ \mu\text{g mL}^{-1}$), Zn ($995\ \mu\text{g mL}^{-1}$), Ca ($1.1010\ \mu\text{g mL}^{-1}$), Cr ($995\ \mu\text{g mL}^{-1}$), Ni ($1.000\ \mu\text{g mL}^{-1}$) e Fe ($998\ \mu\text{g mL}^{-1}$), da marca Sigma-Aldrich, além de Cu ($1.000\ \mu\text{g mL}^{-1}$), do fabricante Merck. Desta forma, a concentração obtida para a solução padrão foi de $1\ \text{mg L}^{-1}$. Após o preparo, foi adicionado NaNO_3 à solução para ajuste da força iônica a $0,05\ \text{mol L}^{-1}$.

A imersão dos dispositivos foi efetuada de acordo com os procedimentos descritos no item 4.7.

4.10. Abertura dos dispositivos e secagem do agente ligante

Em uma capela de fluxo laminar, a luva foi delicadamente separada do pistão com o auxílio de uma chave de fenda limpa. Os papéis 3MM foram descartados, enquanto os papéis P81 foram separados e colocados em placas Petri previamente limpas, para secagem em estufa (Marconi MA 033) a 50°C, por 30 minutos.

4.11. Análise das amostras por ED-XRF

4.11.1. Parâmetros do equipamento

Para análise por ED-XRF foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X dispersiva em energia modelo EDX-720 da Shimadzu. Este equipamento é composto por tubo de raios X com alvo de ródio (Rh), para a excitação das amostras, e um detector do semicondutor Si(Li). O sistema é acoplado a um microcomputador, conforme mostra a Figura 4.14, e através de programas podem ser controladas as condições de excitação (voltagem e corrente do tubo de raios X), atmosfera (ar ou vácuo), colimadores, filtros, etc.

O tempo de aquisição foi de 300 s, em atmosfera de ar (sem vácuo). Para a medida dos elementos do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao escândio ($_{21}\text{Sc}$), a tensão aplicada ao tubo de raios X foi de 15 kV, enquanto que para os elementos do titânio ($_{22}\text{Ti}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$), a tensão foi de 50 kV. A corrente em ambas as condições de excitação foi de 100 μA .



Figura 4.14 - Sistema utilizado para análise das amostras, contendo o espectrômetro acoplado a um computador.

Para a calibração do equipamento, foram utilizados padrões de filmes finos da marca MicroMatter, com concentrações conhecidas, fornecidas pelo fabricante.

4.11.2. Determinação do fator de absorção

Os dados gerados através da análise por ED-XRF correspondem à intensidade fluorescente I para os elementos de interesse, que é definida pela seguinte equação (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = S C \frac{1 - e^{-\chi \rho_o D}}{\chi} \quad \dots(4.1)$$

Onde S representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, ρ_o representa a “densidade” da matriz (relação massa/volume amostra), C a concentração fracional do elemento em base de massa (relação massa do elemento/massa da amostra), D espessura total da amostra e χ o coeficiente de absorção de massa total.

O coeficiente χ , por sua vez é dado por:

$$\chi = \frac{\mu_o}{\text{sen } \theta_o} + \frac{\mu_o}{\text{sen } \theta} \quad \dots(4.2)$$

Onde μ_o é o coeficiente de absorção de massa da matriz na energia dos fótons incidentes, θ_o o ângulo de incidência e θ o ângulo de emergência.

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração C do elemento em base de massa (relação massa do elemento/massa da amostra), prefere-se referir à concentração superficial c do elemento na amostra (relação massa do elemento/área da amostra), ou seja:

$$C = \frac{c}{\rho_o \cdot D} \quad \dots(4.3)$$

Assim, reescrevendo a Equação 4.1, temos:

$$I = S c \frac{1 - e^{-\chi \rho_o D}}{\chi \rho_o D} \quad \dots(4.4)$$

A razão apresentada na Equação 4.4 é denominada de fator de absorção, A , para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad \dots(4.5)$$

Portanto, rearranjado as Equações 4.5 e 4.6, temos a intensidade fluorescente na seguinte forma:

$$I = S c A \quad \dots(4.6)$$

4.11.3. Determinação da sensibilidade elementar na ED-XRF

A sensibilidade elementar S é obtida através medida dos padrões monoelementares de filme fornecidos pela MicroMatter. Assim, considerando que o fator de absorção A para filmes finos é igual a 1 e, utilizando a intensidade fluorescente obtida experimentalmente, encontra-se o valor de sensibilidade para cada elemento, empregando a Equação 4.6.

Para obtenção do fator de absorção para o P81, utilizou-se um recurso computacional, através do software AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), integrante do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, do inglês *International Atomic Energy Agency*). Neste programa, foram inseridos os seguintes dados: ângulos de excitação e detecção, densidade superficial, composição da amostra e energias de excitação e dos raios X.

4.11.4. Determinação da concentração superficial

Após a determinação do fator de absorção e da sensibilidade elementar, novamente empregando-se a equação 4.6, utilizando-se a intensidade fluorescente dos

elementos presentes em cada amostra, podemos obter a concentração superficial (*c*) dos elementos de interesse.

4.11.5. Limite de detecção na ED-XRF

No espectro de raios X, observa-se uma linha contínua sob os picos característicos dos elementos, que decorre, principalmente, das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector, e também das próprias radiações características emitidas pelos elementos. Desta forma, em cada pico há uma área relacionada à intensidade dos raios X característicos de um elemento *i* e também ao “background” (*BG*) naquela região. O limite de detecção (LD) para cada elemento *i* está diretamente relacionado com a intensidade do *BG_i* (em contagens por segundo, cps) sob o pico desse elemento, de acordo com a equação:

$$LD_i = 3\sqrt{BG_i} \quad \dots(4.7)$$

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar (ppm), que resulta em uma intensidade líquida igual a 3 vezes a intensidade do BG (cps),

$$LD_i = \frac{3\sqrt{BG_i}}{S_i} \quad \dots(4.8)$$

onde *S_i* representa a sensibilidade relativa elementar, definida anteriormente (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para o acoplamento DGT/ED-XRF, considerou-se o limite de detecção de 7,2 a 24 µg/L, obtido por ALMEIDA (2011), para os elementos de interesse.

4.11.6. Cálculo do coeficiente de difusão

A partir da análise dos dispositivos imersos na solução padrão descrita no item 4.9, foi calculado o coeficiente de difusão D através da Equação 3.5, que pode ser reescrita da forma abaixo:

$$D = \frac{M \Delta g}{C A t} \quad \dots(4.9)$$

Onde M é a massa retida do agente ligante, obtida através da ED-XRF, A é a área ativa do dispositivo (3,14 cm², de acordo com o fabricante), t é o tempo de imersão (48 h ou 172.800 s), C é a concentração do elemento na amostra padrão (1 mg L⁻¹) e Δg é a espessura do papel 3MM. De acordo com o fabricante, a espessura de cada papel 3MM seco é de 0,34 mm, porém, após hidratação, ocorreu sua expansão, resultando em uma espessura total de 0,98 mm para duas camadas de papel.

4.11.7. Correção do coeficiente de difusão através da equação de Stokes-Einstein

O coeficiente de difusão é dependente da temperatura e da viscosidade da água, portanto, para as determinações efetuadas in situ, faz-se necessário efetuar sua correção, utilizando-se a equação de Stokes-Einstein:

$$\frac{D_t \eta_t}{T_t} = \frac{D_0 \eta_0}{T_0} \quad \dots(4.10)$$

Onde D é o coeficiente de difusão, η é a viscosidade e T a temperatura. O subscrito 0 se refere à condição de 22°C (laboratório), enquanto o subscrito t se refere à temperatura medida.

Por sua vez, a viscosidade da água (η) se relaciona com sua temperatura da água durante a imersão (t) através da equação a seguir:

$$\log \frac{\eta_0}{\eta_t} = \frac{1,37023(t - t_0) + 0,000836(t - t_0)^2}{109 + t} \quad \dots(4.11)$$

Assim, combinando as referidas equações, pode-se efetuar a correção do coeficiente de difusão em virtude do efeito da temperatura (GARMO et al., 2003). Cabe ressaltar que tal correção é uma aproximação, pois a difusão está ocorrendo em um meio composto majoritariamente por celulose (papel cromatográfico).

Para a temperatura da água, utilizaram-se os dados publicados no relatório da CETESB (2013) para as estações seca e úmida, os quais se referem a medições efetuadas em 20/8/2012 e 11/12/2012, respectivamente, relacionados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores de temperatura da água utilizados, referentes a quatro pontos do rio Capivari, para as estações seca (Es) e úmida (Eu), de acordo com a CETESB (2013).

Local	Estação	Temperatura da água (°C)
Jundiaí	Seca (Es)	18
	Úmida (Eu)	25
Louveira	Seca (Es)	18
	Úmida (Eu)	26
Vinhedo	Seca (Es)	18
	Úmida (Eu)	26
Campinas	Seca (Es)	19
	Úmida (Eu)	26

4.11.8. Obtenção da concentração lábil

Conhecendo-se o coeficiente de difusão e a massa retida no agente ligante de cada amostra, aplica-se novamente a Equação 3.5 e é obtida a concentração de espécies metálicas lábeis.

4.12. *Análise por SR-TXRF*

4.12.1. Preparo das amostras

Diferentemente da ED-XRF, que permite análise direta da amostra sólida, na SR-TXRF é necessário que seja feita a digestão ácida, também chamada de eluição. Assim, os mesmos papéis cromatográficos utilizados na análise por ED-XRF passaram por eluição, conforme descrito a seguir.

Em um tubo de microcentrífuga, adicionou-se o papel P81 e 1 mL de solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L. O tubo foi inserido colocado em uma centrífuga (centrifugador Excelsa 2 da FANEM Ltda.), que foi programada para rotação a 2.000 rpm por 5 minutos. Depois, foram deixados em repouso por 48 h.

Decorrido o repouso, foram pipetados, em um tubo de Eppendorf, 950 μL da amostra e 50 μL de solução de gálio (Ga) 200 $\mu\text{g/L}$, usado como padrão interno. Após a homogeneização (agitação), 5 μL da solução foram pipetados em suportes de lucite, previamente limpos, que foram conduzidos à estufa para secagem (estufa para secagem e esterilização Marconi MA0133) a 50°C por 30 minutos. Os suportes secos foram armazenados em placas de Petri até o momento da análise. Também foi preparado um branco analítico, que foi submetido ao mesmo processo de digestão utilizado nas amostras.

Cabe relatar que o padrão interno é necessário na SR-TXRF, a fim de eliminar a não uniformidade da alíquota no suporte, uma vez que o filme fino formado

sobre o substrato não possui geometria regular. Contudo, com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, dessa forma, a posição da amostra no momento da leitura (MELO JUNIOR, 2007).

4.12.2. Parâmetros do equipamento

A análise por SR-TXRF foi realizada com excitação por luz síncrotron com um feixe policromático de 4 a 22 keV, com 5 mm de largura e 0,1 mm de altura, sob o ângulo de reflexão total na linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Para a calibração, foram avaliados os padrões certificados 41391-7 e 41390-9, ambos do fabricante Aldrich, com concentrações elementares já fornecidas, utilizando-se solução elementar contendo 10,25 ppm de Ga, como padrão interno.

Todas as amostras e padrões foram analisados em duplicata, assim como o branco analítico, e foram medidas em um tempo de aquisição de 100 s.

4.12.3. Determinação da sensibilidade elementar na SR-TXRF

Para efetuar os ajustes dos espectros para a obtenção das intensidades fluorescentes, foi utilizado o programa WinQXAS (*Quantitative X-ray Analysis System for Windows*), fornecido gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

A análise quantitativa se baseia na relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad \dots(4.12)$$

Onde, I_i é a intensidade líquida dos raios X do elemento i de interesse (cps), S_i é a sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps.mL μ g $^{-1}$), C_i é a concentração do elemento i na solução pipetada no suporte (μ g mL $^{-1}$).

A partir da análise dos padrões certificados do fabricante Aldrich, que possuem concentração elementar conhecida, foram determinadas as sensibilidades para cada elemento aplicando-se a Equação 4.12.

A relação entre a intensidade do elemento (I_i) e a intensidade do padrão interno (I_y) é dada pela equação:

$$\frac{I_i}{I_y} = \frac{S_i \cdot C_i}{S_y \cdot C_y} \quad \dots(4.13)$$

Da equação acima temos:

$$\frac{I_i}{I_y} C_y = \frac{S_i C_i}{S_y} \quad \dots(4.14)$$

Fazendo:

$$\frac{I_i}{I_y} C_y = R_i \text{ e } \frac{S_i}{S_y} = S R_i \quad \dots(4.15)$$

Temos:

$$R_i = S R_i \cdot C_i \quad \dots(4.16)$$

Onde: R_i é a contagem relativa; I_i e I_y são respectivamente as intensidades do elemento i e do padrão interno Y na amostra; C_i e C_y são respectivamente as concentrações do elemento i e do padrão interno Y na amostra; S_i e S_y são respectivamente as sensibilidades do sistema para o elemento i e para o padrão interno Y ; e SR_i é a sensibilidade relativa para o elemento i .

Construindo-se um gráfico de R_i versus C_i , o coeficiente angular da reta representará a sensibilidade relativa do elemento i (SR_i).

4.12.4. Determinação da concentração elementar na SR–TXRF

Conhecendo a sensibilidade relativa, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação:

$$C_i = \frac{C_y}{SR_i} \cdot \frac{I_i}{I_y} \quad \dots(4.17)$$

A concentração (C_i) obtida através da TXRF relaciona-se à massa retida no agente ligante (M) da seguinte forma:

$$M = \frac{C_i \cdot V}{fe} \quad \dots(4.18)$$

Onde V é o volume de ácido nítrico utilizado na eluição e fe é o fator de eluição. Para o fator de eluição, foram utilizados os valores encontrados na literatura (ALMEIDA, 2011).

Conhecendo-se o coeficiente de difusão, calculado de acordo com o item 4.11.6, e a massa retida no agente ligante de cada amostra, aplica-se novamente a

Equação 3.5 e é obtida a concentração das espécies metálicas lábeis em cada amostra.

4.12.5. Limite de detecção na SR-TXRF

Geralmente, os limites de detecção para a TXRF são inferiores ao da ED-XRF, em decorrência de três fatores principais (NASCIMENTO FILHO, 1999):

- baixa intensidade do continuum, devido à reduzida transferência de energia ao suporte da amostra em relação à ED-XRF;
- fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra, devido ao feixe refletido, é muito mais efetivo do que na ED-XRF;
- distância entre a amostra e o detector de Si é muito maior em relação à ED-XRF, aumentando a eficiência de detecção dos raios X característicos.

Para o acoplamento DGT/SR-TXRF, considerou-se o limite de detecção de 0,21 a 3,6 µg/L (ALMEIDA, 2011).

4.13. Determinação da força iônica

A partir da condutividade elétrica, medida conforme item 4.8, calcula-se a força iônica através da Equação:

$$FI = 0,013 \, C \, E \quad \dots(4.17)$$

onde CE é a condutividade elétrica da solução em $\mu\text{S cm}^{-1}$, e FI é a força iônica, em mmol L^{-1} (PIERANGELI et al., 2001).

4.14. Análise dos Dados

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística, através do teste t, também conhecido como teste de Student. Este teste foi destinado a analisar a diferença estatística entre as médias amostrais, de mesmos tamanhos ou desiguais, presumindo variâncias equivalentes, ao nível de confiança de 95%, bicaudal.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Parâmetros físico-químicos da água

Os valores de pH, condutividade e força iônica obtidos para as águas do rio Capivari estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores de pH, condutividade e força iônica para as amostras coletadas efetuadas durante as estações secas (Es) e úmida (Eu).

Local de Coleta	Estação	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Força Iônica (mmol L^{-1})
Jundiaí	Es	7,1	93	1,2
	Eu	7,7	70	0,9
Louveira	Es	7,1	144	1,9
	Eu	7,7	-	-
Vinhedo	Es	6,9	365	4,7
	Eu	7,5	292	3,8
Campinas	Es	7,0	232	3,0
	Eu	7,5	188	2,4

A importância em se conhecer o pH da solução se deve ao fato de que o mesmo afeta tanto as formas químicas dos metais a serem analisados quanto as do grupo funcional do agente ligante.

Sabe-se que o grupo fosfato (ou ortofosfato), presente no ligante P81 (Figura 5.1), pode ter a carga de 0, -1, -2 ou -3, dependendo do pH da solução. LI et al. (2002) demonstraram que, em pH inferior a 2, o ligante perde a sua capacidade de se ligar a determinados metais, pois o ácido ortofosfórico (grupo funcional predominante) está em sua forma ácida, sendo menos capaz de associar aos íons metálicos.

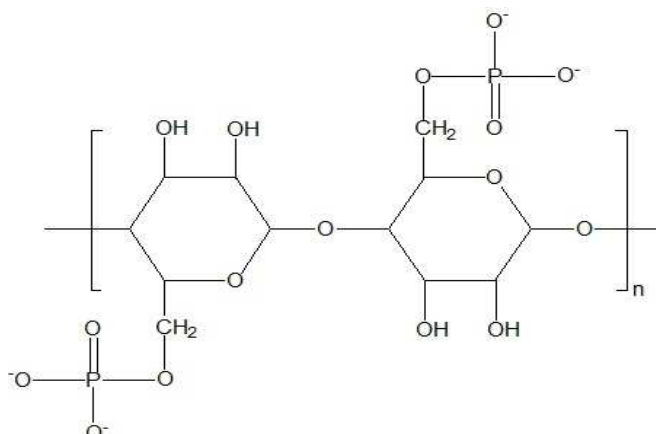


Figura 5.1 – Estrutura molecular do agente ligante, baseado em uma matriz de suporte de celulose e um éster de fosfato.

Conforme o pH aumenta, entre 4 e 9, há predomínio da forma básica do ácido ortofosfórico, havendo preferência pela ligação com íons metálicos duplamente carregados por complexação. A partir do pH 9, com a mudança na forma dos íons metálicos, que passam de íons livres para hidróxidos metálicos, novamente há um decréscimo na capacidade de ligação dos metais.

Concluimos, assim, que a faixa de pH ideal para ligação do papel de troca iônica P81 está entre 4 e 9. Os valores observados para o rio Capivari, portanto, demonstram que o dispositivo é adequado para tais condições.

A condutividade, que depende das concentrações iônicas e da temperatura, indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, podendo representar uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados (CETESB, 2013). A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água e aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. É de se esperar, portanto, a redução dos valores no período de chuvas, onde há maior diluição.

Os valores de condutividade medidos apontam impacto no curso d'água objeto deste estudo, porém não fornecem uma estimativa da concentração de determinado elemento.

O conhecimento da força iônica também é necessário, pois esta afeta especificamente a capacidade de ligação do papel P81. Em valores mais elevados, a capacidade de ligação do agente ligante decresce. Mesmo assim, LI et al. (2002) observaram que, quando a força iônica foi ajustada com NaNO_3 1 mol L^{-1} , a capacidade máxima de ligação para determinados metais pela membrana foi superior a 60%. Por sua vez, para valores menores de força iônica, foram observados melhores resultados em termos de coeficiente de difusão.

LARNER e SEEN (2005) encontraram o valor limitante em $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$). Abaixo deste valor, a difusão dos íons através da camada difusiva é afetada. Todavia, tanto as soluções sintéticas quanto as amostras reais deste estudo tinham força iônica adequada para a análise.

5.2. Curva de sensibilidade para ED-XRF

A partir dos filmes finos dos padrões do fabricante MicroMatter, que possuem concentração superficial conhecida, foram determinadas as sensibilidades para cada elemento. Com estes valores, foi obtida uma curva da sensibilidade em função do número atômico para os elementos na faixa de energia de interesse. Assim, na ausência de padrões que permitam determinar experimentalmente a sensibilidade de determinado elemento, pode-se recorrer a uma estimativa de sua sensibilidade elementar, através da curva mencionada.

A Tabela 5.2 apresenta a sensibilidade obtida experimentalmente a partir da análise do padrão de cada elemento. Cumpre ressaltar que, quando o padrão estava na forma de óxido ou fluoreto, foi considerada somente a concentração do elemento de interesse.

Tabela 5.2 - Concentrações superficiais dos elementos nos padrões da MicroMatter, número atômico e sensibilidade obtida experimentalmente para cada elemento.

Elemento	Número Atômico (Z)	Concentração elementar ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Sensibilidade (cps $\text{cm}^2 \mu\text{g}^{-1} \mu\text{A}^{-1}$)
Al (Al)	13	46,50	0,002
Si (SiO)	14	32,20	0,011
K (KCl)	19	24,21	0,056
Ca (CaF ₂)	20	30,90	0,066
Sc (ScF ₃)	21	21,90	0,072
Ti (Ti)	22	43,30	0,221
Mn (Mn)	25	60,00	0,317
Fe (Fe)	26	49,40	0,344
Cu (Cu)	29	42,30	0,363
Zn (ZnTe)	30	16,20	0,351
Se (Se)	34	49,50	0,293
Sr (SrF ₂)	38	32,70	0,244
Ba (BaF ₂)	56	47,00	0,067
Pb (Pb)	82	48,30	0,093

Foram elaboradas duas curvas de sensibilidade para os elementos da série K. Uma para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$ (Figura 5.2), onde se utilizou a energia de 15 kV, e outra para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$ (Figura 5.3), com energia de 30 kV. Não foi construída curva de sensibilidade para os elementos da série L, pois foram utilizados apenas dois padrões ($_{56}\text{Ba}$ e $_{82}\text{Pb}$).

Através das curvas, observa-se que os valores obtidos para os coeficientes de correlação (R^2) indicam que os ajustes efetuados a partir dos dados experimentais estão adequados.

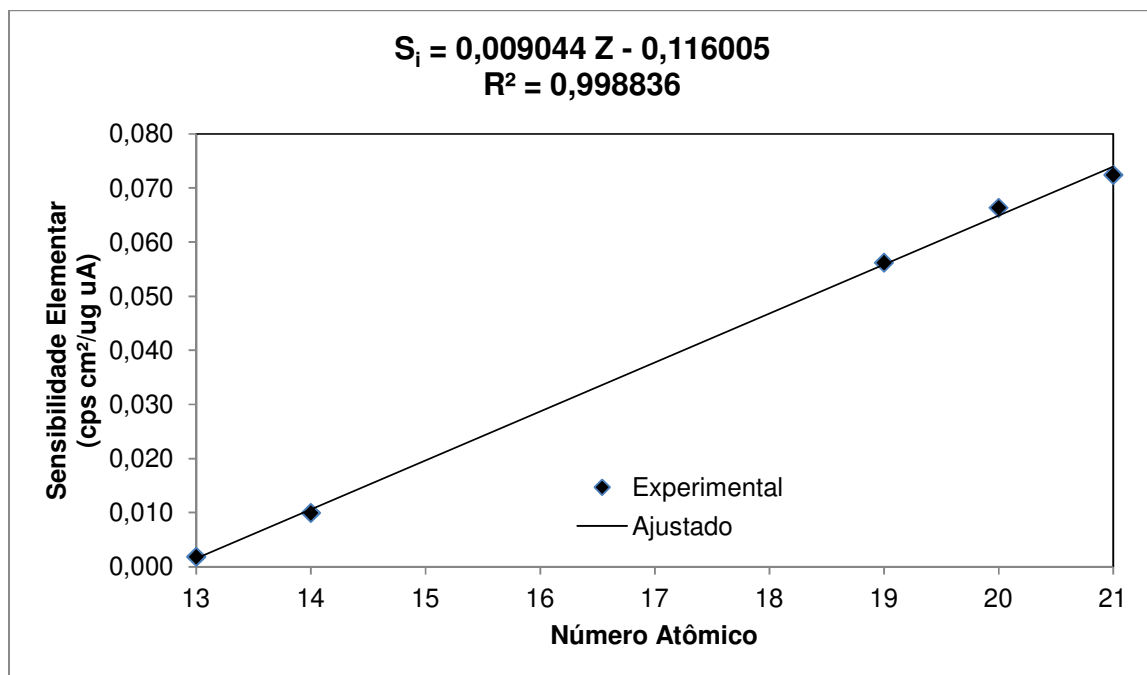


Figura 5.2 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$.

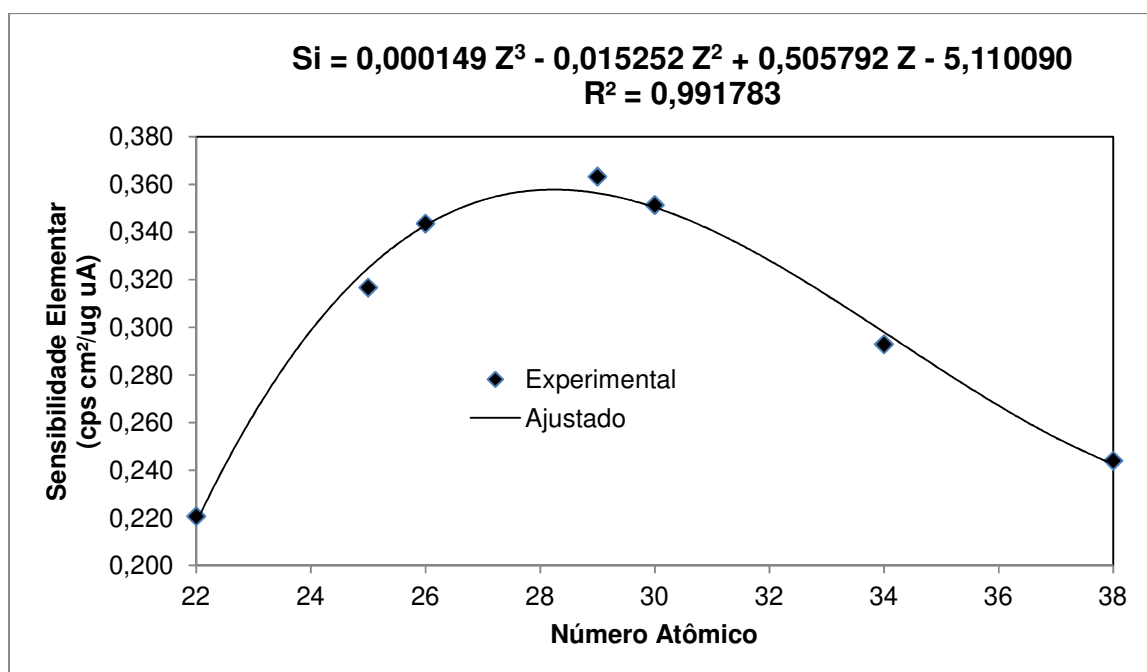


Figura 5.3 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$.

5.3. Curva de sensibilidade para SR-TXRF

As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam os valores das concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão, para determinação das sensibilidades para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 5.3 - Concentração (mg L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrão				
		1K	2K	3K	4K	5K
Na	11	2	4	6	8	10
Al	13	2	4	6	8	10
Si	14	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Ca	20	0,2	0,4	0,6	0,8	1
V	23	1	2	3	4	5
Cr	24	1	2	3	4	5
Mn	25	1	2	3	4	5
Fe	26	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Co	27	1	2	3	4	5
Ni	28	2	4	6	8	10
Cu	29	1	2	3	4	5
Zn	30	2	4	6	8	10
Ga	31	10,25	10,25	10,25	10,25	10,25
As	33	2	4	6	8	10
Se	34	2	4	6	8	10
Mo	42	2	4	6	8	10

Tabela 5.4 - Concentração (mg L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrão				
		1L	2L	3L	4L	5L
Ag	47	2	4	6	8	10
Cd	48	2	4	6	8	10
Sb	51	2	4	6	8	10
Ba	56	1	2	3	4	5
Tl	81	2	4	6	8	10
Pb	82	2	4	6	8	10

A partir das soluções padrão, foram determinadas as sensibilidades para cada elemento e efetuado o ajuste dos valores experimentais, com a finalidade de obter uma curva da sensibilidade em função do número atômico para os elementos na faixa de energia de interesse. Para aqueles que não se têm padrões disponíveis, a sensibilidade foi calculada por interpolação. As sensibilidades elementares são apresentadas nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5 - Sensibilidade relativa experimental, para os elementos da série K.

Elemento	Número Atômico (Z)	Sensibilidade relativa experimental (adimensional)
Al	13	0,0167
Ca	20	0,1202
V	23	0,3006
Cr	24	0,4395
Mn	25	0,7026
Fe	26	1,1313
Co	27	1,1755
Ni	28	1,3419
Cu	29	1,2995
Zn	30	1,2617
Ga	31	1,0000
As	33	0,6170
Se	34	0,5176
Mo	42	0,0174

Tabela 5.6 - Sensibilidade relativa experimental, para os elementos da série L.

Elemento	Número Atômico (Z)	Sensibilidade relativa experimental (adimensional)
Sb	51	0,0172
Ba	56	0,1278
Tl	81	0,3087
Pb	82	0,1640

Com os dados das referidas tabelas, foram obtidas as curvas de sensibilidade relativa para as séries K e L dos elementos, apresentadas nas Figuras 5.4 e 5.5.

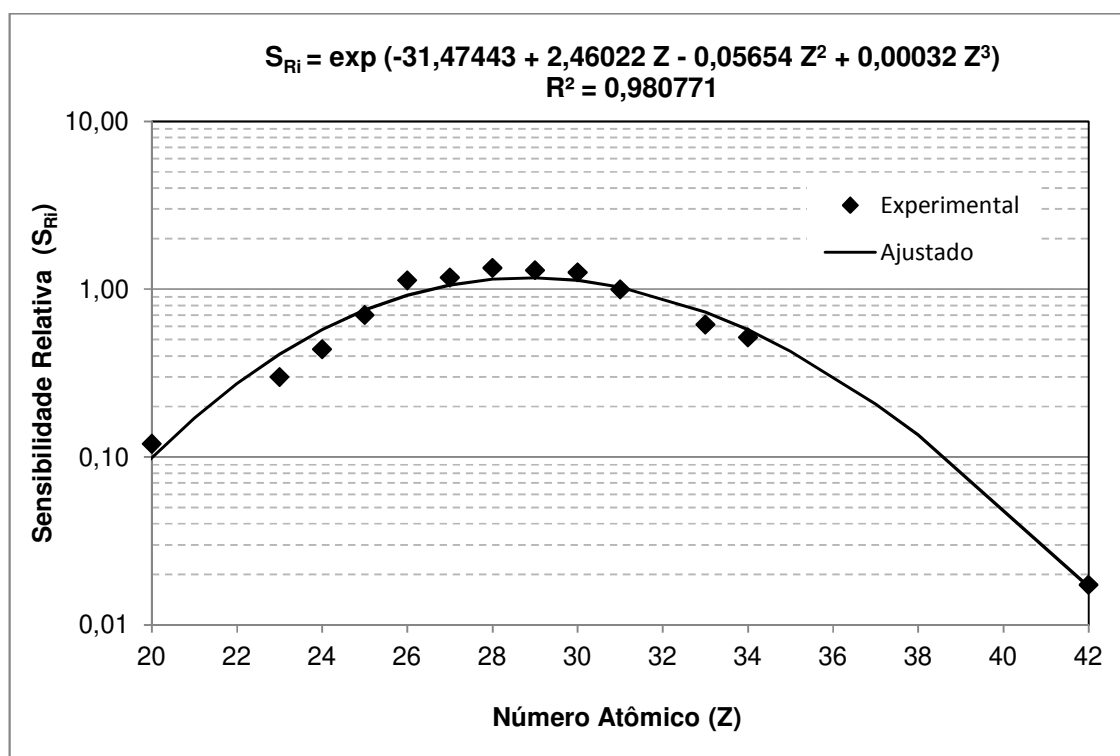


Figura 5.4 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos da série K.

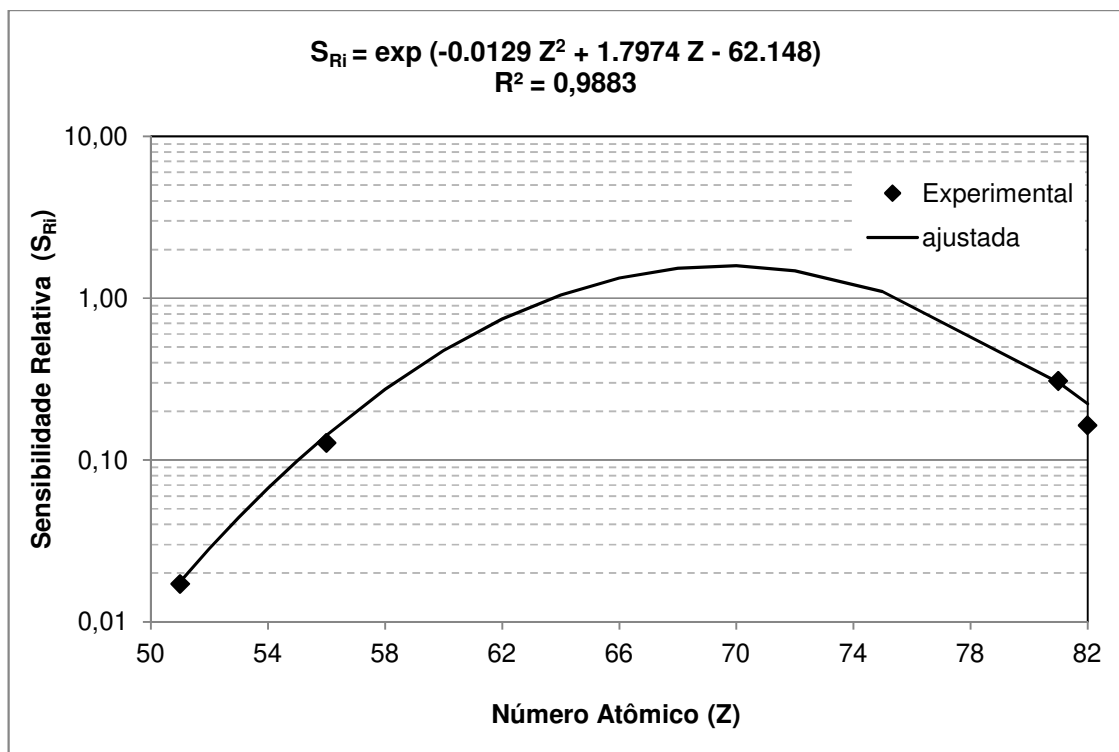


Figura 5.5 - Curva de sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos da série L.

Novamente, observa-se que os valores obtidos para os coeficientes de correlação (R^2) indicam que os ajustes efetuados a partir dos dados experimentais estão adequados.

5.4. Fator de absorção da P81 para DGT e ED-XRF

Para o cálculo do fator de absorção, foi utilizado o programa AXIL, onde foram inseridos inicialmente os ângulos de excitação, igual a 60° , e de detecção, de 45° . Outro dado necessário é a densidade superficial da amostra, que corresponde à relação massa/área do papel P81. A massa média obtida, através de balança analítica, foi de 43,20 mg. A área, por sua vez, foi calculada considerando que o diâmetro do P81

fornecido pelo fabricante é de 25 mm, resultando numa área de 4,91 cm². Portanto a densidade superficial obtida foi de 8,80 mg cm⁻².

Ainda, para o cálculo é necessário se conhecer a composição da amostra, que sabe-se é fosfato de celulose, mas para o cálculo foi considerada apenas a celulose, C₆H₁₀O₅, obtendo-se as frações molares de 0,444 de carbono, 0,062 de hidrogênio e 0,494 de oxigênio. A influência do grupo fosfato não foi considerada na matriz, pois a mesma é composta majoritariamente de celulose. Ainda, para analitos de número atômico maior que o do potássio, o pequeno percentual do grupo de fosfato na matriz não afeta de modo significativo o fator de absorção.

Depois, é necessário inserir a energia de excitação dos raios X. Foi considerada a energia com intensidade máxima no espectro contínuo, que corresponde a 2/3 da energia máxima dos raios X produzidos pelo tubo. Assim, para os elementos do ¹¹Na ao ²¹Sc, onde foi utilizada tensão no tubo de 15 kV, a energia de excitação foi de 10 KeV. Para os elementos do ²²Ti ao ⁹²U, onde a tensão no tubo era de 50 kV, obtivemos o valor de 33,3 kV (ALMEIDA, 2011).

Enfim, foi inserida a energia dos elementos para cada série, onde foram listados os valores constantes na literatura (BEARDEN, 1967). Concluída a inserção dos referidos dados, obtivemos os fatores de absorção calculados pelo programa, os quais são relacionados nas tabelas a seguir.

Tabela 5.7 – Energia (E) e Fator de absorção para cada elemento calculado para o papel de fosfato de celulose para os elementos do ¹¹Na ao ²¹Sc.

Elemento	E (keV)	Fator de Absorção
Al	1,487	0,072
Si	1,740	0,111
P	2,013	0,168
S	2,308	0,245
Cl	2,622	0,339
K	3,313	0,541
Ca	3,691	0,631
Sc	4,089	0,706

Tabela 5.8 - Energia (E) e Fator de absorção para cada elemento calculado para o papel de fosfato de celulose para os elementos do ^{22}Ti ao ^{92}U .

Elemento	E (keV)	Fator de Absorção
Ti	4,509	0,771
V	4,950	0,821
Cr	5,412	0,859
Mn	5,895	0,889
Fe	6,400	0,912
Co	6,925	0,930
Ni	7,473	0,944
Cu	8,042	0,954
Zn	8,632	0,963
Sr	14,142	0,990
Pb	12,614	0,987

5.5. Coeficiente de difusão para DGT e ED-XRF

Tendo sido calculados os valores de sensibilidade elementar e de fator de absorção, utilizamos os valores de intensidade fluorescente, obtidos através da análise por ED-XRF para avaliação da solução padrão. Através desta, obtivemos a concentração superficial e, considerando a área ativa do dispositivo, foi encontrada a massa retida de cada metal no papel P81, apresentada na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Média das massas retidas no papel P81 e desvio padrão em μg , para cada elemento, após imersão em solução padrão por 48 h.

Elemento	Massa (μg)	Desvio padrão (μg)
Ca	43,66	1,38
Cr	8,07	0,94
Cu	8,08	0,45
Fe	5,69	2,72
Ni	6,03	2,08
Pb	14,68	1,23
Zn	10,30	0,63

Dentre as massas retidas, destaca-se a massa do elemento Ca. Durante as análises, observamos que o Ca foi encontrado em elevada concentração em todas as amostras, inclusive no branco analítico, indicando que o elemento é um contaminante do papel de troca iônica. Por esta razão, não o consideramos como elemento de interesse deste estudo, pois os resultados obtidos podem nos conduzir a equívocos durante a interpretação.

Também se nota valor superior para o Zn e Cu em relação ao Ni, confirmando-se a maior afinidade destes metais pelo papel P81, conforme previsto por LI et al. (2002).

Tendo sido obtidos os valores de massa, os mesmos foram inseridos na Equação da DGT para obtenção dos valores de coeficiente de difusão, os quais estão relacionados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Médias dos coeficientes de difusão e respectivos desvios padrão para cada elemento, após imersão em solução padrão por 48 h, a 22°C.

Elemento	Coeficiente de Difusão ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	Desvio Padrão ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
Cr	1,46	0,25
Cu	1,46	0,08
Fe	1,03	0,49
Ni	1,09	0,37
Pb	2,65	0,22
Zn	1,86	0,11

O coeficiente de difusão representa a capacidade de determinado elemento em se difundir através do papel cromatográfico 3 MM. Ao determiná-lo para uma solução sintética contendo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ dos elementos Zn, Cu e Ni, a 23°C, ALMEIDA (2011) obteve, respectivamente, os seguintes valores: 1,76; 1,74; e $1,72 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Desta forma, concluímos que os mesmos estão compatíveis com os valores obtidos, indicando que o dispositivo foi adequadamente aplicado. As diferenças nos valores obtidos, quando comparamos com os dados do referido autor, devem-se às alterações entre os próprios lotes dos papéis 3 MM.

Os coeficientes de difusão para as temperaturas médias do rio Capivari foram corrigidos, aplicando-se a equação de Stokes-Einstein, tendo sido obtidos os valores indicados na Tabela 5.11.

A velocidade do transporte de massa depende não somente do gradiente de concentração, mas também da temperatura. Para um dado gradiente de concentração, as moléculas em uma amostra quente se difundem muito mais rapidamente do que as que estiverem em uma amostra fria (ATKINS & DE PAULA, 2004). O aumento do coeficiente de difusão com a temperatura, portanto, é esperado em virtude da difusão mais rápida das espécies de interesse presentes na água. Tal resultado aponta a importância do efeito da temperatura na difusão, que pode afetar significativamente a aplicação da técnica da DGT em virtude da sazonalidade.

Tabela 5.11 - Coeficientes de difusão (D) para íons metálicos para a DGT, corrigidos para as temperaturas de 18 a 26°C (variação do rio Capivari).

T (°C)	D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)					
	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
18	1,15	1,15	0,81	0,86	2,08	1,46
19	1,22	1,22	0,86	0,91	2,22	1,56
20	1,38	1,38	0,97	1,03	2,50	1,76
21	1,46	1,46	1,03	1,09	2,65	1,86
22	1,46	1,46	1,03	1,09	2,65	1,86
23	1,54	1,54	1,09	1,15	2,80	1,97
24	1,63	1,63	1,15	1,21	2,95	2,07
25	1,71	1,71	1,21	1,28	3,11	2,18
26	1,80	1,80	1,27	1,34	3,27	2,29

5.6. Concentração dos metais através da DGT e ED-XRF

Adiante, serão apresentadas as determinações efetuadas através da DGT para cada metal, com posterior análise do papel P81 através da ED-XRF, para os quatro pontos avaliados.

5.6.1. Zinco

O zinco foi encontrado em praticamente todas as amostras. Os resultados para as determinações efetuadas in situ, durante a estação seca e úmida, são apresentados no gráfico representado na Figura 5.7.

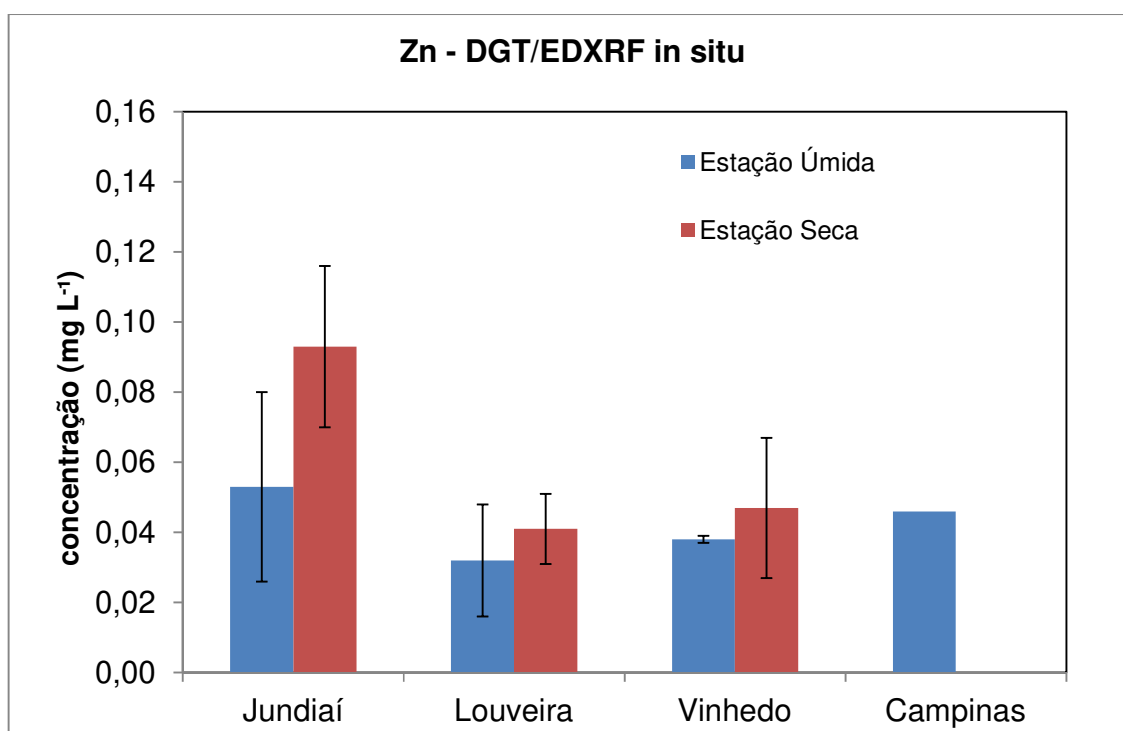


Figura 5.6 – Concentração de zinco (mg L⁻¹) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.

A análise através do acoplamento DGT/ED-XRF in situ indicou concentrações médias de zinco entre 0,03 e 0,09 mg L⁻¹. Ao aplicar o teste t aos resultados obtidos, não foi observada diferença significativa entre as concentrações nas estações seca e úmida. Era esperado um aumento na concentração de metais na estiagem, em decorrência do diferente regime hídrico, resultando em menor volume de água. Entretanto, na estiagem também há um aumento na concentração de matéria orgânica para complexação com as espécies metálicas lábeis, o que pode reduzir a concentração das mesmas.

Para fins comparativos, notamos que a análise efetuada pela CETESB (2013) no mesmo período, para pontos em Jundiaí e Louveira, reporta a concentração total de zinco inferior a 0,1 mg L⁻¹. Para pontos em Vinhedo e Campinas, a concentração total do metal foi de 0,2 mg L⁻¹. Sabe-se que as concentrações totais e dissolvidas tendem a serem superiores à concentração lábil, ou, caso contrário, há indícios problemas analíticos ou contaminação (WALLNER-KERSANACH et al., 2009). Os valores obtidos experimentalmente através da DGT para concentração lábil foram inferiores aos valores oficiais de concentração total (não há valores para concentração dissolvida).

Para o acoplamento DGT/ED-XRF com imersão em laboratório, os resultados são apresentados na Figura 5.8.

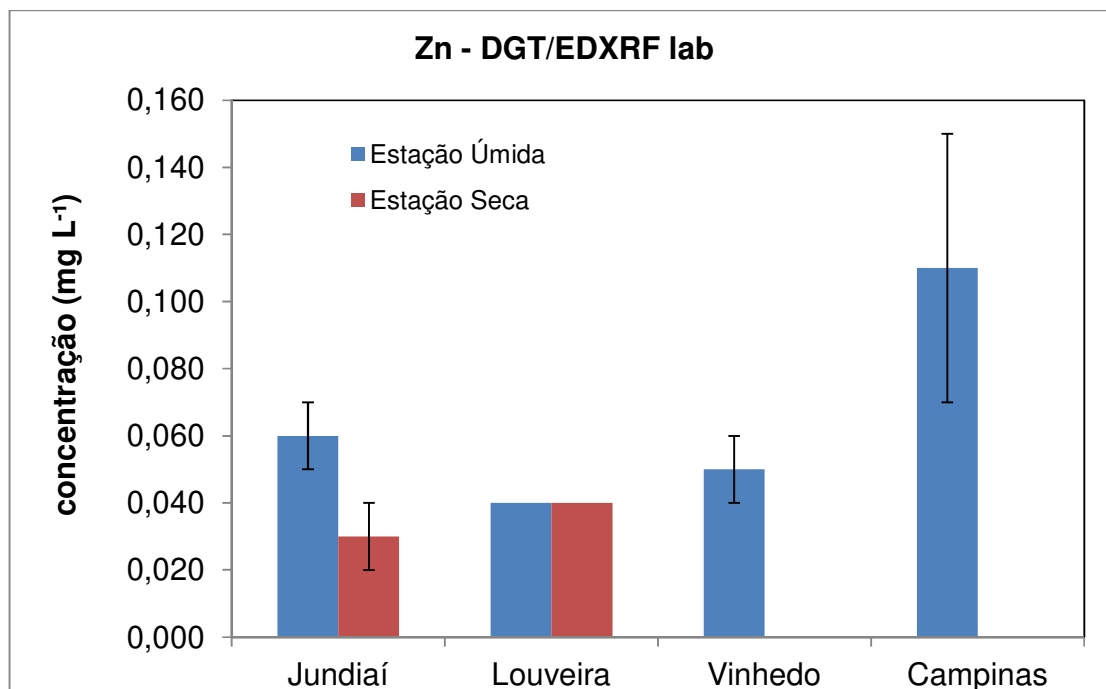


Figura 5.7 - Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.

Cabe informar que os papéis utilizados para imersão nas águas coletadas em Vinhedo foram danificados (parcialmente amassados) durante o manuseio, prejudicando a análise por ED-XRF. Desta forma, a falta de valores não corresponde à ausência de metal neste ponto.

A análise através do acoplamento DGT/ED-XRF em laboratório indicou concentrações médias de zinco entre 0,03 e 0,11 mg L^{-1} . Ao comparar os resultados obtidos in situ e em laboratório, foi observada diferença significativa, com exceção ao ponto em Louveira. Um dos principais motivos é a degradação da amostra, pois, sabe-se que a especiação pode sofrer modificações durante o transporte, preservação e processo de amostragem (LI et al., 2006).

Em laboratório se estudou apenas uma pequena porção da água do rio, sem considerar o intemperismo. Por sua vez, na condição in situ, os sensores estavam expostos à chuva e variações na temperatura. Ainda, há possibilidade de adulteração

das amostras de água durante a coleta ou transporte, resultando em um aumento da concentração de metais em relação à amostragem in situ.

Tanto na análise in situ quanto em laboratório, não foi detectado Zn lábil na estação seca, no ponto em Campinas. Tal fato pode ser atribuído à complexação do metal com a matéria orgânica, presente em concentração elevada. Neste ponto, de acordo com a medida realizada pela CETESB (2013) para o mesmo período, a concentração de carbono orgânico dissolvido foi de 6,29 mg L⁻¹.

Na ausência de uma legislação específica para a concentração lábil, comparamos os valores obtidos com os valores estipulados para concentração total pela Resolução do CONAMA (Tabela 3.1), observando que os mesmos atenderiam aos padrões.

5.6.2. Cobre

Os resultados para o cobre lábil, com aplicação da DGT in situ, encontra-se na Figura 5.9, tendo sido calculados valores entre 0,048 e 0,106 mg L⁻¹.

O cobre também foi identificado em várias amostras, apresentando-se como elemento de preocupação no manancial de estudo. O teste estatístico indicou diferença significativa entre as concentrações nas estações seca e úmida. Há, porém, pouca variação entre as concentrações determinadas em diferentes pontos, indicando que, no caso do cobre, a fonte de contaminação é mais difusa do que pontual.

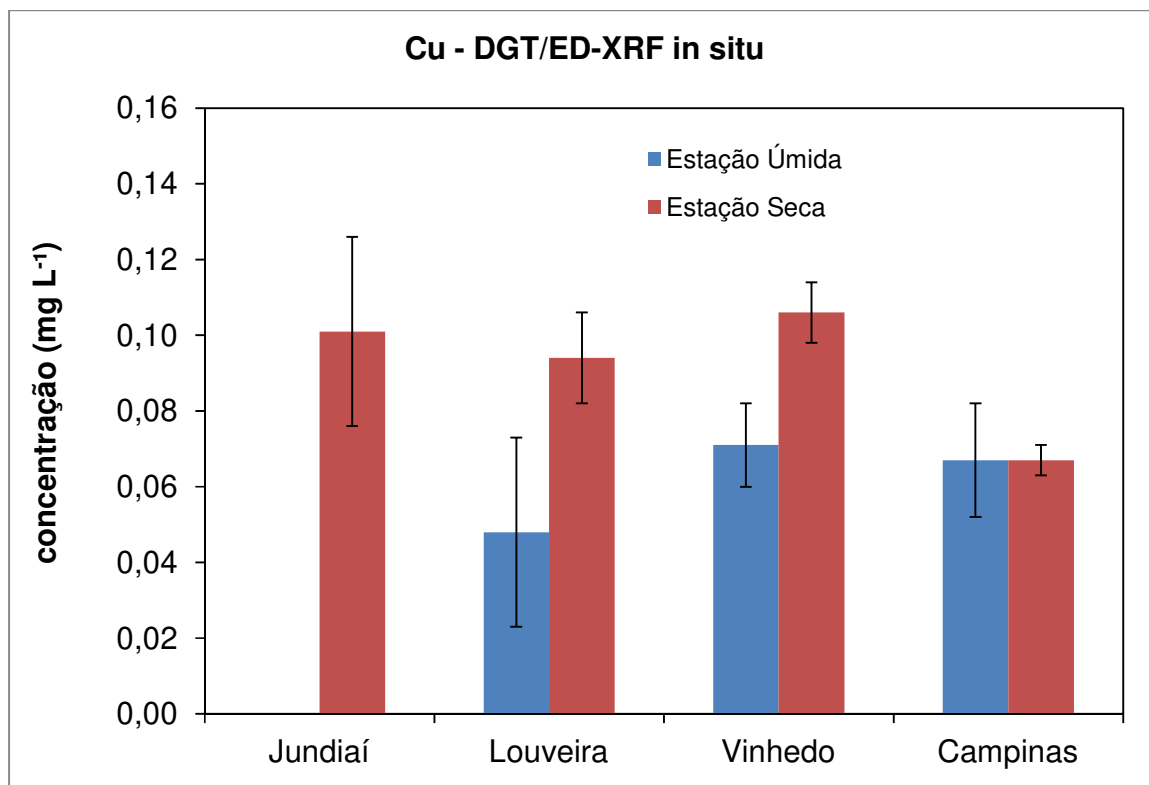


Figura 5.8 – Concentração de cobre (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.

Na amostragem in situ, é possível observar a maior concentração durante a estação seca, em virtude da menor diluição. O efeito da sazonalidade, contudo, não é observado na amostragem em laboratório, onde os sensores não estão expostos às mudanças climáticas, principalmente às chuvas intensas ocorridas durante o verão, que contribuem para oscilação da temperatura da água. Os resultados para a imersão efetuada em laboratório são apresentados na Figura 5.10, com valores de concentração lábil entre 0,07 e 0,09 mg L^{-1} .

Por sua vez, o teste não indicou diferença significativa entre as médias obtidas após imersão in situ e em laboratório. Salienta-se que os papéis utilizados para imersão em laboratório com as águas coletadas em Vinhedo foram danificados, assim a falta de valores não corresponde à ausência de metal neste ponto.

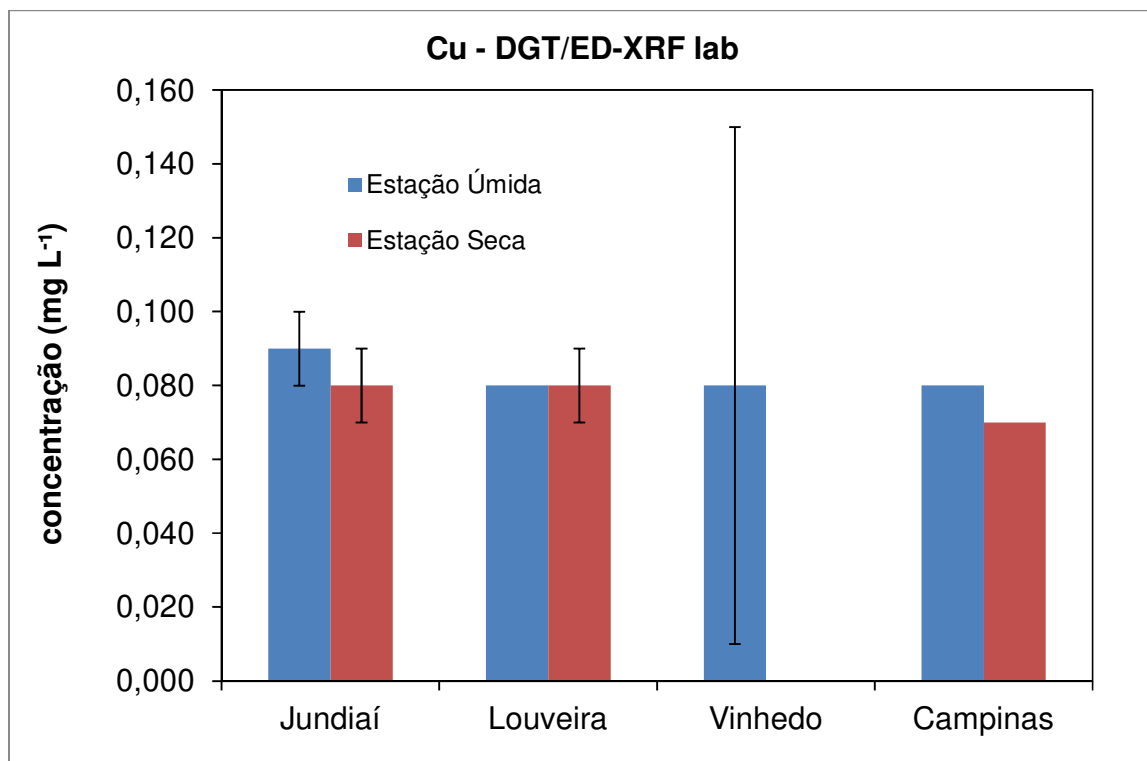


Figura 5.9 – Concentração de cobre (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.

Comparando-se os valores encontrados para a concentração lábil com os limites estipulados para a concentração dissolvida da Resolução do CONAMA (Tabela 3.1), observamos que as concentrações de cobre excederiam ao permitido em todos os pontos.

Para períodos e pontos próximos aos avaliados, a CETESB (2013) obteve concentrações de cobre dissolvido inferiores a $0,005 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores obtidos para a concentração lábil, tanto in situ quanto em laboratório, superam significativamente o reportado nos relatórios governamentais. Segundo WALLNER-KERSANACH e cols. (2009), esta situação seria um indicativo de contaminação das amostras. Contudo, é necessário ressaltar que as determinações realizadas através deste estudo foram avaliadas por uma metodologia diferente, em diferentes condições, dificultando o estabelecimento de comparações.

Ao analisar o papel cromatográfico P81 antes da descontaminação através da ED-XRF, notou-se a presença de cobre e ferro, indicando que estes metais facilmente contaminam o agente ligante. Contudo, a descontaminação do P81 com HNO_3 foi bem sucedida. Também foi preparado um branco analítico, que teve suas concentrações descontadas. Portanto, caso a contaminação tenha ocorrido de fato, pode ter sido em outra etapa do procedimento analítico.

5.6.3. Ferro

A amostragem com a DGT e análise por ED-XRF para o ferro, in situ, resultou nos valores indicados no gráfico representado na Figura 5.11.

Foram obtidos valores de concentração lábil entre 0,02 e 0,42 mg L^{-1} durante a estação úmida. Na estação seca, a concentração variou de 0,23 mg L^{-1} até atingir concentrações excessivamente elevadas (4,17 e 3,93 mg L^{-1} , respectivamente), em Louveira e Vinhedo, sendo superiores ao permitido pela Resolução do CONAMA para a concentração total em Classe 2 (Tabela 3.1).

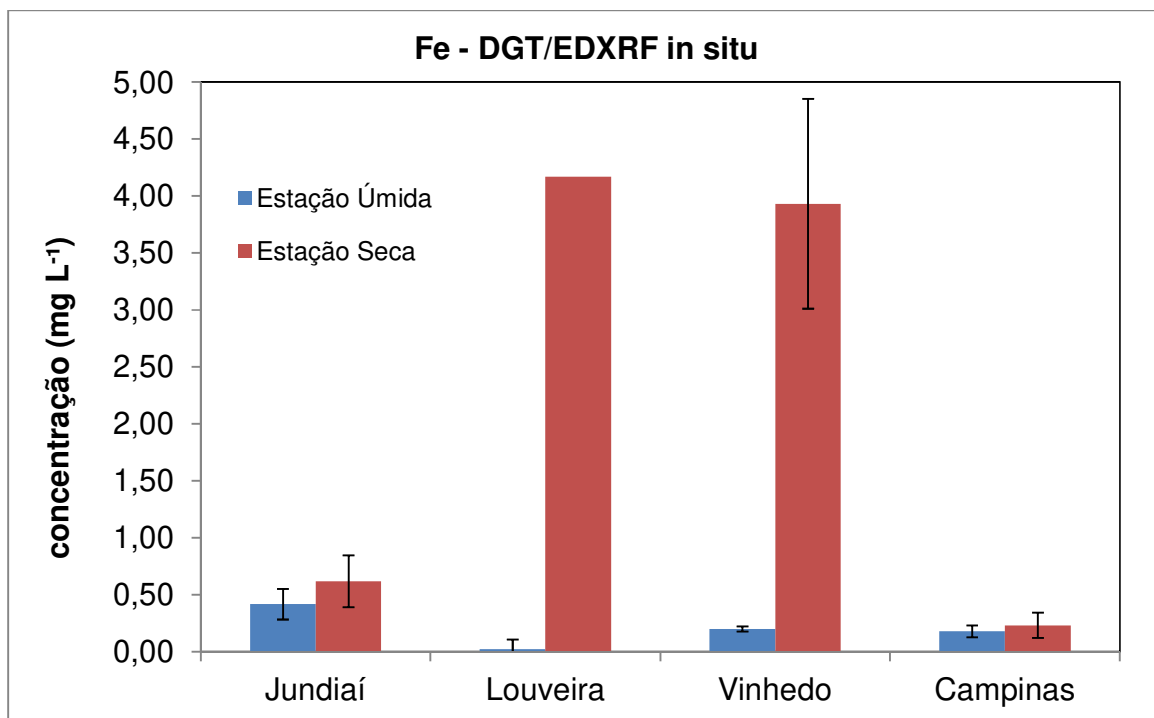


Figura 5.10 – Concentração de ferro (mg L⁻¹) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.

Os relatórios da CETESB (2013), para locais e períodos próximos, reportam valores de ferro dissolvido entre <0,3 a 0,5 mg L⁻¹. Com exceção aos valores obtidos para a DGT para Louveira e Vinhedo na estação seca, os demais resultados de concentração lábil são inferiores ao valores de concentração dissolvida, indicando que não houve contaminação durante a aplicação da técnica em questão nos demais pontos avaliados.

Para a imersão efetuada em laboratório, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 5.12.

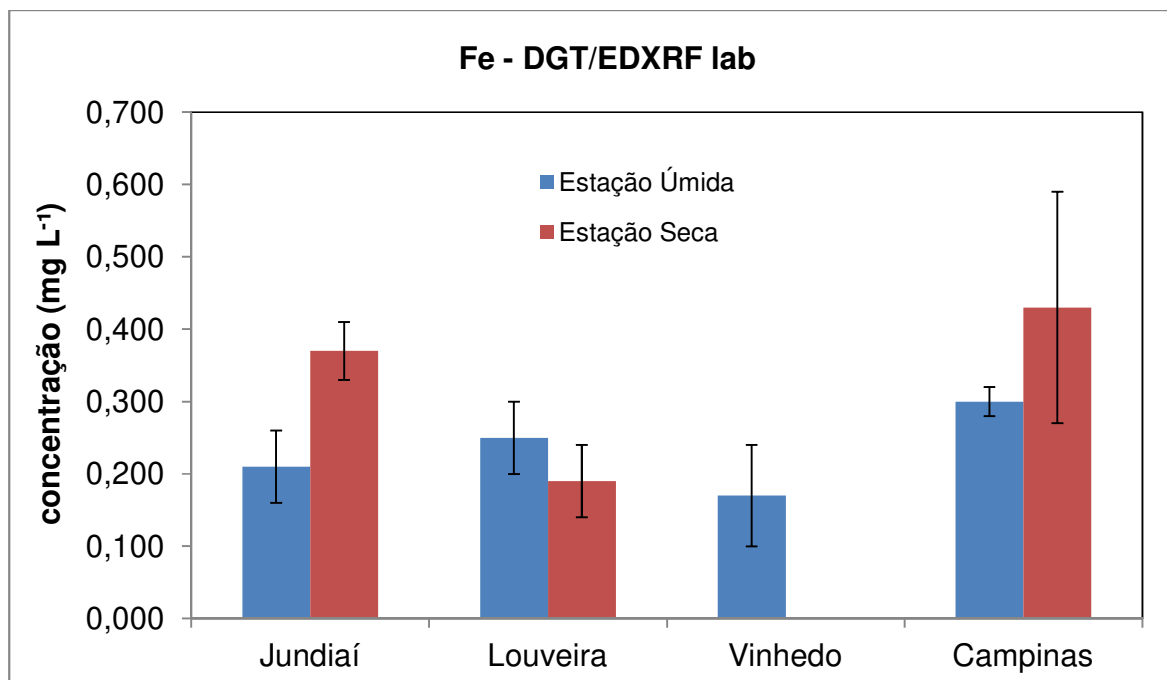


Figura 5.11 – Concentração de ferro (mg L⁻¹) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.

Mais uma vez, ressalta-se que os papéis utilizados para imersão em laboratório com as águas coletadas em Vinhedo foram danificados, assim a falta de valores não corresponde à ausência de metal neste ponto.

Com exceção às elevadas concentrações médias obtidas em Louveira e Vinhedo, não foi encontrada diferença significativa para as concentrações de ferro nas estações seca e úmida. A diferença também não foi significativa quando se comparou a aplicação da DGT in situ e em laboratório.

Desta forma, conclui-se que a elevada concentração de ferro durante a imersão in situ pode ser atribuída a alguma contaminação durante o manuseio dos dispositivos da DGT, uma vez, conforme exposto no item 5.6.3, o ferro também pode ser considerado um contaminante para o agente ligante. Ademais, não era de se esperar uma concentração elevada para o ferro, uma vez que na água há formação de hidróxido de ferro III, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, e de seus complexos, que são considerados não lábeis (DÍAZ et al., 2012).

5.6.4. Níquel

O níquel foi encontrado em poucas amostras, porém em concentrações preocupantes. Os gráficos das Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os valores encontrados.

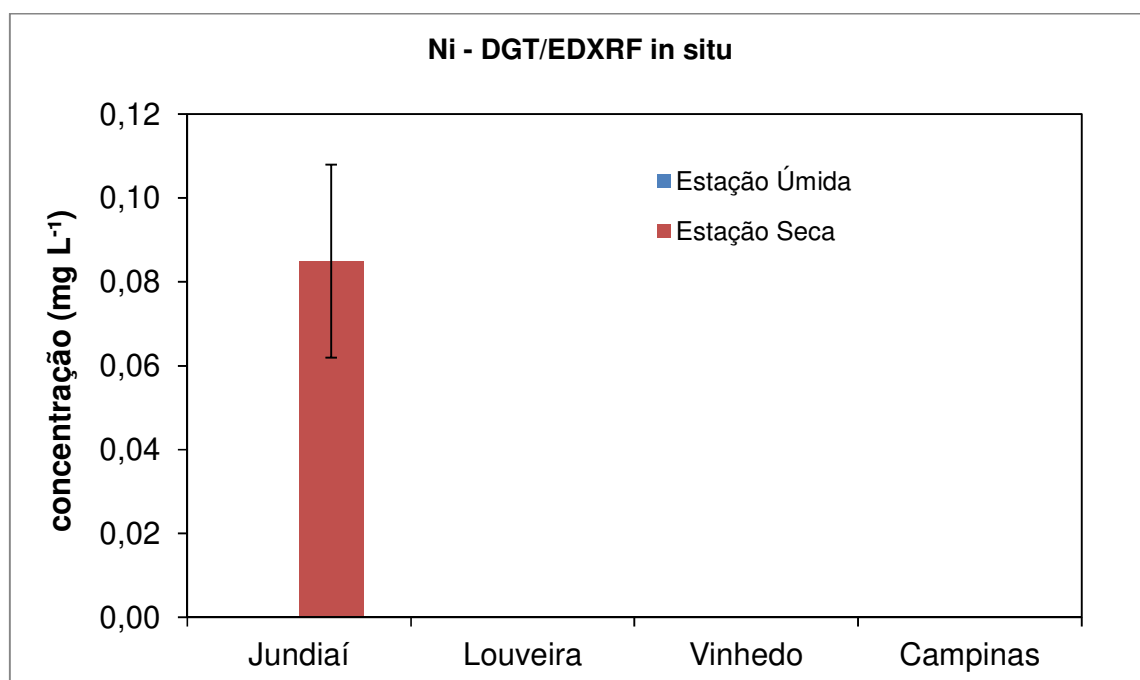


Figura 5.12 – Concentração de níquel (mg L⁻¹) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.

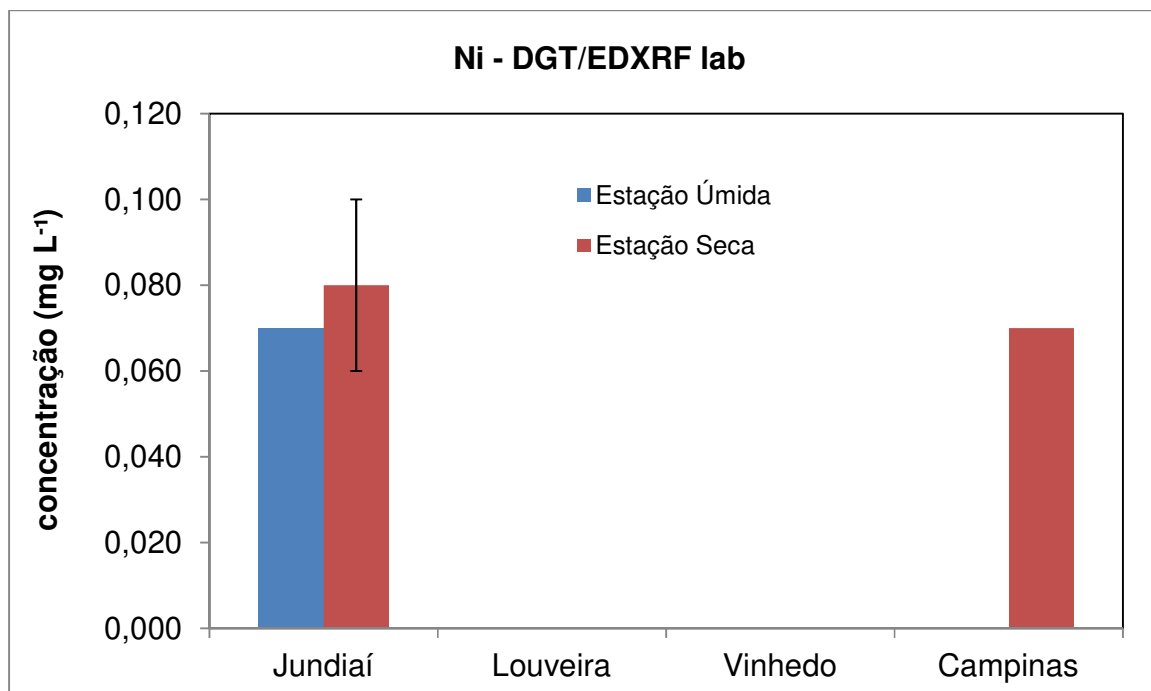


Figura 5.13 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da ED-XRF.

Ao contrário do esperado, o níquel foi identificado no local menos urbanizado e mais próximo à nascente, no município de Jundiaí. O resultado indica que o metal pode estar associado a uma fonte de poluição pontual ou à contaminação do lençol freático.

Não foi observada diferença significativa para a média encontrada em Jundiaí em laboratório e in situ. Contudo, a análise em laboratório indicou o aparecimento de níquel em outros dois pontos (Jundiaí na estação úmida e Campinas, na seca). Tal diferença pode ser em virtude de alguma descarga pontual ocorrida nas proximidades da coleta ou alguma contaminação ocorrida durante as etapas de coleta ou manuseio da amostra. Este resultado reforça a influência da amostragem nos resultados de análise de água.

Comparando-se os valores encontrados para o teor lábil com os limites estipulados por Resolução do CONAMA (Tabela 3.1), observamos que as concentrações de Ni estão acima do valor máximo permitido.

5.6.5. Outros elementos

Dentre os elementos de interesse investigados, que são aqueles contidos na solução padrão (Ca, Pb, Zn, Cr, Ni, Fe e Cu), apenas Ca, Zn, Ni, Fe e Cu foram encontrados nas amostras.

A não observância do Cr nas análises, embora este tenha sido reportado no referido relatório da CETESB (2013), deve-se em virtude da formação de Cr(OH)_3 em pH superior a 5. Similarmente, o Al^{3+} também está sob a forma de hidróxido, Al(OH)_3 , portanto não foi detectado, embora se saiba que é um elemento frequentemente encontrado. Desta forma, há diminuição da concentração lábil desses elementos, muitas vezes não sendo mensuráveis através da DGT.

Além dos elementos de interesse, foram observados nos espectros obtidos através da ED-XRF, o potássio (K), manganês (Mn), bário (Ba) e estrôncio (Sr), conforme Figuras 5.15 a 5.18.

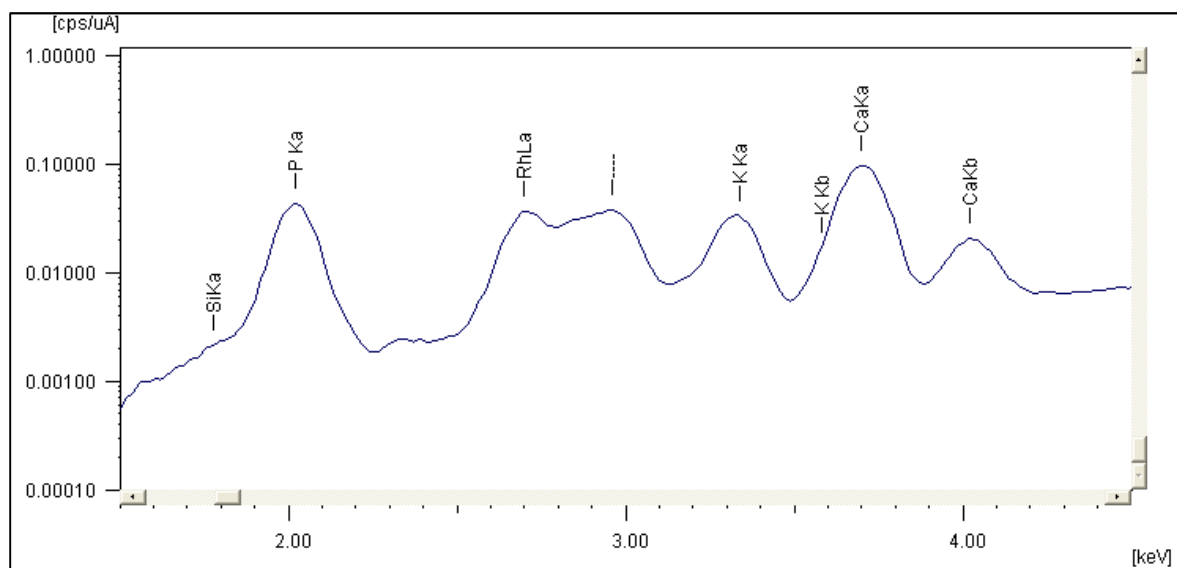


Figura 5.14 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Jundiá, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$.

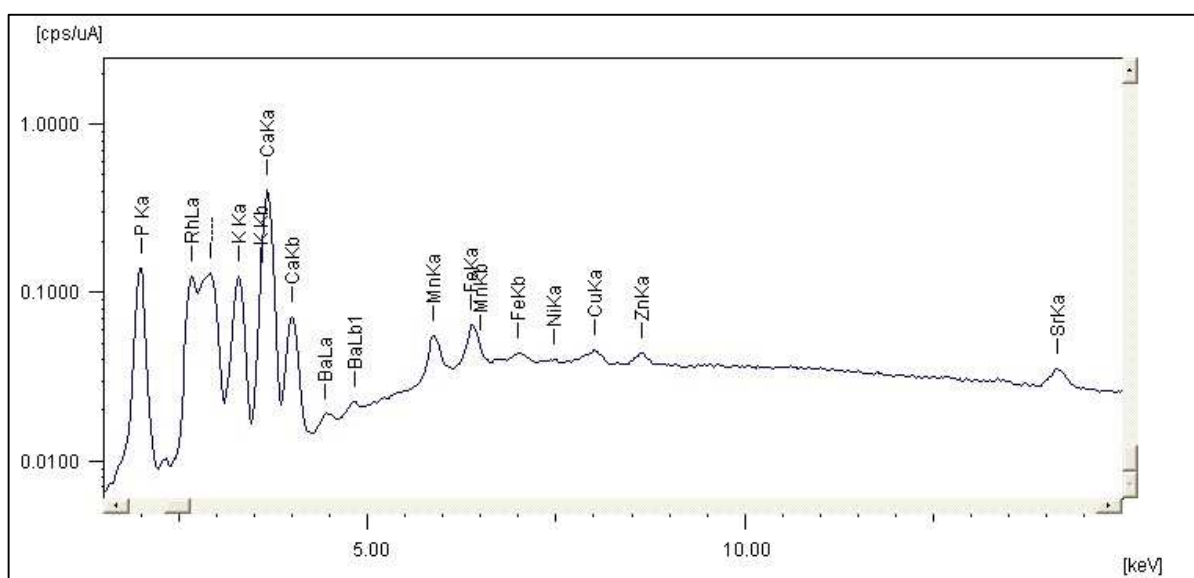


Figura 5.15 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Jundiá, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$.

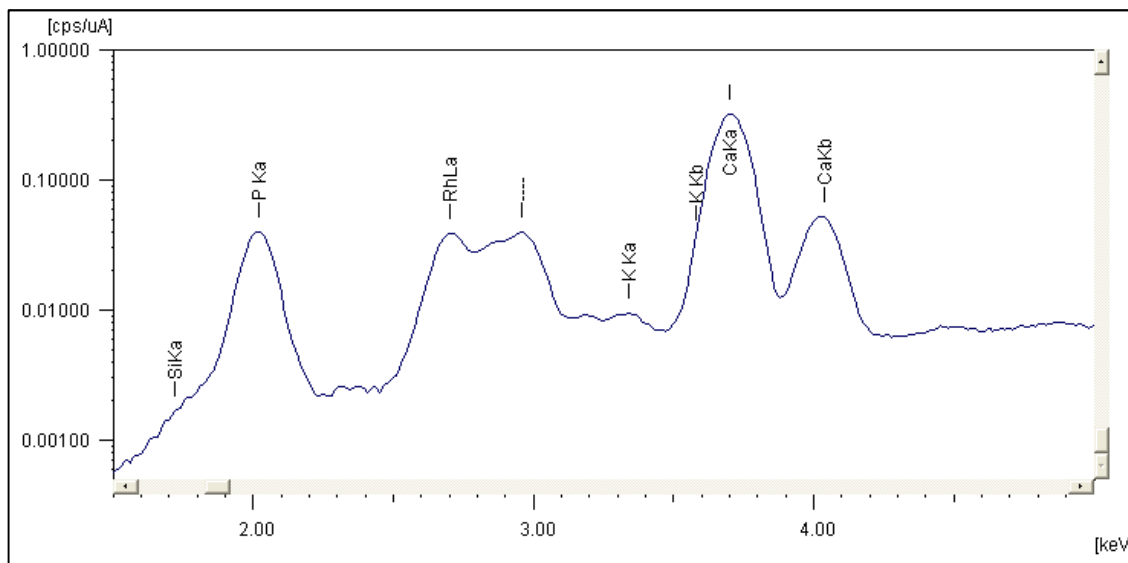


Figura 5.16 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Campinas, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{11}\text{Na}$ ao $_{21}\text{Sc}$.

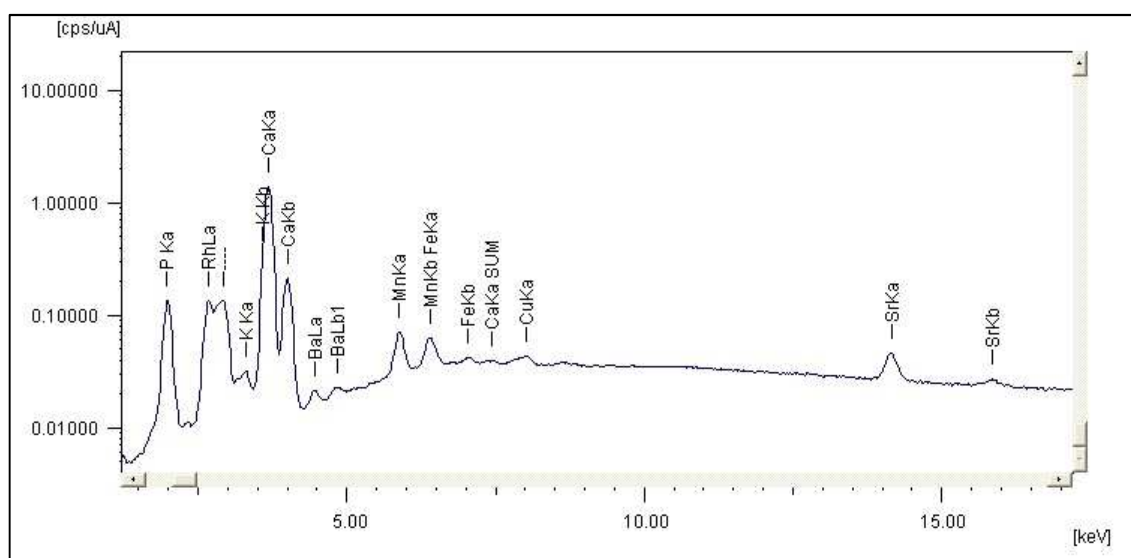


Figura 5.17 - Espectro dos raios X característicos de uma amostra coletada no rio Capivari em Campinas, na estação seca, através de imersão in situ, para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{92}\text{U}$.

Em termos qualitativos, pouca diferença é observada na composição da água entre o entorno da nascente do Rio Capivari, na área rural, e no município de Campinas, após ter percorrido região intensamente industrializada.

Para cálculo da concentração dos outros elementos encontrados na amostra, seria necessário possuir o coeficiente de difusão. No caso do manganês, considerar-se-á o coeficiente de difusão calculado por ALMEIDA et al. (2012), correspondente a $1,67 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 23°C . Após efetuar a devida correção através da equação de Stokes-Einstein, considerando a variação da temperatura da água do rio Capivari, para a imersão efetuada in situ, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 5.19.

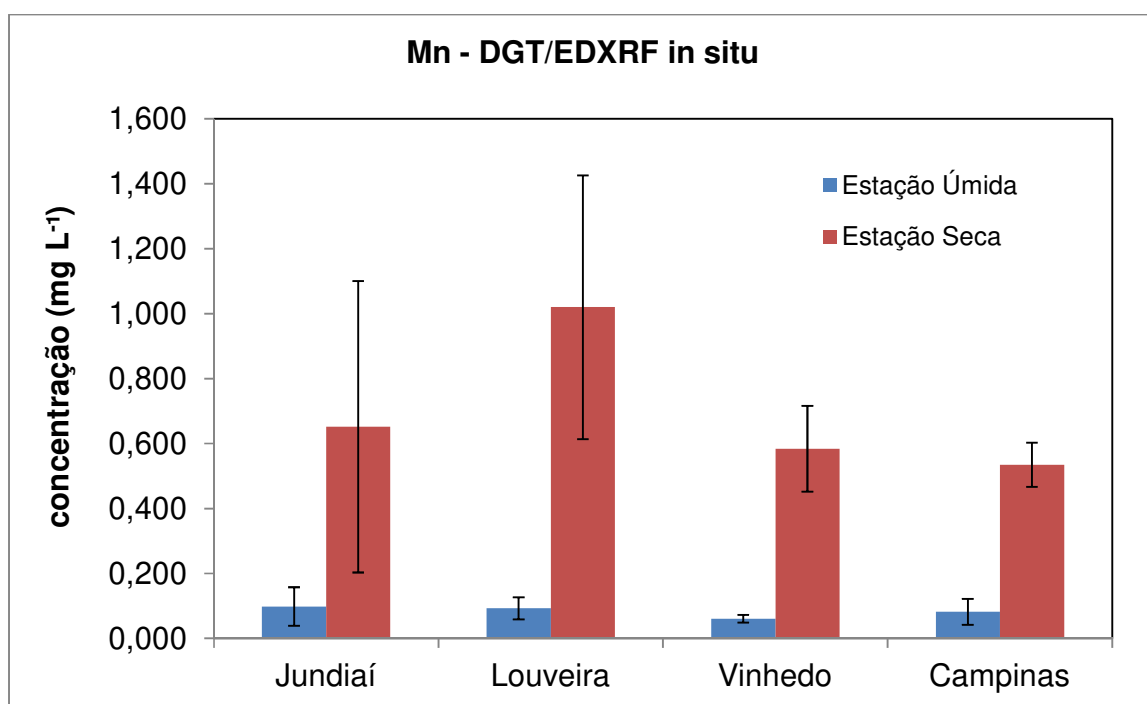


Figura 5.18 – Concentração de manganês (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da ED-XRF.

A variação sazonal para o manganês é estatisticamente significativa. Durante a estação seca, há um aumento para a concentração lábil, excedendo, inclusive, o valor estipulado para a concentração total pela Resolução do CONAMA (Tabela 3.1).

5.7. Concentração dos metais através da DGT e SR-TXRF

A seguir apresentamos os resultados obtidos pela análise quantitativa por SR-TXRF. É interessante ressaltar que os papéis de troca iônica que não puderam ser analisados através da ED-XRF por estarem amassados puderam ser analisados através da SR-TXRF, pois o processo de digestão ácida não foi afetado.

Dentre os elementos detectados destacamos Mn, Fe, Ni e Zn.

5.7.1. Zinco

Similarmente à ED-XRF, o zinco foi encontrado em praticamente todas as amostras analisadas, conforme resultados apresentados nos gráficos das Figuras 5.20 e 5.21.

Observa-se que as concentrações obtidas após análise das mesmas amostras através da TXRF são, em geral, inferiores às concentrações obtidas com a ED-XRF. Este decréscimo nas concentrações pode ter ocorrido pela degradação da amostra, ou ainda pela eluição parcial deste elemento. No tocante à Resolução do CONAMA, os resultados obtidos para concentração lábil não ultrapassaram o limite estipulado para concentração total para classe 2 ($0,18 \text{ mg L}^{-1}$) em nenhuma das amostras.

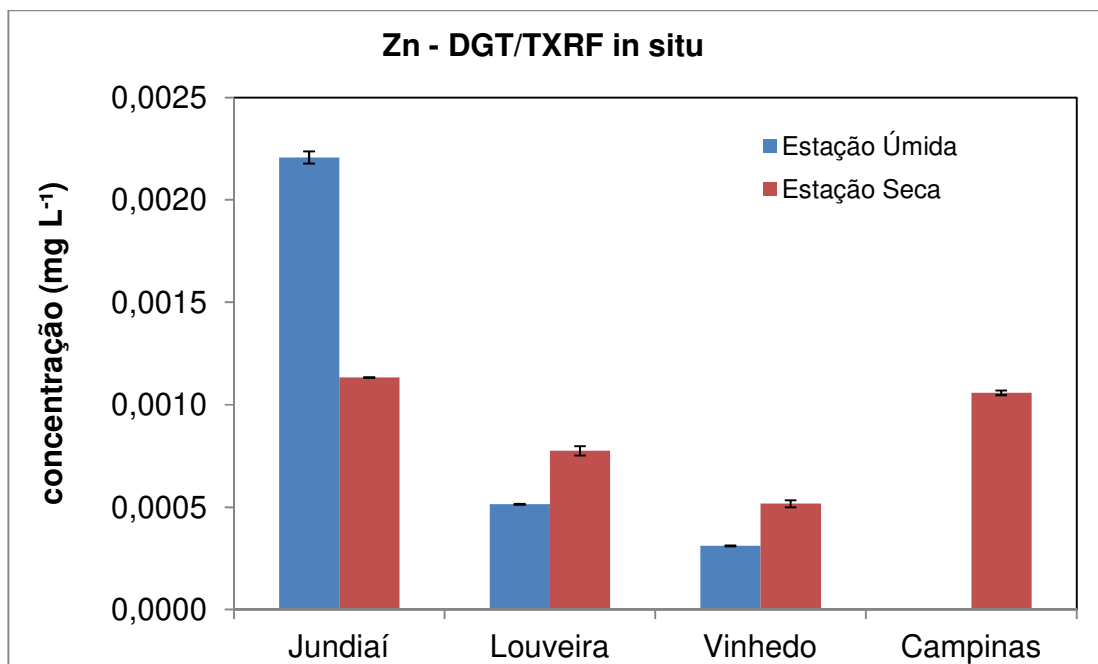


Figura 5.19 – Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.

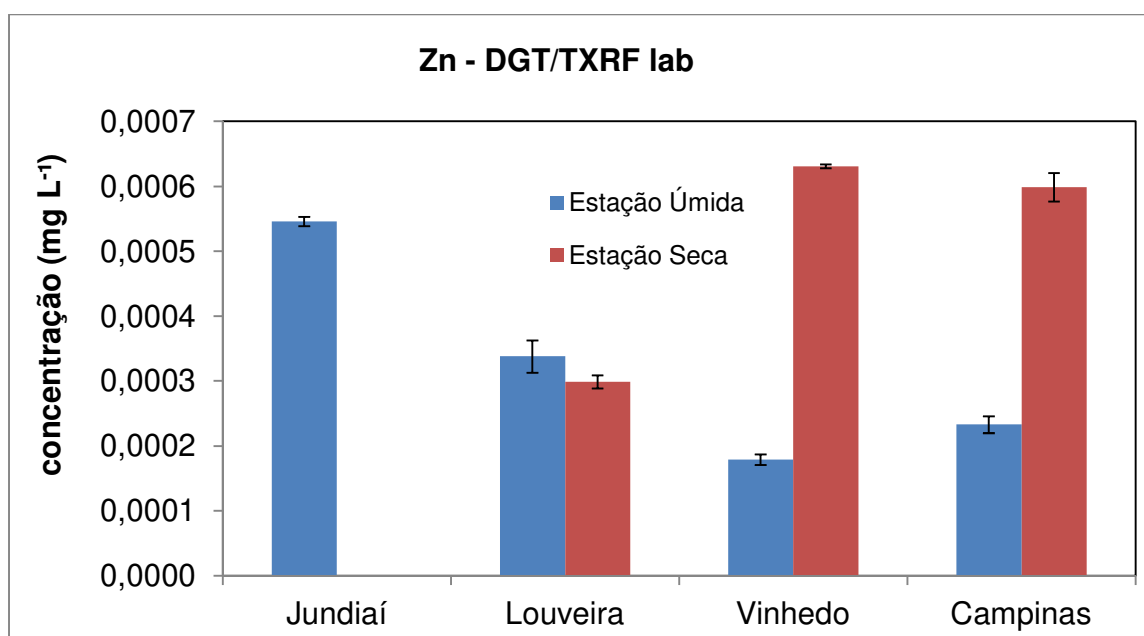


Figura 5.20 - Concentração de zinco (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.

5.7.2. Cobre

A análise das mesmas amostras através da TXRF não detectou cobre. Apesar da sensibilidade da TXRF ser superior à da ED-XRF, a exposição das amostras à atmosfera por tempo prolongado pôde ter sido significativo para contaminação das mesmas, resultando na degradação da amostra.

5.7.3. Ferro

No caso do elemento ferro a análise por SR-TXRF, novamente se observou valores discrepantes comparados à ED-XRF, conforme apresentado nas Figuras 5.22 e 5.23. A contaminação da amostra, em decorrência do tempo de exposição prolongado do papel cromatográfico à atmosfera pode ter contribuído para a alteração dos resultados. De forma geral os resultados obtidos para o elemento Ferro por SR-TXRF foram superiores aos obtidos por ED-XRF.

As concentrações de Fe para a amostragem com DGT in situ foram bem superiores aos limites estabelecido para concentração dissolvida pelo CONAMA, tanto para classe 2 quanto para classe 4.

O teor mais elevado de Fe foi observado na estação seca, na cidade de Louveira, mas as duas estações, seca e úmida, apresentaram teores superiores ao valor máximo permitido.

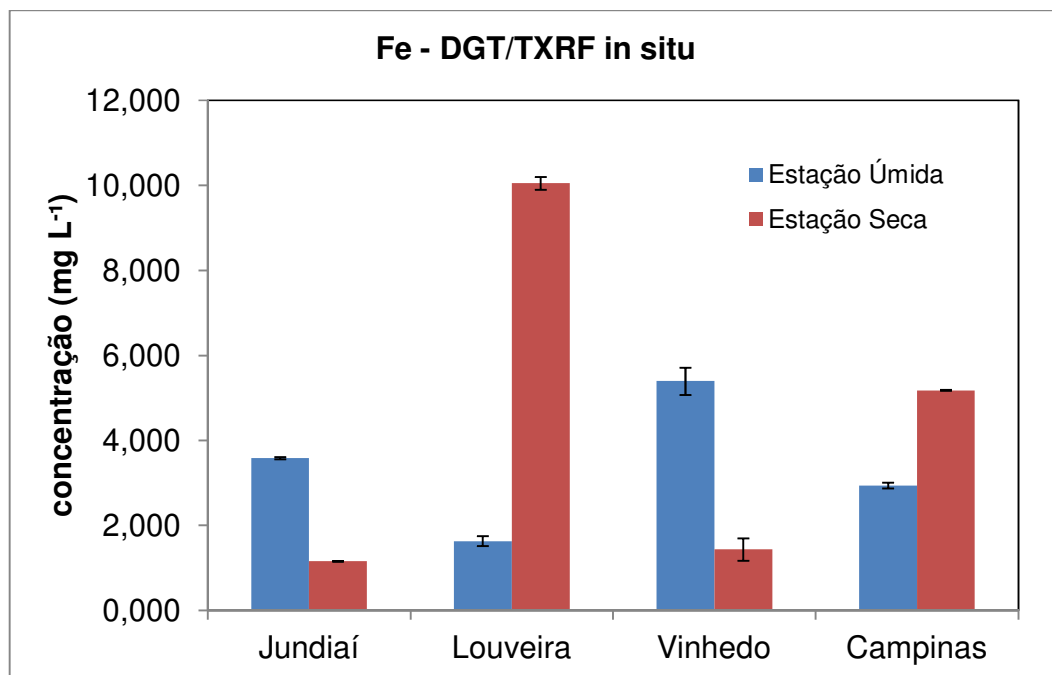


Figura 5.21 – Concentração de ferro (mg L⁻¹) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.

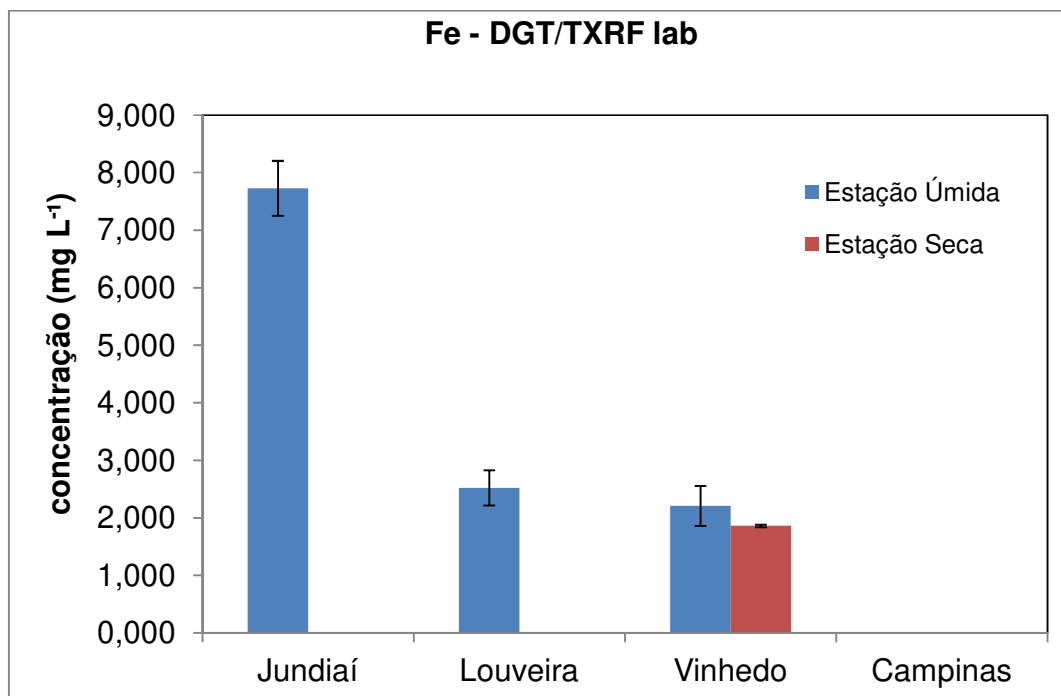


Figura 5.22 – Concentração de ferro (mg L⁻¹) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.

5.7.4. Níquel

Os resultados para o elemento níquel analisados por SR-TXRF estão apresentados nos gráficos das Figuras 5.24 e 5.25.

As concentrações obtidas por SR-TXRF são ligeiramente superiores aos teores de Ni determinados por ED-XRF. Provavelmente o fator de eluição usado contribuiu para as discrepâncias observadas.

As concentrações de Ni lábil para a amostragem através da DGT in situ, foram superiores ao valor máximo permitido de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$, definido pelo CONAMA para a maioria das amostras, com exceção das amostras coletadas na estação seca nas cidades de Jundiaí e Vinhedo, diferentemente do observado através do acoplamento DGT/ED-XRF. Por sua vez, utilizando-se DGT em laboratório, todas as concentrações foram superiores ao limite do CONAMA.

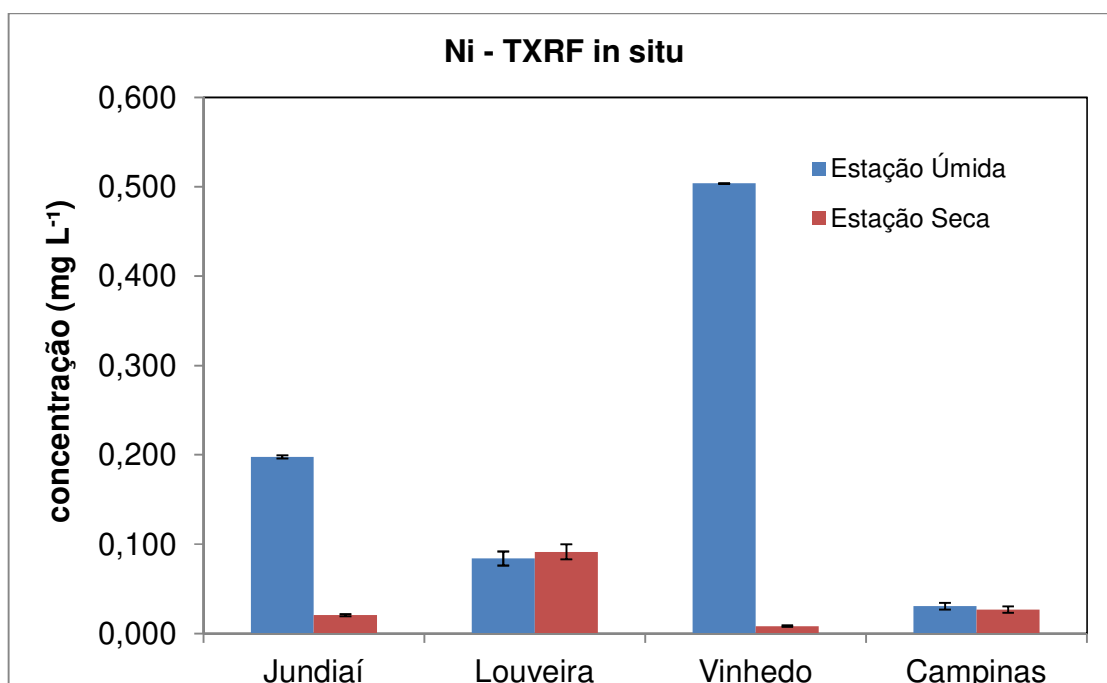


Figura 5.23 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.

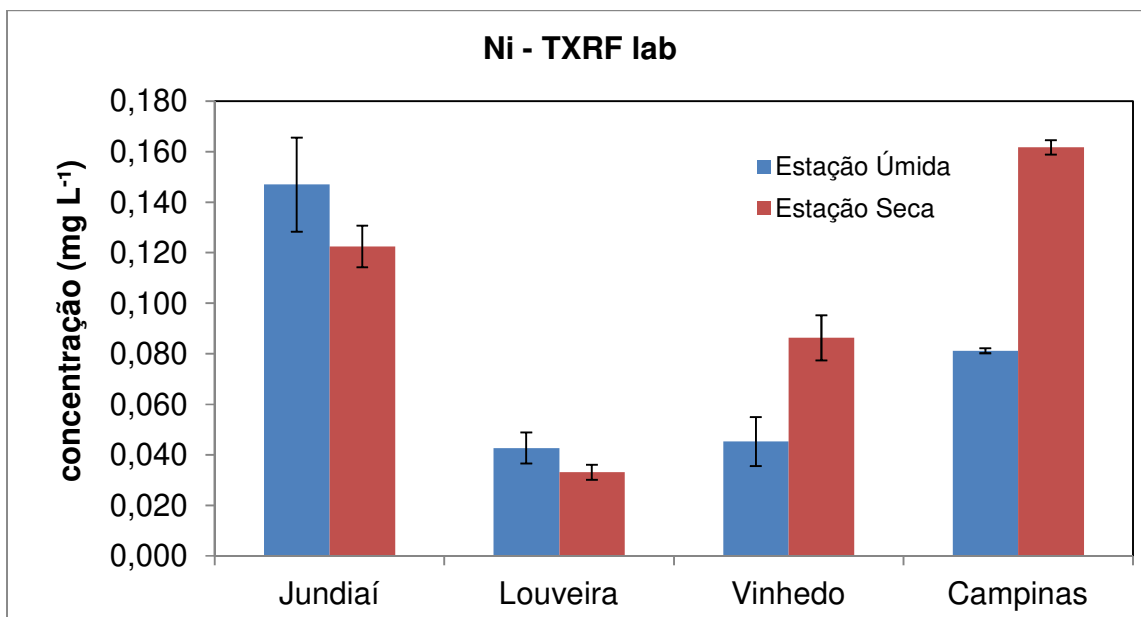


Figura 5.24 – Concentração de níquel (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.

5.7.5. Manganês

Os resultados para o elemento manganês com DGT in situ e em laboratório e analisados por SR-TXRF estão apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27, respectivamente.

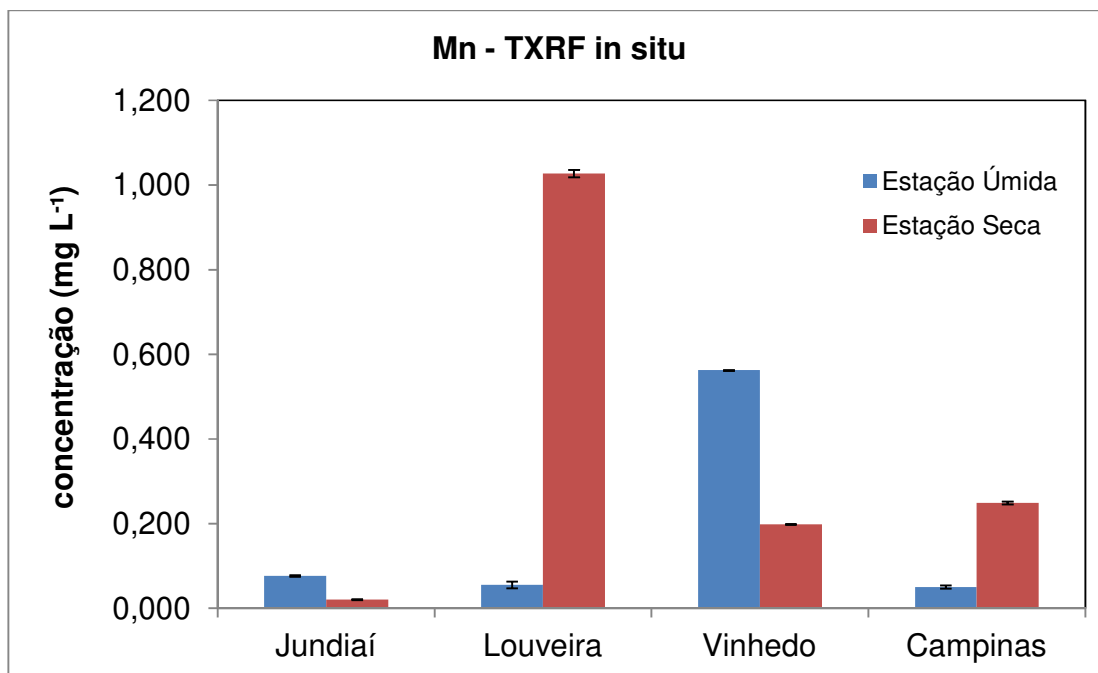


Figura 5.25 – Concentração de manganês (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT in situ e análise através da SR-TXRF.

Conforme Figura 5.26, todas as amostras coletadas com DGT in situ apresentaram concentrações lábeis superiores ao limite máximo estabelecido pelo CONAMA para a concentração total de manganês, para Classe 2. No município de Louveira e Vinhedo, durante a estação seca, foram encontrados valores que excederam até mesmo o parâmetro inorgânico para Classe 4.

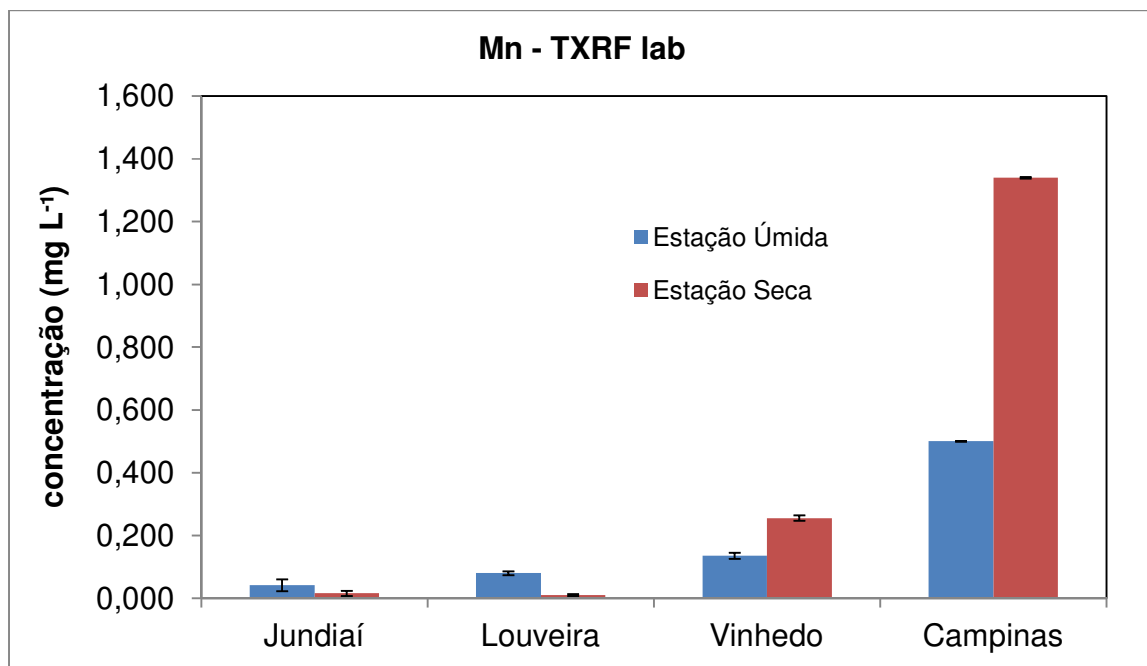


Figura 5.26 – Concentração de manganês (mg L^{-1}) para cada município nas estações úmida e seca, para amostragem com DGT em laboratório e análise através da SR-TXRF.

As concentrações de Mn para as amostras preparadas em laboratório, assim como in situ, também excederam ao estipulado em legislação, com valores elevados nas estações seca nos municípios de Campinas e Vinhedo.

6. CONCLUSÕES

Pela primeira vez, foram obtidos dados em laboratório e in situ para a concentração lábil dos metais Mn, Fe, Cu, Ni e Zn para o rio Capivari – SP. Embora não tenha sido encontrada grande variedade de metais pesados, tais resultados indicam que a concentração considerada biodisponível de metais no rio Capivari, no trecho estudado, pode ser preocupante.

Dos elementos analisados, apenas para o elemento zinco todas as concentrações lábeis determinadas atenderiam aos limites estipulados na Resolução do CONAMA, embora esta defina apenas valores de concentração dissolvida e total para parâmetros inorgânicos. Para os outros elementos, as concentrações lábeis excederiam o limite estabelecido pela legislação para a maioria das amostras, com DGT in situ e em laboratório e analisadas pelas duas técnicas ED-XRF e SR-TXRF.

Através do presente estudo se verificou que a concentração lábil de metais no rio Capivari não sofre significativas modificações com a sazonalidade. Embora se tenha o efeito do regime hídrico, que provoca menor diluição na estação seca, tem-se também a variação da matéria orgânica disponível para complexação com as espécies metálicas lábeis.

Comparando-se os valores obtidos para concentração lábil in situ e em laboratório, foi possível obter resultados reprodutíveis em alguns casos, possibilitando comparações. Contudo, a amostragem in situ produz resultados mais confiáveis, pois considera a concentração média em toda a água circundante, enquanto em laboratório apenas um pequeno volume que foi retirado do rio foi avaliado.

Na amostragem para posterior análise em laboratório pode ocorrer alteração na especiação, ocorrendo a complexação da fração lábil, assim como a contaminação da amostra coletada através do contato com o ar.

A principal vantagem de se efetuar a avaliação em laboratório é o controle dos dispositivos, evitando contratempos que possam prejudicar o andamento do experimento. Uma das principais dificuldades durante a avaliação in situ são as

intervenções humanas. Durante a fase de testes, alguns dispositivos foram retirados da água e lançados em local próximo, enquanto outros desapareceram.

A aplicação da DGT baseada em papéis se apresentou como uma técnica prática e de baixo custo para a pré-concentração de analitos in situ. Da mesma forma, a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) demonstrou ser adequada para a análise dos filtros, pois permite a análise direta dos papéis sem qualquer tratamento prévio.

Após análise dos agentes ligantes da DGT através da ED-XRF, os mesmos foram submetidos à eluição em meio ácido, para posterior análise por SR-TXRF. Apesar da SR-TXRF propiciar maior sensibilidade em relação à ED-XRF, a reanálise dos mesmos papéis não é recomendada, em virtude da possibilidade de contaminação ou deterioração das amostras.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA DAS BACIAS PCJ. Relatório de Gestão e Situação das Bacias PCJ 2011. Disponível em: <http://www.agenciapcj.org.br/novo/images/stories/gestao/2a-situacao-pcj-2011.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. *A implementação da cobrança pelo uso de recursos hídricos e Agência de água das bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá.* Brasília: ANA, SAG. 176 p.2009

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. *Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil.* Brasília: ANA. 264 p.2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013.* Brasília: ANA. 432 p.2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. Resolução Conjunta nº. 120. Dispõe sobre a criação do grupo técnico de assessoramento para gestão do Sistema Cantareira no atual período de crise de escassez de chuvas e afluições. 2014.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. ***Chemical Principles of Environmental Pollution.*** London: Chapman & Hall. 395 p. 1997.

ALMEIDA, Eduardo de. **Determinação de metais na bacia do rio Piracicaba usando as técnicas de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) e Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF).** 101 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba. 2011.

ALMEIDA, E.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; MENEGÁRIO, A. A. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence

spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water. ***Spectrochimica Acta Part B***, v. 71–72, p. 70–74, 2012.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. ***Físico-Química. Volume 3***. Rio de Janeiro: LTC Editora. 274 p. 2004.

ATKINS, P.; JONES, L. ***Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente***. São Paulo: Bookman. 874 p. 2006.

AYRES, Manuel; AYRES JR., Manuel; AYRES, Daniel L.; DOS SANTOS, Alex de A. S. ***BioEstat***. Disponível em <<http://www.mamiraua.org.br/pt-br/downloads/programas/>>. Acesso em 3 abr. 2014.

BADE, R.; OH, S.; SHIN, W. S. Diffusive gradients in thin films (DGT) for the prediction of bioavailability of heavy metals in contaminated soils to earthworm (*Eisenia foetida*) and oral bioavailable concentrations. ***Science of the Total Environment***, v. 416, p. 127–136, 2012.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. Especiação do arsênio: uma revisão. ***Química Nova***, v. 23, p. 58-70, 2000.

BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. ***Reviews of Modern Physics***, v. 39, p. 78-124, 1967.

BRASIL. Lei nº. 9.433. Política Nacional de Recursos Hídricos. 1997.

BRASIL. Lei nº. 12.651. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa. 2012.

CAILLAT, A; CIFFROY, P.; GROTE, M.; RIGAUD, S.; GARNIER, J.-M. Bioavailability of copper in contaminated sediments assessed by a DGT approach and the uptake of copper by the aquatic plant *Myriophyllum aquaticum*. ***Environmental Toxicology and Chemistry***, v. 33, n. 2, p. 278–285, 2014.

CASTRO, C. F. A.; SCARIOT, A. A água e os objetivos de desenvolvimento do milênio. In: DOWBOR, L.; TAGNIN, R. A. (org.) (2005). ***Administrando a água como se fosse***

importante: gestão ambiental e sustentabilidade. São Paulo: Editora Senac São Paulo. 290 p.2005.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2012. São Paulo: CETESB. 370 p. 2013.

CLARISSE, O.; LOTUFO, G. R.; HINTELMANN, H.; BEST, E.P.H. Biomonitoring and assessment of monomethylmercury exposure in aqueous systems using the DGT technique. ***Science of the Total Environment***, v. 416, p. 449–454, 2012.

COBRAPE. Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos. Plano das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2010 a 2020: Relatório Final. São Paulo, 2011. Disponível em: http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/PB/PCJ_PB-2010-2020_RelatorioFinal.pdf. Acesso em: 6 mar. 2012.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº. 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011.

CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL DAS BACIAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ. **Mapa de localização.** Disponível em <http://www.agua.org.br/conteudos/41/localizacao.aspx>. Acesso em: 21 nov. 2012.

DAEE. Departamento de Águas e Energia Elétrica. Portaria nº. 1.029. Dispõe sobre suspensão temporária de análise de requerimentos e emissões de outorgas. 2014.

DAVISON, W.; ZHANG, H. In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. ***Nature***, v. 367, p. 546-548, 1994.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. ***Analytical Chemistry***, v. 67, n. 19, p. 3391 -3400, 1995.

DE OLIVEIRA, R. L. F.; PEDROBOM, J. H.; MENEGÁRIO, A. A.; DOMINGOS, R. N.; PY JÚNIOR, D. A.; KIANG, C. H. Determination of in situ speciation of manganese in treated acid mine drainage water by using multiple diffusive gradients in thin films devices. ***Analytica Chimica Acta***, v. 799, p. 23-28, 2013.

DE OLIVEIRA, W.; CARVALHO, M. F. B.; ALMEIDA, E.; MENEGÁRIO, A. A.; DOMINGOS, R. N.; BROSSI-GARCIA, A. L.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; SANTELLI, R. E. Determination of labile barium in petroleum-produced formation water using paper-based DGT samplers. ***Talanta***, v. 100, p. 425-431, 2012.

DE VIVES, A. E. S.; MOREIRA, S.; BRIENZAC, S. M. B.; MEDEIROS, J. G. S.; TOMAZELLO FILHO, M.; ZUCCHIE, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; BARROSO, R. C. Species arboreal as a bioindicator of the environmental pollution: Analysis by SR-TXRF. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment***, v. 579, n. 1, p. 494–498, 2007.

DÍAZ, A.; ARNEDO, R.; CÉSPEDES-SÁNCHEZ, R.; DEVESA, R.; MARTIN-ALONSO, J. Monitoring of (bio)available labile metal fraction in a drinking water treatment plant by diffusive gradients in thin films. ***Environmental Monitoring and Assessment***, v. 184, n. 1, p. 539–548, 2012.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Comparação da labilidade de metais empregando voltametria, difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e modelo computacional. ***Química Nova***, v. 33, p. 1307-1312, 2010.

DOWBOR, L. Economia da Água. In: DOWBOR, L.; TAGNIN, R. A. (org.) (2005). ***Administrando a água como se fosse importante: gestão ambiental e sustentabilidade***. São Paulo: Editora Senac São Paulo. 290 p. 2003.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” — A meaningless term? ***Pure and Applied Chemistry***, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

ESTADO DE SÃO PAULO. Lei nº. 4.095. Declara área de proteção ambiental a região urbana e rural do Município de Jundiaí. 1984.

ESTADO DE SÃO PAULO. Lei nº. 9.034. Dispõe sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos. 1994.

ESTADO DE SÃO PAULO. *Relatório de Situação de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo.* São Paulo: SSRH/CRHi. 208 p. 2011.

FENGLIAN, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. ***Journal of Environmental Management***, v. 92, p. 407-418, 2011.

GARMO, O. A.; ROYSET, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. ***Analytical Chemistry***, v. 75, p. 3573-3580, 2003.

HAN, S.; NAITO, W.; HANAI, Y.; MASUNAGA, S. Evaluation of trace metals bioavailability in Japanese river waters using DGT and a chemical equilibrium model. ***Water Research***, v. 47, p. 4880-4892, 2013.

HUTCHINS, C. M.; PANTHER, J. G.; TEASDALE, P. R.; WANG, F.; STEWART, R. R.; BENNETT, W. W.; ZHAO, H. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters. ***Talanta***, v. 97, p. 550–556, 2012.

KHUDZARI, J. M.; WAGIRAN, H.; HOSSAIN, I.; IBRAHIM, N. Screening heavy metals levels in hair of sanitation workers by X-ray fluorescence analysis. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 115, p. 1–5, 2013.

LARNER, B. L.; SEEN, A. J. Evaluation of paper-based diffusive gradients in thin film samplers for trace metal sampling. ***Analytica Chimica Acta***, v. 539, p. 349–355, 2005.

LI, W.; ZHAO, H.; TEASDALE, P.R.; JOHN, R.; ZHANG, S. Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradients in thin

films technique for measurement of trace metals. ***Analytica Chimica Acta***, v. 464, p. 331–339, 2002.

LI, W.; ZHAO, J.; LI, C.; KISER, S.; CORNETT, R. J. Speciation measurements of uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique. ***Analytica Chimica Acta***, v. 575, p. 274-280, 2006.

MELO JUNIOR, Ariston da Silva. **Análise quantitativa do material particulado na região de Campinas através de técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação síncrotron**. 2007. 284 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2007.

MOREIRA, S.; FAZZA, E. V. Evaluation of water and sediment of the Graminha and Águas da Serra streams in the city of Limeira (SP-Brazil) by Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence. ***Spectrochimica Acta Part B***, v. 63, p. 1432-1442, 2008.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. Disponível em: http://apostilas.cena.usp.br/Virgilio/cen-5723/ED-XRF_TXRF.doc. Acesso em 26 dez. 2012.

OBHODAS, J.; VALKOVIC, V.; MATJACIC, L.; NAD, K.; SUDAC, D. Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using ED-XRF technique. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 70, p. 1392-1395, 2012.

ÖSTERLUND, H.; GELTING, J.; NORDBLAD, F.; BAXTER, D.C.; INGRI, J. Copper and nickel in ultrafiltered brackish water: Labile or non-labile? ***Marine Chemistry***, v. 132–133, p. 34–43, 2012.

PESAVENTO, M.; ALBERTI, G.; BIESUZ, RAFFAELA. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review. ***Analytica Chimica Acta***, v. 631, p. 129–141, 2009.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 8, 1077-1084, 2001.

ROIGA, N.; NADALA, M.; SIERRAB, J.; GINEBREDAD, A.; SCHUHMACHERA, M.; DOMINGO, J. L. Novel approach for assessing heavy metal pollution and ecotoxicological status of rivers by means of passive sampling methods. **Environment International**, v. 37, n. 4, 671–677, 2011.

SANASA. Sociedade de Abastecimento e Saneamento S/A. Disponível em: http://www.sanasa.com.br/noticias/not_con3.asp?par_nrod=567&flag=TA. Acesso em: 27 dez. 2012.

SCHULZE, T.; STRECK, G.; PASCHKE, A. 3.06 – Sampling and Conservation. **Treatise on Water Science**, v. 3, p. 131–152, 2011.

SIGRH. Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Mapa das UGRHI. Disponível em: <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/lrh2000/anexos/unidadesdegerenciamentoder ecursoshdricosugrhi.htm>. Acesso em: 15 jan. 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios da análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman. 836 p. 2002.

SOUZA, L. C. F.; CANTERAS, F.B.; MOREIRA, S. Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 342–345, 2014.

TONELLO, P.; GOVEIA, D.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MENEGÁRIO, A. A. Determination of labile inorganic and organic species of Al and Cu in river waters using the diffusive gradients in thin films technique. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 2563–2570, 2011.

VINK, J. P. M.. The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. ***Environmental Pollution***, v. 157, p. 519-527, 2009.

VYSTAVNA, Y.; HUNEAU, F.; MOTELICA-HEINO, M.; LE COUSTUMER, P.; VERGELES, Y.; STOLBERG, F. Monitoring and flux determination of trace metals in rivers of the Seversky Donets basin (Ukraine) using DGT passive samplers. ***Environmental Earth Sciences***, v. 65, n. 6, p. 1715–1725, 2012.

WALLNER-KERSANACH, M; ANDRADE, C. F. F.; ZHANG, H.; MILANIA, M. R.; NIENCHESKIA, L. F. H. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of Patos Lagoon using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). ***Journal of Brazilian Chemistry Society***, v. 20, n. 2, p. 333-340, 2009.

YABUKI, L. N. M; COLAÇO, C. D.; MENEGÁRIO, A. A.; DOMINGOS, R. N.; KIANG, C. H.; PASCOALOTO, D. Evaluation of diffusive gradients in thin films technique (DGT) for measuring Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, and Zn in Amazonian rivers. ***Environmental Monitoring and Assessment***, v. 186, n. 2, p 961-969, 2014.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; GADI, R.; KOBAYASHI, T. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. ***Analytica Chimica Acta***, v. 370, n. 1, p. 29-38, 1998.