

INSTITUTO DE PESQUISAS ENÉRGICA E NUCLEARES  
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM ÁGUA  
SUBTERRÂNEA UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO  
ELETROTÉRMICA EM FORNO DE GRAFITA (GFAAS) E  
GERAÇÃO DE HIDRETOS (HGAAS)**

Alcides Gomes Junior

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para a obtenção do  
grau de Mestre em Ciências na área  
de Tecnologia Nuclear

Orientadora:  
Dra. Elizabeth Sonoda Keiko Dantas

São Paulo  
2008

*A Deus,  
Pelo dom da vida*

*A minha amada esposa, Andréa,  
com quem compartilho esta conquista,  
por todo seu amor*

*As minhas lindas filhas,  
Sara e Anne,  
Pelo carinho e amor*

*A minha mãe, Maria,  
Por sua dedicação extrema*

*Ao meu pai, Alcides,  
por despertar em mim  
um espírito de luta*

*“Disse também Deus:  
As águas que estão debaixo do céu,  
ajuntem-se no mesmo lugar,  
e o elemento árido apereça.  
E assim se fez.  
E chamou Deus  
ao elemento árido terra,  
e ao agregado das águas mares,  
E viu Deus que isto era bom.”*

(Gênesis – Capítulo 1, Versículo 9 e 10)

## AGRADECIMENTOS

A Dra. Elizabeth Sonoda Keiko Dantas pela orientação, confiança e amizade, que desde o início acreditou em minha pessoa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA, na Pessoa da Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, na Pessoa do Superintendente da Unidade de Negócio Baixo Tiête e Grande Engenheiro Luiz Paulo de Almeida Neto, Pelo apoio incondicional e pela disponibilidade de toda estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Superintendente da Unidade de Negócio Baixo Paranapanema Sr. Isaias Storck, pelo incentivo e apoio.

Ao Gerente do Laboratório de Controle Sanitário (RTOC) Engenheiro Osvaldo Fernandes Junior, pelo incentivo e apoio na disponibilidade da estrutura.

Ao Encarregado do Laboratório de Controle Sanitário de Lins (RTOC-L) Químico Lircio Moreti, pelo incentivo e apoio no desenvolvimento das análises.

Ao Encarregado do Laboratório de Controle Sanitário de Fernandópolis (RTOC-F) Analista Edmilson Claret Granelo, pelo incentivo e apoio na logística e informações das coletas.

Aos Colegas de Trabalho do Laboratório de Lins (RTOC-L) e do Laboratório de Fernandópolis (RTOC-F) Lourdes, Joana, Raquel, Rose, Valquiria, Celso, Dalton, Flavio, França, Guerra, Hemerson, Luiz, Melhorine, Moacir, Nelson, Paulo e Ricardo, pelo incentivo, apoio e compreensão nas minhas ausências.

A Igreja Batista Ágape em Lins, na pessoa do Pastor Jonas Darque de Souza, por sustentar em oração e proporcionar estrutura Espiritual em todo o tempo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sr. Elias Santana da Silveira (CQMA) pela valiosa colaboração que foi prestada a esta dissertação.

A Sra. Marta Yoshiko Maekawa (CQMA) pela colaboração que foi prestada a esta dissertação.

A Dra. Marycel Cotrim, Dr. Hélio Akira Furusawa, Dra. Elaine Jardim Martins, Dra. Maria Nogueira Marques, pelas discussões técnicas, valiosas sugestões e amizade.

Ao Dr. Edson Tocaia dos Reis pela valiosa colaboração na estatística multivariada.

Ao grande amigo Engenheiro e Mestre em Hidráulica o Guineense Domingos Quiante com o qual construímos um laço de amizade e respeito, obrigado pelos socorros repartindo seu cantinho para meus repousos.

Ao pessoal do CQMA pela colaboração na realização deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Dione Mari Morita da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária pela atenção e carinho que dedicou em todo momento que a consultei.

Prof. Dr. José Carlos Mierzwa da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária pelo empenho e ajuda.

Ao amigo Jove Lobo V. Verde da PerkinElmer do Brasil Ltda, pelas informações.

Ao amigo Wilson Hernandez da Anacom Equipamentos e Sistemas Ltda, pelas informações.

A todos os meus colegas, amigos que direta e indiretamente muito colaboraram para esta para a realização deste trabalho.

A minha família que sempre me deram suporte e incentivo na vida acadêmica e profissional.

# **DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA UTILIZANDO A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS) E GERAÇÃO DE HIDRETOS (HGAAS)**

## **RESUMO**

Relatório realizado pela CETESB em 2006 mostrou que 80% dos 645 municípios são total ou parcialmente abastecidos por água subterrânea e que em 13 bacias hidrográficas do Estado de São Paulo a água subterrânea é a fonte prioritária de abastecimento. O uso da água subterrânea em diversos setores reforça a sua importância e gera preocupações quanto a sua proteção e qualidade. A região noroeste do Estado de São Paulo, abastecida principalmente por captação de água subterrânea do aquífero Guarani por meio de poços tubulares, apresenta ocorrência de Selênio. Assim, no presente trabalho procurou-se avaliar a contribuição de selênio em águas subterrâneas. Foram coletadas amostras de água subterrânea de quatro poços tubulares profundos captadas do aquífero Guarani na região noroeste do Estado de São Paulo e foram realizadas medidas do elemento selênio, utilizando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS). Além do selênio também foram analisados outros metais (B, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Li, Be, Mg, P, Ca, Fe, Ba, Co, Na, Si, K, Ag, Cd, Pb, Sb, Hg e As) por ICP OES em todas as amostras. A caracterização do selênio foi realizada com uma periodicidade de amostragem trimestral, no período de Março de 2006 a Março de 2007, totalizando cinco campanhas. O metal analisado neste estudo foi selecionado atendendo-se as exigências da legislação que avalia a qualidade da água para abastecimento público, estabelecendo limites máximos permissíveis para concentração de metais: Portaria 518/2004 MS (VPM para Se: 0,010 mg/L), referente à potabilidade. As análises realizadas mostraram que as concentrações de Se estão acima do limite máximo permissível e que as técnicas atomização eletrotérmica (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS) demonstraram equivalência nos resultados. As análises demonstraram que a presença de Se parece estar associada a fatores mineralógicos (formação geológica da região)

e as metodologias apresentaram-se eficientes com respostas similares diferenciando-se em fatores operacionais e de custo.

**DETERMINATION OF SELENIUM IN UNDERGROUND WATER USING  
ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH GRAPHITE FURNACE  
(GFAAS) AND HYDRIDE GENERATION (HGAAS)**

**ABSTRACT**

Report carried out for CETESB in 2006 showed 80% of the 645 cities are totally or partially supplied by underground water, and for 13 river basins of São Paulo State the underground water is the priority source for potable water supply. The use of underground water in different sectors reinforces its importance and highlight the concern about their protection and quality. The northwest region of São Paulo state is mainly supplied by underground water of the Guarani aquifer extracted by tubular wells, which presents some occurrence of Selenium. In the present study it was looked and evaluated, through the comparison of high sensitivity and selectivity methods as the atomic absorption spectrometry using electrothermal atomization (GFAAS) and the hydride generation (HGAAS). Underground water samples of four deep tubular wells of Guarani aquifer in the northwest of São Paulo state were collected to measure the selenium element. In addition to selenium other metals were analyzed (B, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Li, Be, Mg, P, Ca, Fe, Ba, Co, Na, Si, K, Ag, Cd, Pb, Sb, Hg and As). The characterization of selenium was carried out with quarterly sampling regularity, in the period of March of 2006 to March of 2007, totalizing five campaigns. The metal analyzed in this study was selected according to the requirements of the legislation for potable water quality evaluation, establishing permissible maximum limits for metal concentration. The results had shown the concentrations of Se are above of the maximum permissible limits and the techniques electrothermal atomization (GFAAS) and hydride generation (HGAAS) demonstrated equivalence in their results. The results demonstrated also the presence of Se can be associated with mineralogical factors (as geologic formation of the region) and the applied methodologies were efficient with similar answers for different operational factors and expenses.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>III</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 ÁGUA.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Panorama atual.....	1
1.1.2 Águas Subterrâneas.....	3
1.1.3 Águas Subterrâneas no Brasil.....	3
1.1.4 Aptidão e Usos.....	4
<b>1.2 Aquíferos.....</b>	<b>9</b>
1.2.1 Origem e Denominação.....	9
1.2.2 Geografia.....	11
1.2.3 Aplicações das Águas do Aquífero Guarani.....	12
1.2.4 Gerenciamento da Qualidade do Aquífero Guarani.....	13
1.2.5 Qualidade das Águas Subterrâneas monitorado pela CETESB, no Estado de São Paulo.	14
<b>1.3 Área de Estudo.....</b>	<b>20</b>
<b>1.4 Histórico dos Poços.....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 Objetivos.....</b>	<b>22</b>
1.5.1 Geral.....	22
1.5.2 Específicos.....	22
<b>2 SELÊNIO.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Ocorrência.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2 Efeitos Biológicos.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3 Limites Estabelecidos.....</b>	<b>26</b>
<b>2.4 Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>26</b>
<b>3 AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....</b>	<b>29</b>

	<b>3.1</b>	<b>Análise de Selênio – Metodologias Analíticas .....</b>	<b>29</b>
	<b>3.2</b>	<b>Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) .....</b>	<b>30</b>
	3.2.1	Forno de grafite.....	32
	3.2.2	Geração de Hidretos.....	35
<b>OES)</b>	<b>3.3</b>	<b>Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP</b>	<b>36</b>
	<b>3.4</b>	<b>Validação das Metodologias .....</b>	<b>37</b>
	3.4.1	Limite de Detecção e Quantificação .....	38
	3.4.2	Curvas Analíticas e Linearidade .....	40
	3.4.3	Análise de Materiais de Referência (MR).....	42
	3.4.4	Comparação de Metodologias.....	44
	<b>3.5</b>	<b>Incerteza de medição em ensaios químicos .....</b>	<b>46</b>
	3.5.1	Determinação do mensurando.....	46
	3.5.2	Determinação das incertezas padrões das grandezas de entrada.....	47
	3.5.2.1	Avaliação da incerteza padrão Tipo A .....	47
	3.5.2.2	Avaliação da incerteza padrão tipo B.....	47
	3.5.2.3	Avaliação da incerteza padrão da grandeza de entrada fator de diluição ....	48
	3.5.2.4	Avaliação da incerteza padrão da grandeza de entrada fator de correção ...	49
	3.5.2.5	Avaliação da incerteza padrão de uma grandeza de entrada que possui outras grandezas	49
	3.5.2.6	Determinação dos coeficientes de sensibilidade do mensurando em relação às suas respectivas grandezas de entrada .....	50
	3.5.3	Determinação da contribuição das incertezas das grandezas de entrada para o mensurando	51
	3.5.4	Determinação da incerteza padrão combinada.....	51
	3.5.5	Determinação do coeficiente de abrangência k.....	52
	3.5.6	Determinação da incerteza expandida.....	53
	3.5.7	Declaração de resultados de medição .....	54
	<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
	<b>4.1</b>	<b>Amostragem.....</b>	<b>55</b>
	<b>4.2</b>	<b>Procedimento.....</b>	<b>58</b>
	4.2.1	Forno de Grafite.....	61
	4.2.2	Gerador de Hidretos.....	64
	4.2.2.1	Procedimento Analítico.....	64

4.3	ICP.....	65
4.4	Validação das Metodologias Analíticas .....	66
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
5.1	Validação das Metodologias.....	67
5.1.1	Linearidade Analítica.....	67
5.1.2	Exatidão e Precisão .....	68
5.1.3	Limite de Detecção HGAAS .....	69
5.1.4	Limite de Detecção GFAAS .....	70
5.1.5	Limite de Quantificação HGAAS.....	70
5.1.6	Limite de Quantificação GFAAS.....	71
5.1.7	Incerteza HGAAS.....	71
5.1.8	Incerteza GFAAS.....	71
5.2	Estudo comparativo entre os resultados de análise obtidos a partir das técnicas analíticas GFAAS e HGAAS .....	72
5.3	Variação da Concentração de Selênio .....	74
5.4	Comparações dos Metais Analisados com VPM e VR .....	76
5.5	Comparação de parâmetros da portaria 518/2004.....	85
5.6	Análise de Correlação da concentração de Selênio com a Pluviometria .....	88
5.7	Análise Estatística Multivariada.....	89
5.8	Avaliação das técnicas de Forno de Grafite e Gerador de Hidretos.....	92
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE 1: CÁLCULO DE INCERTEZAS.....</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE 2: TABELAS F E T .....</b>	<b>104</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>107</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa dos poços atualmente em atividade.....	6
Tabela 2 – Síntese dos resultados de qualidade das águas subterrâneas para o Aqüífero Guarani no período 2004 a 2006.* .....	16
Tabela 3 – Síntese de informações dos Municípios com mais de 40% da sua área no afloramento do Aqüífero Guarani por municípios e respectivas UGRHIs. ....	19
Tabela 4: Métodos para determinação de quantidades traços de selênio e seus respectivos LOD. ....	30
Tabela 5 – Determinação de Limite de Detecção.....	39
Tabela 6 – Determinação de Limite de Quantificação.....	40
Tabela 7 - Programa de temperatura utilizado para a determinação de Se por GFAAS. ....	63
Tabela 8 - Condições operacionais para a análise de Se por HGAAS.....	65
Tabela 9 - Condições operacionais do sistema ICP-OES. ....	65
Tabela 10: Erro Relativo (ER%) e Z-score. ....	68
Tabela 11: Desvio Padrão Relativo (RSD%).....	69
Tabela 12: - Resumo dos resultados obtidos para a análise de Selênio.....	72
Tabela 13: - F calculado x F tabelado .....	73
Tabela 14: t calculado x t tabelado.....	73
Tabela 15: Comparação dados do estudo com dados da CETESB.....	84
Tabela 16: Resultados das análises realizada na primeira e na ultima coleta nos quatro poços de interesse.....	86
Tabela 17: Resultados das análises realizadas na primeira e na ultima coleta nos quatro poços de interesse comparados com os realizados quando da perfuração de cada poço. ....	87
Tabela 18 – Análise de componentes principais dos resultados obtidos nos quatro poços estudados. ....	90
Tabela 19. Resultados da análise de componentes principais para os quatro poços estudados. ....	91
Tabela 20. Esquematização das informações da ACP para os elementos nos poços. ....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Variação de temperatura e pH em relação à profundidade, no Sistema Aquífero Guarani. ....	18
Figura 2. Área de estudo.....	20
Figura 3 - Esquema de um instrumento de absorção atômica. ....	31
Figura 4: Programa de temperatura. ....	34
Figura 5. Diagrama sistemático do gerador de hidretos (GH 3000). ....	36
Figura 6 - Poço 1.....	56
Figura 7 - Poço 2.....	56
Figura 8 - Poço 3.....	56
Figura 9: Poço 4.....	57
Figura 10: Localização do poço 1.....	57
Figura 11: Localização do poço2.....	57
Figura 12: Localização do poço 3.....	58
Figura 13: Localização do poço 4.....	58
Figura 14: Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo AANALYST 800 com forno de grafite com aquecimento transversal, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal.....	60
Figura 15: Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC modelo AVANTA com gerador de hidretos modelo CG – GH – 3000. ).....	61
Figura 16 - Curva de atomização do Se.....	63
Figura 17 - Curva de pirólise do Se.....	63
Figura 18 - Curva analítica de Se obtida por GFAAS.....	67
Figura 19 - Curva analítica de Se obtida por HGAAS. ....	68
Figura 20 - Concentração do Selênio no poço 1 por um ciclo hidrológico.....	74
Figura 21 - Concentração do Selênio no poço 2 por um ciclo hidrológico.....	74
Figura 22 - Concentração do Selênio no poço 3 por um ciclo hidrológico.....	75
Figura 23 - Concentração do Selênio no poço 4 por um ciclo hidrológico.....	75
Figura 24 - Concentração do Selênio no sistema de distribuição 1 por um ciclo hidrológico. ....	75
Figura 25 - Concentração do Selênio no sistema de distribuição 2 por um ciclo hidrológico. ....	76
Figura 26 - Valores de Selênio comparado a VPM e VR.....	77

Figura 27 - Valores de Arsênio comparado a VPM e VR .....	77
Figura 28 - Valores de Chumbo comparado a VPM e VR.....	77
Figura 29 - Valores de Potássio comparado a VPM e VR.....	78
Figura 30 - Valores de Silício comparado a VPM e VR.....	78
Figura 31 - Valores de Sódio comparado a VPM e VR .....	78
Figura 32 - Valores de Cobalto comparado a VPM e VR.....	79
Figura 33 - Valores de Bário comparado a VPM e VR.....	79
Figura 34 - Valores de Ferro comparado a VPM e VR.....	79
Figura 35 - Valores de Cálcio comparado a VPM e VR .....	80
Figura 36 - Valores de Fósforo comparado a VPM e VR .....	80
Figura 37 - Valores de Magnésio comparado a VPM e VR.....	80
Figura 38 - Valores de Berílio comparado a VPM e VR .....	81
Figura 39 - Valores de Lítio comparado a VPM e VR.....	81
Figura 40 - Valores de Molibdênio comparado a VPM e VR.....	81
Figura 41 - Valores de Níquel comparado a VPM e VR.....	82
Figura 42 - Valores de Manganês comparado a VPM e VR.....	82
Figura 43 - Valores de Cromo comparado a VPM e VR.....	82
Figura 44 - Valores de Vanádio comparado a VPM e VR .....	83
Figura 45 - Valores de Alumínio comparado a VPM e VR .....	83
Figura 46 - Valores de Boro comparado a VPM e VR.....	83
Figura 47 - Observações pluviométricas nos períodos das campanhas x concentração de selênio.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS: Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)  
ANA: Agência Nacional de Águas  
BOPI: Botucatu-Pirambóia  
CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  
CNRH: Conselho Nacional de Recursos Hídricos  
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CPRM: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais  
DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica  
DRH: Departamento de Recursos Hídricos  
DRM: Departamento de Pesquisa de Recursos Minerais  
ER: Erro Relativo  
FIA: Análise por Injeção em Fluxo  
GFAAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite  
GH: Gerador de Hidretos  
GLP: Gás Liqüefeito de Petróleo  
HGAAS: Espectrometria de absorção atômica em Gerador de Hidretos  
ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma mass spectrometry)  
ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)  
INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial  
IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
LOD: Limite de detecção  
LDM: Limite de detecção do método  
LOQ: Limite de quantificação  
MR: Material de Referência  
MRC: Material de Referência Certificado  
NAA: Análise por Ativação Neutrônica  
NIST: National Institute for Standards and Technology  
OMS: Organização Mundial da Saúde

PAC: Planos de Ação de Controle

R: Coeficiente de correlação linear

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SBPC: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência

SIMAAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e detecção simultânea

SINGREH: Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos

SIGRH - Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo

SRH: Secretaria dos Recursos Hídricos

STPF: Stabilized Temperature Platform Furnace

UGRHIS: Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos

VPM: Valores Permitidos Máximos

VR: Valor de Referência

# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 ÁGUA**

### **1.1.1 Panorama atual**

“A Terra é azul” é uma das mais famosas frases do século passado. Dita pelo primeiro homem a entrar na órbita terrestre, o astronauta soviético Yuri Gagarin em 1961, a cor, sabemos, é resultado da refração da luz solar, um fenômeno natural. Muitos pensaram que isso acontecia por causa do azul do mar. Não é exagero se pensarmos que a maior parte da superfície terrestre (2/3) é coberta por água: 97,5% salgada, em oceanos e mares; 2,493% doce, em geleiras ou regiões subterrâneas de difícil acesso. Só restam 0,007% de água doce disponível nos rios, lagos e atmosfera. Enquanto a população se multiplicou, a água foi sempre a mesma, mas sua qualidade decaiu. Os pessimistas apostam num panorama apocalíptico que só vimos em filmes. Aliás, não é preciso cinema: o conflito entre Israel e Palestina não é apenas religioso e tem a ver com terra e água. Mas será que alguém imagina o mundo sem água? Hoje, 11 países da África e 9 do Oriente Médio sobrevivem quase sem ela. México, Índia, China e Estados Unidos estão em situação crítica. No Brasil, temos 11,6% da água doce superficial do mundo e, 70% dela está na região Amazônica, enquanto os 30% restantes se distribuem desigualmente para atender a 93% da população. Muito se fala da fome em nosso país, mas é bom lembrar que uma pessoa pode suportar até 28 dias sem comer, mas apenas três sem beber água. A situação é mais preocupante porque agora não só o Nordeste, mas a região Sudeste, em especial São Paulo, onde há uma grande concentração humana, sofrem com a falta dela.

O Estado de São Paulo possui uma área de 248.209 km<sup>2</sup>, abrigando cerca de 41 milhões de habitantes, dos quais 93,7% vivem em áreas urbanas e, aproximadamente 47% na região metropolitana de São Paulo. O potencial

hídrico superficial do Estado é de 3.140 m<sup>3</sup>/s, podendo dispor de 2.105 m<sup>3</sup>/s (vazão total 67% da vazão global). As demandas médias globais, em 1990 eram da ordem de apenas 17% da disponibilidade hídrica, 354 m<sup>3</sup>/s – 87 para abastecimento público, 112 para uso industrial e 154 para irrigação (Governo do estado de São Paulo). Apesar desta demanda ser considerada não excessiva, a crescente urbanização desordenada acarreta problemas quanto à qualidade das águas, inundações, erosão e assoreamento, ampliando assim os conflitos existentes quanto ao uso para abastecimento, hidroeletricidade, lazer e transporte. Com o crescimento desordenado, as águas doces do estado refletem seu uso e ocupação do solo.

Visto que a água é um recurso renovável, o seu reuso pode ser comprometido pela qualidade, que se deteriora em função do grande aporte de resíduos e rejeitos oriundos das atividades antrópicas (LEMES, 2001).

Os efeitos dos metais em águas naturais e de abastecimento público podem ser essenciais ou perigosamente tóxicos, dependendo das concentrações. Alguns metais como Hg, Cd, Pb são tóxicos e não tem qualquer efeito benéfico para o consumidor da água, sendo que outros como o selênio, têm efeito benéfico dependendo da concentração. Em águas naturais, os metais podem estar solúveis, em precipitados inorgânicos, em suspensão (adsorvidos em partículas que se mantêm na massa líquida), incorporados por organismos vivos e, também ligados a compostos orgânicos. As formas em que estes metais são transportados na água dependem de inúmeros fatores de natureza física, química e biológica (CETESB, 1998).

O selênio é um elemento essencial ou tóxico para homens e animais dependendo da concentração na qual é administrado. Sua deficiência é responsável por cardiomiopatias, distrofia muscular e desordens na reprodução em várias espécies animais. A quantidade encontrada no sangue humano é de 100 ng/mL, mas isso pode variar em função da idade, fatores médicos e região na qual o indivíduo vive (ALEIXO et al, 2000). O selênio é um elemento essencial para o homem e seu estudo é de grande interesse devido às suas propriedades anti-oxidantes e anti-cancerígenas. No entanto, este elemento

apresenta um pequeno intervalo de concentração entre o nível essencial e o toxicológico, onde doses tóxicas são somente 100 vezes maiores do que aquelas necessárias para as funções fisiológicas (COELHO, 2004). A concentração de selênio depende das condições do solo, alimentação e método de preparação dos alimentos (ALEIXO et al, 2000).

### **1.1.2 Águas Subterrâneas**

Água subterrânea é toda água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas e cumprem uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água precipitada. A água subterrânea apresenta algumas propriedades que tornam o seu uso mais vantajoso em relação às águas dos rios: são filtradas e purificadas naturalmente através da percolação, resultando em excelente qualidade e dispensando tratamentos prévios; não ocupa espaço na superfície; sofre menor influência nas variações climáticas, entre outras.

As águas subterrâneas (10.360.230 km<sup>3</sup>) são aproximadamente 100 vezes mais abundantes que as águas superficiais dos rios e lagos (92.168 km<sup>3</sup>), constituindo-se em importantes reservas de água doce. (SHIKLOMANOV, 1998, BORGHETTI, 2005)

### **1.1.3 Águas Subterrâneas no Brasil**

Estima-se que existam no país pelo menos 400.000 poços. A água subterrânea é intensamente explorada no Brasil. A água de poços e fontes vem sendo utilizada para diversos fins, tais como o abastecimento humano, irrigação, indústria e lazer. No Brasil, 15,6 % dos domicílios utilizam exclusivamente água subterrânea, 77,8 % usam rede de abastecimento de água e 6,6 % usam outras formas de abastecimento. É importante destacar que, entre os domicílios que possuem rede de abastecimento de água, uma parte significativa utiliza água subterrânea. Embora o uso do manancial subterrâneo seja complementar ao superficial em muitas regiões, em outras áreas do país, a água subterrânea representa o principal manancial hídrico. Ela

desempenha importante papel no desenvolvimento socioeconômico do país. (ANA, 2005)

#### **1.1.4 Aptidão e Usos**

A crescente utilização dos recursos hídricos subterrâneos em todo o território paulista apresenta inúmeras vantagens em relação aos mananciais de superfície. A primeira é que na maior parte dos casos, especialmente nas cidades pequenas e médias, o abastecimento é facilmente atendido por poços ou outras obras de captação, com prazos de execução mais curtos e de menor custo, tornando mais flexível o escalonamento dos investimentos. Além disso, os mananciais subterrâneos são naturalmente melhor protegidos dos agentes poluidores; a água captada quase sempre dispensa tratamento.

No entanto, a evolução que houve no setor de maquinaria e equipamentos de perfuração não foi acompanhada pelo controle da exploração da água subterrânea, ainda realizada de maneira desordenada e predatória e sem nenhuma conscientização pública para o problema. Alguns fatores agravam a situação: a tímida aplicação dos regulamentos que disciplinam a pesquisa e a exploração de aquíferos, o estágio incipiente de produção de normas e diretrizes técnicas de projetos e de construção de poços, a insuficiência de pessoal técnico habilitado e a falta de aplicação do conhecimento hidrogeológico disponível.

Para estabelecer uma estimativa do número de poços atualmente em atividade, bem como os volumes explorados de águas subterrâneas por aquífero nas 22 Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHs), foram utilizados dados dos Relatórios Zero do Sistema de Informação para o Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo, que contém informações fornecidas pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE), pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (SIGRH).

A síntese do levantamento é mostrada na Tabela 1, que revela extensa utilização da água subterrânea notadamente no abastecimento público que, em termos de vazão, consome cerca de 20 m<sup>3</sup>/s.

No ano de 2000, no Relatório de situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo, 72% dos municípios no Estado de São Paulo (462) eram total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas que atendem a uma população aproximada de 5.500.000 habitantes (RELATÓRIO DE SITUAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2000).

Embora predominem entre estes últimos, os municípios com menos de dez mil habitantes, cidades como Ribeirão Preto, Matão, Tupã, Andradina, Sertãozinho, Cajamar, Lins e Fernandópolis utilizam integralmente a água subterrânea para seu abastecimento.

Em treze UGRHs (04, 08, 09, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 e 22) a água subterrânea é a fonte prioritária para o abastecimento público. Admitindo-se que 80% do volume de água é transformado em efluente doméstico em geral, lançado nos corpos d'água superficiais sem tratamento adequado, conclui-se que é necessário estabelecer prioridade para programas de gerenciamento integrado dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, a fim de melhor caracterizar a oferta e a demanda hídrica nos seus aspectos quantitativos e qualitativos.

As informações disponíveis não permitem estabelecer uma divisão segura dos quase 40 m<sup>3</sup>/s de águas subterrâneas extraídos, destinados aos demais usos, como no abastecimento público. No Alto Tietê, no entanto, cerca de 43% dos poços destinam-se ao uso industrial e deles podem estar sendo extraídos, no mínimo, 2 m<sup>3</sup>/s de água.

Diante de uma exploração desordenada e sem controle, é necessário que uma política de aproveitamento das águas parta da premissa fundamental de que esse recurso é estratégico e sua degradação e exaustão pode acarretar conseqüências irreversíveis.

Tabela 1 – Estimativa dos poços atualmente em atividade.

UGRHI	Nº POÇOS TOTAL (1)	PÚBLICO (m <sup>3</sup> /s) (4)	TOTAL (m <sup>3</sup> /s) (2)	DISPONÍVEL (m <sup>3</sup> /s)	ÍNDICE DE UTILIZAÇÃO (%)	PUBLICO TOTAL (%)
01- Mantiqueira	50	0	0,01	2	0,5	0
02 – Paraíba do Sul	1.250	1,7	3,6	20,1	17,91	47,22
03 – Litoral Norte	50	0	0,01	8,2	0,12	0
04 – Pardo	360	3,74	5,6	10	56,03	66,78
05 – Piracicaba/Capivari/Jundiaí	5.000	0,45	4,03	24	16,78	11,17
06 – Alto Tietê	17.500	0,11	20	19,1	104,71(3)	0,55
07 – Baixada Santista	278	0	0,42	15	2,78	0
08 – Sapucaí/Grande	190	0,81	1,47	10,8	13,57	55,08
09 – Mogi-Guaçu	465	0,54	1,95	16,8	11,63	27,44
10 – Tietê/Sorocaba	400	0,42	0,5	7,8	6,41	84,6
11- Ribeira de Iguape/Litoral Sul	192	0,12	0,35	57,9	0,6	34,78
12 – Baixo Pardo/Grande	218	0,3	0,48	11	4,4	61,96
13 – Tietê/Jacaré	546	3,09	5,17	12,9	40,05	59,75
14 – Alto Paranapanema	200	0,3	0,4	25	1,6	75
15 – Turvo/Grande	1.500	3,03	6,53	10,5	62,17	46,35
16 – Tietê/Batalha	429	0,88	1,19	10	11,91	73,86
17- Médio Paranapanema	474	1,27	1,81	20,7	8,77	69,81
18 – São José dos Dourados	266	0,37	0,98	4,4	22,23	38,14
19 – Baixo Tietê	678	0,82	1,19	12,2	9,72	69,14
20 – Aguapeí	1.583	0,74	1,43	10,9	13,09	51,53
21 – Peixe	1.629	0,44	0,97	11,6	8,39	45,34
22 – Pontal do Paranapanema	312	1,1	1,66	15,2	10,89	66,7
Estado de São Paulo	33.570	20,22	59,75	336,1	17,63	34,13

FONTE: DAEE,2000

(1) e (2) Estimativas com base nos Relatórios Zero. (3) No Alto Tietê existe compensação por recargas induzidas pelas perdas nos sistemas de abastecimento e esgotamento públicos. (4) Estimativas com base nos Relatórios Zero, SABESP, DAEE e CETESB.

São necessárias ações corretivas e de controle em municípios com grande consumo de água subterrânea como, por exemplo, Ribeirão Preto, São José dos Campos, São José do Rio Preto e Bauru, onde já se conhecem os efeitos de uma exploração intensiva com rebaixamentos excessivos dos lençóis freáticos (CETESB, 2000).

Com relação à aptidão, as águas subterrâneas do Estado apresentam boa qualidade química natural, sem maior restrição ao uso geral.

O Ministério do Meio Ambiente, por meio de sua Secretaria de Recursos Hídricos (SRH), é a entidade pública federal responsável pela elaboração e acompanhamento da Política Nacional de Recursos Hídricos. (SRH, 2008)

O Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH) foi instituído pela Constituição Federal de 1988, em artigo 21 inciso XIX. Foi regulamentado pela lei Nº. 9.433/97, artigo 30, que definiu que o sistema é integrado por:

- Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH)
- Agência Nacional das Águas (ANA)
- Conselhos de Recursos Hídricos dos Estados e do Distrito Federal
- Comitês de bacias hidrográficas
- Agências de Água
- Órgãos e entidades do serviço público federal, estaduais e municipais.

O órgão máximo do SINGREH é o CNRH, conforme decreto 2.612 de 03/06/1998, tem a finalidade de arbitrar administrativamente os conflitos relacionados com os recursos hídricos e planejar, regular e controlar seu uso, preservação e recuperação. (SRH, 2008)

Em 13 bacias hidrográficas do Estado de São Paulo a água subterrânea é fonte prioritária de abastecimento. Em função da qualidade dessas águas, a participação das mesmas tende a crescer, como está ocorrendo em outros países, principalmente nos mais desenvolvidos.

Os setores industrial e agropecuário são outros importantes usuários da água subterrânea do Estado de São Paulo, embora o setor de lazer venha crescendo nos últimos anos. A água subterrânea constitui umas das principais razões para o desenvolvimento de pólos turísticos no Estado.

O uso da água subterrânea nestes diversos setores reforça a importância, gera preocupação quanto a sua proteção e levanta questões como:

- As águas de melhor qualidade deveriam ser reservadas apenas para abastecimento público, destinando as de menor qualidade para o uso de outras atividades como industrial e agropecuário?
- O crescimento de atividades potencialmente contaminantes em áreas de água subterrânea colocaria em risco a qualidade deste recurso para o abastecimento público?
- Como compatibilizar o crescimento econômico e urbano com a proteção e o gerenciamento deste recurso?

A Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, dentro de suas atribuições, está buscando caminhos para proteção e o uso racional deste recurso.

A Constituição Estadual de 1989 representou um avanço importante no que tange aos processos de formulação e implementação de políticas públicas e, seguramente, as políticas de recursos hídricos tem neste novo cenário um destaque especial. As diretrizes constitucionais possibilitaram a superação do modelo vigente baseado nos seguintes aspectos:

- Processo decisório desarticulado das demais políticas públicas e centralizado nos órgãos do Estado;
- Hegemonia das soluções corretivas, baseadas em obras, em detrimento dos processos de planejamento e das questões institucionais;
- Dissociação dos aspectos quantitativos e qualitativos e das fases do ciclo hidrológico na gestão dos recursos hídricos.

Produto de um grande debate envolvendo os mais diversos setores – ambientalistas, técnicos, associações corporativas e sindicais, parlamentares, órgãos públicos – tais diretrizes, se materializam na Lei 7.663/91 que estabelece normas de orientação à Política Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos e institui o Sistema de Gerenciamento de Recursos Hídricos. (OUTORGA – CONCEITOS, 2006).

Em 03 de abril de 2008 foi instituída a Resolução CONAMA 396 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Essa resolução estabelece 6 classificações para as águas subterrâneas (especial e classes 1 a 5). Os valores máximos permitidos para consumo humano são semelhantes aos valores da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde. (CONAMA, 2008)

## **1.2 Aqüíferos**

### **1.2.1 Origem e Denominação**

A rocha permeável que apresenta a propriedade de armazenar e transmitir as águas subterrâneas entre seus poros ou fraturas é chamado de aqüífero.

Calcula-se que a extração anual dos aqüíferos é de 160 bilhões de metros cúbicos ou 160 trilhões de litros no mundo mostrando-se excessiva na China, Índia, Arábia Saudita, África do Norte e Estados Unidos (POSTEL, 1999 citado por LESTER, 2003).

Conhecer a disponibilidade dos sistemas aqüíferos e a qualidade de suas águas é primordial ao estabelecimento de política de gestão das águas subterrâneas (LEAL, 1999). É imprescindível, também, que a gestão das águas subterrâneas esteja integrada com a das águas superficiais, haja vista as duas possuírem uma inter-relação na fase líquida do ciclo hidrológico (DRM, 2003).

As regiões do aqüífero compunham um deserto pré-histórico. Com o passar do tempo, os ventos acumularam grandes depósitos arenosos (na Bacia

Sedimentar do Paraná), representando um extenso campo de dunas que foi recoberto por um dos mais volumosos episódios de vulcanismo intracontinental do planeta, cuja lava solidificada originou a Formação Serra Geral, que vem a ser uma capa protetora do Aqüífero Guarani. Esses mecanismos geológicos é que originaram as rochas (formações geológicas), em cujos poros armazenam-se as águas do Aqüífero Guarani. (BORGHETTI et al., 2005)

O Aqüífero Guarani é a principal reserva subterrânea de água doce da América do Sul e um dos maiores sistemas aquíferos do mundo, ocupando uma área total de 1,2 milhões de km<sup>2</sup> na Bacia do Paraná e parte da Bacia do Chaco-Paraná. Estende-se pelo Brasil (840.000 Km<sup>2</sup>), Paraguai (58.500 Km<sup>2</sup>), Uruguai (58.500 Km<sup>2</sup>) e Argentina, (255.000 Km<sup>2</sup>), área equivalente aos territórios da Inglaterra, França e Espanha juntas. Sua maior ocorrência se dá em território brasileiro (2/3 da área total) abrangendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

O Aqüífero Guarani, denominação do geólogo uruguaio Danilo Anton em memória do povo indígena da região, tem uma área de recarga de 150.000 Km<sup>2</sup> e é constituído pelos sedimentos arenosos da Formação Pirambóia na Base (Formação Buena Vista na Argentina e Uruguai) e arenitos Botucatu no topo (Misiones no Paraguai, Tacuarembó no Uruguai e na Argentina).

O Aqüífero Guarani constitui-se em uma importante reserva estratégica para o abastecimento da população, para o desenvolvimento das atividades econômicas e do lazer. Sua recarga natural anual (principalmente pelas chuvas) é de 160 Km<sup>3</sup>/ano, sendo que destas, 40 Km<sup>3</sup>/ano constitui o potencial explorável sem riscos para o sistema aquífero. As águas em geral são de boa qualidade para o abastecimento público e outros usos, sendo que em sua porção confinada, os poços têm cerca de 1.500 m de profundidade e podem produzir vazões superiores a 700 m<sup>3</sup>/h.

No Estado de São Paulo, o Guarani é explorado por mais de 1000 poços e ocorre numa faixa no sentido sudoeste-nordeste. Sua área de recarga ocupa cerca de 17.000 Km<sup>2</sup> onde se encontram a maior parte dos poços. Esta

área é a mais vulnerável e deve ser objeto de programas de planejamento e gestão ambiental permanentes para se evitar a contaminação da água subterrânea e sobreexploração do aquífero com o conseqüente rebaixamento do lençol freático e o impacto nos corpos d'água superficiais.

Por ser um aquífero de extensão continental com característica confinada, muitas vezes jorrante, sua dinâmica ainda é pouco conhecida, necessitando maiores estudos para seu entendimento, de forma a possibilitar uma utilização mais racional e o estabelecimento de estratégias de preservação mais eficientes.

O termo Guarani foi sugerido pelo geólogo Danilo Antón em uma conversa informal com os colegas Jorge Montañó Xavier e Ernani Francisco da Rosa Filho, geólogos da Universidad de la Republica do Uruguai e Universidade Federal do Paraná, respectivamente, em 1994 e, aprovado com o respaldo dos quatro países em uma reunião em Curitiba, em maio de 1996. O objetivo era unificar a nomenclatura das formações geológicas que formam o aquífero e que recebem nomes diferentes nos quatro países e, simultaneamente, prestar uma homenagem aos índios guaranis que habitavam a área de sua ocorrência, na época do descobrimento da América. (BORGHETTI et al., 2005)

### **1.2.2 Geografia**

O Guarani é um dos maiores aquíferos do mundo, cobrindo uma superfície de quase 1,2 milhões de km<sup>2</sup>. Está inserido na Bacia Geológica Sedimentar do Paraná, localizada no Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina, e constitui a principal reserva de água subterrânea da América do Sul, com um volume estimado em 46 mil km<sup>3</sup>.

A população atual na área de ocorrência do Aquífero Guarani está estimada em aproximadamente 29,9 milhões de habitantes. Nas áreas de afloramento a população é de cerca de 3,7 milhões de pessoas (12,5 % do total).

Do total de sua área (1.195.500 km<sup>2</sup>), 12,8% estão representados pelas zonas de afloramento, ou seja, 153 mil km<sup>2</sup> (ANA, 2001), sendo que 67,8% (104 mil km<sup>3</sup>) localizam-se no Brasil; 30,1%, no Paraguai e 2,1%, no Uruguai. Até o presente momento não foram identificadas áreas de afloramento na Argentina.

A área do Guarani, na Argentina, é de 225.500 km<sup>2</sup>; no Paraguai é de 71.700 km<sup>2</sup>; no Uruguai é de 58.500 km<sup>2</sup> e no Brasil é de 840 mil km<sup>2</sup> (ARAÚJO et al., 1995), espalhando-se pelo subsolo de oito estados (Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul) num total de 70,2% da área total do aquífero.

A área de ocorrência do Guarani caracteriza-se por concentrar as zonas agropecuárias mais importantes de cada país. Além disso, a região caracteriza-se por terras férteis e solos com altos índices de produtividade onde são desenvolvidas as culturas de soja, milho, trigo, cevada, sucroalcooleira, etc. e com excelente potencial de desenvolvimento da pecuária de corte de grande diversidade de raças, além de uma indústria bastante diversificada, destacando-se a automobilística e a de beneficiamento de produtos agropecuários (agroindústria – frigorífica, laticínios) (BORGHETTI et al., 2005)

### **1.2.3 Aplicações das Águas do Aquífero Guarani**

Entre os vários usos das águas captadas desse aquífero e as possibilidades de incrementar outras modalidades que favoreçam a implantação de empreendimentos na região, têm-se basicamente o abastecimento público, o desenvolvimento de atividades industriais e agroindustriais (climatização de ambientes; secagem de madeira; fermentação da cevada para a produção de cerveja; culturas em estufas; proteção contra geadas, combinada com a irrigação; armazenamento de grãos; evisceração de aves; aquicultura; elaboração de produtos lácteos; esterilização; destilação; operações intensas de descongelamento; biodegradação, entre outras) e o desenvolvimento do turismo com a instalação de estâncias hidrotermais. (BORGHETTI et al., 2005)

#### **1.2.4 Gerenciamento da Qualidade do Aqüífero Guarani**

Considerando a questão da proteção da qualidade das águas subterrâneas como atribuição legal do controle de poluição, faz-se necessária a adoção pela CETESB, de uma estratégia de gerenciamento, visando não somente áreas a proteger, mas também, o controle das áreas contaminadas.

Regionalmente, a CETESB está efetuando sua ação através dos Planos de Ação de Controle (PAC), onde a prioridade é o controle das fontes de elevado potencial poluidor.

Segundo levantamento efetuado pela CETESB (1997), 72% dos municípios no Estado de São Paulo (462) são total ou parcialmente abastecidos por águas subterrâneas, atendendo uma população de 5.525.340 habitantes. Destes municípios, 48% (308) são totalmente abastecidos por águas subterrâneas.

O Sistema Aqüífero Guarani representa uma porcentagem elevada de uso das águas subterrâneas para abastecimento público em função de sua alta produtividade e excelente qualidade. Dentre as UGRHIs que estão localizadas sobre o Aqüífero Guarani, o recurso hídrico subterrâneo é a fonte principal de abastecimento público nas UGRHIs 4, 8, 9 e 13.

Para o estabelecimento de prioridades de ações de prevenção, a CETESB publicou, em parceria com outras instituições, o mapeamento da vulnerabilidade ao risco de poluição das águas subterrâneas, em escala 1:1.000.000, sendo que uma das cinco áreas críticas é a área de afloramento do Aqüífero Guarani.

Outra atividade importante, que teve início em 1990, foi a formação de uma rede de monitoramento contínuo de poços tubulares profundos de abastecimento público dos principais aqüíferos do Estado.

Os resultados do período de 2004-2006 não indicaram poluição em poços que captam água do Aqüífero Guarani. (CETESB, 2006)

### **1.2.5 Qualidade das Águas Subterrâneas monitorado pela CETESB, no Estado de São Paulo.**

A CETESB executa o monitoramento regional da qualidade da água subterrânea visando aprimorar o conhecimento sobre sua qualidade natural e sua condição de qualidade atual, de forma a subsidiar ações de prevenção e controle da poluição e de proteção deste recurso hídrico.

Esta é uma atividade prevista na legislação do Estado de São Paulo, sendo que o inciso III do artigo 6º do regulamento da Lei Estadual nº 997/76, aprovado pelo Decreto Estadual nº 8468/76, estabelece que dentre as atribuições da CETESB, para controle e preservação do Meio-Ambiente, incluem-se a programação e a realização de coletas de amostras, ensaios laboratoriais e análises de resultados, necessários à avaliação da qualidade deste recurso ambiental.

Assim, em atendimento à legislação, a CETESB publicou em 1977 um relatório sobre a poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, elaborado com base em dados disponíveis nos cadastros da CETESB e do Departamento de Águas e Energia Elétrica - DAEE (CETESB, 1977).

Um dos objetivos desse relatório foi a obtenção de um panorama geral da qualidade e da contaminação das águas subterrâneas no Estado e uma de suas recomendações foi a implantação de uma rede fixa de monitoramento das águas subterrâneas em poços e nascentes, com execução de um programa de amostragem regular nesses pontos, de forma a obter, armazenar e disponibilizar os dados necessários ao controle de fontes potenciais de poluição, previsões de tendências de qualidade, ao planejamento e à tomada de decisões. Este foi o início histórico do monitoramento executado pela CETESB.

Dessa forma, iniciou-se o monitoramento em poços que captavam água do Aquífero Guarani, que apresenta extensa área de afloramento e excelente potencial de abastecimento, tanto em quantidade como em

qualidade, do Aquífero Bauru, que ocupa 42% da área do Estado e do Aquífero Serra Geral, em função de sua viabilidade econômica de abastecimento.

A fim de demonstrar a importância dos recursos hídricos subterrâneos, em 1997 foi publicado o relatório “Uso da água subterrânea para abastecimento público no Estado de São Paulo”, apresentando o mapeamento das cidades por volume de água utilizado neste tipo de abastecimento. Soube-se então, que 72% dos municípios utilizavam total ou parcialmente esse recurso hídrico.

O teor de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas vai aumentando à medida que prossegue no seu movimento. As variações naturais de qualidade das águas subterrâneas são pequenas. Assim, características extremas ou diferentes daquelas esperadas indicam a presença de situações anômalas (corpos de minério, metamorfismo de rochas, ação antrópica).

Deve ser destacado que em 2006 teve início o monitoramento das águas do Aquífero Guarani coletadas em poços com mais de 1300 metros de profundidade, localizados nos municípios de São José do Rio Preto e Marília. Os resultados desses poços diferem significativamente dos resultados dos demais pontos monitorados no Aquífero Guarani, apresentando resultados de temperatura, condutividade elétrica, sódio e fluoreto mais elevados. Entretanto, devido ao reduzido número de resultados em poços com essa profundidade, ainda não foi possível uma interpretação estatística separada.

Na Tabela 02, são apresentados a síntese dos resultados obtidos no período 2004 a 2006, sistematizados para o Aquífero Guarani, contendo para cada parâmetro, as concentrações máximas e mínimas, a mediana e o 3º quartil. Constam também nessas tabelas os Valores Máximos Permitidos - VMP, sendo estes os valores de intervenção estabelecidos pela CETESB ou, na ausência desses, os Padrões de Potabilidade estabelecidos pela Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

Tabela 2 – Síntese dos resultados de qualidade das águas subterrâneas para o Aquífero Guarani no período 2004 a 2006.\*

Parâmetro	Unidade	Valor Máximo Permitido VMP	Aquífero Guarani (42 pontos)		
			Mínimos e Máximos	Mediana	3º Quartil
pH		6,0 - 9,5	4,4 – 10,0	6,5	7,4
Temperatura °C	°C	-	16 - 44	25,5	28
Condutividade Elétrica	µS/cm	-	10,2 - 456	125	164
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	1000	4 – 334	92	125
Sólidos Totais	mg/L	-	6 – 318	101	136,5
Dureza Total	mg/LCaCO <sub>3</sub>	500	0,8 – 132	28	63
Alcalinidade Bicarbonato	mg/LCaCO <sub>3</sub>	-	2 – 168	48	79
Alcalinidade Carbonato	mg/LCaCO <sub>3</sub>	-	0 – 46	0	0
Alcalinidade Hidróxido	mg/LCaCO <sub>3</sub>	-	0 – 4	0	0
Carbono Orgânico Dissolvido	mg/L C	-	<1 – 9,21	1,31	2,48
Alumínio Total	mg/L Al	0,2	<0,01 – 0,36	0,02	0,05
Antimônio Total	mg/L Sb	0,005	<0,002	<0,002	<0,002
Bário	mg/L BA	0,7	<0,005–0,72	0,03	0,05
Boro	mg/L B	-	<0,03	<0,03	<0,03
Cádmio Total	mg/L Cd	0,005	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cálcio total	mg/L Ca	-	0,1 – 43,3	6,8	18,3
Chumbo Total	mg/L PB	0,01	<0,002-0,07	<0,002	<0,002
Cloreto	mg/L Cl	250	0,05 - 12,9	1,2	1,2
Cobre	mg/L Cu	2	<0,01 – 0,36	<0,01	<0,01
Cromo Total	mg/L Cr	0,05	<0,0001 - 0,03	0,002	0,003
Ferro Total	mg/L Fe	0,3	<0,01 - 0,96	0,01	0,01

Cont.

Parâmetro	Unidade	Valor Máximo Permitido VMP	Aqüífero Guarani (42 pontos)		
			Mínimos e Máximos	Mediana	3º Quartil
Fluoreto	mg/L F	1,5	<0,02 - 0,7	0,1	0,16
Magnésio Total	mg/L Mg	-	0,024 - 5,8	1,6	2,73
Manganês Total	mg/L Mn	0,1	<0,004 - 5,9	0,005	0,005
Nitrogênio Nitrato	mg/L N	10	<0,003 - 11,7	0,2	0,3
Nitrogênio Nitrito	mg/L N	1	<0,001 - 0,01	0,004	0,004
Nitrogênio Amoniacal Total	mg/L N	-	<0,023 - 1,0	0,05	0,05
Nitrogênio Kjeldhal Total	mg/L N	-	<0,03 - 1,54	0,15	0,2
Potássio	mg/L K	-	<0,2 - 12,9	2,59	4,01
Sódio Total	mg/L Na	200	0,13 - 105	2,8	7,2
Sulfato	mg/L SO <sub>4</sub>	250	<10	<10	<10
Zinco	mg/L Zn	5	<0,01 - 0,4	0,01	0,01
Bactérias Heterotróficas	UFC/mL	500	0 - 1300	0	1
Coliforme Total	P/A/100 mL	Ausente	Presente em 6 das 219 amostras	ausente	ausente
Escherichia coli ou coliformestermotolerantes	P/A/100 mL	Ausente	ausente	ausente	ausente

FONTE: CETESB, Relatórios de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2006.

Observa-se, neste sistema aquífero, um aumento da temperatura e pH, em relação à profundidade, conforme ilustrado na Figura 1, a seguir.

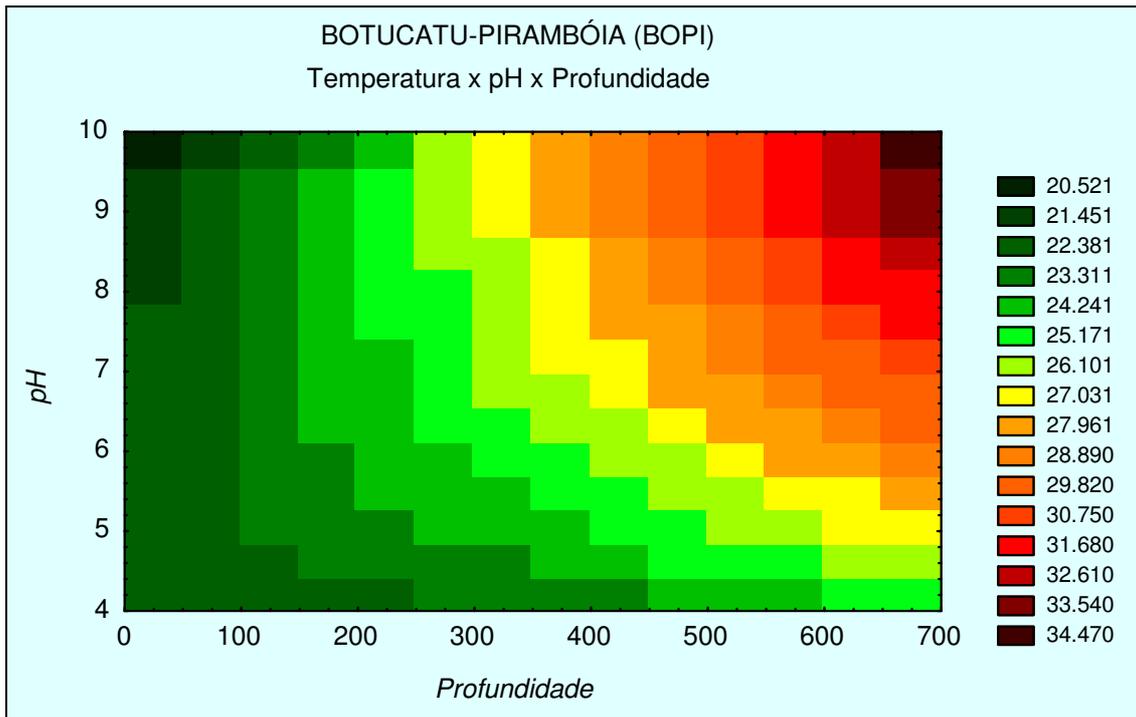


Figura 1 – Variação de temperatura e pH em relação à profundidade, no Sistema Aquífero Guarani (BOTUCATU EM FOCO)

Verifica-se, pelos dados, que em sua parte livre, na área de afloramento, que ocorre a leste do Estado, as temperaturas variam de 20°C a 26°C e o pH de 4,9 a 7,27. Em sua parte confinada, os valores de temperatura variam de 21°C a 35°C e o pH de 4,8 a 9,39.

Os maiores valores de temperatura e pH dos poços tubulares profundos, integrantes da rede de monitoramento, foram verificados nos poços localizados na região de Franca, nos municípios de Guará (33°C e 9,39) e São Joaquim da Barra (35°C e 8,8), poços com profundidades de 436 m e 589 m, respectivamente. (CETESB, 1997)

A Tabela 3 apresenta uma síntese de informações sobre a porcentagem da área de afloramento do Aquífero Guarani no diferentes municípios do Estado de São Paulo.

Tabela 3 – Síntese de informações dos Municípios com mais de 40% da sua área no afloramento do Aquífero Guarani por municípios e respectivas UGRHs.

MUNICÍPIO	PORCENTAGEM DA ÁREA DO MUNICÍPIO SOBRE O AFLORAMENTO(1) (%)	MUNICÍPIO	PORCENTAGEM DA ÁREA DO MUNICÍPIO SOBRE O AFLORAMENTO(1) (%)
Américo Brasiliense	51	Cajuru	40,6
Descalvado	73,5	Cássia dos Coqueiros	63
Guatapara (*)	40	Santa Cruz da Esperança (*)	78,5
Luiz Antônio	67,5	Serra Azul (*)	78
Rincão (*)	50	Santa Rosa Viterbo	52
Santa Cruz Conceição (*)	40	Santo Antonio da Alegria	64
Santa Rita Passa Quatro	78	Altinópolis (*)	75
Ibaté (*)	45	São Simão	87
São Carlos (*)	72	Charqueada	42
Conchas	46	Ipeuna	47
São Manuel	43	São Pedro	87,4
Torre de Pedra	100	Santa Maria da Serra	75
Bofete	91	Corumbataí (*)	70
Pardinho	55	Analândia	81
Boa Esperança do Sul (*)	82	Anhembi	78
Bocaina	84	Piracicaba	46
Brotas (*)	85	Saltinho	50
Dourado	61	Itirapina	87
Ribeirão Bonito (*)	90	Patrocínio Paulista (*)	70
Trabiju	100	Itirapuã	45
Itatinga	60		
Tejupá	47		

1- Levantamento realizado pela EQSS CETESB (\*) Modificado de CETESB - 2006

O relatório 2004 - 2006 apresenta os resultados do monitoramento realizado em 42 pontos ao longo do Aquífero Guarani, distribuídos nas UGRHs 4-Pardo, 8-Sapucaí/Grande, 9-Mogi-Guaçu, 10-Sorocaba/Médio Tietê, 12-Baixo Pardo/Grande, 13-Tietê/Jacaré, 14-Alto Parapanema, 15-Turvo/Grande, 16- Tietê/Batalha, 17-Médio Paranapanema e 21-Aguapeí.

A qualidade das águas subterrâneas nesse aquífero em geral é ótima, apresentando baixa salinidade e pH tendendo à neutralidade. Foi

constatado um aumento no resultado do 3º quartil para alumínio, em relação ao período de monitoramento anterior (CETESB 2006).

Foram detectadas, em alguns pontos monitorados, concentrações ultrapassando o valor máximo permitido para o alumínio nas UGRHIs 4- Pardo e 8- Sapucaí/Grande; bário na UGRHI 13-Tietê/Jacaré e nitrogênio-nitrato na UGRHI 12-Baixo Pardo/Grande (CETESB 2006).

Também merecem atenção as concentrações de cromo e zinco encontradas no ponto da UGRHI 15-Turvo/Grande, e as de Nitrato nas UGRHIs 10-Sorocaba/Médio Tietê e 13-Tietê/Jacaré. Essas, apesar de não ultrapassarem o VMP, estão acima do valor de prevenção adotado pela CETESB, que é de 5,0mg/L (CETESB 2006).

Nos poços mais profundos e localizados na porção confinada do aquífero, foram observados valores maiores para temperatura, condutividade elétrica, sódio e fluoreto. (CETESB, 2006)

### 1.3 Área de Estudo

O alvo deste estudo é a água subterrânea de quatro poços tubulares profundos situados na Região Noroeste do Estado de São Paulo abastecidos pelo aquífero Guarani (Figura 2).



Figura 2. Área de estudo (região Noroeste do Estado de São Paulo).

## 1.4 Histórico dos Poços

A perfuração do Poço 01 foi iniciada em 06-02-1973, através de contrato entre a Prefeitura Municipal e a Empresa AIR-LIFT Indústria e Comércio LTDA, com a interveniência do Fomento Estadual de Saneamento Básico.

A profundidade prevista em contrato era de 1100 metros. Todavia ao atingir esta profundidade (Jan./1974) a perfuração ainda não havia penetrado o aquífero e foi paralisada por falta de verba.

Em agosto de 1974 o DAEE assume o encargo da obra e, mediante novo contrato, prossegue a perfuração até uma profundidade total de 1460,00 m e com vazão de 450 m<sup>3</sup>/h.

O Poço 02 foi perfurado segundo autorização do DAEE, através de contrato 127/80 firmado com a Companhia de pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), no dia 06 de agosto de 1980 com profundidade total de 1683,00 m e com vazão de 340 m<sup>3</sup>/h.

A fim de facilitar a operação, o poço foi locado a cerca de 3 km do poço 01 e distante 50 metro da adutora daquele, até a reservação central da cidade.

O Poço 03 foi perfurado através do contrato nº 048/PR/87, a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), ficou encarregada dos serviços de perfuração, iniciado em 23/05/1987 e concluído em 17/11/1987 com profundidade total de 1606,00 m e com vazão de 500 m<sup>3</sup>/h.

Já em 15/11/1997 foi iniciada a perfuração do Poço 04 com profundidade de 1600,00 m e com vazão de 500 m<sup>3</sup>/h (Arquivos SABESP).

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Geral**

- O objetivo deste trabalho é comparar a determinação de Selênio pela técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e sistema de geração de hidretos em amostras de água e aplicar a metodologia para mapear a distribuição do selênio em áreas de captação subterrânea na região noroeste do estado de São Paulo. Estudo de caso.

### **1.5.2 Específicos**

- Realizar um inventário das principais fontes de poluição de selênio;
- Adaptar, validar e implantar metodologia para determinação de selênio por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS).
- Avaliar o perfil do selênio, por um ciclo hidrológico, com coletas trimestrais, em águas subterrâneas de quatro poços tubulares profundos na Região Noroeste do Estado de São Paulo.
- Avaliar o desempenho da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e geração de hidretos para a análise do selênio.

Para atingir os objetivos dividiu-se o estudo experimental em etapas distintas:

- Levantamento dos dados disponíveis pelos órgãos públicos para reconhecimento dos poços e possíveis fontes de selênio;
- Validação de metodologia analítica para a determinação de selênio utilizando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e sistema de geração de hidreto;

- Estabelecimento do programa de monitoramento, levantamento dos pontos de coleta e definição da metodologia para preservação das amostras;
- Caracterização da área piloto por um ciclo hidrológico avaliando concentração de selênio.

Análise dos dados. Verificar a influência da sazonalidade na concentração do selênio.

## 2 SELÊNIO

O selênio é um elemento químico do grupo VIa da tabela periódica, símbolo Se, com propriedades químicas e físicas muito semelhantes às dos elementos químicos enxofre e telúrio. Foi reconhecido como elemento em 1818 pelo químico Jöns Jacob Berzelius.

É muito utilizado em retificadores que convertem corrente alternada em contínua. Como sua condutividade aumenta em presença da luz e, porque pode converter a luz diretamente em eletricidade, é empregado em células fotoelétricas, em fotômetros e células solares. Quando introduzido em pequenas quantidades no vidro, o selênio serve como descorante, mas em grandes quantidades dá ao vidro uma coloração vermelha, útil em sinais luminosos. É também usado na manufatura de esmaltes para cerâmicas e derivados do aço, assim como na fabricação da borracha para aumentar a resistência à abrasão. (NEVES, 2006)

### 2.1 Ocorrência

É um elemento raro que tem a particularidade de possuir um odor pronunciado bastante desagradável e que ocorre no estado nativo juntamente com o enxofre ou sob a forma de selenetos em certos minerais, como (CuAgSe), (PbSe), (Ag<sub>2</sub>Se), ((CuTlAg)<sub>2</sub>Se) e (PbCuSe). As principais fontes de selênio são, todavia, os minérios de cobre, dos quais o selênio é recuperado como subproduto nos processos de refinação eletrolítica. Os maiores produtores mundiais são os EUA, Canadá, Suécia, Bélgica, Japão e Peru.

O selênio ocorre em quantidades traço na pirita (FeS<sub>2</sub>) e outros sulfetos de metais pesados. É um elemento relativamente raro, representando 0,09% da crosta terrestre.

Os dois maiores produtores mundiais de pirita são o Japão e os Estados Unidos, seguidos por Espanha e Itália.

No Brasil, a pirita é encontrada em Ouro Preto (Minas Gerais), Rio Claro (Rio de Janeiro) e nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Não constam registros de produção comercial de selênio no país. (RIBEIRO, 2002)

## **2.2 Efeitos Biológicos**

O selênio elementar é relativamente pouco tóxico. No entanto, alguns dos seus compostos são extremamente perigosos. Concentrações de seleneto de hidrogênio, superiores a 0,1 miligramas por metro cúbico de ar, podem ser bastante prejudiciais ou mesmo letais. A exposição a vapores que contenham selênio pode provocar irritações dos olhos, nariz e garganta. A inalação desses vapores pode ser muito perigosa devido à sua elevada toxicidade. (RIBEIRO, 2002)

A função mais conhecida do selênio é a de antioxidante, por meio da associação desse elemento com a enzima glutathiona peroxidase. Além de atuar na destoxificação do peróxido de hidrogênio e de outros peróxidos orgânicos, a glutathiona peroxidase atua também na manutenção de grupos sulfidrilas vitais na forma reduzida, na síntese de hormônios derivados do ácido araquidônico e no metabolismo de compostos estranhos ao organismo, por exemplo, compostos aromáticos derivados de plantas e pesticidas; atua, ainda, como cofator no metabolismo de certos aldeídos, por exemplo, o formaldeído e o metilglioxal e, supostamente, no transporte de alguns aminoácidos nos rins. Recentemente, constatou-se que o selênio é um constituinte da 5'-iodinase, enzima atuante no metabolismo dos hormônios da tireóide e que, as síndromes de deficiência de iodo são mais graves quando há deficiência simultânea de selênio (FERREIRA, 2002).

O selênio encontrado no meio ambiente é proveniente de fontes naturais (processos geofísicos e biológicos) e fontes antropogênicas (processos industriais e agricultura). As primeiras são provavelmente

responsáveis pela presença de selênio no ambiente, enquanto as demais são responsáveis pela redistribuição deste no ambiente (OMS, 1987).

O selênio, objeto de estudo neste trabalho, entra na cadeia alimentar, de maneira natural, através do consumo de alimentos e artificialmente como atividade do homem na agricultura, processos industriais, uso de cigarros e medicamentos, que também pode transportar selênio para a dieta alimentar do ser humano (MOREIRA, 1994).

A deficiência de selênio pode causar: mialgia, degeneração pancreática, sensibilidade muscular, maior suscetibilidade ao câncer. Por outro lado, o excesso de selênio pode provocar fadiga muscular, colapso vascular periférico, congestão vascular interna, unhas fracas, queda de cabelo, dermatite, alteração do esmalte dos dentes, vômito. (VITAMINAS & SAIS MINERAIS, 2005)

### **2.3 Limites Estabelecidos**

A RESOLUÇÃO do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 396, de de 03 de abril de 2008, que estabelece uma classificação das águas subterrâneas quanto ao uso e também determina os limites de contaminantes, estabeleceu o limite máximo de 0,01 mg/L para água para consumo humano.

### **2.4 Revisão Bibliográfica**

Uma das primeiras aplicações do forno de grafite na determinação de selênio em amostras biológicas foi feita por Ilnat em 1974. O pré-tratamento analítico consistia na digestão com  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  e separação do selênio por redução e precipitação com ácido ascórbico. Este autor determinou selênio em concentrações de  $60 \mu\text{gL}^{-1}$  (VIDAL, 1984).

MACHADO et al em 1998, estudando a geração eletroquímica do hidreto de selênio em sistema de injeção em fluxo com detecção por espectrometria de absorção atômica com chama Ar-Glp conclui que:

- O método, utilizando sistema de injeção em fluxo combinado com a técnica de geração eletroquímica de hidreto com detecção por espectrometria de absorção atômica, mostrou-se viável para determinação de selênio em material biológico.

- A utilização da câmara eletrolítica foi considerada pouco suscetível à ação dos íons presentes nos materiais estudados.

-O emprego da chama ar-Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), como fonte de aquecimento para os sistemas de atomização existentes, pode ser sugerido como alternativa barata e segura para o processo.

ALEIXO et al em 1999, estudando a determinação direta de selênio em água de coco e leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, conclui que a determinação direta de selênio em GFAAS com o uso de aminas, pois o uso de aminas facilita a introdução da solução ou suspensão da amostra no tubo de grafite e conseqüentemente melhora a repetibilidade do sinal analítico. Além disso, esse tratamento simples da amostra mostrou-se um método eficiente na diminuição do tempo de análise, no consumo de reagentes químicos e amostras e no risco de contaminações causadas por etapas sucessivas de manipulação da amostra.

ZANÃO et al em 2000, estudando a determinação direta de selênio em leite por espectrometria de absorção atômica com vaporização eletrotérmica (ETAAS) empregando modificador químico permanente constituído de tungstênio-ródio ( $250 \mu\text{g W} + 200\mu\text{g Rh}$ ), o qual foi empregado para estabilização térmica do analito e aumento do tempo de vida útil do atomizador, concluiu que o método proposto é atrativo, pela velocidade de análise, menor risco de contaminação, aumento do tempo de vida do atomizador, quando comparado aos métodos que utilizam modificadores químicos convencionais além da redução dos custos de uma análise de rotina.

PEREIRA em 2002, estudando o comportamento voltamétrico do Se(IV) em eletrodos de ouro obtido de CDs graváveis (CDtrodos) e a aplicação em um sistema de análise química por injeção em fluxo (FIA), concluiu com os

resultados obtidos que o método de digestão proposto é eficiente e a os CDtrodos de ouro são aplicáveis na determinação voltamétrica em fluxo de Se(IV).

COELHO e BACCAN em 2004, estudando a determinação de ultratraços de selênio em urina por geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica em fluxo, após estudos de recuperação das amostras tratadas, concluiu que o método proposto é relativamente simples, de fácil operação e de baixo custo, com uma faixa de recuperação de amostras tratadas de 90,0 a 103,0 %.

CINTRA PEREIRA em 2004, estudando o desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia para análise e especiação de selênio em efluentes hídricos de refinarias de petróleo, concluiu que os procedimentos propostos de separação das espécies por cromatografia de íons seguida por detecção em linha de  $77_{\text{Se}}$ ,  $78_{\text{Se}}$  e  $82_{\text{Se}}$  usando ICPMS, permitiram a obtenção das primeiras informações sobre a especiação química de compostos inorgânicos de selênio em correntes hídricas e efluentes de uma refinaria de petróleo.

GONTIJO, et al, em um trabalho de iniciação científica, apresentado na 58ª Reunião Anual da SBPC - Florianópolis, SC - Julho/2006, estudaram um procedimento para a determinação espectrofotométrica de selênio, a 330 nm, empregando a reação entre selênio(IV) e 1,2-diaminobenzeno, processada no meio reacional formado pela mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio (solução fase única).

NASCIMENTO em 2006, estudando métodos analíticos com diferentes estratégias de preparo das amostras, para a determinação simultânea de As, Co e Se em petróleo, gasolina e óleo lubrificante utilizando um equipamento de espectrometria de absorção atômica com determinação simultânea (SIMAAS), obteve bons resultados demonstrando que esta é uma técnica viável.

### **3 AMOSTRAGEM E METODOLOGIAS ANALÍTICAS**

#### **3.1 Análise de Selênio – Metodologias Analíticas**

O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de teores traços de selênio é importante. Foram desenvolvidas várias metodologias para a determinação de selênio total como a análise por ativação neutrônica (NAA), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e por geração de hidretos (HGAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) e a espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS) (PECHOVA et al, 2005), porém as técnicas mais comumente utilizadas para a determinação do selênio são as espectrometrias de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e por geração de hidretos (HGAAS) (MALEKI et al, 2005).

A determinação dos baixíssimos níveis de selênio encontrados em amostras ambientais e biológicas, geralmente na faixa de microgramas por quilograma, impõe exigências especiais na escolha do método a ser empregado, tais como: disponibilidade do equipamento, o tempo e a complexidade do processamento das amostras, a reprodutibilidade, a sensibilidade e o limite de detecção (OMS, 1987).

Dentre os métodos empregados para análise de sub-microgramas de selênio, os mais adequados são a espectrofotometria, a fluorimetria, a análise por ativação de nêutrons e a absorção atômica com forno de grafite ou por geração de hidretos (VIDAL, 1984). Na Tabela 4, encontram-se alguns métodos para determinação de traços de selênio e seus respectivos limites de detecção (LOD).

Neste trabalho empregou-se o método da espectrometria de absorção atômica utilizando-se o Forno de Grafite e a Geração de Hidretos.

Tabela 4: Métodos para determinação de quantidades traços de selênio e seus respectivos LOD.

Elemento	Chama AA	HGAAS	GFAAS	ICP OES	ICP-MS
Se	100	0,03	0,05	3	0,0007

Todos os limites de detecção são em microgramas por litro e foram determinados utilizando padrão elementar diluído em solução aquosa. Fonte PerkinElmer do Brasil Ltda.

ChamaAA – Espectrometria de absorção atômica com chama

### 3.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Alan Walsh descobriu que o fenômeno responsável pelas linhas de Fraunhofer poderia ser utilizado para a determinação de baixas concentrações de elementos metálicos. O método desenvolvido por ALAN WALSH (1955) baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, no estado gasoso. Esta quantidade de radiação absorvida é proporcional à quantidade de átomos presentes e, através do uso de fontes de radiação específica e seleção do comprimento de onda adequado, é possível determinar um elemento na presença de outros. Os átomos, necessários para a medição em absorção atômica, são produzidos através do fornecimento de energia térmica suficiente para dissociar os compostos químicos em átomos livres. Essa energia térmica pode ser fornecida através de uma chama (espectrometria de absorção atômica com chama) ou um forno aquecido eletricamente (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite). (DANTAS, 1999.)

Um espectrômetro de absorção atômica é um instrumento constituído por:

- Uma fonte de energia radiante que gera a luz que é característica do elemento de interesse;
- Um atomizador para criar a população de átomos;
- Um monocromador para separar a luz no comprimento de onda característico do elemento de qualquer outra radiação;
- Um sistema óptico para direcionar o feixe de luz da fonte através dos átomos para o monocromador;

- Um detector sensível à luz;
- Um sistema eletrônico adequado que meça a resposta do detector e traduza essa resposta em uma medida analítica (exemplo: absorvância, concentração).

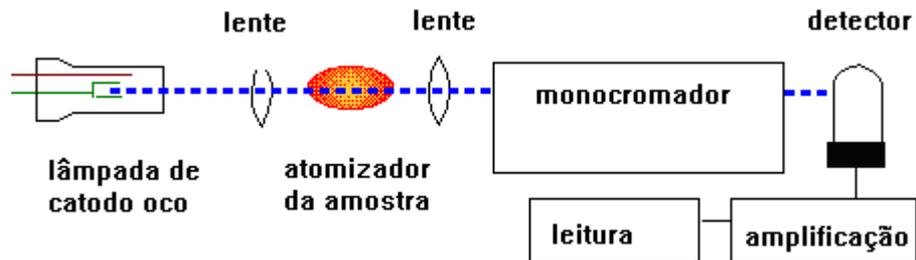


Figura 3 - Esquema de um instrumento de absorção atômica.

Para os instrumentos de absorção atômica, a fonte de luz deve emitir luz no mesmo comprimento de onda em que ocorre a absorção pelo átomo do elemento de interesse.

Isso pode ser obtido usando uma fonte de luz que emita o mesmo espectro atômico do elemento de interesse, uma vez que emissão e absorção ocorrem no mesmo comprimento de onda. Na maioria dos instrumentos de absorção atômica, a fonte de luz utilizada é a lâmpada de cátodo oco.

A espectrometria de absorção atômica consiste em aquecer uma solução do elemento que se deseja determinar a uma temperatura suficiente para a dissociação das moléculas. Tradicionalmente, a energia térmica necessária é fornecida por uma chama, embora atualmente exista o forno de grafite.

Uma grande variedade de misturas gasosas tem sido utilizada para a produção da chama. Foram estudadas muitas combinações combustível/oxidante que provaram ser inadequadas por uma razão ou outra (não utilizável analiticamente, segurança, custo ou conveniência). Na espectroscopia de chama atual, as misturas gasosas ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno são as mais utilizadas nas análises.

A mistura gasosa ar-acetileno é a mais comumente utilizada nas análises. A temperatura alcançada pela chama é de aproximadamente 2300°C.

A técnica de Absorção Atômica é aplicada em: análises de águas (naturais, residuais, ultrapuras); indústria farmacêutica; bioquímica e toxicologia (análises clínicas, bioquímicas e toxicológicas); alimentos; vinhos; fertilizantes; derivados de petróleo (elementos metálicos em combustíveis minerais, traços metálicos em destilados de petróleo); plásticos e fibras sintéticas; rochas e solos; minerais; vidros, produtos cerâmicos; cimentos e na área metalúrgica. (DANTAS, 1992)

A Espectrometria de Absorção Atômica é, portanto, um método acessível e conveniente para a determinação de traços de selênio. A atomização com chama não fornece a sensibilidade requerida para a maior parte das aplicações em amostras biológicas, pois é útil para materiais com concentrações de selênio na faixa de  $\text{mgL}^{-1}$  e não para concentrações traços de selênio. Limites de detecção típicos para esta técnica se situam em torno de  $1 \text{ mgL}^{-1}$ , enquanto, para a técnica de atomização eletrotérmica este pode ser cerca de 100 vezes menor (VIDAL, 1984; WELZ, 1999).

### **3.2.1 Forno de grafite**

Na espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, um volume pequeno de amostra (5-100  $\mu\text{L}$ ) é introduzido por uma micropipeta (ou pipetador automático) no interior de um pequeno tubo de grafite, posicionado no caminho ótico do aparelho. Esta introdução da amostra é feita através de um pequeno orifício existente na parede do tubo que, por sua vez, sustenta-se em 2 contatos também de grafite. O tubo é aquecido eletricamente, através de um transformador variável programável. O aquecimento acontece em 3 etapas básicas (Figura 4): na primeira (secagem), o tubo é levado a uma temperatura capaz de evaporar o solvente. Na segunda etapa (pirólise), o tubo é levado a uma temperatura, mais alta possível, mas sem que haja volatilização do analito; procura-se assim, eliminar, por volatilização, tantos concomitantes quanto possíveis. Na terceira etapa (atomização), o forno é levado a uma temperatura na qual o analito atomiza-se, formando-se uma nuvem atômica no

interior do tubo de grafite, havendo a absorção da radiação característica do elemento. O programador de temperatura permite programar, além da temperatura, a velocidade de aquecimento (ramp) e o tempo em que o forno permanecerá em uma dada temperatura (hold). Embora estas sejam as 3 etapas básicas, um programa pode conter mais etapas, dependendo do analito e da complexidade da matriz. Deve-se ter em mente que para cada analito e matriz, é necessário checar o programa de temperatura ótimo, embora os manuais dos equipamentos forneçam algumas indicações. A técnica do forno de grafite é bem mais sensível do que a de chama, uma vez que o vapor atômico está confinado em um volume menor e tem um tempo de residência maior no caminho ótico. Entretanto, o tempo de análise e as possibilidades de interferência são bem maiores. Estas interferências acontecem porque não só o analito, mas também os componentes da matriz estão mais concentrados no interior do forno; daí, a importância da etapa de pirólise onde se tenta simplificar ao máximo a matriz para que, no momento da atomização, as chances de interferência sejam minimizadas. As dificuldades de controle destas interferências, quase provocaram o abandono da técnica, mas em 1981, foi introduzido por Slavin o conceito STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) que, se seguido, leva ao sucesso da análise (WELZ, 1999). O conceito STPF consiste, fundamentalmente em:

- 1 Proceder a atomização em uma atmosfera isotérmica no tempo e no espaço, o que pode ser conseguido pelo aquecimento rápido do forno no momento da atomização (rampa “zero”), pelo uso da plataforma de L'vov e, mais recentemente, pelo aquecimento transversal do forno;
- 2 Uso de modificadores químicos, que são agentes que buscam ajudar na simplificação da matriz previamente à atomização; os modificadores podem atuar aumentando a volatilidade da matriz ou, mais freqüentemente, aumentando a estabilidade térmica do analito, permitindo temperaturas de pirólise maiores;
- 3 Uso de correção de fundo mais eficiente, como o corretor Zeeman;
- 4 Integração do sinal de absorção (leitura em área); como se trata de um sinal transiente, a leitura em área evita a influência da cinética de

atomização, desde que realizada por um sistema de leitura suficientemente rápido (10 a 20 ms);

- 5 Uso do “stop-flow”, isto é, fluxo zero do gás de proteção (geralmente argônio) durante a etapa de atomização, o que aumenta o tempo de residência do vapor do analito no caminho ótico, com aumento conseqüente da sensibilidade e aproxima o forno das condições de isothermicidade;
- 6 Uso de tubo de grafite recoberto com grafite pirolítico, mais inerte e menos poroso ao vapor atômico (WELZ, 1999).

Atualmente, o forno de grafite é a técnica mais utilizada para a determinação de metais em nível de traços em amostras biológicas ou ambientais. Entretanto, para bons resultados, o analista sempre deve estar atento a problemas de interferência, checando alguns resultados por adição de padrão, por exemplo. O forno apresenta ainda a possibilidade da análise direta de sólidos ou de suspensões, o que contorna a etapa de abertura de amostras, evitando os riscos de contaminação ou perdas e a diluição a ela associadas. (SEIXAS, 2005)

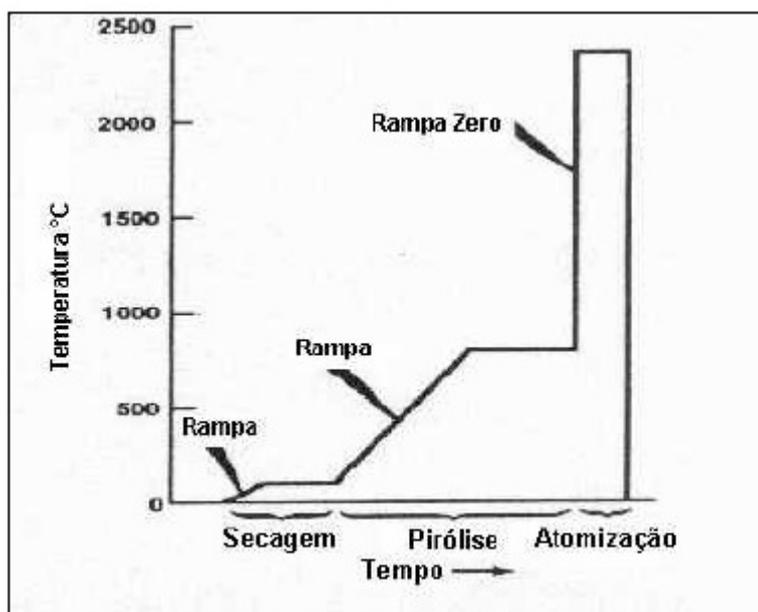


Figura 4: Exemplo de programa de temperatura. (SEIXAS,2005)

### 3.2.2 Geração de Hidretos

O método de geração de vapor aumenta a sensibilidade da técnica de absorção atômica para os metais que formam hidretos (As, Bi, Hg, Se, Sn e Te), muitos dos quais necessitam de um monitoramento a níveis de ultra-traços (devido a sua importância como contaminantes ambientais).

O processo de determinação espectrométrica por geração química de vapor pode ser dividido em três etapas: a geração da espécie volátil, ou seja, a reação química propriamente dita, o transporte da espécie volátil para a célula de atomização (que inclui também sua expulsão da solução) e a atomização. Para a produção de hidretos, vários reagentes foram sugeridos. Primeiramente, foi utilizada a adição de um metal em pó à amostra ácida, gerando  $H_2$ , a exemplo da reação de Gutzeit. Foram empregados zinco metálico/HCl, suspensão de alumínio/HCl e mistura de magnésio e cloreto de titânio em meio de HCl e  $H_2SO_4$  (NOVA ANALITICA, 1995). Entretanto, estes sistemas redutores apresentavam várias limitações: apenas o As, Se e Sb eram reduzidos aos seus hidretos; os brancos eram muito altos, pela dificuldade em serem obtidos metais com suficiente grau de pureza e as leituras eram pouco reprodutíveis. O  $NaBH_4$  mostrou-se o composto mais adequado para a geração do hidreto metálico, (GALLIGNANI, et al, 2000).

O  $NaBH_4$  foi adicionado inicialmente na forma sólida, em drágea. Entretanto, a introdução de um sólido no meio reacional representa alta concentração localizada de reagente, o que é indesejável (supersaturação relativa), gerando sinais pouco reprodutivos e de perfil irregular. Uma solução de  $NaBH_4$  em meio alcalino (de modo a estabilizá-la), recém-preparada, é mais eficiente e a maior reprodutibilidade observada associa-se à reação em meio homogêneo, com cinética de reação mais definida, além de possibilitar a automação. A concentração do borohidreto de sódio deve ser otimizada para o elemento de interesse, assim como para o equipamento utilizado. Várias concentrações de  $NaBH_4$  são recomendadas (0,5 a 10% m/v, para sistemas em batelada ou 0,3 a 1% m/v, para sistemas em fluxo), estabilizadas em KOH ou NaOH, 0,1 a 2% m/v (NOVA ANALITICA, 1995). Este redutor é hoje o mais

amplamente empregado para a geração de hidretos, tanto para sistemas em batelada, como por injeção em fluxo, qualquer que seja o método posterior de detecção. A reação rápida entre o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{HCl}$  pode gerar uma espuma indesejável, particularmente quando fluidos ou digestão biológicas são analisados. Neste caso, é útil utilizar um anti-espumante (TAMARI e OGURI, 1997).

Uma vez formado e separado do líquido, o vapor de hidreto é levado, por um fluxo de gás inerte (no nosso caso o nitrogênio), para um tubo de quartzo aquecido aonde a decomposição térmica ocorre. A absorvância do analito é então determinada através do espectrofotômetro de absorção atômica.

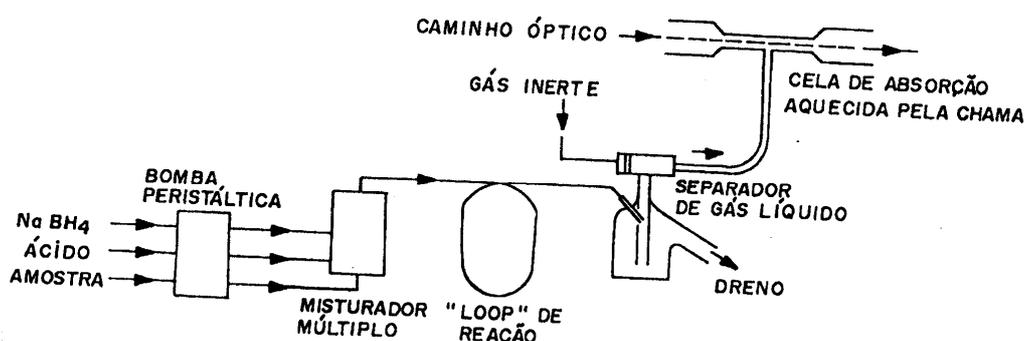


Figura 5. Diagrama sistemático do gerador de hidretos (GH 3000) (NOVA ANALITICA, 1995).

### 3.3 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP OES) é amplamente utilizada para análises ambientais (YABE, 1995; CHARLES & FREDEEN, 1997; GATTI, 1997; DANTAS, 1999; SANTOS, 1999; LEMES, 2001; COTRIM, 2006) por suas características gerais. É uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio à alta temperatura (7.000 - 10.000 K) para produzir, em uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos

excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 125 a 950nm, característicos dos elementos nela presentes.

As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meios de detectores de radiação específicos (foto multiplicadoras - PMT- ou detectores de estado sólido - CCD ou CID) e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas analíticas obtidas pela medição prévia de soluções padrão.

É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes maiores, menores e traço. Embora a sensibilidade da técnica para muitos dos elementos comumente determinados não seja muito baixa não exista grande diferença quando comparada à técnica de espectrometria de Absorção Atômica com chama (AAS), ela é muito sensível para elementos metálicos refratários (por exemplo, V, Be) bem como para alguns não-metálicos como B e P (WIKIPEDIA, 2008).

### **3.4 Validação das Metodologias**

A validação analítica garante a credibilidade da metodologia a ser aplicada rotineiramente no laboratório, sendo definido como sendo o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado fazer. Os métodos analíticos devem ser validados antes de serem empregados na rotina e sempre que forem realizadas mudanças na metodologia. O protocolo de validação analítica depende dos objetivos da análise e da técnica a ser empregada. Alguns dos parâmetros analíticos que podem ser verificados no processo de validação são (DELLA ROSA & RIBEIRO NETO, 1999):

- Limite de detecção e quantificação;
- Linearidade;
- Exatidão;
- Precisão;
- Recuperação.

Os materiais de referência (MR) são aqueles cujas características (uma ou mais) são determinadas de modo a serem utilizados para:

- Calibrar um instrumento;
- Verificar um método;
- Avaliar a análise de outra amostra.

Os materiais de referência certificados (MRC), por sua vez, são materiais de referência, cujas características, determinadas com métodos recomendados como mais exatos e precisos, são certificados oficialmente. Os MRC podem ser utilizados para verificar a precisão e exatidão de um método. O seu emprego reveste-se de muita importância no desenvolvimento, padronização e validação dos métodos. (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999).

As melhores informações se obtêm com MRC de matrizes e concentrações similares às das amostras. Deve ser salientado ainda que o método a ser utilizado deve contemplar os limites de aceitabilidade fixados pelos MR, isto é, em elevadas concentrações e em concentrações mais baixas do mesmo analito. De forma alguma pode-se garantir a mesma precisão para as concentrações elevadas comparando-se com as mais baixas.

Um valor de concentração certificado com um MR permite uma melhor estimativa do valor real e sua incerteza depende do método recomendado, utilizado para fixar tal valor. (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999)

### **3.4.1 Limite de Detecção e Quantificação**

#### **a) Limite de Detecção do Método (LOD)**

O limite de detecção (LDM) é definido como concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O LDM é determinado por meio de análise completa de uma matriz contendo o analito.

O procedimento de determinação do LOD é aplicado a uma grande variedade de tipos de amostras, desde a água reagente (branco) até águas residuárias, todas contendo o analito. O LDM para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.

Para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, “Branco + 3s” e “0 +3s”, considerando análise de sete ou mais amostras de branco e de brancos com adição, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta a metodologia para a medição quantitativa do limite de detecção (INMETRO, 2003).

Tabela 5 – Determinação de Limite de Detecção

Nº Replicatas	Matriz	Cálculos	Observações
7	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito.	$LD = 0 + ts$ Onde: <b>s.</b> desvio padrão dos brancos da amostra, com adição; <b>t.</b> Valor de t Student para n-1	A “menor concentração aceitável” é aquela tida como a concentração mais baixa para qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.

### **b) Limite de Quantificação do método (LOQ)**

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade. Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 15 desvios-padrão.

O LOQ é aproximadamente 5 vezes o LOD e representa um nível prático de informar com certeza de que o valor encontrado é analiticamente válido.

Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se as exatidão e precisão conseguidas são satisfatórias. A Tabela 6 apresenta um resumo do método de determinação do Limite de Quantificação. A diferença entre os limites de detecção e de quantificação é a ordem de grandeza das incertezas associadas (STANDARD METHODS, 2005).

Tabela 6 – Determinação de Limite de Quantificação

Nº Replicatas	Matriz	Cálculos	Observações
7	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito.	$LD = 0 + ts$ Onde: <b>s.</b> desvio padrão dos brancos da amostra, com adição; <b>t.</b> Valor de t Student para n-1.	Se o LD é aproximadamente 3 desvio padrão, e o limite de quantificação é 5 vezes o LD, então $5 \times 3 = 15$ , portanto o LQ é 15 vezes o desvio padrão.

### 3.4.2 Curvas Analíticas e Linearidade

Para qualquer método quantitativo, existe uma faixa de concentração do analito ou valores da propriedade no qual o método pode ser aplicado. (INMETRO, 2003)

No limite inferior da faixa de concentração, os fatores limitantes são os valores dos limites de detecção e de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição.

Dentro da faixa de trabalho pode existir uma faixa de resposta linear e dentro desta, a resposta do sinal terá uma reação linear com o analito ou

valor da propriedade. A extensão dessa faixa pode ser estabelecida durante a avaliação da faixa de trabalho.

A faixa linear de trabalho de um método de ensaio é o intervalo entre os níveis inferior e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade exigidas, sob as condições especificadas para o ensaio. A faixa linear é definida como a faixa de concentração na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades dos resultados obtido pelo método analítico.

A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio será utilizado. A concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. Os valores medidos obtidos têm que estar linearmente correlacionados às concentrações. Isto requer que os valores medidos próximos ao limite inferior da faixa de trabalho possam ser distinguidos dos brancos dos métodos. Esse limite inferior deve, portanto, ser igual ou maior do que o limite de detecção do método.

Linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras em uma dada faixa de concentração. A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. (INMETRO, 2003)

A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$Y = ax + b$$

Onde: **y** é a resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

**X**, a concentração; **a** é a inclinação da curva analítica (sensibilidade) e **b**, é a interseção com o eixo y, quando  $x = 0$ .

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou então calculados a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados.

O coeficiente de correlação linear ( $r$ ) é frequentemente usado para indicar o quanto a reta pode ser considerada adequada, como modelo matemático. Um valor maior que 0,90 é requerido. O método pode ser considerado como livre de tendências (unbiased) se o corredor de confiança da reta de regressão linear contiver a origem. (INMETRO, 2003)

### **3.4.3 Análise de Materiais de Referência (MR)**

#### **a) Exatidão**

Exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A exatidão, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (tendência).

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório (média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata) devem ser comparados com valores certificados do material de referência. (INMETRO, 2003)

Para esta comparação, podem ser utilizados, entre outros:

- **Erro relativo:** Uma forma de avaliar a exatidão do método é através do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem, através da expressão:

$$ER = \frac{C_i - C_{refi}}{C_{refi}} \times 100 \quad \text{eq. 1}$$

Onde:  $C_i$  é a concentração do elemento i na análise do MR e  $C_{ref i}$ , o valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i.

- **Índice z (z Score):** O Z-score é um teste estatístico cujo objetivo é testar a igualdade entre uma média conhecida e uma média calculada. O cálculo da diferença padonizada ou valor de Z-score (Z) de um resultado analítico é dado por (BODE, 1996);

$$Z_i = \frac{C_i - C_{refi}}{s} \quad \text{eq. 2}$$

Onde:  $C_i$  é a concentração do elemento I na análise do MR;  $C_{ref I}$  é o valor certificado de concentração i ;  $s$  é a incerteza do MRC.

Considera que se  $|Z| < 3$  tem-se que o resultado individual da amostra controle, no caso o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado. (BODE, 1996)

- **Recuperação:** avalia a eficiência do método de tratamento da amostra.

A recuperação é calculada segundo a fórmula:

$$\%R = \frac{C_i}{C_{refi}} \times 100 \quad \text{eq. 3}$$

Onde:  $C_i$  é o resultado obtido,  $C_{ref i}$  é a melhor estimativa do valor verdadeiro (BOSTELMANN, 2006).

## b) Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas e pode ser expressa pelo desvio padrão relativo (RSD%), também conhecido como coeficiente de variação (CV%):

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{eq. 4}$$

Onde  $s$  é o desvio padrão e  $\bar{X}$  é a média dos resultados. Métodos próprios para quantificar o analito em escalas macro requerem um RSD% de 1 a 2%. Para a análise de traços, é aceitável um RSD% de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (INMETRO, 2003).

Uma maneira de expressar a precisão de um método é por meio da reprodutibilidade.

### 3.4.4 Comparação de Metodologias

Duas populações podem ser consideradas semelhantes quando tem médias e variâncias iguais. Se  $S_1^2 = S_2^2$  e  $\bar{X}_{m1} = \bar{X}_{m2}$ , então *População 1 = População 2*.(INMETRO, 2003)

Para comparação de variâncias, utiliza-se o teste F. O valor de F calculado é comparado com o valor de  $F_{\text{crítico}}$  obtido em uma tabela de distribuição F, considerando o nível de significância adotado, os graus de liberdade do numerador (n-1) e os graus de liberdade do denominador (n-1).

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{eq. 5}$$

Onde:  $S_1^2$  é a maior variância e  $S_2^2$  é a menor variância.

Se  $F_{\text{crítico.}} > F_{\text{calc.}}$ , não se rejeita a hipótese de igualdade das variâncias ( $H_0 : S_1^2 = S_2^2$ )

Quando temos duas amostras com variâncias iguais e que foram tomadas ao acaso de uma população com distribuição normal, a comparação de suas médias pode ser realizada utilizando o teste t de Student. O valor t é comparado com o valor de  $t_{\text{crítico}}$  na tabela. Nos testes bilaterais, trabalha-se com duas caldas da distribuição t, sendo que a área de não rejeição da hipótese de igualdade de médias variâncias ( $H_0 : X_{m1} = X_{m2}$ ) corresponde aos valores  $t < t_{\text{crítico}}$  e  $t > -t_{\text{crítico}}$ .

$$t = \frac{X_{m1} - X_{m2}}{EP_{(x_{m1}-x_{m2})}} \quad \text{eq. 6}$$

Onde:  $X_{m1}$  é o valor médio dos resultados da amostra 1;  $X_{m2}$ , valor médio dos resultados da amostra 2 e  $EP_{(x_{m1} - x_{m2})}$ , erro padrão da diferença entre as médias.

$$EP_{(x_{m1}-x_{m2})} = \sqrt{\frac{Sp^2}{n_1} + \frac{Sp^2}{n_2}} \quad \text{eq. 7}$$

e

$$Sp^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad \text{eq. 8}$$

Onde:  $Sp^2$  é a estimativa da variância da população;  $S_1^2$  é a variância da amostra 1;  $S_2^2$  é a variância da amostra 2;  $n_1$  número de observações da amostra 1 e  $n_2$  número de observações da amostra 2. (BOSTELMANN, 2006.)

Os testes F e t foram utilizados para verificar a semelhança entre as técnicas de atomização eletrotérmica e geração de hidretos para a determinação de selênio por espectrometria de absorção atômica.

### 3.5 Incerteza de medição em ensaios químicos

#### 3.5.1 Determinação do mensurando

Incerteza de medição em ensaios químicos inicia-se com a definição de quem é o mensurando cuja incerteza deve ser calculada; como concentração de um analito.

Depois, determina-se a relação funcional entre o mensurando e as grandezas de entrada, pois na maioria dos casos o mensurando não é medido diretamente, mas é determinado por n outras grandezas de uma relação funcional:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

onde  $x_1, x_2, \dots, x_n$  são as grandezas cujos valores são diretamente determinados durante a medição.

Quando for utilizado fator de correção para cálculo da incerteza padrão considerá-lo na relação funcional conforme descrito abaixo:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \times F \quad \text{onde} \quad F = 1 \text{ (fator de correção)}$$

Exemplos de relações funcionais:

$$\text{concentração.do.ácido} = \frac{\text{concentração.da.base} \times \text{volume.da.base}}{\text{volume.do.ácido}}$$

$$\text{fator.de.diluição} \dots x_i = \frac{\text{volume.final} \times F_{\text{temperatura}}}{\text{volume.inicial} \times F_{\text{temperatura}}}$$

$$\text{Concentração.da.solução.diluida} = \frac{\text{concentração.da.solução.estoque}}{f(x_1) \times f(x_2) \times \dots \times f(x_n)}$$

onde  $f(x_n)$  é o fator de diluição.

### 3.5.2 Determinação das incertezas padrões das grandezas de entrada

#### 3.5.2.1 Avaliação da incerteza padrão Tipo A

Determinar a incerteza padrão baseada em um conjunto de repetições de medições de  $x_i$ , através de um tratamento estatístico. Esta avaliação é intrínseca ao processo de medição.

Cálculo:

$$u(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{eq. 9}$$

Onde  $s(x_i)$  é o desvio padrão das repetições das medições e  $n$  é o número de repetições.

Determinar a incerteza padrão da grandeza temperatura, quando tratar-se de variação de temperatura no momento da realização do processo analítico e a mesma interferir neste processo.

Cálculo:

$$u(v_i) = \frac{\Delta t(^{\circ}C)}{\sqrt{3}} \times \alpha \times \text{volume.medido} \quad \text{eq. 10}$$

Onde  $u(v_i)$  é a incerteza de volume em relação a temperatura,  $\Delta t$  é variação de temperatura e  $\alpha$  é o coeficiente de expansão volumétrica da água =  $2,1 \times 10^{-4} / ^{\circ}C$ .

#### 3.5.2.2 Avaliação da incerteza padrão tipo B

Determinar a incerteza padrão de uma grandeza de entrada  $x_i$  oriunda de um certificado de calibração cuja incerteza expandida declarada tem as informações do nível de confiança e grau de liberdade ou coeficiente de abrangência ( $k$ ), através da seguinte expressão:

$$u(x_i) = \frac{U}{k} \quad \text{eq. 11}$$

onde U é a incerteza expandida declarada e k é o coeficiente de abrangência.

Determinar a incerteza padrão de uma grandeza de entrada  $x_i$  oriunda de uma informação externa, mas que não forneça o nível de confiança e grau de liberdade ou coeficiente de abrangência (k), assumindo que  $x_i$  tem uma distribuição retangular num determinado intervalo de dispersão.

Cálculo:

$$u(x_i) = \frac{c}{\sqrt{3}} \quad \text{eq. 12}$$

onde c é a estimativa do intervalo de dispersão.

### **3.5.2.3 Avaliação da incerteza padrão da grandeza de entrada fator de diluição**

Determinar o volume inicial (volume pipetado da solução concentrada) e volume final da solução diluída em balão volumétrico ou frasco adequado;

Determinar a relação funcional da grandeza de entrada  $f(x_i)$  com suas grandezas:  $V_i$  e  $V_f$ ;

$$f(x_i) = \frac{V_f}{V_i} \quad \text{eq. 13}$$

onde  $f(x_i)$  é o fator de diluição,  $V_f$  é o volume final da solução diluída e  $V_i$  é o volume utilizado da solução concentrada.

Determinar as incertezas das grandezas de  $V_i$  ( $u_{V_i}$ ) e  $V_f$  ( $u_{V_f}$ ) de acordo com 9, 10, 11 e 12.

Determinar as incertezas padrões de  $f(x_i)$  em relação a  $V_i$  e em relação a  $V_f$ :

$$u_{f(x_i)}V_i = \sqrt{\sum_{i=1}^n (uV_i)^2} \quad u_{f(x_i)}V_f = \sqrt{\sum_{i=1}^n (uV_f)^2} \quad \text{eq. 14}$$

### 3.5.2.4 Avaliação da incerteza padrão da grandeza de entrada fator de correção

Determinar a incerteza padrão de cada uma das grandezas conforme as equações 9,10, 11, 12, 13 e 14.

Calcular a incerteza do fator de correção ( $u(F)$ ) através da expressão:

$$u(F) = \frac{u(x_i)}{x_i} \quad \text{eq. 15}$$

onde  $u(x_i)$  é a incerteza padrão da grandeza de entrada calculada conforme as equações 9-14 e  $x_i$  é o valor da grandeza de entrada considerada para o cálculo da incerteza padrão.

### 3.5.2.5 Avaliação da incerteza padrão de uma grandeza de entrada que possui outras grandezas

Determinar, quando aplicado, a incerteza padrão de cada uma das grandezas conforme itens 3.5.2.1 a 3.5.2.4 e calcular a incerteza padrão da grandeza de entrada através da expressão abaixo:

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u_{y_x}(x))^2} \quad \text{eq. 16}$$

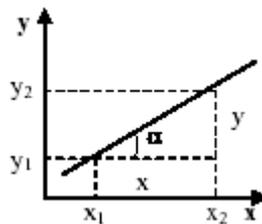
onde  $u_c$  é a incerteza padrão combinada da grandeza de entrada em relação às suas grandezas e  $u_{y_x}(x_i)$  é a incerteza padrão da grandeza de entrada em relação a cada uma das suas grandezas.

### 3.5.2.6 Determinação dos coeficientes de sensibilidade do mensurando em relação às suas respectivas grandezas de entrada

Determinar os coeficientes de sensibilidade do mensurando  $y$  em relação às suas grandezas de entrada  $x_i$  ( $ciy(x_i)$ ) utilizando uma das expressões abaixo, preferencialmente, a da equação 1.

Primeira expressão:

$$ciy(x_i) = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\text{cateto.oposto}(y)}{\text{cateto.adjacente}(x)} \quad \text{eq. 17}$$



onde  $\alpha$  é o ângulo formado na intersecção dos pontos  $x_1, y_1$ .

Segunda expressão:

$$ciy(x_i) = \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad \text{eq. 18}$$

onde  $\delta y$  é a derivada parcial do mensurando e  $x$  é a derivada da grandeza de entrada.

Nota: O coeficiente de sensibilidade estima a variação do mensurando ( $\delta y$ ) devido a uma variação na grandeza de entrada ( $\delta x_i$ ).

O coeficiente de sensibilidade será igual a 1 quando se estiver trabalhando com a mesma grandeza, que já se encontra na unidade do mensurando.

### 3.5.3 Determinação da contribuição das incertezas das grandezas de entrada para o mensurando

Calcular a contribuição de cada uma das incertezas das grandezas de entrada para o mensurando ( $u_y(x_i)$ ) utilizando a expressão:

$$u_y(x_i) = c_i(x_i) \times u(x_i) \quad \text{eq. 19}$$

onde  $c_i(x_i)$  é o coeficiente de sensibilidade do mensurando em relação a sua grandeza de entrada (item 3.5.2.6) e  $u(x_i)$  é a incerteza padrão da grandeza de entrada (item 3.5.2.1 a 3.5.2.5).

Nota: A determinação da contribuição das incertezas das grandezas de entrada para o mensurando transforma as unidades de medida de cada incerteza na unidade de medida do mensurando.

### 3.5.4 Determinação da incerteza padrão combinada

Calcular a incerteza padrão combinada do mensurando  $u_c(y)$  quando as incertezas das grandezas de entrada **não são correlacionadas** utilizando a expressão:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u_y(x_i))^2} \quad \text{eq. 20}$$

Calcular a incerteza padrão combinada do mensurando  $u_c(y)$  quando as incertezas das grandezas de entrada **são correlacionadas** utilizando a expressão:

$$u_c(y) = \sum_{i=1}^n u_y(x_i) \quad \text{eq. 21}$$

Quando a relação funcional do mensurando for uma expressão multiplicativa e as incertezas das grandezas de entrada não são

correlacionadas, substituir a equação 20 pela equação 22. Neste caso é desnecessária a aplicação dos itens 3.5.2.6 e 3.5.3:

$$u_c(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{ux_i}{x_i}\right)^2} \quad u_c(y) = y \times u_c(x) \quad \text{eq. 22}$$

onde  $u_c(x)$  é a incerteza padrão combinada relativa das grandezas de entrada e  $u_c(y)$  é a incerteza padrão combinada do mensurando em relação às grandezas de entrada.

Quando a relação funcional do mensurando for uma expressão envolvendo soma ou diferença e as incertezas das grandezas de entrada **não são correlacionadas**, substituir a equação 20 pela equação 23. Neste caso é desnecessária a aplicação dos itens 3.5.2.6 e 3.5.3:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (ux_i)^2} \quad \text{eq. 23}$$

### 3.5.5 Determinação do coeficiente de abrangência k

Quando numericamente predominar a incerteza padrão tipo B, adotar K de 1,96 para 95% de confiança, pois neste caso o grau de liberdade é considerado infinito.

Quando numericamente predominar a incerteza tipo A, determinar o grau de liberdade efetivo ( $\nu_{eff}$ ) da incerteza padrão combinada do mensurando  $u_c(y)$  utilizando a expressão:

$$\nu_{eff} = \frac{(u_c(y))^4}{\sum_{xi=1}^n \frac{(uy(xi))^4}{\nu_i}} \quad \text{ou} \quad \nu_{eff} = \frac{\left(\frac{u_c(y)}{y}\right)^4}{\sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^4}{\nu_i}} \quad \text{eq. 24}$$

Onde  $y$  é o mensurando,  $u_c$   $y$  é a incerteza padrão combinada do mensurando,  $n$  é o número de grandezas de entrada,  $u(x_i)$  é a incerteza padrão das grandezas de entrada tipo A e  $V_i$  é o grau de liberdade de cada grandeza  $(x)_i$  e é igual ao número de repetições de uma medição menos 1.

Obter o fator de abrangência  $k$  utilizando uma tabela de fator de abrangência para o nível de confiança 95%.

### 3.5.6 Determinação da incerteza expandida

Calcular a incerteza expandida  $U$ , quando for calculado o coeficiente de sensibilidade, utilizando a expressão:

$$u = k \cdot u_c(y) \quad \text{eq. 25}$$

onde  $k$  é o coeficiente de abrangência e  $u_c(y)$  é a incerteza padrão combinada do mensurando, expressa na unidade do mensurando.

Calcular  $U$ , onde a relação funcional entre mensurando e as grandezas de entrada for uma expressão multiplicativa, utilizando a expressão:

$$u = k \cdot (u_c(x) \cdot y) \quad \text{eq. 26}$$

onde  $k$  é o coeficiente de abrangência e  $u_c(x)$  é a incerteza padrão combinada relativa das grandezas de entrada, na forma adimensional e  $y$  é o mensurando.

Para calcular  $U$ , quando a relação funcional entre mensurando e as grandezas de entrada for uma expressão envolvendo soma ou diferença, utilizar a expressão abaixo:

$$u = k \cdot u_c(y) \quad \text{eq. 27}$$

onde  $k$  é o coeficiente de abrangência e  $u_c(y)$  é a incerteza padrão combinada do mensurando.

### 3.5.7 Declaração de resultados de medição

A incerteza expandida será declarada juntamente com o resultado da medição, da seguinte maneira:

$U$  = valor da incerteza expandida (**k, 95%**)

Nota: O valor da incerteza da medição expandida deverá ser declarado na unidade do mensurando, com algarismos significativos e o arredondamento é para o valor maior. (STANDART METHODS, 2005; GUIDE EURACHEM/CITAC, 2007).

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Amostragem**

Para o desenvolvimento deste estudo foram escolhidos municípios da Região Noroeste do Estado de São Paulo onde o abastecimento público é feito principalmente por captação de água subterrânea do aquífero Guarani, por meio de poços tubulares, pois, em alguns locais dessa região, existe a ocorrência de Se com concentrações acima da permitida pelas normas recomendadas pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e Resolução CONAMA 396, nas águas subterrâneas.

O estudo está voltado para a avaliação da contribuição de selênio em água subterrânea utilizando a comparação de técnicas com alta sensibilidade e seletividade, como a espectrometria de absorção atômica utilizando atomização eletrotérmica (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS).

Foram coletadas amostras de água subterrânea de quatro poços tubulares profundos captadas do aquífero Guarani, foram coletados ainda amostras na saída de distribuição onde os quatro poços, após mistura, transformam-se em dois pontos de distribuição para as redes (FN 1 e 2) , um ponto em um poço com pouca profundidade que foi utilizado como branco pela ausência do Se (nas figuras 6 a 13 encontra-se a localização dos pontos de coleta).

A caracterização do selênio da água subterrânea e tratada foi realizada com uma periodicidade de amostragem trimestral, no período de março de 2006 a março de 2007, totalizando 5 campanhas de campo, representando 35 amostras coletadas.



Figura 6 - Poço 1



Figura 7 - Poço 2



Figura 8 - Poço 3



Figura 9: Poço 4



Figura 10: Localização do poço 1.



Figura 11: Localização do poço2.



Figura 12: Localização do poço 3.



Figura 13: Localização do poço 4.

## 4.2 Procedimento

As análises foram realizadas nos laboratórios do IPEN (Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares) no Centro de Química e Meio Ambiente e SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) no Laboratório de Controle Sanitário de Lins – RTOC, sendo que esta parceria tem proporcionado um desenvolvimento para ambas as partes, pois permite a avaliação do desempenho analítico dos dois laboratórios além de troca de experiências tecnológicas e pessoais sendo que os profissionais envolvidos ganham em qualidade que será aplicada em seu local de trabalho. Essa colaboração IPEN/SABESP já vem se desenvolvendo ao longo de vários anos, sempre com resultados muito satisfatórios para ambos os parceiros com o fortalecimento de diversas competências.

O metal determinado neste estudo foi selecionado atendendo-se as exigências da legislação que avalia a qualidade da água, estabelecendo limites máximos permissíveis para a concentração de metais: Portaria 518/2004 MS, referente à potabilidade e Resolução CONAMA 396. Assim, foram realizadas medidas do elemento Se, utilizando a atomização eletrotérmica (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS). Além do selênio também foram analisados outros metais (B, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Li, Be, Mg, P, Ca, Fe, Ba, Co, Na, Si, K, Ag, Cd, Pb, Sb, Hg e As) em todas as amostras por ICP-OES.

Foram também realizadas análises de selênio na água de dois poços tubulares profundos do aquífero Guarani distantes 40 e 280 Km dos pontos de coleta, com o objetivo de verificar a presença de selênio. Também foi realizada uma análise contemplando vários parâmetros da portaria 518/2004 do Ministério da Saúde na primeira e última coletas.

Para que uma análise tenha um resultado confiável, determinados cuidados devem ser observados quanto à preservação da integridade da amostra. Os cuidados devem abordar desde o tipo de frasco a ser utilizado para a amostragem, passando pelo procedimento de conservação e de transporte, até o momento da análise em si.

As coletas realizadas neste trabalho foram realizadas conforme recomendação Standard Methods for Examination of Water and Wastewater – 21<sup>st</sup> Edition, 2005.

O procedimento utilizado para a preservação de amostras de água para a determinação de metais foi com a adição de solução de HNO<sub>3</sub> 1:1, supra-puro, até pH <2 e transportadas em recipientes termicamente isolados.

Todos os reagentes usados são de grau analítico. Todas as soluções-padrão, soluções-estoque foram preparadas com água deionizada, ultra-pura, com condutância específica < 0,1 mS cm<sup>-1</sup>.

Todo o material (vidraria, material de polietileno) foi lavado com ácido nítrico, várias vezes com água destilada e por último com água deionizada ultra-pura.

Para a determinação de Selênio, foi utilizado o espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo AANALYST 800 com forno de grafite com aquecimento transversal, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal (IPEN) (Figura 14) e espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC modelo AVANTA com gerador de hidretos modelo CG – GH – 3000 (SABESP) (Figura 15).



Figura 14: Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo AANALYST 800 com forno de grafite com aquecimento transversal, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. (Laboratório CQMA-IPEN)



Figura 15: Espectrofotômetro de Absorção Atômica GBC modelo AVANTA com gerador de hidretos modelo CG – GH – 3000. (Laboratório RTOC-L – SABESP)

#### 4.2.1 Forno de Grafite

No forno de grafite, a amostra é inserida e depositada em uma plataforma de grafite. São utilizados 10 a 50  $\mu\text{L}$ , que são submetidos a um programa de temperatura composto basicamente de 4 etapas:

- Secagem: nesta etapa, a amostra é submetida a uma temperatura de 100 a 120  $^{\circ}\text{C}$ , durante cerca de 40 segundos, com vazão de gás (argônio) de aproximadamente 300 ml/min para eliminar o solvente vaporizado.
- Pirólise: nesta etapa, a temperatura é mantida a mais alta possível para que a maior quantidade de componentes da matriz seja volatilizada, sem que ocorra perda do analito. Esta temperatura depende do analito e da matriz. A vazão do gás é mantida.
- Atomização: nesta etapa (1900  $^{\circ}\text{C}$ ) os átomos do analito são formados pelo fornecimento de energia térmica e a medição da absorção atômica

é realizada, a velocidade de aquecimento deve ser a mais alta possível e o fluxo de gás interrompido.

- Limpeza de tubo: nesta etapa (2450 °C) o forno é aquecido a temperaturas superiores às usadas na atomização para eliminar qualquer resíduo que por ventura possa ter ali permanecido. O fluxo de gás é, portanto restabelecido nesta etapa. (OZAKI, 1996.)

Portanto, uma análise realizada com forno de grafite requer um tempo maior que a análise por chama e requer uma seleção cuidadosa da temperatura de cada etapa para assegurar que cada passo seja levado a efeito efetivamente além do uso de modificadores químicos. Os modificadores podem atuar aumentando a volatilidade da matriz ou, mais frequentemente, aumentando a estabilidade térmica do analito, permitindo temperaturas de pirólise maiores.

Para se obter a maior sensibilidade na determinação de qualquer elemento, necessita-se adotar procedimentos de otimização de temperaturas de pirólise e atomização.

Para a otimização da temperatura de atomização, fixa-se a temperatura de pirólise, no nosso caso, essa temperatura foi fixada em 1300°C por 30 segundos, e varia-se a temperatura de atomização. Uma vez estabelecida à temperatura ótima de atomização, fixa-se esta temperatura e varia-se a temperatura de pirólise.

Nas Figuras 16 e 17 encontram-se as curvas de atomização e pirólise obtidas neste trabalho. Na Tabela 7 encontram-se as condições operacionais e os parâmetros instrumentais considerados ótimos para a análise de selênio por absorção atômica com forno de grafite.

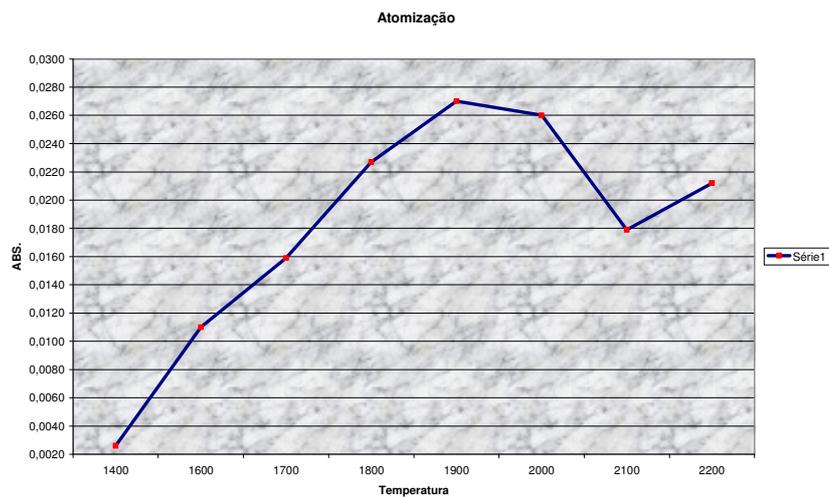


Figura 16 - Curva de atomização do Se, temperatura de pirólise 1300°C.

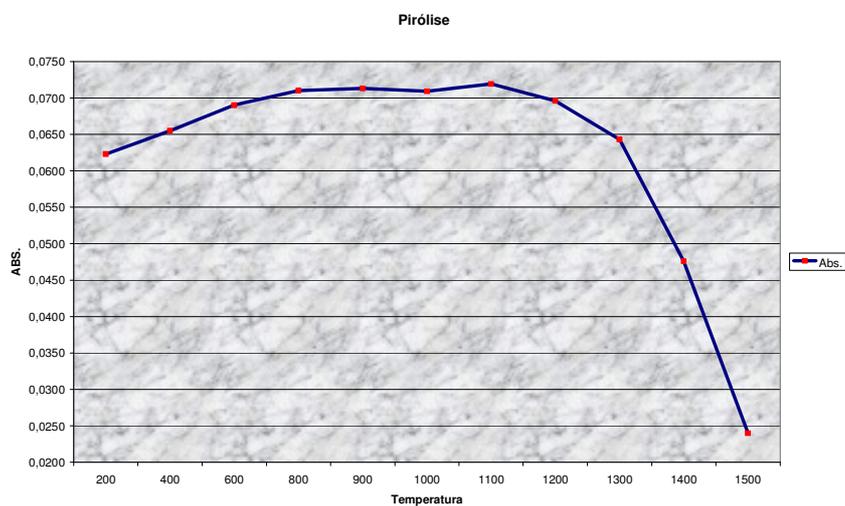


Figura 17 - Curva de pirólise do Se, temperatura de atomização 1900°C.

Tabela 7 - Programa de temperatura utilizado para a determinação de Se por GFAAS.

Etapa	Temp. °C	Rampa (s)	Espera (s)	Fluxo gás mL. min <sup>-1</sup>
Secagem	110	1	30	250
Secagem	130	15	30	250
Pirólise	1300	10	20	250
Atomização	1900	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

Volume de amostra utilizado: 40 µL

Modificador químico:  $0,005 \text{ mgPd}(\text{NO}_3)_2 + 0,003 \text{ mg Mg}(\text{NO}_3)_2$   
(DANTAS, 1999).

Apesar da melhor temperatura de pirólise ser de  $1100^\circ\text{C}$ , optou-se pela utilização de  $1300^\circ\text{C}$  para uma pirólise mais efetiva da matriz, uma vez que essa diferença de temperatura não afeta muito o resultado final.

#### **4.2.2 Gerador de Hidretos**

Para a determinação de Selênio utilizando o gerador de hidretos as amostras passam por uma digestão Permanganato-Persulfato-Sulfúrica garantindo a oxidação da matéria orgânica e solubilização de complexos que possam estar presentes. O cloridrato de hidroxilamina adicionado após esta primeira etapa de tratamento garante a redução do meio ao final do tratamento. Para a análise do Se após esta primeira etapa, a adição de ácido clorídrico garante a redução deste elemento para a forma de valência ideal para a formação de hidretos com o Borohidreto de Sódio.

##### **4.2.2.1 Procedimento Analítico**

Para abertura de amostras (digestão) transferir para um erlenmeyer uma porção de 100 ml da amostra previamente homogeneizada (filtrada para o caso de metais dissolvidos), adicionar 2 ml de Ácido Sulfúrico concentrado e homogeneizar; (em paralelo, 100 ml de água deionizada — branco da análise). Posteriormente adicionar 1 ml da solução de Permanganato de Potássio a 5%, 10 ml da solução de Persulfato de Potássio a 5% homogeneizar e levar para aquecimento até  $90^\circ\text{C}$  e evaporar de 60 a 70% do volume original, retirar do aquecimento esperar o resfriamento da solução até  $60^\circ\text{C}$ . Adicionar a solução de Cloridrato de Hidroxilamina a 50% gota a gota e sob agitação até que solução torne-se incolor, adicionando então cinco gotas em excesso.

Adicionar 10 ml de Ácido Clorídrico concentrado à solução contida no erlenmeyer e levar a aquecimento sem ebulição até reduzir o volume da amostra para 10 a 8 ml.

Resfriar a temperatura ambiente e transferir para um balão volumétrico com capacidade de volume para 100 ml e avolumar com água deionizada.

Preparar uma série de padrões para curva analítica. Proceder ao mesmo tratamento para o branco e para os padrões.

Na Tabela 8 estão às condições operacionais e os parâmetros instrumentais considerados ótimos para a análise de selênio por absorção atômica por geração de hidretos. (NOVA ANALITICA, 1995).

Tabela 8 - Condições operacionais para a análise de Se por HGAAS

Condição de Operação	Fluxo combustível l/min.	Fluxo ar l/min.	Pressão gás psi	Fluxo gás ml/min.
	0,91	10,0	30	30

### 4.3 ICP

O equipamento utilizado foi Spectro Flame M 120 E – Spectro, com tocha axial, que dispõe de recursos em seu programa que possibilitam uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento. Na Tabela 9 encontram-se as condições operacionais utilizadas para a análise de metais neste trabalho.

Tabela 9 - Condições operacionais do sistema ICP-OES.

Parâmetros Operacionais	Condições
Potência do Plasma	1200W
Gás refrigerante (Ar)	8,0 L min <sup>-1</sup>
Gás Auxiliar	6,0 L min <sup>-1</sup>
Pressão do Nebulizador	2,8 bar
Fluxo de amostra	1,5 mL min <sup>-1</sup>

Os elementos foram analisados em amostras acidificadas com ácido nítrico (COTRIM, 2006).

#### **4.4 Validação das Metodologias Analíticas**

Efetuiu-se a validação das metodologias conforme o descrito no item 3.4, com a verificação dos limites de detecção, quantificação, faixa de trabalho, linearidade analítica, exatidão, precisão e recuperação.

Para verificação da exatidão do Se determinado por GFAAS, foi analisado o material de referência certificado NIST 1643e e para verificação da exatidão por HGAAS foi calculada a % de recuperação com a adição de padrão com concentração conhecida.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo estão apresentados os resultados obtidos nas análises das amostras referência e das amostras de estudo, pelas diferentes técnicas analíticas.

### 5.1 Validação das Metodologias

Os resultados obtidos por meio da técnica de GFAAS e HGAAS, para validação da metodologia se encontram apresentados nos itens seguintes.

#### 5.1.1 Linearidade Analítica

As curvas analíticas utilizadas para a conversão do sinal analítico para concentração foram preparadas a partir de soluções padrão rastreáveis ao NIST e, apresentaram coeficiente de linearidade superior a 99,5%. Nas figuras 18 e 19 encontra-se um exemplo de curvas analíticas obtidas para GFAAS e HGAAS.

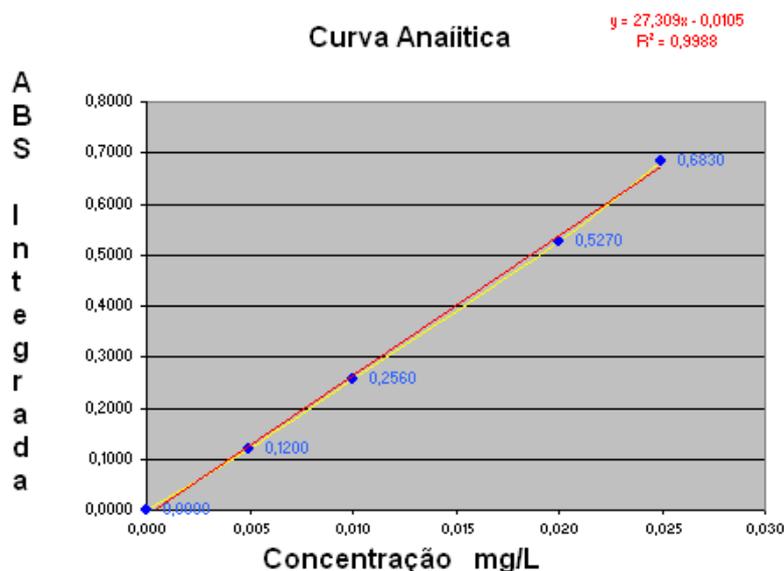


Figura 18 - Curva analítica de Se obtida por GFAAS, com temperatura de pirólise 1300°C e temperatura de atomização 1900°C.

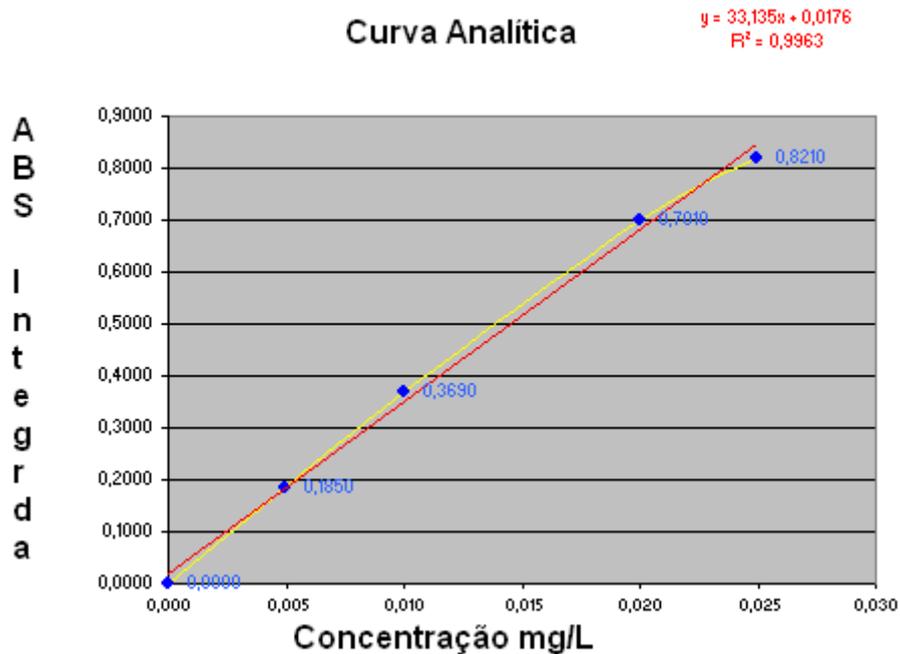


Figura 19 - Curva analítica de Se obtida por HGAAS, com fluxo de combustível 0,91 l/min., fluxo de ar 10,0 l/min. Pressão do gás 30psi e fluxo do gás 30 ml/min.

### 5.1.2 Exatidão e Precisão

Para verificação da exatidão das metodologias analíticas, foi analisado o material de referência certificado NIST SRM 1643e (GFAAS) e solução padrão de selênio certificada rastreável ao NIST (HGAAS). Utilizou-se o cálculo do erro relativo e índice Z para avaliar a exatidão das análises. Na Tabela 10 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 10: Erro Relativo (ER%) e Z-score.

Técnica Analítica	Valor Nominal ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Média dos Resultados	ER%	Índice Z	%R
GFAAS	11,97	11,95	0,17	0,14	99,8
HGAAS	10,00	9,98	0,20	0,20	99,8

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que a metodologia adotada para a análise de selênio por GFAAS e HGAAS gera resultados satisfatórios (item 3.4.3) e deve situar-se dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado.

A precisão do método utilizando GFAAS e HGAAS foi avaliada e expressa como desvio padrão relativo (RSD%) calculado a partir de uma série de medições sucessivas do analito sob condições de repetitividade.

A repetitividade foi verificada pela análise de 7 replicatas do material de referência NIST SRM 1643e (GFAAS) e solução padrão de selênio certificada rastreável ao NIST (HGAAS). O desvio padrão relativo foi calculado segundo a equação 4. Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 11: Desvio Padrão Relativo (RSD%)

Técnica analítica	Desvio Padrão (s)	RSD%
GFAAS	0,2273	1,90
HGAAS	0,1573	1,58

Os resultados demonstram que as técnicas apresentam desvio padrão e desvio padrão relativo abaixo do limite normalmente aceito para análise de traços (20%), portanto pode-se concluir as ambas as técnicas podem ser consideradas exatas e precisas.

### 5.1.3 Limite de Detecção HGAAS

O limite de detecção do método (LDM) foi calculado com base no desvio padrão obtido para uma série de 7 (n) brancos da amostra adicionadas com a menor concentração aceitável de analito (0,001 mg/L, ver item 3.4.1 e 5.1.6.).

$$LD = 0 + t_s = 3,143.s$$

$$LD = 0,0002 \text{ mg/L}$$

onde: desvio padrão (s) = 0,000069007. Portanto, a menor quantidade de analito que o método consegue confiavelmente distinguir de zero é 0,0002 mg/L.

#### **5.1.4 Limite de Detecção GFAAS**

O limite de detecção do método (LDM) foi calculado com base no desvio padrão obtido para uma série de 7 (n) brancos da amostra adicionadas com a menor concentração aceitável de analito (0,0012 mg/L, ver 3.4.1):

$$LD = 0 + ts = 3,143.s$$

$$LD = 0,0002 \text{ mg/L}$$

onde: desvio padrão (s) = 0,000075593. Portanto, a menor quantidade de analito que o método consegue confiavelmente distinguir de zero é 0,0002 mg/L.

#### **5.1.5 Limite de Quantificação HGAAS**

O limite de quantificação do método (LQM) foi calculado com base no limite de detecção obtido (5.1.4) para uma série de 7 (n) brancos da amostra adicionadas com a menor concentração aceitável de analito (0,001 mg/L, ver item 3.4.1). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 15 desvios-padrão.

$$LQ = 5 \times LD$$

$$LD = 3,143.s$$

$$LQ = 0,001 \text{ mg/L}$$

onde: desvio padrão (s) = 0,000069007. Portanto, LQ = 0,001 mg/L, pois esta é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão.

### 5.1.6 Limite de Quantificação GFAAS

O limite de quantificação do método (LQM) foi calculado com base no limite de detecção obtido (5.1.4) para uma série de 7 (n) brancos da amostra adicionadas com a menor concentração aceitável de analito (0,0012 mg/L, ver item 3.4.1). Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 15 desvios-padrão.

$$LQ = 5 \times LD$$

$$LD = 3,143.s$$

$$LQ = 0,0012 \text{ mg/L}$$

onde: desvio padrão (s) = 0,000075593. Portanto, LQ = 0,0012 mg/L, pois esta é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão.

### 5.1.7 Incerteza HGAAS

$$U \text{ expandida} = K \times 0,00015$$

$$U \text{ expandida} = 2 \times 0,00015 = \pm 0,0003 \text{ mg/L}$$

$$U \text{ Expandida para o Ensaio de Selênio Total} = \pm 0,0003 \text{ mg/L}$$

A incerteza Expandida de medição declarada é baseada em uma Incerteza padrão multiplicado pelo fator de abrangência  $k=2$ , com um nível de confiança de aproximadamente 95 % (Cálculos no anexo 1).

### 5.1.8 Incerteza GFAAS

$$U \text{ expandida} = K \times 0,00011$$

$$U \text{ expandida} = 2 \times 0,00011 = \pm 0,00022 \text{ mg/L}$$

$$U \text{ Expandida para o Ensaio de Selênio Total} = \pm 0,0002 \text{ mg/L}$$

A incerteza Expandida de medição declarada é baseada em uma Incerteza padrão multiplicado pelo fator de abrangência  $k=2$ , com um nível de confiança de aproximadamente 95 % (Cálculos no anexo 1).

## 5.2 Estudo comparativo entre os resultados de análise obtidos a partir das técnicas analíticas GFAAS e HGAAS

Foi feito um estudo comparativo dos resultados obtidos na análise do elemento selênio, realizadas por GFAAS e HGAAS, para verificar a semelhança entre as duas técnicas.

A verificação de semelhança entre as técnicas analíticas de GFAAS e HGAAS foi efetuada a partir da análise estatística dos resultados obtidos do elemento selênio, por ambas as técnicas.

Na Tabela 12 encontra-se um resumo dos resultados obtidos para a análise de selênio utilizando a espectrometria de absorção atômica utilizando atomização eletrotérmica (GFAAS) e geração de hidretos (HGAAS).

Tabela 12: - Resumo dos resultados obtidos para a análise de Selênio.

Campanha		Março	Junho	Setembro	Dezembro	Março	Média
Ponto	Método	06	06	06	06	07	
Poço 1	GFAAS	15	13	13	15	16	14,4
	HGAAS	17	13	15	16	15	15,2
Poço 2	GFAAS	14	14	13	15	15	14,2
	HGAAS	17	13	15	13	16	14,8
Poço 3	GFAAS	14	13	13	16	16	14,4
	HGAAS	17	13	13	18	16	15,4
Poço 4	GFAAS	15	15	14	17	17	15,6
	HGAAS	19	15	15	13	17	15,8
Distribuição 1	GFAAS	15	14	13	16	17	15,0
	HGAAS	18	14	17	18	16	16,6
Distribuição 2	GFAAS	17	16	14	17	18	16,4
	HGAAS	21	15	17	18	18	17,8
Branco	GFAAS	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
	HGAAS	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	

Unidade de medida:  $\mu\text{gL}^{-1}$

As variâncias foram então calculadas (Tabela 13) para cada técnica utilizada e o teste F foi aplicado para comparar as variâncias obtidas. O valor

de  $F_{\text{tabelado}}$  (Anexo 2) foi obtido para  $(n_1-1)$  graus de liberdade no numerador,  $(n_2-1)$  no denominador e nível de confiança de 95%. ( $n=6$ )

Tabela 13: - F calculado x F tabelado

Técnica	Média Concentração $\mu\text{gL}^{-1}$	Variância ( $s^2$ )	F calculado	F tabelado
HGAAS	16,3	1,0666	1,0313	5,050
GFAAS	16,5	1,1000		

Comparando-se os valores de F obtidos temos:  $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ . As técnicas, portanto, se apresentaram de forma estatisticamente semelhantes para a determinação de selênio.

Aplicou-se o teste t de Student para verificar se as diferenças entre as médias dos dois conjuntos de amostras é estatisticamente significativa.

O  $t_{\text{tabelado}}$  (Anexo 2) foi obtido para  $(n_1+ n_2 - 2) = 10$  graus de liberdade e nível de confiança de 99,5% (risco de 0,5% ou  $\alpha = 0,005$ ). Observa-se na Tabela 14 que  $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ . Pode-se concluir que as técnicas podem ser aplicadas no ensaio na faixa de concentração em questão, pois as diferenças entre as médias não é estatisticamente significativa.

Tabela 14: t calculado x t tabelado

Técnica	Média Concentração $\mu\text{gL}^{-1}$	Desvio Padrão	t calculado	t tabelado
HGAAS	16,3	1,0328	1,0408	3,169
GFAAS	16,5	1,0488		

Portanto podemos afirmar que as duas populações podem ser consideradas semelhantes, pois possuem médias e variâncias iguais e podem ser aplicadas nas análises de selênio.

### 5.3 Variação da Concentração de Selênio

As Figuras 20 a 25 apresentam os resultados do perfil do selênio nas águas dos quatro poços e dos dois sistemas de distribuição, em um ciclo hidrológico completo, utilizando as duas metodologias analíticas. Como comparativo temos em destaque no gráfico a concentração limite estabelecida pela Portaria 518/2004 MS ( $10 \mu\text{gL}^{-1}$ ).

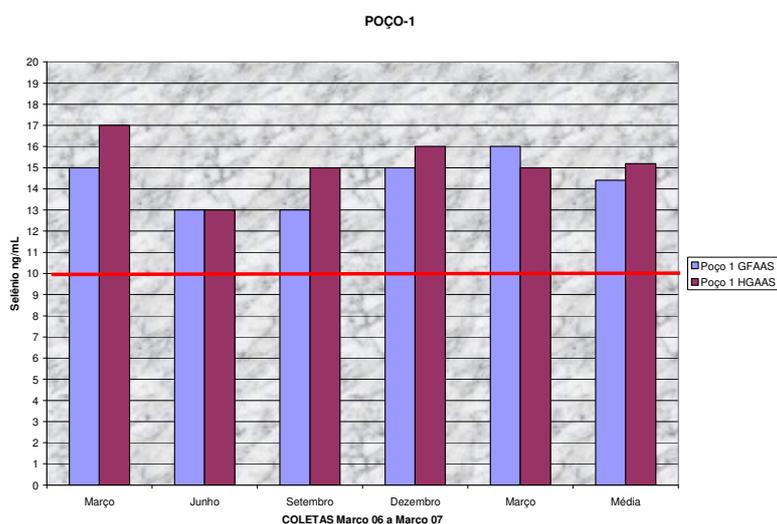


Figura 20 - Concentração do Selênio no poço 1 por um ciclo hidrológico.

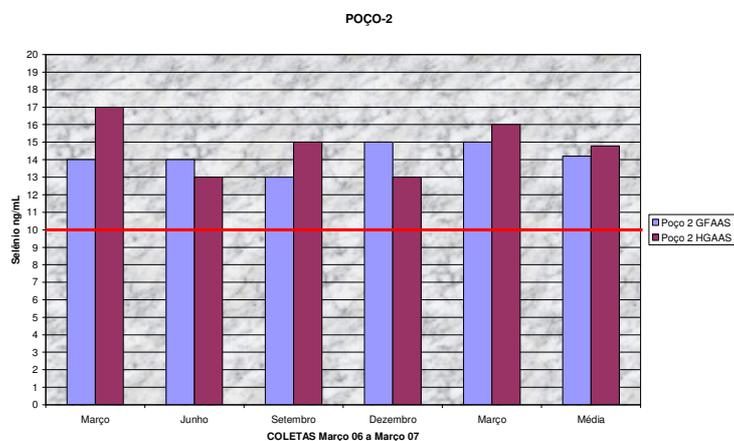


Figura 21 - Concentração do Selênio no poço 2 por um ciclo hidrológico.

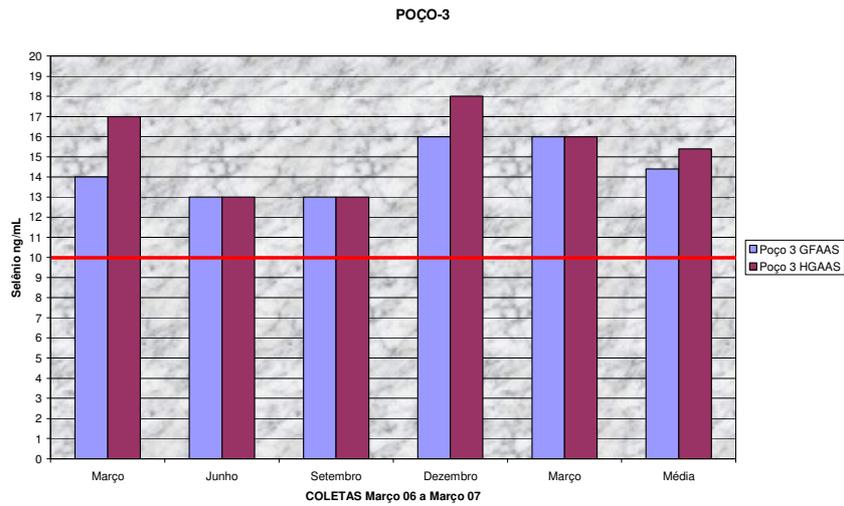


Figura 22 - Concentração do Selênio no poço 3 por um ciclo hidrológico.

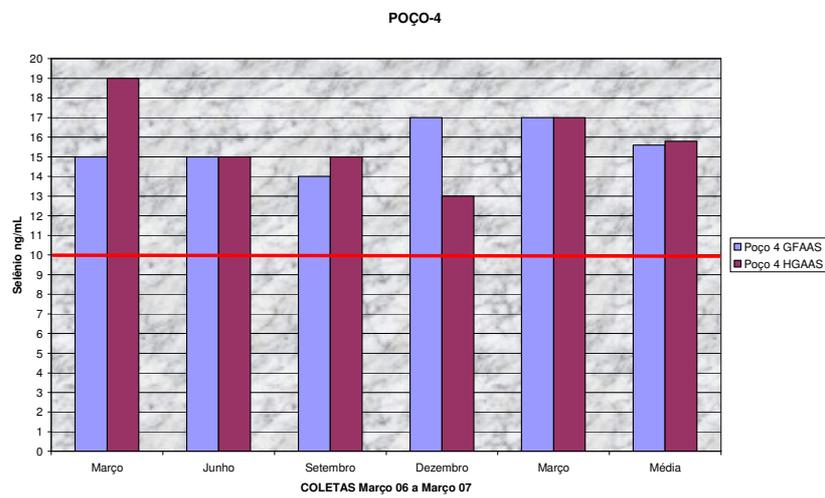


Figura 23 - Concentração do Selênio no poço 4 por um ciclo hidrológico.

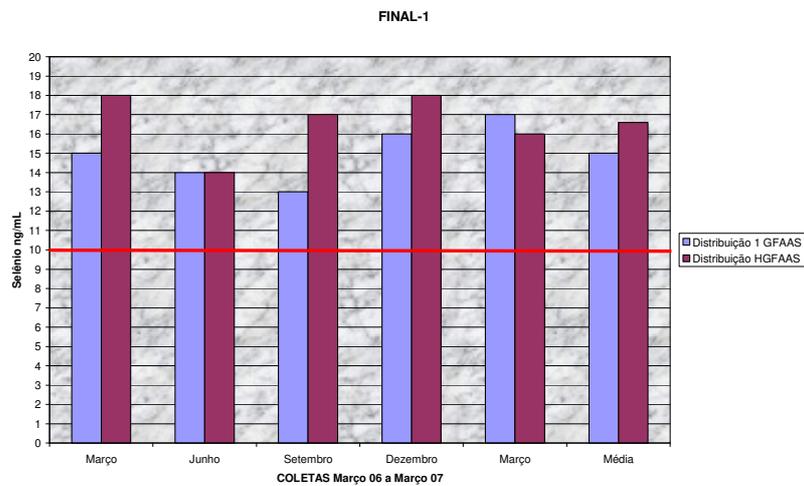


Figura 24 - Concentração do Selênio no sistema de distribuição 1 (Reunião dos poços 1, 2 e 3) por um ciclo hidrológico.

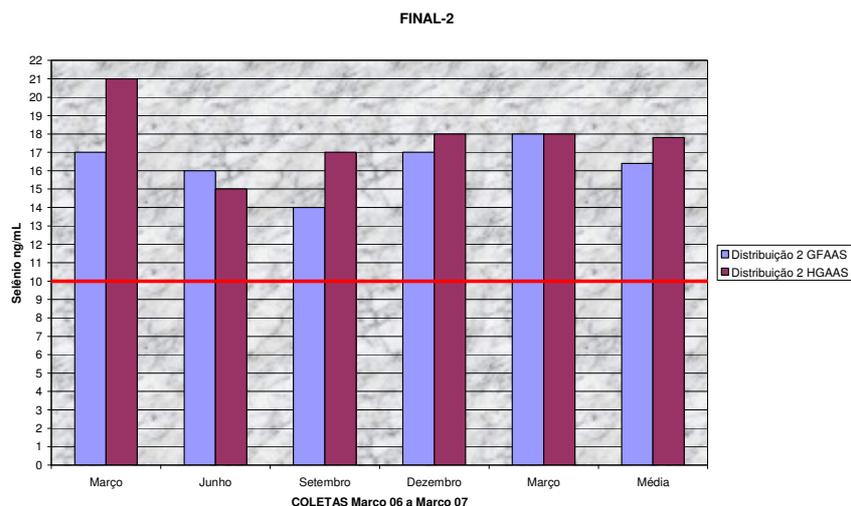


Figura 25 - Concentração do Selênio no sistema de distribuição 2 (Poço 4) por um ciclo hidrológico.

Podemos observar nos gráficos que por ambas as técnicas a concentração de selênio está acima do limite máximo permitido estabelecido pela portaria 518/04 do Ministério da Saúde. Foram realizadas análises em poços tubulares profundos que captam água do mesmo aquífero, dois distantes 40 km e dois a 280 km e, foi constatado que estes quatro poços não apresentam selênio, sendo este um indicativo de que é algo localizado. Assim, características extremas ou diferentes daquelas esperadas indicam a presença de situações anômalas (corpos de minério, metamorfismo de rochas, ação antrópica). Estudando as características das águas do aquífero Guarani podemos ver que existem algumas situações anômalas localizadas de elementos acima de limites permitidos, sendo casos como cromo na região Noroeste, flúor na região de Santa Maria no Rio Grande do Sul e que são objetos de estudos assim como o selênio neste trabalho.

#### 5.4 Comparações dos Metais Analisados com VPM e VR

Nas Figuras 26 a 46 encontram-se os resultados obtidos para diversos metais analisados em todas as amostras. Comparam-se os resultados obtidos com os valores permitidos máximos (VPM) pela Portaria 518/04, assim como com os resultados obtidos pela CETESB (Tabela 15) da qualidade da

água para o sistema aquífero Guarani em que foram analisados 40 poços considerados para efeito do gráfico como valor de referência (VR).

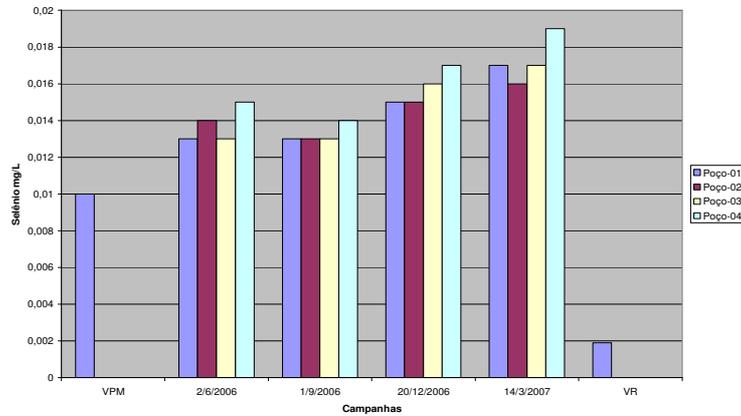


Figura 26 - Valores de Selênio comparado a VPM e VR

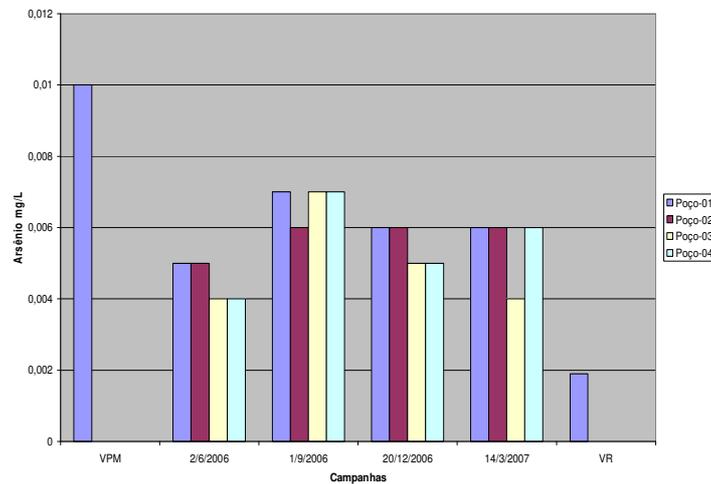


Figura 27 - Valores de Arsênio comparado a VPM e VR

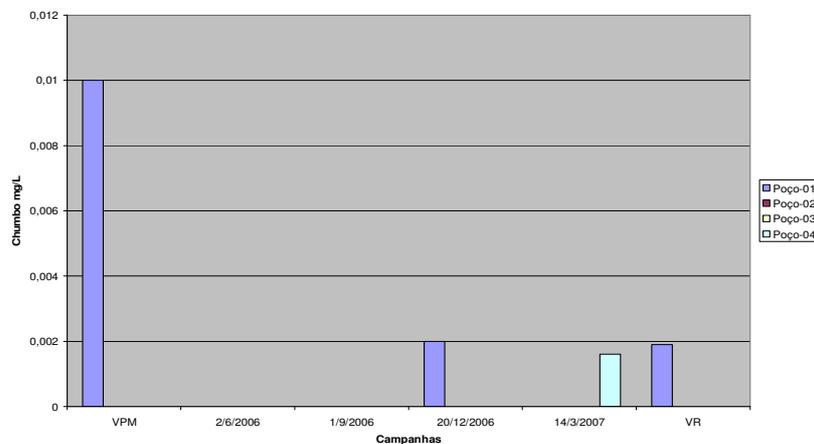


Figura 28 - Valores de Chumbo comparado a VPM e VR

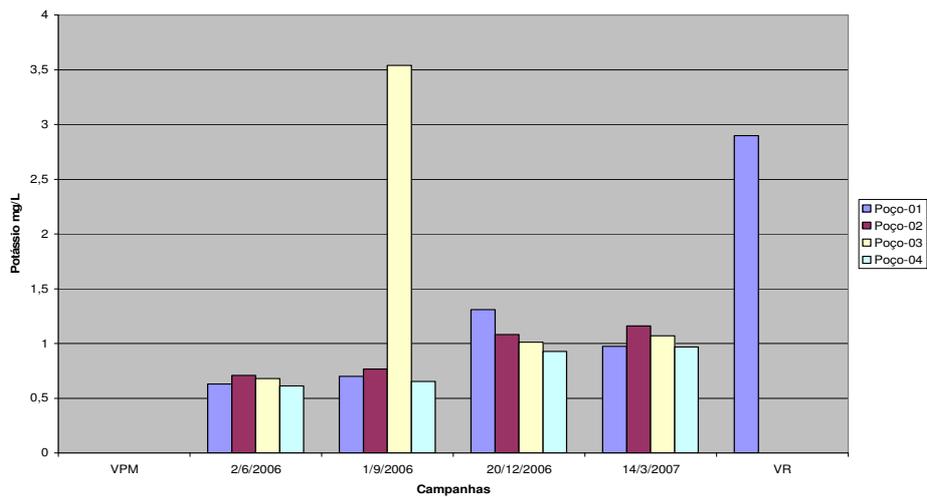


Figura 29 - Valores de Potássio comparado a VPM e VR

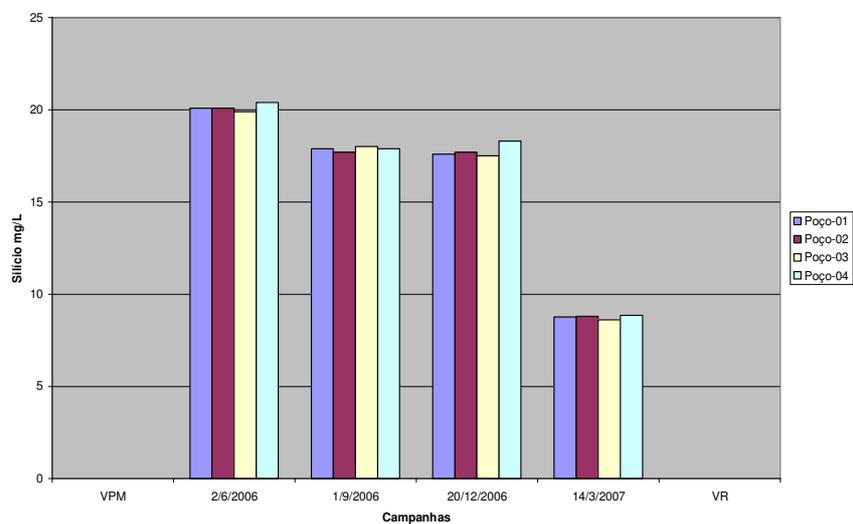


Figura 30 - Valores de Silício comparado a VPM e VR

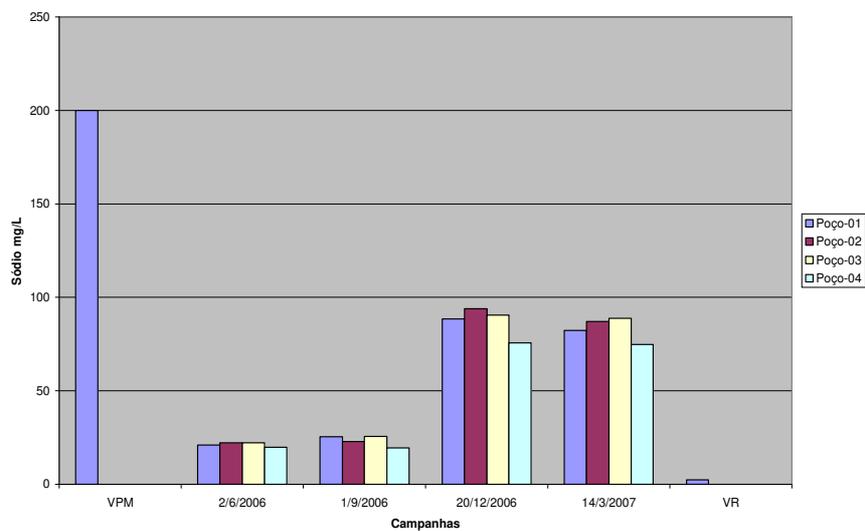


Figura 31 - Valores de Sódio comparado a VPM e VR

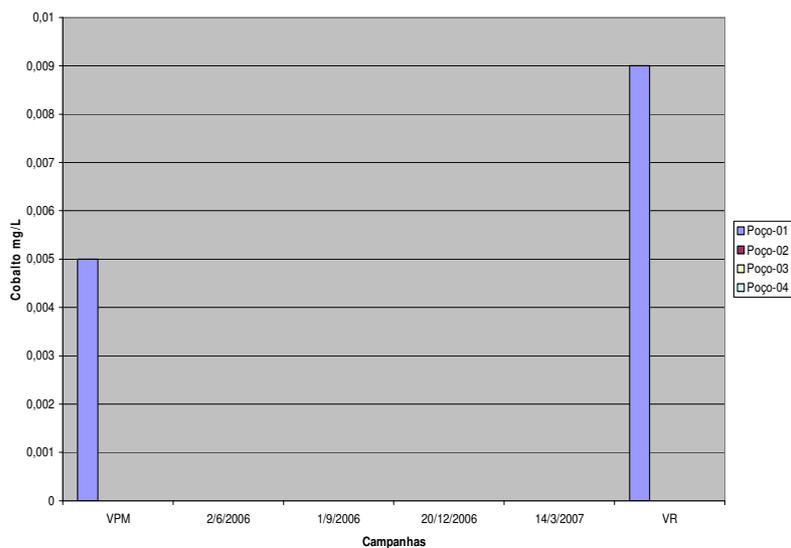


Figura 32 - Valores de Cobalto comparado a VPM e VR

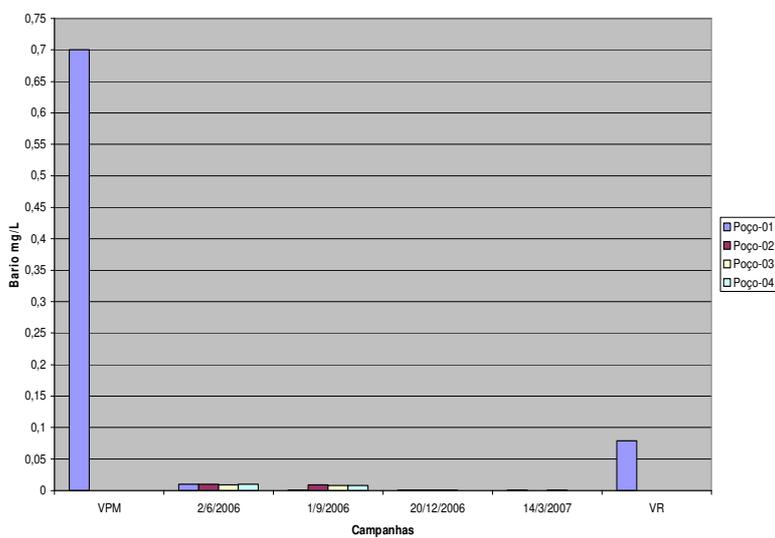


Figura 33 - Valores de Bário comparado a VPM e VR

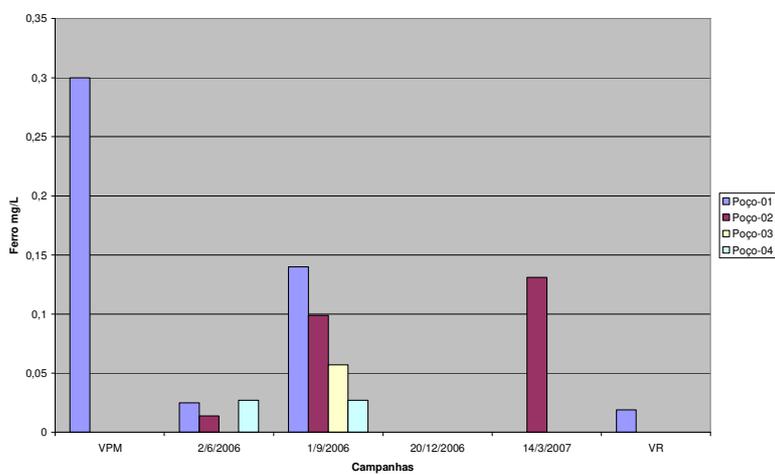


Figura 34 - Valores de Ferro comparado a VPM e VR

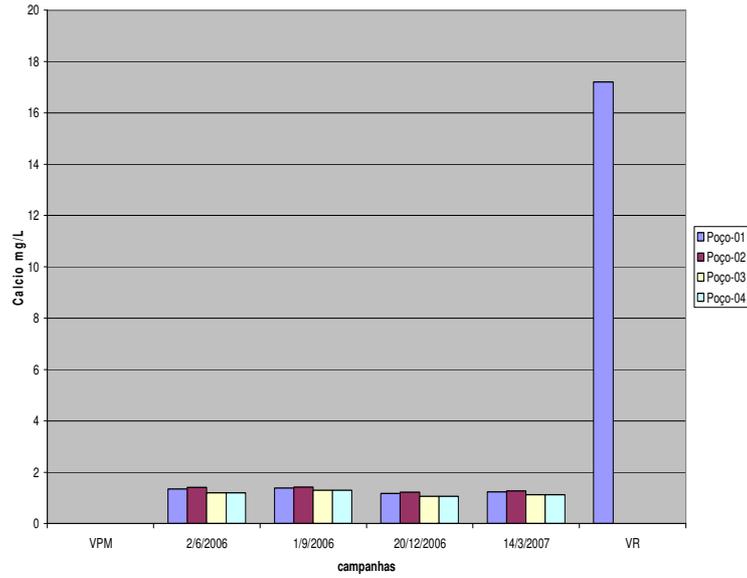


Figura 35 - Valores de Cálcio comparado a VPM e VR

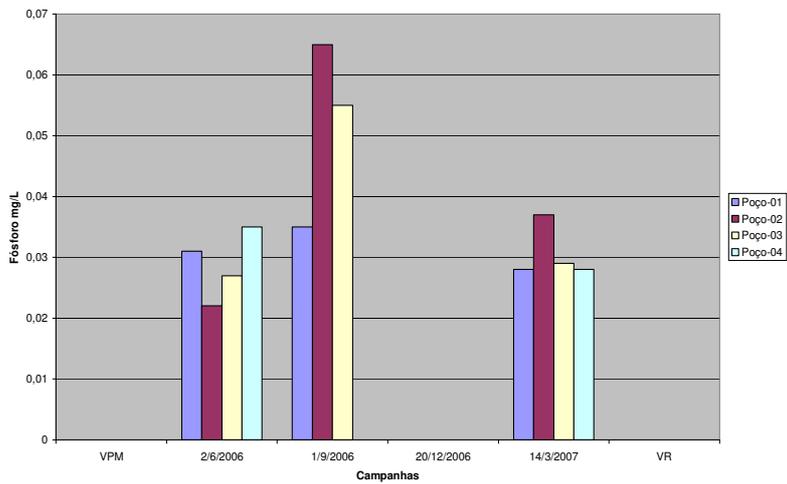


Figura 36 - Valores de Fósforo comparado a VPM e VR

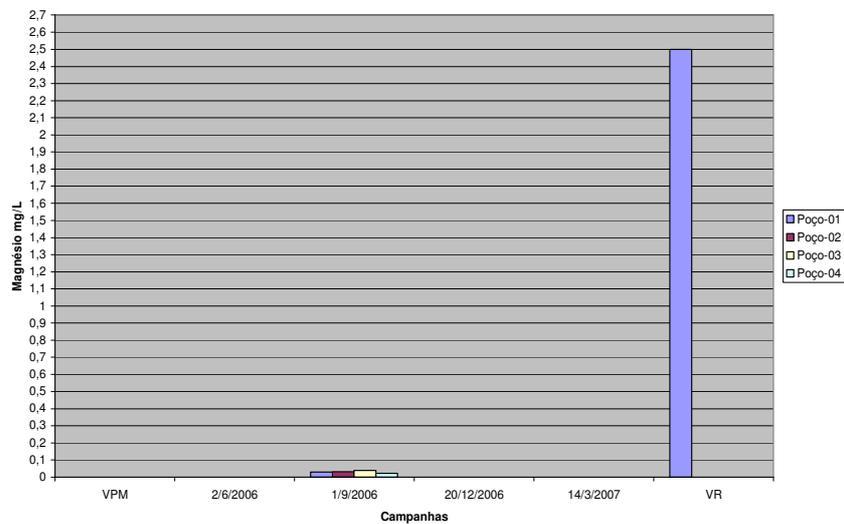


Figura 37 - Valores de Magnésio comparado a VPM e VR

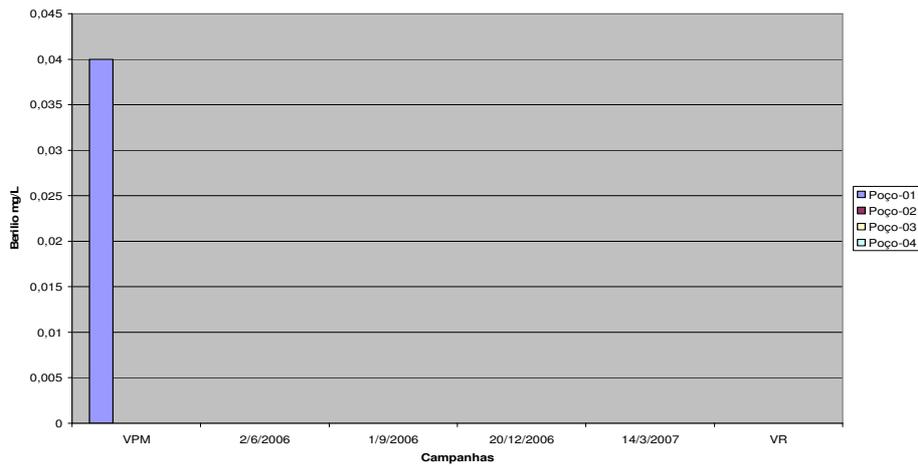


Figura 38 - Valores de Berílio comparado a VPM e VR

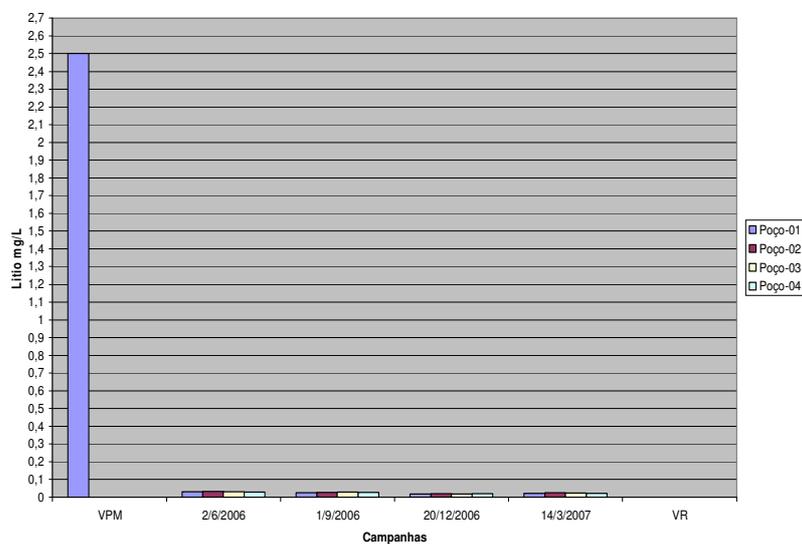


Figura 39 - Valores de Lítio comparado a VPM e VR

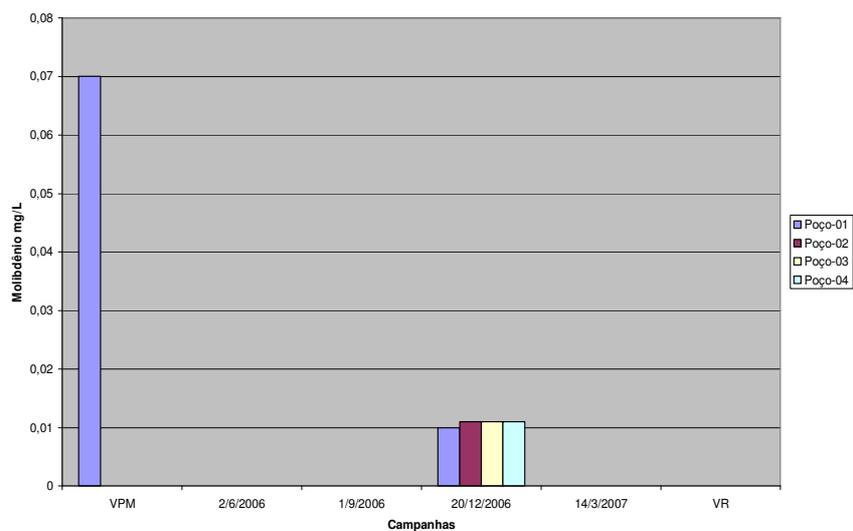


Figura 40 - Valores de Molibdênio comparado a VPM e VR

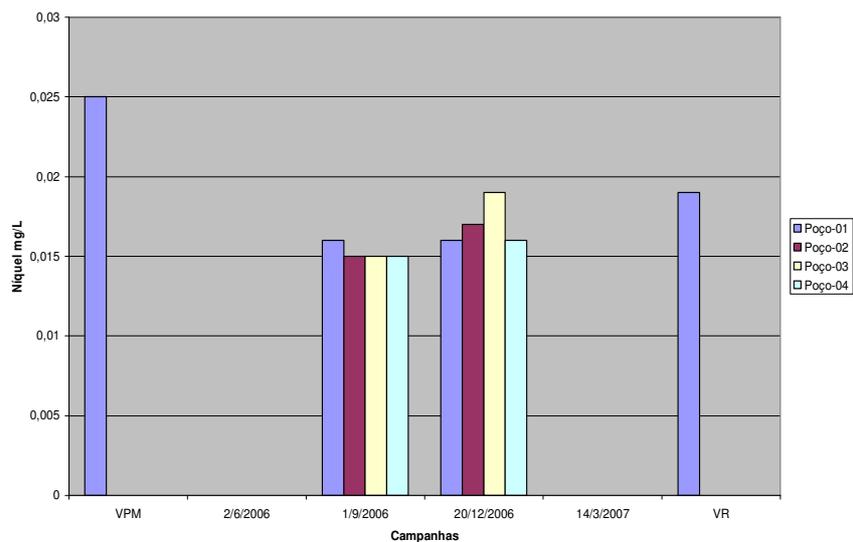


Figura 41 - Valores de Níquel comparado a VPM e VR

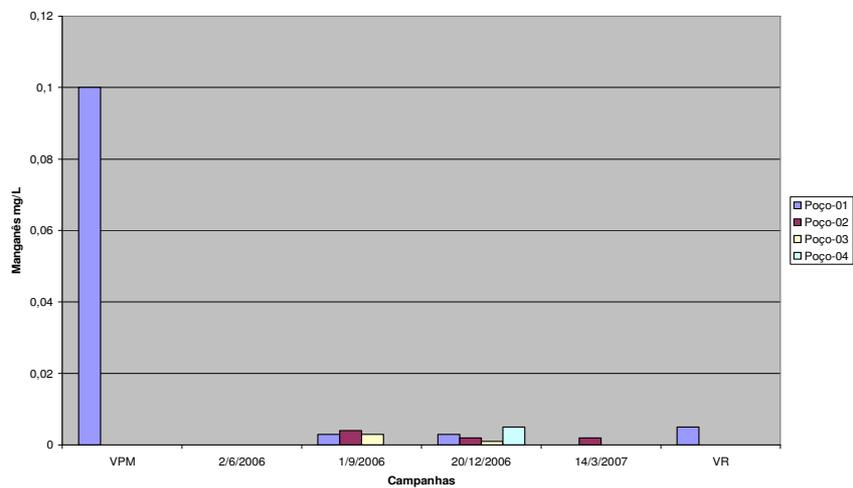


Figura 42 - Valores de Manganês comparado a VPM e VR

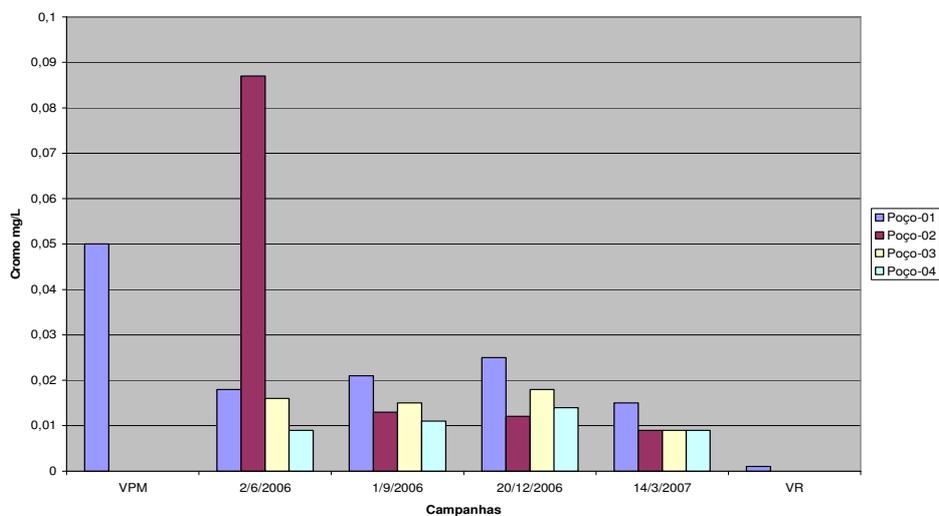


Figura 43 - Valores de Cromo comparado a VPM e VR

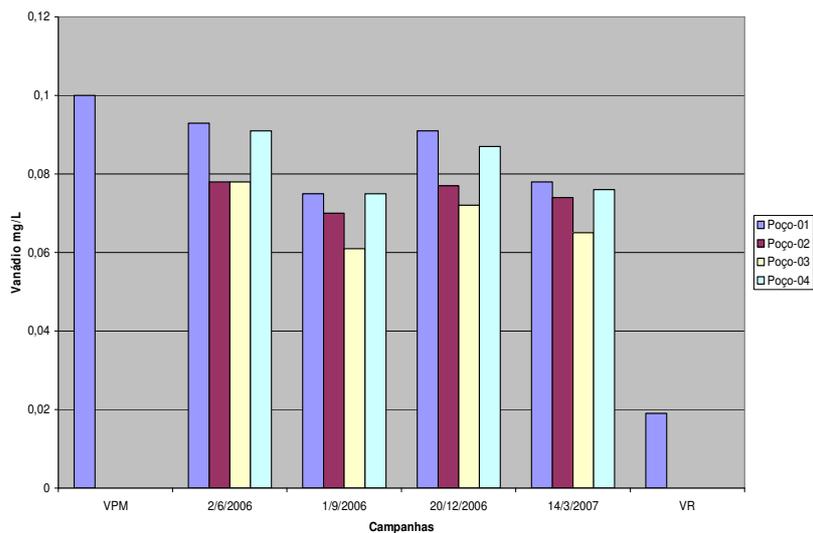


Figura 44 - Valores de Vanádio comparado a VPM e VR

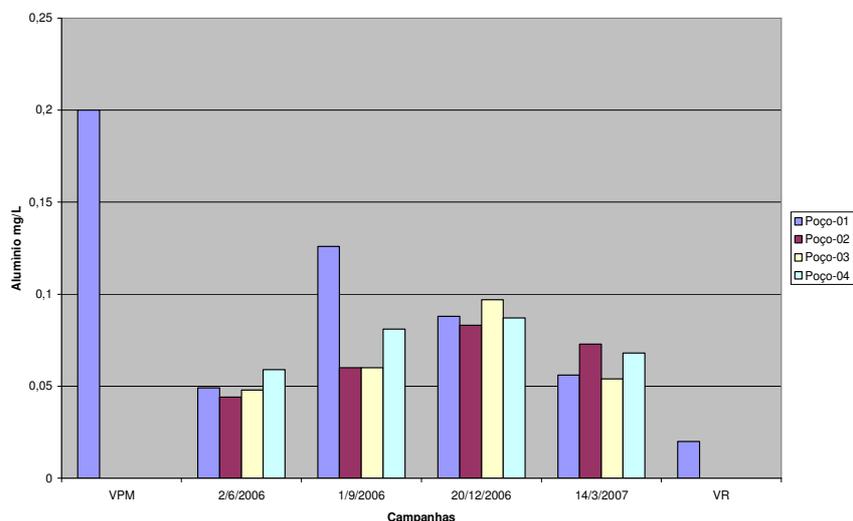


Figura 45 - Valores de Alumínio comparado a VPM e VR

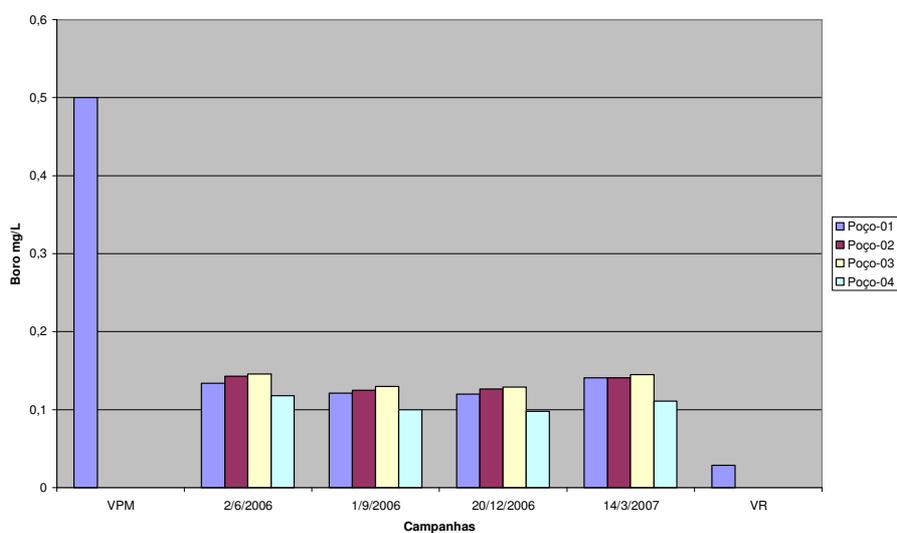


Figura 46 - Valores de Boro comparado a VPM e VR

Na Tabela 15 podemos observar, de maneira comparativa, os dados do estudo realizado com os dados de referência da CETESB.

Tabela 15: Comparação dados do estudo com dados da CETESB.

Parâmetro	Unidade	Padrão Portaria 518/04	Sistema Aquífero Guarani (4 poços Estudados) (1)		Sistema Aquífero Guarani (40 poços) (2) CETESB	
			Amplitude de Variação	Mediana	Amplitude de Variação	Mediana
Alumínio Total	mg/L	0,2	0,044 - 0,126	0,071	0,003 - 0,16	< 0,01
Antimônio	mg/L	0,005	< 0,001	< 0,001		
Arsênio Total	mg/L	0,01	0,004 - 0,007	0,006	<0,002 - 0,003	< 0,002
Bário Total	mg/L	0,7	< 0,001 - 0,010	0,005	<0,005 - 0,84	< 0,08
Berílio	mg/L		< 0,002	< 0,002		
Boro	mg/L		0,098 - 0,146	0,127	<0,03 - 4,35	< 0,03
Cádmio Total	mg/L	0,005	< 0,0001	< 0,0001	<0,0001	< 0,0001
Chumbo Total	mg/L	0,01	0,0016 - 0,0020	0,0018	<0,002 - 0,03	< 0,002
Cálcio Total	mg/L		1,060 - 1,420	1,243	0,11 - 68,3	5,6
Cobalto	mg/L		< 0,01	< 0,01	<0,01	< 0,01
Cobre	mg/L	2	< 0,02	< 0,02	<0,01 - 0,25	< 0,01
Cromo Total	mg/L	0,05	0,009 - 0,087	0,0188	< 0,0005 - 0,05	0,001
Estanho	mg/L		< 0,06	< 0,06		
Ferro Total	mg/L	0,3	< 0,01 - 0,140	0,065	<0,01 - 0,91	< 0,02
Fósforo	mg/L		< 0,02 - 0,065	0,036		
Lítio	mg/L		0,019 - 0,032	0,0254		
Magnésio Total	mg/L		< 0,02 - 0,039	0,0313	0,12 - 9,2	2,5
Manganês Total	mg/L	0,1	< 0,002 - 0,005	0,003	<0,002 - 0,22	< 0,005
Mercurio Total	mg/L	0,001	< 0,0008 - 0,0009	0,0009	< 0,0001 - < 0,001	< 0,0001
Molibdênio	mg/L		0,010 - 0,011	0,0108		
Níquel	mg/L		0,015 - 0,019	0,016	<0,02	< 0,02
Potássio	mg/L		0,611 - 3,540	1,049	0,04 - 9,38	2,9
Prata	mg/L		< 0,002 - 0,068	0,067		
<b>Selênio</b>	<b>mg/L</b>	<b>0,01</b>	<b>0,013 - 0,019</b>	<b>0,015</b>	<b>&lt; 0,002</b>	<b>&lt; 0,002</b>
Silício	mg/L		8,61 - 20,4	16,1319		
Sódio Total	mg/L	200	19,4 - 93,9	53,7	<0,1 - 84	2,3
Vanádio	mg/L		0,061 - 0,093	0,078	<0,02 - 0,03	< 0,02
Zinco	mg/L	5	< 0,001 - 0,015	0,006	<0,01	< 0,01

1- Dados de estudo desta dissertação;

2- Fonte CETESB, 2003.

Em todas as amostras de água dos poços analisadas, a concentração mediana de todos os elementos encontram-se abaixo dos limites estabelecidos pela Portaria 518/MS, com exceção do Se que se encontra acima do VPM (valor permitido máximo) em todos os poços estudados durante todo o período.

Para os elementos Sb, Be, Cd, Co, Cu e Sn não foram observadas concentrações detectáveis nos grupos de amostras analisadas.

O As, Na, V, Al, B encontram-se acima do VR para os quatro poços estudados durante todas as campanhas, mas abaixo do VPM. K apresentou valores acima dos valores da CETESB apenas no poço 03 na segunda campanha. O Fe aparece acima dos valores da CETESB na primeira campanha no poço 01 e 04 na segunda campanha nos quatro poços e na quarta campanha no poço 02 sendo que todos os valores abaixo do VPM. O Cr se encontra acima dos valores da CETESB para os quatro poços estudados durante todas as campanhas e no poço 02 na primeira campanha acima do VPM. Já para os elementos Ba, Ca e Mg os valores da mediana encontrados neste estudo são menores que os encontrados no estudo da CETESB.

Observamos ainda que o estudo da CETESB demonstra uma amplitude estadual e o estudo apresentado nesta dissertação é regionalizado, fator este que pode influenciar na mediana dos resultados. Podemos ainda observar as variações na concentração dos metais estudados é aleatória e pode ser devido a diversos fatores.

### **5.5 Comparação de parâmetros da portaria 518/2004.**

Foram realizadas análises contemplando vários parâmetros da portaria 518/2004 do Ministério da Saúde na primeira e última coleta (Tabela 16). Os resultados obtidos foram comparados com os realizados quando da perfuração de cada poço (Tabela 17).

Tabela 16: Resultados das análises realizada na primeira e na ultima coleta nos quatro poços de interesse.

Parâmetro	V.M.P	PONTOS AMOSTRADOS							
		P1-I*	P2-I	P3-I	P4-I	P1-F*	P2-F	P3-F	P4-F
Nº PONTO DE COLETA									
Temperatura da amostra	****	56	56	55	56	58	58	57	58
Temperatura do ar	****	33	33	30	36	29	29	29	29
Horário da coleta	***	11:10	12:00	10:35	14:10	16:05	16:20	15:45	09:35
Fluoreto	0,6 á 0,8 mg/l	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
pH	6,0 á 9,5	9,57	9,54	9,57	9,54	9,40	9,30	9,40	9,40
Cor	15 UC	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Turbidez	5 NTU	0,21	0,10	0,10	0,23	0,08	0,07	0,07	0,17
Sódio	200 mg/l Na	74,00	73,00	73,00	60,00	86,00	92,00	96,00	83,00
Sólidos Totais dissolvidos	1000 mg/l	189,0	205,0	211,0	178,0	198,0	222,0	221,0	191,0
Ferro	0,3 mg/l	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Alumínio	0,2 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cromo Total	0,05 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nitrato	10 mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Cloreto	250 mg/l	35,3	43,8	47,3	36,8	37,00	48,00	51,00	38,00
Dureza Total	500 mg/l	2,9	4,8	7,7	4,8	16,00	13,00	8,00	15,00
Manganês	0,1 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cobre	0,5 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zinco	5 mg/l Zn	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cádmio	0,005 mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
chumbo	0,01 mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Sulfato	250 mg/l					35,00	39,00	39,00	29,00
Bário	0,7 mg/l	0,02	0,03	0,04	0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mercurio	0,001 mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Antimônio	0,005 mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Arsênio	0,01 mg/l	0,005	0,005	<0,005	<0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
<b>Selênio</b>	<b>0,01 mg/l</b>	<b>0,017</b>	<b>0,017</b>	<b>0,017</b>	<b>0,019</b>	<b>0,015</b>	<b>0,016</b>	<b>0,016</b>	<b>0,017</b>

\* I= inicial e F= final

Podemos observar que não houve grandes variações nos resultados entre a primeira e última coletas.

Tabela 17: Resultados das análises realizadas na primeira e na última coleta nos quatro poços de interesse comparados com os realizados quando da perfuração de cada poço.

PARÂMETRO	V.M.P mg L <sup>-1</sup>	PONTOS AMOSTRADOS							
		P1-C*	P2-C	P3-C	P4-C	P1-P*	P2-P	P3-P	P4-P
Temp. amostra	****	56	56	55	56	54	55	54	54
Temp. ar	****	33	33	30	36	30	29	28	22
Horário da coleta	***	11:10	12:00	10:35	14:10	15:30	16:00	15:00	14:00
Fluoreto	0,6 - 0,8 mgL <sup>-1</sup>	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
pH	6,0 - 9,5 mgL <sup>-1</sup>	9,57	9,54	9,57	9,54	9,30	9,40	9,40	9,40
Cor	15 UC	<2	<2	<2	<2	<5	<5	<5	<5
Turbidez	5 NTU	0,21	0,10	0,10	0,23	0,26	0,34	0,62	0,89
Sódio	200 mg/l Na	74,00	73,00	73,00	60,00	97,00	92,00	91,00	90,00
Sólidos Totais dissolvidos	1000 mg/l	189,0	205,0	211,0	178,0	< 500	< 500	< 500	< 500
Ferro	0,3 mg/l	<0,02	<0,02	0,04	<0,02	<0,04	<0,04	<0,04	0,28
Alumínio	0,2 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03
Cromo Total	0,05 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nitrato	10 mg/l	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Cloreto	250 500 mg/l	35,3	43,8	47,3	36,8	44,00	43,00	39,00	35,00
Dureza Total	500 mg/l	2,9	4,8	7,7	4,8	5,9	4,9	3,0	10,0
Manganês	0,1 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cobre	0,5 mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Zinco	5 mg/l Zn	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cádmio	0,005 mg/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
chumbo	0,01 mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Sulfato	250 mg/l	35,0	39,0	39,0	29,0	58,0	53,0	59,0	31,0
Bário	0,7 mg/l	0,02	0,03	0,04	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mercurio	0,001 mg/l	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,002	<0,002	<0,002	
Antimônio	0,005 mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001				
Arsênio	0,01 mg/l	0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,03	<0,03	<0,03	
Selênio	0,01 mg/l	0,017	0,017	0,017	0,019	0,011	0,013	0,014	

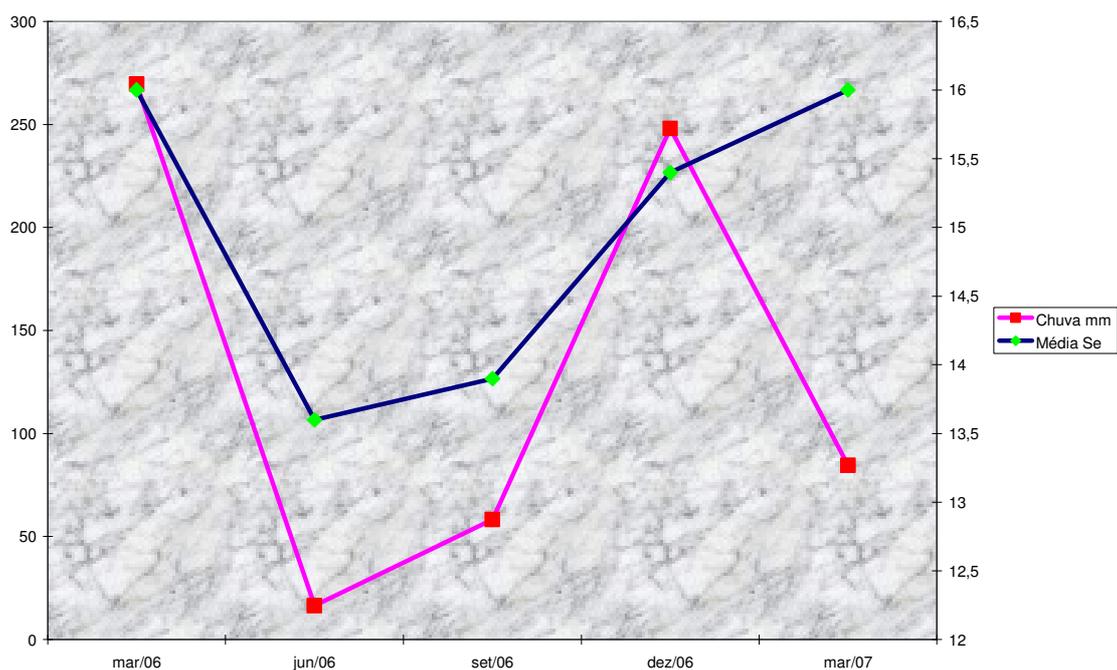
\* C = campanha e P= perfuração(fonte arquivos SABESP). No período da perfuração a portaria vigente era outra.

Podemos observar que no período em que os poços foram colocados em operação a concentração de selênio já se apresentava acima do limite da portaria 518/04 e essa concentração foi aumentando com o passar

dos anos. Podemos observar que houve um aumento de aproximadamente 50% no período de aproximadamente 20 anos. Porém, com relação aos demais parâmetros estes mantiveram basicamente as mesmas características demonstrando assim que o aquífero, neste local estudado, ainda se mantém preservado e que a água subterrânea é uma fonte segura sem sofrer com as ações provocadas pelo uso desordenado.

## 5.6 Análise de Correlação da concentração de Selênio com a Pluviometria

Com o objetivo de demonstrar se os índices pluviométricos poderiam ou não interferir na concentração do selênio, na figura 47 são apresentados os valores pluviométricos dos períodos referentes às campanhas realizadas e as concentrações de selênio encontradas.



Fonte: Casa da Agricultura (ano Agrícola 2005/2006).

Figura 47 - Observações pluviométricas nos períodos das campanhas x concentração de selênio.

Podemos observar que parece existir correlação entre o índice pluviométrico e a concentração de selênio encontrada se considerarmos o

último ponto como situação anômala. Uma das explicações possíveis é que a água proveniente de chuvas infiltra-se no solo ocupando, juntamente com o ar, o espaço entre os fragmentos que o compõe, esta água constitui o chamado lençol freático. Normalmente, o lençol freático vai penetrando no solo até se deparar com um maciço rochoso ou com um solo quase impermeável e a infiltração pode estar lixiviando o Se presente no local o que corrobora a tese de que características extremas ou diferentes daquelas esperadas indicam a presença de situações anômalas (corpos de minério, metamorfismo de rochas, ação antrópica).

## **5.7 Análise Estatística Multivariada**

Complementando-se a avaliação visual da base de dados, foi utilizada uma ferramenta estatística de redução de dados que pode evidenciar correlações existentes entre os parâmetros que compõe esta base. A análise por componentes principais (ACP) e a análise por agrupamento permite que parâmetros que se comportem semelhantemente possam ser identificados e agrupados, atribuindo valores à essa similaridade ou, por outro lado, à dissimilaridade e, no caso dos agrupamentos, uma distância hierarquizada entre os parâmetros. O programa utilizado foi o *Statistic 7.0* da Statisoft.

Foram considerados os seguintes parâmetros: temperatura da amostra na coleta, temperatura do ar na coleta e teores de sódio, ferro, alumínio, cromo total, manganês, cobre, zinco, bário, arsênio, selênio, boro, cálcio, vanádio, níquel, silício, potássio, prata, molibdênio, lítio, magnésio, fósforo além dos dados de pluviometria local.

A Tabela 18 apresenta um resumo da estatística obtida inicialmente, onde são mostrados os autovalores obtidos para cada componente, depois de submeter à matriz a rotação *Varimax* (onde o valor do corte é igual a 1), onde temos a fração explicada por cada componente e a porcentagem acumulada.

Tabela 18 – Análise de componentes principais dos resultados obtidos nos quatro poços estudados.

Fator	Autovalor da componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade total explicada (%)
1	5,92	24,7	24,7
2	3,55	14,8	39,5

Foram considerados somente dois componentes como significativos, sendo que a variabilidade acumulada explicada por elas é de 39,5% da variabilidade total dos elementos. Essa redução a dois componentes poderia não ser a mais adequada para a explicação do comportamento do sistema, pois não permite explicar ou correlacionar 50% dos dados originais. O aumento para mais de dois componentes poderia melhorar a explicação, porém, há que se considerar que a adição de componentes deva ser realizada com precaução para que não se induza comportamentos e correlações artificiais somente para satisfazer uma condição numérica. Por fim, a qualidade da base de dados é determinante para essa análise. Se nos dados originais os comportamentos entre o parâmetros forem distintos, não há como, estatisticamente, sobressaltar correlações inexistentes.

A Tabela 19 apresenta os componentes retidos e sua matriz de fatores para cada variável.

Para auxiliar a interpretação da análise ACP, foi preparada a Tabela 20, que salienta os elementos retidos em cada componente, bem como a contribuição de cada componente na explicação da variabilidade dos elementos nos poços estudados.

Tabela 19. Resultados da análise de componentes principais para os quatro poços estudados.

Variável	Fator - 1	Fator - 2
Temperatura da amostra	-0,103	0,056
Temperatura do ar	-0,749	0,153
Sódio	-0,961	-0,062
Ferro	0,092	-0,532
Aluminio	-0,477	-0,149
Cromo Total	0,261	0,175
Manganês	-0,236	-0,555
Cobre	0,0001	0,492
Zinco	-0,034	-0,547
Bário	0,715	0,426
Arsênio	0,188	-0,205
Selênio	-0,839	0,027
Boro	0,125	-0,393
Calcio	0,353	0,124
Vanadio	0,174	0,686
Niquel	-0,241	0,437
Silício	0,590	0,657
Potássio	-0,052	-0,236
Prata	0,542	-0,203
Molibdênio	-0,365	0,673
Lítio	0,914	-0,190
Magnésio	0,514	-0,282
Fósforo	0,291	0,078
Pluviometria	-0,774	0,430

Tabela 20. Esquematização das informações da ACP para os elementos nos poços.

	Elementos Retidos	Variabilidade explicada (%)
Fator 1	Temp. ar, Na, Ba, Se, Ag, Li, Mg, pluviometria	24,7
Fator 2	Fe, Mn, Zn, V, Si, Mo	16,6

Como podemos observar na tabela 20, o selênio foi retido juntamente com a pluviometria e temperatura do ar, o que corrobora a correlação encontrada entre pluviometria e concentração de selênio e que provavelmente o selênio é lixiviado pela chuva de alguma formação rochosa ou minério presente pontualmente no local estudado. Essa possibilidade é corroborada pela presença de sódio, bário e magnésio no mesmo fator, uma vez que são elementos com elevada solubilidade e estão associados à fatores geológicos. Por outro lado, o segundo fator também estaria associado à influência geológica, contudo agrupando aqueles elementos com menor solubilidade ou com forte dependência do pH para transitar entre as condições solubilizada e precipitada (formação de hidróxidos pouco solúveis).

Os elementos retidos no segundo fator sugerem ainda, que estes estão associados às formações rochosas associadas ao sistema aquífero, compostos por sedimentos arenosos da Formação Pirambóia na Base (Formação Buena Vista na Argentina e Uruguai) e arenitos Botucatu no topo (Misiones no Paraguai, Tacuarembó no Uruguai e na Argentina).

## 5.8 Avaliação das técnicas de Forno de Grafite e Gerador de Hidretos

Pelos resultados apresentados podemos observar uma relação igualitária de resposta (item 5.2) com restrições operacionais.

A complexidade envolvida na química do processo de geração de hidretos é uma das principais limitações da HGAAS, pois:

- Geralmente, um pré-tratamento da amostra se faz necessário, uma vez que o estado de oxidação e a forma do elemento afetam a eficiência da geração de hidretos.
- A formação de aerossol líquido/gás, devido as reações que ocorrem entre a amostra e a solução redutora, pode dificultar o transporte das espécies para o atomizador por problemas de condensação nos tubos de transferência.
- Solubilidade do hidreto no meio aquoso, com perda na eficiência de separação e transporte.

Por outro lado, observa-se que a atomização eletrotérmica requer um volume pequeno da amostra para realizar as determinações. Algumas amostras podem ser analisadas diretamente ou após uma digestão ácida.

Uma dificuldade na determinação de selênio é a radiação de fundo alta, que torna essencial o uso de um corretor. A correção do sinal de fundo pode ser efetuada com um corretor baseado no efeito Zeeman. Além disso, o uso de um modificador químico adequados possibilitará a execução da etapa de pirólise sob uma maior temperatura e uma remoção mais efetiva dos concomitantes. Utilizando correção do sinal de fundo e modificador químico, pode se executar com sucesso a determinação direta de selênio por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS).

Algumas vantagens:

- Amostra é inserida diretamente em um tubo de grafite, aquecido eletricamente;
- Maior tempo de residência do vapor atômico;
- Pequenos volumes de amostra;
- Menor tempo operacional.

Diante deste quadro podemos afirmar que é possível determinar Selênio em teores traço utilizando ambas as técnicas que se apresentam com

limites de determinação e incertezas iguais e são estatisticamente semelhantes conforme demonstrado no item 5.2.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi utilizada a espectrometria de absorção atômica utilizando atomização eletrotérmica e geração de hidretos para a determinação de selênio em amostras de água bruta e tratada provenientes de quatro poços tubulares profundos da Região Noroeste do Estado de São Paulo.

Ficou demonstrado que ambas as técnicas possuem limites de detecção e quantificação bastante próximos além de uma semelhança nas incertezas. Podemos dizer também que as técnicas são exatas e precisas.

Na comparação das metodologias utilizando os testes F e t, ficou demonstrado que as técnicas são estatisticamente semelhantes e podem, portanto ser aplicadas para a determinação de selênio na faixa de concentração estudada.

Pode-se observar que, a concentração de selênio nos quatros poços está acima do limite máximo permitido estabelecido pela portaria 518/04 do Ministério da Saúde. Nas análises realizadas em poços tubulares profundos que captam água do mesmo aquífero, com distancias de 40 e 280 km do local das amostragens, foi constatado que estes poços não apresentam selênio, sendo este um indicativo que a presença do Se é algo localizado. Com isso, pressupõe-se que a sua presença esta relacionada à formação geológica local conforme discutido no item 5.7. Como dito anteriormente, características extremas ou diferentes daquelas esperadas indicam a presença de situações anômalas (corpos de minério, metamorfismo de rochas, ação antrópica). Pelos dados pesquisados e apresentados neste trabalho sobre as características das águas do aquífero Guarani, foi possível ver que existem algumas situações anômalas localizadas de elementos acima de limites permitidos, sendo casos como cromo, flúor, sulfato, e que são objetos de estudos assim como o selênio neste trabalho.

Não foi observada sazonalidade, porém foi observada uma correlação entre a pluviometria e a concentração de selênio (Figura 47) e a possível explicação pode ser que a água proveniente de chuvas infiltra-se no solo ocupando, juntamente com o ar, o espaço entre os fragmentos que o compõe, esta água constitui o chamado lençol freático. Normalmente, o lençol freático vai penetrando no solo até se deparar com um maciço rochoso ou com um solo quase impermeável e a infiltração pode estar lixiviando o Se presente no local de estudo, como demonstrado no estudo estatístico (seção 5.7) em que a pluviometria e o selênio foram retidos no mesmo fator de correlação.

O resultado da análise de diversos metais durante toda campanha, foram comparados aos valores permitidos máximos (VPM) pela Portaria 518/04 e com os resultados obtidos pela CETESB em estudo da qualidade da água para o sistema aquífero Guarani em 40 poços. Pelos resultados obtidos podemos observar que:

Os dados apresentados neste estudo sobre a água subterrânea extraída do aquífero Guarani demonstram que a área de captação estudada não está comprometida quanto à contribuição de metais tóxicos e com relação aos demais parâmetros estes mantiveram basicamente as mesmas características desde sua perfuração até os dias atuais, demonstrando assim que o aquífero, neste local estudado, ainda se mantém preservado e que a água subterrânea ainda é uma fonte segura sem sofrer com as ações provocadas pelo uso desordenado.

Acredita-se que as informações aqui apresentadas, possam ser bastante úteis no desenvolvimento de análise de selênio, utilizando técnicas espectrométricas assim como fornecer informações sobre a qualidade da água do Aquífero Guarani na região Noroeste do Estado de São Paulo para subsidiar medidas de ações preventivas para preservar a qualidade da água subterrânea do Estado de São Paulo.

## **APÊNDICE 1: CÁLCULO DE INCERTEZAS**

## Calculo de Incerteza HGAAS

Padrão de 1000 mg/L:

Concentração: 1000 mg  $\pm$  5

Distribuição: retangular:  $5 \text{ mg}/\sqrt{3} = 2,88675$

Marca Padrão: MERK Lote: OC293181

(rastreadabilidade NIST SRM 3149)

Incerteza tipo B

Balão volumétrico de 1000 mL

Certificado N°: LV-21267/06

Cálculos:

uc v1 = desvio padrão  $S/\sqrt{n}$

uc v1 = U (certificado)/K = 0,192/2,18 = 0,088 mL

v1 = volume1

uc v2 tipo A – (estatística) = 7 replicatas

uc v2 = desvio padrão (S)/ $\sqrt{n}$  n = 0,00007/ $\sqrt{7}$  = 0,00003 mL

v2 =

volume 2

uc v3 = variação da temperatura =  $\Delta(t) \times 2,1 \times 10^{-4} \times \text{vol.frasco} =$

$3 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 1000/\sqrt{3} = 0,364 \text{ mL}$

$$uc \text{ volume } 1000 = \sqrt{(0,00003)^2 + (0,364)^2 + (0,088)^2} = 0,374 \text{ mL}$$

v3 = volume 3

$$Uc \text{ conc. } 1000 \text{ mg/L} = 1000 \text{ mg/L} \times \sqrt{\frac{(uc.ampola.1000mg)^2}{1000mg} + \frac{(uc.vol.)^2}{vol.}}$$

$$Uc \text{ conc. } 1000 \text{ mg/L} = 1000 \times \sqrt{\frac{(2,88675)^2}{1000} + \frac{(0,374)^2}{1000}} = 2,9108$$

Uc concentração de 1000 mg/L = 2,9108 mg/L

Uc padrão de 10,0 mg/L = uc da conc.1000/f diluição = uc 1000/f100 = 2,9108/100 = 0,029108

Uc 10,0 mg/l = 0,029108 mg/L

Uc Padrão 0,10 mg/L = uc conc. 10,0/f diluição = uc 10,0/f100 = 0,01873/100 = 0,0001873

Uc do padrão de 0,10 mg/L = 0,0001873 mg/L

Uc Padrão 0,001 mg/L = uc conc. 0,10/f diluição = uc ,10/f100 = 0,00029108/100 = 0,0000029108

Uc do padrão de 0,001 mg/L = 0,0000029108 mg/L

Uc Padrão 0,002 mg/L = uc conc. 0,10/f diluição = uc 0,10/f50 =  
0,00029108/50 = 0,000005822

Uc do padrão de 0,020 mg/L = 0,000005822 mg/L

Uc Padrão 0,004 mg/L = uc conc. 0,10/f diluição = uc 0,10/f25 =  
0,00029108/25 = 0,00001164

Uc do padrão de 0,004 mg/L = 0,00001164 mg/L

Uc Padrão 0,008 mg/L = uc conc. 0,10/f diluição = uc 0,10/f12,5 =  
0,00029108/12,5 = 0,00002329

Uc do padrão de 0,008 mg/L = 0,00002329 mg/L

### Reprodutibilidade

Padrão 0,0010 mg/L (Resultados em mg/L)

1: 0,0010	4: 0,0011	7: 0,0010
2: 0,0010	5: 0,0010	
3: 0,0009	6: 0,0011	<b>Média (<math>\bar{x}</math>): 0,00101429 desvio padrão (S):</b>
<b>0,00007</b>		

Uc reprô = desvio padrão (S) = 0,00007

Uc reprodutividade = 0,0000010 mg/L

UC equipamento = Legibilidade/2/√3 = 0,0005/2/√3 = 0,000144338  
mg/L

$$u_c \sqrt{(uc_{0,001mg/L})^2 + (uc_{0,002mg/L})^2 + (uc_{0,004mg/L})^2 + (uc_{0,008mg/L})^2 + (uc_{reprod})^2 + (uc_{equip.})^2}$$

$$u_c \sqrt{(2,9108 \times 10^{-6})^2 + (5,822 \times 10^{-6})^2 + (1,164 \times 10^{-5})^2 + (2,329 \times 10^{-5})^2 + (1,0 \times 10^{-6})^2 + (1,4434 \times 10^{-4})^2}$$

Uc = 0,00015 mg/L

## Calculo Incerteza GFAAS

Padrão de 11,97 µg/L:

Concentração: 11,97 ± 0,14 µg/L

Distribuição: retangular:  $0,14 \mu\text{g}/\sqrt{3} = 0,080829$

Padrão NIST SRM 1643e)

Uc v2 tipo A – (estatística) = 7 replicatas

Uc v2 = desvio padrão (S)/ $\sqrt{n} = 0,000117/\sqrt{7} = 0,000044 \text{ mL}$

v2 = volume 2

## Reprodutibilidade

Padrão 0,001197 mg/L (Resultados em mg/L)

1: 0,0012      4: 0,0010      7: 0,0010

2: 0,0011      5: 0,0011

3: 0,0010      6: 0,0011

**Média ( $\bar{x}$ ): 0,001071428 desvio padrão (S): 0,000117**

Uc reprô = desvio padrão (S) = 0,000117

Uc reprodutividade = 0,00000128 mg/L

$$UC \text{ equipamento} = \text{Legibilidade}/2/\sqrt{3} = 0,00024/2/\sqrt{3} = 0,000069 \text{ mg/L}$$

$$u_c \sqrt{(uc.padr\tilde{a}o)^2 + (ucrepr\hat{o})^2 + (ucequip.)^2}$$
$$u_c \sqrt{(8,0829 \times 10^{-5})^2 + (1,28 \times 10^{-6})^2 + (6,9 \times 10^{-5})^2}$$
$$Uc = 0,00011 \text{ mg/L}$$

## **APENDICE 2: Tabelas F e t**

## TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F

5% significance level

$$F_{.05}(v_1, v_2)$$

$v_2 \backslash v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161.448	199.500	215.707	224.583	230.162	233.986	236.768	238.882	240.543	241.882
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.330	19.353	19.371	19.385	19.396
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978

## TABELA DE DISTRIBUIÇÃO t

SIGNIFICANCE LEVEL FOR ONE-DIRECTION TEST						
df	.10	.05	.025	.01	.005	.000
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.859
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIFERO GUARANI. Disponível em: <  
[http://www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/principal\\_aquifero.htm](http://www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/principal_aquifero.htm) >. Acesso  
em: 16 fev. 2007.

ALEIXO, P.C.; NOBREGA, J.A. Direct determination of iron and selenium in bovine milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, vol. 83 (3), p. 457 – 462, 2003.

ALEIXO, P.C.; NÓBREGA, J.A.; SANTOS JÚNIOR, D.; MULLER, R.C.S. Determinação direta de selênio em água de coco e leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. **Química Nova**, vol. 23 (3), p.310 - 312, 2000.

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – CADERNOS DE RECURSOS HÍDRICOS, 2005. Disponível em: <  
[http://www.ana.gov.br/pnrh\\_novo/documentos/02b%20Panorama%20da%20Qualidade%20%C1guas%20Subterr%20neas/VF%20Qualidade%20AguasSubterraneas.pdf](http://www.ana.gov.br/pnrh_novo/documentos/02b%20Panorama%20da%20Qualidade%20%C1guas%20Subterr%20neas/VF%20Qualidade%20AguasSubterraneas.pdf) > Acesso em: 05 Jan. 2009.

ATOMIC SPECTROSCOPY: A Guide to Selecting the, Appropriate Technique and System. [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com)

BORGUETTI, N.R.B.; BORGHETTI, J.R.; ROSA FILHO, E.F. *O AQUÍFERO GUARANI*. Disponível em: <  
<http://www.oaquifero guarani.com.br/03.htm> >. Acesso em: 16 fev. 2007.

BOSTELMANN, E. Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. **Dissertação de mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**. São Paulo, 2006.

BOTUCATU EM FOCO disponível em:  
<<http://br.geocities.com/botucatuemfoco/conteudopesquisa.htm>>. Acesso em  
13 mar. 2008.

CARRERO, P.E.; TYSON, J.F. Determination of selenium by atomic absorption spectrometry with simultaneous retention of selenium (IV) and tetrahydroborate (III) on an anion-exchange resin followed by flow injection hydride generation from the solid phase. **Analyst**, vol. 122 (9), p. 915 – 919, 1997.

CASA DA AGRICULTURA. **Observações Termo - Pluviométricas** do escritório de desenvolvimento rural de Fernandópolis ano agrícola 2005/2006.

CETESB. **Relatórios de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo - 2006**: Disponível em: < [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br) > Acesso em: 24 Maio 2008.

CETESB. **Relatórios de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo - 2003**: Disponível em: < [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br) > Acesso em: 13 fev. 2006.

CETESB. **Relatórios de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo - 1997**: Disponível em: < [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br) > Acesso em: 13 fev. 2006.

CETESB. **Abertura de amostras para EAA-chama e controle de qualidade analítica. São Paulo – 1998.**

CETESB. **Relatório da situação dos recursos hídricos do Estado de São Paulo, 2000**: Disponível em: < <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/r0estadual/sumario.htm> >. Acesso em 13 fev. 2006.

CETESB. Histórico, 1977: Disponível em: <  
[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua\\_sub/rede\\_historico.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/rede_historico.asp) > Acesso em:  
13 fev. 2006.

CHEN, W. K.; YEN, C. C.; WEI, B. L.; HU, C. C.; YU, J. J.; CHUNG, C.;  
KUO, S. C. Direct determination of selenium in serum by electrothermal  
atomic absorption spectrometry using automated ultrasonic slurry sampling.  
**Spectrochim. Acta**, vol. 53B, p. 131 - 138, 1998.

COELHO, N.M.M.; BACAN, N. Determinação de ultratraços de selênio  
em urina por geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica em  
fluxo. **Eclética Química**, vol. 29 (1), 2004.

CONAMA, 2008 - Resolução CONAMA Nº 396/2008. Disponível em: <  
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2008>  
>. Acesso em: 08 out. 2008.

COTRIM, M.E.B. *Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica  
do Ribeira de Iguape, com vistas ao abastecimento público*. Tese  
(Doutorado) – Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares. Universidade  
de São Paulo, 2006.

DANTAS, E.S.K. **Procedimentos analíticos em determinações  
multielementares de particulados de aerossol atmosférico para uso em  
modelo receptor**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São  
Paulo, 1999.

DANTAS, E.S.K. **Introdução à Absorção atômica**. Apostila, 1992

DAEE. Estimativa dos poços atualmente em atividades, 2000: Disponível  
em: <  
[http://www.daee.sp.gov.br/acervoepesquisa/perh/perh2000/r0estadual/quadr  
o22.htm](http://www.daee.sp.gov.br/acervoepesquisa/perh/perh2000/r0estadual/quadr<br/>o22.htm) >. Acesso em 13 fev. 2006.

DELLA ROSA, H.V.; RIBEIRO – NETO, L.M. - Garantia de Qualidade.  
Importância da sua Aplicação no Laboratório Toxicológico – Artigo extraído

da LAES SHAES (Ano 20 – Nº 117 – Fevereiro/Março 99, pp. 100-106):  
Disponível em: < <http://www.toxikon.com.br/GQ.html>. > Acesso em: 16 fev.  
2007.

ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES). Disponível em: <  
[http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria\\_de\\_Plasma\\_ICP](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria_de_Plasma_ICP) > Acesso em: 08  
out. 2008.

FERREIRA, K.S.; GOMES, J.C.; BELLATO, C.R.; JORDÃO, C.P.  
Concentrações de selênio em alimentos consumidos no Brasil. **Rev. Panam.  
Salud Publica**, vol. 11 (3), p. 172 – 177, 2002.

GALLIGNANI, M.; VALERO, M.; BRUNETTO, M.R.; BURGUERA, J.L.;  
BURGUERA, M.; DE PENNA Y.P. Sequential determination of Se (IV) and Se  
(VI) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry with  
HCl/HBr microwave aided pré-reduction of Se (VI) to Se (IV). **Talanta**, 52 (6),  
p. 1015 – 1024, 2000.

GERAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HIDRETO DE SELÊNIO. Disponível  
em: < [http://www.unb.br/iq/pg/dissertacoes/claudeete\\_fernandes.htm](http://www.unb.br/iq/pg/dissertacoes/claudeete_fernandes.htm) > .  
Acesso em: 04 abril 2008.

GONTIJO, L.C.; SILVA, R.A.B.; EIRAS, S.P. Determinação de se(iv) com  
1,2-diaminobenzeno na mistura de solventes água-etanol-clorofórmio.  
Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia/IQUFU, 2006

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: <  
<http://www.saopaulo.sp.gov.br> > Acesso em: 16 fev. 2007.

GUIDE EURACHEM/CITAC - Measurement uncertainty arising from  
sampling First Edition 2007.

GUO, XM; GUO, X.W. Determination of ultra-trace amounts of selenium  
by continuous flow hydride generation AFS and AAS with collection on gold

wire. **Journal of Anal. Atomic Spectrometry**, vol. 16 (12), p. 1414-1418, 2001.

INMETRO. Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia. 3ª. Ed., Rio de Janeiro, 2003.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008 Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, Março, 2003.

INMETRO. *Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia (VIM)*. 3.ed. Portaria INMETRO 029 de 1995. Rio de Janeiro. 75p., 2003.

KUBOTA, T.; OKUTANI, T. Determination of selenium content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with molybdate-form anion exchange resin. **Anal. Chim. Acta**, vol. 351 (1-3), p. 319 – 324, 1997.

LEMES, M.J. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos em bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

LI, M.; NI, Z. M.; RAO, Z. Determination of selenium in biological tissue samples rich in phosphorus using electrothermal atomization with Zeeman-effect background correction and  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ +citric acid as a mixed chemical modifier. **Spectrochim. Acta**, vol. 53B, p. 1381 - 1389, 1998.

MACHADO, L.F.R.; JACINTHO, A.O.; GINÉ, M.F. Geração eletroquímica do hidreto de selênio em sistema de injeção em fluxo com detecção por espectrometria de absorção atômica com chama Ar-Glp. Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), 1998.

MALEKI, N.; SAFAVI, A.; DOROODMAN, M.M. Determination of selenium in water and soil by hydride generation atomic absorption spectrometry using solid reagents. **Talanta**, vol. 66 (4), p. 858 – 862, 2005.

MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS NA DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO TOTAL EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS.

Disponível em: < [www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cqj-](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cqj-) > Acesso em: 13 fev. 2006.

MOREIRA, M.B. Determinação de selênio em peixes de rio Madeira por voltametria de redissolução catódica. **Dissertação de mestrado da Universidade de Brasília**. Brasília, 1994.

NASCIMENTO, A.N. Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para a determinação simultânea de As, Co e Se em produtos petrolíferos. **Dissertação de mestrado da Universidade de São Paulo**. São Paulo, 2006.

NOVA ANALITICA **Gerador de Hidretos Automático GH – 3000 Manual de Operação**. [analitica@novaanalitica.com.br](mailto:analitica@novaanalitica.com.br)

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS), Manuais

OUTORGA – CONCEITOS. Disponível em: < [www.outorga.com.br](http://www.outorga.com.br) > Acesso em: 13 fev. 2006.

OZAKI, E.A. **Determinação de chumbo, bismuto, selênio e estanho em aços e ligas de níquel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite usando atomização direta da amostra sólida**. 1996. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

PERKINELMER DO BRASIL Ltda. Catálogo Espectrômetro de Absorção Atômica.

PECHOVA, A.; PAVLATA, L.; ILLEK, J. Blood and tissue selenium determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Acta Veterinario brno**, vol. 74 (4), p. 483 – 490, 2005.

PEREIRA, C.P. Comportamento voltamétrico do Se(IV) em eletrodos de ouro obtido de CDs graváveis: aplicação em um sistema de análise química

por injeção em fluxo (FIA). **Dissertação de mestrado da Universidade de Brasília**. Brasília, 2002.

PEREIRA, R.C. Desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia para análise de especiação de selênio em efluentes hídricos de refinarias de petróleo. **Dissertação de mestrado PUC-Rio**. Rio de Janeiro 2004.

PINTO, F.G.; ANDRADA, D.; MAGALHAES, C.G.; NUNES, B.R.; DE AMORIM, F.R.; FRANCO, M.B.; SAINT´PIERRE, T.D.; DA SILVA, J.B.B.; CURTIUS, A.J. Direct determination of selenium in urine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a Zr plud Rh-treated graphite tube and co-injection of Rh as chemical modifier. **Anal. And Bioanal. Chem.**, vol. 383 (5), p. 825 – 832, 2005.

RAESSLER, M.; MICHALKE, B.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; KETTRUP, A. Long-term monitoring of arsenic and selenium species in contaminated groundwaters by HPLC and HG-AAS. **Science of the Total Environment**, vol. 258 (3), p. 171 -181, 2000.

RELATÓRIO DE SITUAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2000. Disponível em:<<http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/r0estadual/sumario.htm>>. . Acesso em: 16 fev. 2007.

RIBEIRO, F. B., Tratamento de Água Micropoluentes selênio, 2002. Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br/a1/informativos/index.php>>. Acesso em: 06 jan. 2005.

SABESP, Arquivos Internos, 1977 – 2008.

SECRETARIA DE RECURSOS HIDRICOS. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> . Acesso em: 16 fev. 2007.

SEIXAS, T. G., Selênio Total em Tecidos de Quatro Diferentes Organismos Marinhos da Baía de Guanabara, RJ, Brasil, tese doutorado,

2005. Disponível em: < [http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/db2www/PRG\\_0490.D2W/INPUT?CdLinPrg=pt](http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/db2www/PRG_0490.D2W/INPUT?CdLinPrg=pt) > Acesso em: 20 out. 2008.

SELÊNIO. TABELA PERIÓDICA, ADALBERTO FELIPE DA SILVA NEVES, 2008. Disponível em: <<http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2005.

SHIKLOMANOV, I.A. World resources – a new appraisal and assessment for the 21<sup>st</sup> Century IHP/UNESCO. 1998.

SIGRH - SISTEMA DE INFORMAÇÕES PARA O GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO, Relatórios Zero: Disponível em:< [http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/sigrh\\_index.exe?lwgactw=822.6324091636363](http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/sigrh_index.exe?lwgactw=822.6324091636363)>. Acesso em: 16 Fev. 2007.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 21<sup>st</sup> Edition, 2005.

TAMARI, Y.; OGURI, H. Determination of selenium (IV) and selenium (VI) in drinking water by hydride generation-AAS with solvent extraction. **Bunseki Kagaku**, 46 (7), p. 605 – 610, 1997.

TROVO, L. H., Aquífero Guarani – Risco anunciado, 2004. Disponível em: < [www.midiaindependente.org/en/blue/2004/12/297690.shtml](http://www.midiaindependente.org/en/blue/2004/12/297690.shtml) >. Acesso em: 16 fev. 2007.

VITAMINAS & SAIS MINERAIS – SELÊNIO. Disponível em: <[http://www.emedix.com.br/vit/vit030\\_1f\\_selenio.php](http://www.emedix.com.br/vit/vit030_1f_selenio.php) > Acesso em: 06 jan. 2005.

WELZ, B.; MELCHER, M.; Anal. Chim. Acta, 1984.

ZANÃO, R.A.; BARBOSA JR, F.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; QUEIROZ, Z.; LIMA, E.C. Determinação direta de selênio em leite por

ETAAS empregando modificador químico permanente. Instituto de Química de São Carlos-USP, 2000.