

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

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

Eduardo Angelino Savazzi

Ribeirão Preto
2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

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

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do Título
de Mestre em Toxicologia
Área de Concentração: Toxicologia

Orientado: Eduardo Angelino Savazzi

Orientadora: Profa. Dra. Danielle Palma de Oliveira

FICHA CATALOGRÁFICA

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Savazzi, Eduardo Angelino

Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aqüífero Bauru. Ribeirão Preto, 2008.

89 p. : il. ; 30cm.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Toxicologia.

Orientadora: Oliveira, Danielle Palma.

1. Aqüífero Bauru. 2. Bário. 3. Chumbo. 4 Crômio

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome do aluno: Eduardo Angelino Savazzi

Título do trabalho: Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Toxicologia para obtenção do Título de Mestre em Toxicologia

Área de Concentração: Toxicologia

Orientador (a): Profa. Dra. Danielle Palma de Oliveira

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Dedicatória

À minha esposa Rosa Maria e a minha filha Laura,
o grande e o verdadeiro amor da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a meus pais.

À minha esposa Rosa Maria e a minha filha Laura, pelo apoio e incentivo.

À minha orientadora e amiga Professora Doutora Danielle Palma de Oliveira.

Aos Coordenadores, aos Professores e aos Funcionários do Programa de Pós-Graduação em Toxicologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da USP.

Ao Mestre Cláudio Luiz Dias pela valiosa contribuição, pela análise crítica para melhoria na conclusão deste trabalho.

Meus agradecimentos especiais aos amigos Engenheiro Carlos Roberto dos Santos, Gerente da Divisão de Laboratórios Descentralizados da CETESB, Engenheiro José Roberto Costa e ao Gerente do Setor de Laboratório de Marília da CETESB, Edil Galvão Junqueira, pelo incentivo.

Ao Professor Doutor Fernando Rei, à Mestre Rosângela Pacini Modesto, Geóloga Elzira Dea Alves Barbour e o Engenheiro Otávio Okano pelo apoio, todos da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB.

Meus agradecimentos especiais às minhas amigas, do grupo orientado pela Professora Doutora Danielle Palma de Oliveira, as Doutorandas Elisa Raquel Anastácio Ferraz e Farah Maria Chequer por todo apoio e contribuição para conclusão deste trabalho.

Aos funcionários do Setor de Laboratório de Ribeirão Preto da CETESB, Adib Seba, Antônio Roldão de Souza, Benedito Alves de Queiroz, Fátima Aparecida Bogas, Karyna Hiroko Sato, Maria Tereza Alves Pupo Luppi, Maristela Rodini Luiz Ferraz, Terezinha Nogueira de Souza, Valter Borges de Resende e Weliton Ferrão.

Agradeço a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB e a Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

RESUMO

SAVAZZI, E.A. **Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aqüífero Bauru.** 2008. 87f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

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

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

ABSTRACT

SAVAZZI, E.A. **Determination of the presence of Barium, Lead and Chromium in the groundwater samples collected in the Aquifer Bauru.** 2008. 87f. Dissertation (Master). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

The occurrence of chemical element in groundwater has a great importance in the world because of the diversity of toxic effects and wide distribution in the environment. Between these chemical elements, we can cite barium, lead and chromium that can induce diverse effects such neurotoxicity and carcinogenicity. It has been considered that the aquifer Bauru has high vulnerability. Therefore the contamination may occur due to the presence of these elements in the soil related to a variety of sources. So, the objectives of this study were: the validation of the method of atomic spectrometry by inductively coupled plasma ICP OES; and the determination of these compounds in samples of groundwater collected in aquifer Bauru. We collected samples in 56 sites located in 55 municipalities in the western region of the state of São Paulo. Almost all the samples analyzed were in accordance with the Brazilian law, for drinking water proposes (Resolução CONAMA n° 396) in relation to the elements. Only 11 sites showed values above to the established: one for Barium and ten for Chromium. The threshold Values allowed for these elements are respectively, of $0.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ba}$ and $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cr}$.

Keywords: aquifer Bauru, Barium, Lead, Chromium

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mapa dos Aqüíferos do Estado de São Paulo	06
Figura 2	Mapa das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHs do Estado de São Paulo.....	30
Figura 3	Carta controle de Ba: (A) padrão, (B) duplicata e (C) recuperação de padrão.....	53
Figura 4	Carta controle de Cr: (A) padrão, (B) duplicata e (C) recuperação de padrão.....	55
Figura 5	Carta controle de Pb: (A) padrão, (B) duplicata e (C) recuperação de padrão.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Preparação das soluções padrão para curva de calibração.....	22
Tabela 2	Concentração da solução estoque para preparo da solução padrão de recuperação	27
Tabela 3	Municípios da UGRHI 9 – Mogi-Guaçu aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	31
Tabela 4	Municípios da UGRHI 15 – Turvo e Grande aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	32
Tabela 5	Municípios da UGRHI 16 – Tietê e Batalha aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	33
Tabela 6	Municípios da UGRHI 17 – Médio Paranapanema aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	34
Tabela 7	Municípios da UGRHI 18 – São José dos Dourados aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	35
Tabela 8	Municípios da UGRHI 19 – BaixoTietê aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	36
Tabela 9	Municípios da UGRHI 20 – Aguapei aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	37
Tabela 10	Municípios da UGRHI 21 – Peixe aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	38
Tabela 11	Municípios da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008	39
Tabela 12	Preparação das soluções padrão para curva de calibração.....	40
Tabela 13	Intensidade luminosa obtida para cada branco dos elementos Ba, Pb e Cr (água deionizada preservada com ácido nítrico a 1%) bem como a média, desvio padrão e %rsd rsd (desvio padrão relativo)	42
Tabela 14	Resultado dos Cálculos dos Limites de Detecção (LDM) e Quantificação (LQM) do Bário, Crômio e Chumbo	43
Tabela 15	Resultado das análises das soluções de Bário em diferentes concentrações utilizado na linearidade do método e coeficiente de correlação linear.....	44
Tabela 16	Resultado das análises das soluções de Crômio em diferentes concentrações utilizado na linearidade do método e coeficiente de correlação linear.....	45
Tabela 17	Resultado das análises das soluções de Chumbo em diferentes concentrações utilizado na linearidade do método e coeficiente de correlação linear.....	46
Tabela 18	Resultado do cálculo para determinação da repetitividade do Bário, Crômio e Chumbo	47

Tabela 19	Resultado do cálculo para determinação da reprodutibilidade do Bário, realizado em dez dias, duas vezes ao dia	48
Tabela 20	Resultado do cálculo para determinação da reprodutibilidade do Crômio, realizado em dez dias, duas vezes ao dia	49
Tabela 21	Resultado do cálculo para determinação da reprodutibilidade do Chumbo, realizado em dez dias, duas vezes ao dia	50
Tabela 22	Resultado da carta de controle do padrão de 0,500mg.L ⁻¹ Ba, da carta de controle da duplicata e da carta de controle de recuperação para determinação de Bário	52
Tabela 23	Resultado da carta de controle do padrão de 0,100mg.L ⁻¹ Cr, da carta de controle da duplicata e da carta de controle de recuperação para determinação de Crômio	54
Tabela 24	Resultado da carta de controle do padrão de 0,100mg.L ⁻¹ Pb, da carta de controle da duplicata e da carta de controle de recuperação para determinação de Chumbo	56
Tabela 25	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu	58
Tabela 26	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 15 – Turvo e Grande	58
Tabela 27	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 16 – Tietê e Batalha	59
Tabela 28	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 17 – Médio Paranapanema	59
Tabela 29	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 18 – São José dos Dourados	59
Tabela 30	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 19 – Baixo Tietê	60
Tabela 31	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 20 – Aguapei	60
Tabela 32	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 21 – Peixe	61
Tabela 33	Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances e Disease Registry
BEC	<i>Background Equivalent Concentration</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CILR	Setor de Laboratório de Ribeirão Preto - CETESB
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C_{SR}	concentração do primeiro ponto da curva de calibração
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
EINQ	Setor de Qualidade Laboratorial - CETESB
IARC	Internacional Agency for Research on Cancer
I_{BCO}	Média da intensidade do branco
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
I_{SR}	Intensidade do primeiro ponto da curva de calibração
LDM	Limite de Detecção do Método
LQM	Limite de Quantificação do Método
LQP	Limite de Quantificação Praticável
NIST	National Institute of Standards and Technology
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
RBC	Rede Brasileira de Calibração
rsd	<i>Percentage Relative Standard Deviation</i>
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SBR	<i>Signal to Background Ratio</i>
SE	Solução estoque
SMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo
SNC	Sistema Nervoso Central
UGRHI	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hidrográficos
VMP	Valores Máximos Permitidos
VRQ	Valor de Referência de Qualidade

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	vi
1 INTRODUÇÃO	2
1.1 Aqüífero Bauru	4
1.2 Principais Características dos Metais: Bário Chumbo e Crômio	7
1.3 Valores de Referência de Qualidade.....	13
2 OBJETIVOS.....	17
3 MATERIAL E MÉTODO	19
3.1 Material.....	19
3.1.1 Reagentes	19
3.2 Método	20
3.2.1 Princípio do Método	20
3.2.1.1 Interferentes.....	21
3.2.2 Procedimento Analítico.....	22
3.3 Validação do Método Analítico	23
3.3.1 Limite de Detecção e de Quantificação do Método.....	23
3.3.2 Linearidade	24
3.3.3 Repetitividade.....	25
3.3.4 Reprodutibilidade.....	25
3.3.5 Carta de Controle de Padrões.....	26
3.3.6 Duplicata	26
3.3.7 Recuperação.....	26
3.3.8 Ensaios de Proficiência ou Interlaboratorial.....	27
3.4 Coleta e Preservação de Amostras.....	28
3.4.1 Preparo do Material de Coleta.....	28
3.4.2 Amostragem.....	28

3.4.3	<i>Descrição das UGRHIS Utilizadas para Seleção dos Pontos de Coleta</i>	29
3.5	Análise de Metais nas Amostras	40
4	RESULTADOS	43
4.1	Validação das Análises	43
4.1.1	<i>Limites de Detecção e Quantificação do bário, chumbo e cromo</i>	43
4.3	Repetitividade	48
4.4	Reprodutibilidade	48
4.5	Ensaio de Proficiência	52
4.6	Cartas de Controle	53
4.7	Resultados das Análises das Amostras de Água	59
5	DISCUSSÃO	64
6	CONCLUSÕES	71
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1 Aquífero Bauru

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

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

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

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

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

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

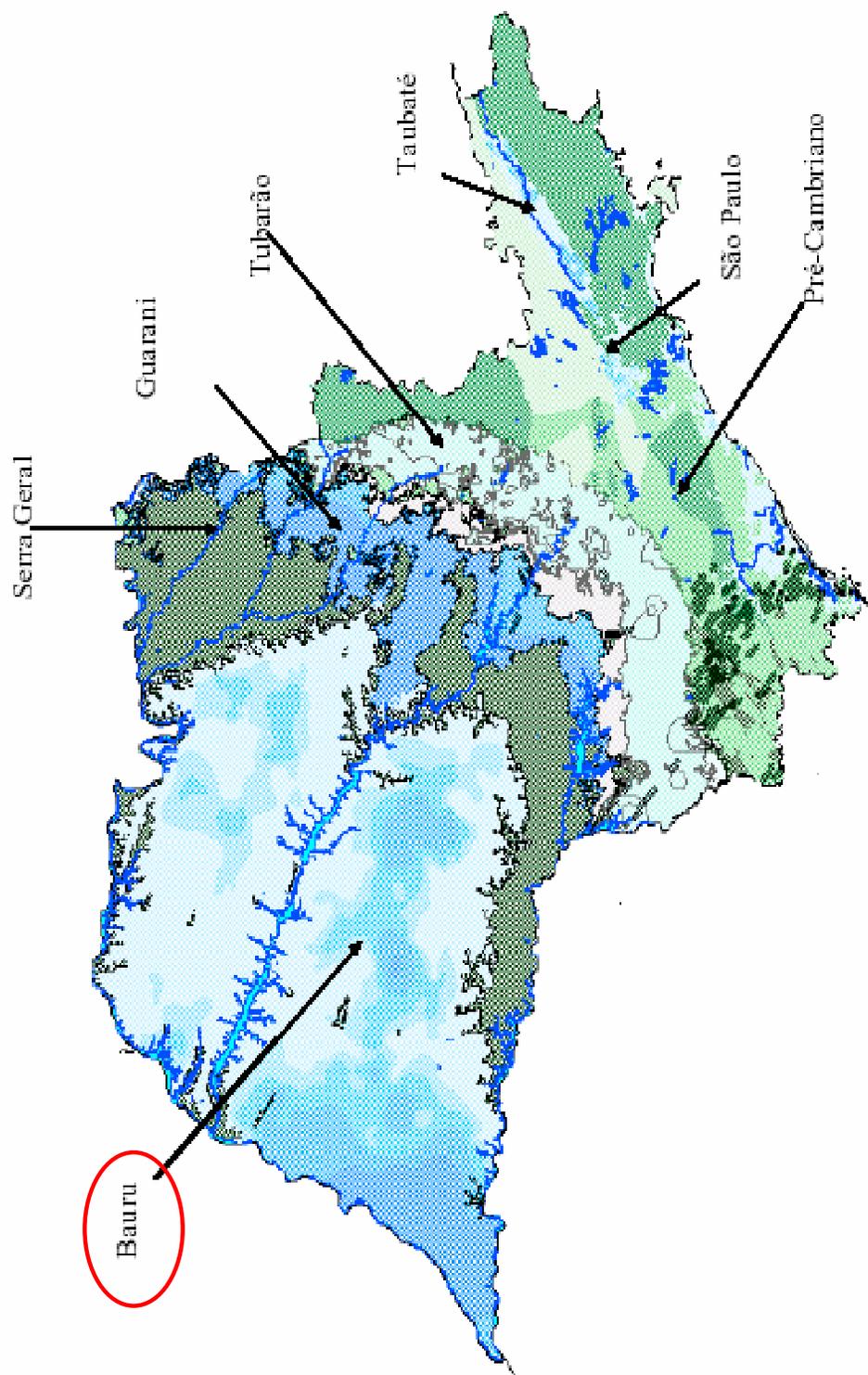


Figura 1: Mapa dos Aqüíferos do Estado de São Paulo (Fonte: SÃO PAULO, 2005), com destaque ao Aqüífero Bauru (circulado em vermelho), objeto de estudo do presente trabalho.

1.2 Principais Características dos Metais: Bário Chumbo e Crômio

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

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

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

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

Bário

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

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

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

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

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

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

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

Crômio

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chumbo

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3 Valores de Referência de Qualidade

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

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

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

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

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

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

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

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

Outro instrumento é a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, utilizada pelas agências de vigilância da qualidade da água para consumo humano dos estados e municípios, prestadores de serviços, com a finalidade de garantir a prevenção de várias doenças e a promoção da saúde da população. De acordo com a Portaria 518/2004, define-se como água potável a água para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e não ofereça risco à saúde (BRASIL, 2004). O valor máximo permitido

estabelecido para o Bário é de $0,7\text{mg.L}^{-1}$, para o Crômio é de $0,05\text{mg.L}^{-1}$ e para o Chumbo é de $0,01\text{mg.L}^{-1}$,

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

Esse trabalho foi realizado em uma parceria entre o Laboratório de Toxicologia Ambiental, Laboratório de Metais da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto (FCFRP/USP) e o Setor de Laboratório de Ribeirão Preto (CETESB) e teve como objetivos:

- Validar a metodologia de identificação e quantificação do bário crômio e chumbo com estabelecimento de Limite de Quantificação conforme preconizado pela Resolução n. 396 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA);
- Determinar quali e quantitativamente do bário crômio e chumbo em amostras de águas subterrâneas coletadas pela CETESB em sua rede de monitoramento;
- Avaliar e comparar os resultados obtidos com a Legislação Brasileira vigente

MATERIAL E MÉTODO

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 Material

- frasco de coleta de polietileno de 250mL
- micropipeta graduada de 100 a 1000 μ L (Brand)[®]
- micropipeta graduada de 500 a 5000 μ L (Eppendorf)[®]
- balões volumétricos de 100mL;
- tubos de ensaios descartáveis de 15 mL para o amostrador automático;
- espectrofotômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Fabricante Varian, modelo Vista MPX Axial, número de série EL0506 3642.

As micropipetas e balões volumétricos foram calibrados em Laboratórios acreditados na Rede Brasileira de Calibração (RBC) pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) e o Espectrofotômetro pelo representante exclusivo do fabricante no Brasil.

3.1.1 Reagentes

- Ácido nítrico concentrado p.a.. (Carlo Erba[®], lote 5D743105F);
- Solução de Referência de Bário para ICP OES 1000mg.g⁻¹ rastreável ao NIST. (SpecSol[®], Certificado de Análise número 11968);
- Solução de Referência de Bário para ICP OES 1000mg.g⁻¹ rastreável ao NIST. (VHG Labs[®], lote 512-0777);
- Solução de Referência de Chumbo para ICP OES 1000mg.g⁻¹ rastreável ao NIST. (SpecSol[®], Certificado de Análise número 11930);
- Solução de Referência de Chumbo para ICP OES 1000mg.g⁻¹ rastreável ao NIST. (J.T.Baker[®], lote E34617);
- Solução de Referência de Crômio para ICP OES 1000mg.g⁻¹ rastreável ao NIST. (SpecSol[®], Certificado de Análise número 11934);
- Solução de Referência de Crômio para ICP OES 1000mg.g⁻¹ rastreável ao NIST. (VHG Labs[®], lote 701-0053).

3.2 Método

As coletas das amostras e as análises foram realizadas utilizando-se método normalizado, ou seja, aquele que é desenvolvido por organismos de normalização, ou outras organizações, cujos métodos são aceitos pelo setor técnico em questão (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL [INMETRO], 2007). A Norma utilizada para realização das análises foi a 3120 B - Determinação de Metais por Espectrometria de Emissão por Plasma e para coleta a Norma 1060 – Coleta e Preservação de Amostras, da 21ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA – AWWA – WPCI) (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER [STANDARD METHODS], 2005)

3.2.1 Princípio do Método

O princípio do método consiste na excitação dos elementos químicos que emitem radiações de comprimento de onda característico. Um metal emite um fóton quando ocorre a transição de elétron de um nível de maior energia para outro de menor energia (GINÉ, 1998).

A fonte de Espectrometria de Emissão Atômica – ICP - consiste em um fluxo constante de gás argônio aplicado em um campo de radio-freqüência oscilando entre 27,1 MHz. Este campo é indutivamente acoplado a uma tocha de quartzo, envolvido por uma bobina, por onde o gás ionizado e o aerossol de água passam formando o plasma, que são descargas elétricas em gases, caracterizados por terem ionização parcial e alta densidade de elétrons livres. O aerossol de amostras é gerado em um nebulizador, cuja principal função é separar as gotículas de aerossol, onde as maiores são condensadas e descartadas e as menores formam uma nuvem homogênea que são transportadas por tubo para o interior do plasma, à uma temperatura média de 6000 à 8000K, resultando numa completa dissociação das moléculas e significativa redução de interferentes químicos. A alta temperatura do plasma provoca uma excitação eficiente dos átomos que se ionizam e quando decaem para o estado fundamental emitem radiação (STANDARD METHODS, 2005).

A eficiente excitação dos átomos promovida pelo ICP resulta em um baixo limite de detecção para muitos elementos químicos e permite uma determinação multielementar de metais (GINÉ, 1998).

A luz emitida à partir do ICP é focada para uma grade de difração, que são fendas ou ranhuras paralelas e equidistantes feitas em um mesmo plano, em geral com 120 riscos por milímetro (grade do tipo Echelle). Nessas grades, com poucos sulcos, os espectros de diferentes ordens são projetados em diferentes ângulos, evitando a superposição e, conseqüentemente a interferência espectral (GINÉ, 1998).

Para determinações simultâneas geradas no espectro do ICP, ou seja, vários elementos numa ampla faixa de concentração, como também para um mesmo elemento diferentes linhas de emissão usa-se fotomultiplicadoras fixas e detector de estado sólido - CCD (Charge Coupled Device) (GINÉ, 1998).

3.2.1.1 Interferentes

O termo interferente engloba todos os fatores capazes de afetar a emissão espectral do analito.

- Interferência espectral: diferentes analitos contidos na amostra podem apresentar interposição de linhas espectrais. As grades do tipo Echelle evitam a superposição e, conseqüentemente a interferência espectral.
- Interferência Física: são efeitos associados com a nebulização da amostra e processos de transporte. Mudanças nas propriedades físicas da amostra tais como viscosidade e tensão superficial podem causar erros significativos. Isso ocorre na amostra quando esta contém mais que 10% (por volume) de ácido ou mais que 1500mg.L^{-1} de sólidos dissolvidos. Para evitar essa interferência, as amostras foram preservadas com, no máximo 1% de ácido nítrico e todas apresentam uma concentração de sólidos dissolvidos menor que 500mg.L^{-1} .
- Interferência Química: causada por formação de compostos moleculares, efeitos de ionização e efeitos associados com vaporização e atomização no plasma. Interferente químico é dependente da matriz e do analito de interesse.

Essa interferência foi minimizada com o uso de igual quantidade de ácido na amostra e soluções de calibração.

3.2.2 Procedimento Analítico

Os comprimentos de ondas para os elementos foram: bário ($\lambda = 455,403\text{nm}$), cromo ($\lambda = 267,716\text{nm}$) e chumbo ($\lambda = 220,353\text{nm}$) (STANDARD METHODS, 2005)

O equipamento foi operado nas seguintes condições:

potência:	1,40 KW
fluxo de gás no plasma:	15 L.min ⁻¹
fluxo de gás auxiliar:	1,5 L.min ⁻¹
pressão do nebulizador:	200 KPa
introdução da amostra:	30 s
estabilização do equipamento:	15 s
leitura das replicatas:	45 s
replicatas das amostras:	2
lavagem:	30 s
coeficiente de correlação:	0,99000

O procedimento analítico está descrito a seguir:

Foram transferidos aos tubos descartáveis aproximadamente 15 mL das soluções padrão das curvas de calibração, branco (HNO₃ 1% v/v), amostras fortificadas (*spike*), duplicata, solução padrão do *spike*, solução padrão da carta de controle e das amostras a serem analisadas. Os tubos descartáveis foram acondicionados no rack do amostrador automático. A calibração do comprimento de onda foi realizada com as soluções padrão P1, P2 e P3, conforme Tabela 1

Tabela 1: Preparação das soluções padrão para curva de calibração

Solução Padrão	Bário (Ba) (mg.L ⁻¹)	Crômio (Cr) (mg.L ⁻¹)	Chumbo (Pb) (mg.L ⁻¹)
P1	0,250	0,050	0,050
P2	0,500	0,100	0,100
P3	1,00	0,200	0,200

3.3 Validação do Método Analítico

3.3.1 Limite de Detecção e de Quantificação do Método

De acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL [INMETRO], 2007) o limite de detecção do método (LDM) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob determinadas condições experimentais estabelecidas (INMETRO, 2007).

O limite de quantificação do método (LQM) é a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitável, sob determinadas condições experimentais adotadas (INMETRO, 2007).

Para determinar o LDM e o LQM, o equipamento foi calibrado com uma curva de calibração, conforme item 3.2.2, e realizado dez (10) leituras sucessivas de solução de ácido nítrico 1% v/v (HNO₃ 1% v/v). A fórmula para determinação do LDM e LQM é dada por (INMETRO, 2007):

$$\text{LDM} = 3 \times \% \text{rsd} \times \text{BEC}$$

$$\text{LQM} = 10 \times \% \text{rsd} \times \text{BEC}$$

Onde:

$$\text{BEC} = \frac{C_{\text{SR}}}{\text{SBR}} \quad \text{SBR} = \frac{I_{\text{SR}} - I_{\text{BCO}}}{I_{\text{BCO}}} \quad \text{rsd} = \frac{\text{Desvio padrão}}{\text{média}}$$

Legenda:

- rsd (*Percentage Relative Standard Deviation*) → porcentagem relativa da razão do desvio de padrão da intensidade dos brancos pela média da intensidade dos brancos
- BEC (*Background Equivalent Concentration*) → concentração equivalente da linha de fundo
- C_{SR} → concentração do primeiro ponto da curva de calibração
- SBR (*Signal to Background Ratio*) → razão do sinal do branco

- I_{SR} → intensidade do primeiro ponto da curva de calibração
- I_{BCO} → média da intensidade do branco

3.3.2 Linearidade

É a faixa de trabalho na qual a sensibilidade do método pode ser considerada constante. Refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais a concentração do analito enquadrados em faixa analítica especificadas. Teoricamente a linearidade determina a região da curva ou de resposta em que há relação direta sinal/concentração (INMETRO, 2007).

Para determinação da linearidade foi feita uma curva de calibração com cinco pontos mais o branco, sendo o resultado de cada ponto a média aritmética de cinco leituras sucessivas.

A equação da reta é definida como:

$$y = bx + a$$

onde:

- y = intensidade do resultado
- x = concentração em mg.L^{-1}
- b = coeficiente angular
- a = coeficiente linear

Para obtenção da reta de regressão linear (método dos mínimos quadrados) de “ y ” sobre “ x ” determina-se o coeficiente angular (b) e linear (a), com as seguintes equações:

$$b = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - (\sum x_i) \cdot (\sum y_i)}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$a = \frac{\sum y_i}{n} - \frac{b \cdot (\sum x_i)}{n}$$

O coeficiente de correlação (R) expressa a relação entre o “ x ” e o “ y ” na curva, sendo que os valores ideais de R são 1 e -1. A probabilidade de existir uma relação

linear definida entre “x” e “y” é maior quando o valor de R é mais próximo da unidade. Valores que tendem a zero indica que a relação não é linear. A aceitação de R, neste trabalho é definida como sendo maior que 0,995.

O coeficiente de correlação é determinado com a seguinte equação:

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i y_i}{\{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]\}^{1/2}}$$

3.3.3 Repetitividade

É o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sobre as mesmas condições de medição, denominadas de condições de repetitividade, que incluem mesmo procedimento de medição, mesmo observador, mesmo instrumento de medição utilizado nas mesmas condições, mesmo local e repetição em curto período de tempo (INMETRO, 2007).

Para verificar se as diferenças entre replicatas de uma amostra, determinada sob condições de repetitividade foram efetuadas dez medições sucessivas de um mesmo padrão, determinando-se o limite de repetitividade (r), calculado a partir do desvio padrão, onde, para um nível de significância de 95%:

$$r = 2,8.S$$

Sendo: S = desvio padrão de repetitividade associada aos resultados considerados

3.3.4 Reprodutibilidade

É o grau de concordância entre resultados das medições de um mesmo mensurando em condições variadas de medição, que podem ser princípio de mediação, método de medição, observador, instrumento de medição, padrão de referência, local, condições de utilização e tempo (INMETRO, 2007).

Para verificar se as diferença entre valores da duplicata das amostras analisadas sob condições de reprodutibilidade é significativa foram realizadas vinte determinações de padrões de mesma concentração, duas vezes ao dia, em diferentes dias, e calculado o limite de reprodutibilidade (R) onde, para um nível de significância de 95%:

$$R = 2,8.(S^2)^{1/2}$$

Sendo: S^2 = variância de reprodutibilidade associada aos resultados considerados, para o laboratório.

3.3.5 Carta de Controle de Padrões

Tem como objetivo a detecção de possíveis falhas durante a realização de um lote de ensaios. Para abertura da carta de controle considera-se valores entre 80 a 120% da concentração teórica do padrão. Para valores inferiores 80 e superiores a 120% do valor do padrão realiza-se uma análise crítica do resultado podendo dar continuidade ou interrompe-se a análise, corrige-se o problema e recalibra-se o instrumento. A cada 10 amostras analisa-se um padrão de controle (STANDARD METHODS, 2005).

3.3.6 Duplicata

Esta técnica mostra o comportamento do método analítico frente a possíveis interferências que estão frequentemente presentes nas amostras. O valor é expresso em porcentagem, sendo que o limite aceitável para a diferença percentual relativa é de 20% (STANDARD METHODS, 2005)

$$\frac{|D_1 - D_2|}{(D_1 + D_2) / 2} \times 100$$

Onde D = concentração da amostra

Para cada lote de 10 amostras foi analisada uma amostra em paralelo, preparado conforme item 3.3.7.1

3.3.7 Recuperação

Consiste em adicionar uma concentração conhecida de padrão de analito em uma amostra preparado conforme item 3.3.7.1, a qual será submetida a análise química. Conhecidos os resultados da amostra original e da amostra fortificada (com a adição do *spike*), calcula-se a recuperação pela seguinte fórmula:

$$\frac{(\text{Concentração. da amostra + padrão}) - (\text{Média da concentração. da duplicata})}{(\text{Concentração do padrão})} \times 100$$

O limite aceitável para a recuperação de padrão é de 75 a 125% (STANDARD METHODS, 2005).

3.3.7.1 Preparo do Padrão

A escolha da amostra de água subterrânea é aleatória

Foi preparado uma solução de 50 mL (preservada com 0,5 mL de HNO₃ conc.) de concentrações diferentes de cada metal a partir das soluções estoques (SE) conforme a tabela abaixo:

Tabela 2: Concentração da solução estoque para preparo da solução padrão de recuperação

Elementos	Símbolos	Conc. (mg.L ⁻¹)
Bário	Ba	0,50
Crômio total	Cr	0,05
Chumbo	Pb	0,02

3.3.8 Ensaios de Proficiência ou Interlaboratorial

Tem por finalidade a determinação do desempenho do laboratório, estabelece a eficácia e a comparabilidade de novos métodos de ensaio, acompanha métodos estabelecidos e determina as características de desempenho nas condições normais de trabalho em vários laboratórios por meio de análises de amostras homogêneas preparadas cuidadosamente (INMETRO, 2007).

O Laboratório participou em novembro de 2007 da quinta rodada de comparações interlaboratoriais coordenado pelo Setor da Qualidade Laboratorial – EINQ da CETESB.

A avaliação de desempenho é determinada calculando-se o z-score (Z), que é a diferença entre a média das análises feitas em triplicata pelo laboratório (x_i) e a média dos resultados dos laboratórios participantes (x) dividido pelo desvio padrão das médias dos resultados dos laboratórios (S), conforme fórmula abaixo:

$$Z = \frac{x_i - x}{S}$$

Os intervalos de confiança definidos para a avaliação de desempenho são feitos conforme a seguinte escala:

$|Z| \leq 2$ - Satisfatório

$2 < |Z| < 3$ – Questionável

$|Z| \geq 3$ – Insatisfatório

3.4 Coleta e Preservação de Amostras

O objetivo da amostragem é coletar um pequeno volume de amostra, transportá-lo convenientemente para ser analisado e com a máxima representatividade possível do local amostrado.

3.4.1 Preparo do Material de Coleta

As amostras foram coletadas em frascos descartáveis de polietileno de 250mL, previamente lavados para garantir a ausência de traços de metais. Foram submergidos em uma solução de ácido nítrico, HNO₃ a 1%v/v por um período mínimo de 2 horas, secos a temperatura ambiente e rotulados, com descrição indicando ser para coleta de metais, sigla do laboratório, número do lote e data de validade para uso. Para cada lote, um frasco aleatório é analisado, inserindo em seu conteúdo água deionizada e cerca de um mililitro de solução de ácido nítrico, HNO₃ 50%v/v até pH<2 e, após 24 horas, em média, foi realizada análise de todos os metais de interesse. Para liberação do lote o resultado deve ser menor que o limite de detecção do método.

A solução de conservação de ácido nítrico, HNO₃ 50%v/v, foi previamente analisada adicionando-se 1,0mL, em média em 100mL de água deionizada e os metais de interesse foram analisados. Para liberação do lote o resultado deve ser menor que o limite de detecção do método

3.4.2 Amostragem

As amostras foram coletadas nos meses de setembro de 2007 e março de 2008, que coincidem respectivamente com o final do período de estiagem e o final do período de chuvas, cujo objetivo foi contemplar possíveis variações sazonais devido ao aquífero Bauru ser predominantemente freático.

A amostragem foi realizada quando a bomba do poço estava em funcionamento, em torneira próxima ao poço de abastecimento, após deixá-la aberta por alguns minutos, para que se tenha certeza que a água coletada seja proveniente, neste momento, do aquífero, e não a que está estagnada no cano, evitando-se, dessa forma, possíveis contaminações.

A amostra foi conservada no momento da coleta adicionando-se gota a gota solução de ácido nítrico, HNO_3 50%v/v até $\text{pH}<2$ (verificado por meio de fita indicadora de pH).

A identificação da amostra foi feita utilizando-se numeração fornecida pelo laboratório, no momento da coleta, assim como a descrição do ponto de amostragem. Dessa forma é assegurado que as amostras e os registros não são confundidos fisicamente. A identificação foi mantida durante a permanência da amostra no laboratório, bem como na apresentação do presente trabalho.

O transporte da amostra, do ponto de coleta até ao laboratório, foi feito em caixa térmica, com controle de temperatura, acondicionadas de forma a evitar contaminação, perda ou deterioração. No laboratório as amostras foram acondicionadas em câmaras frias a uma temperatura de $4 \pm 2^\circ\text{C}$ para proteger sua integridade, evitar perda ou dano.

Nestas condições, o prazo de validade para determinação dos elementos é de seis meses.

3.4.3 Descrição das UGRHIS Utilizadas para Seleção dos Pontos de Coleta

Para a gestão dos recursos hídricos no Estado de São Paulo, em 30 de dezembro de 1991 foi promulgada a Lei Estadual 7.663 instituindo a Política Estadual de Recursos Hídrico e definiu a Bacia Hidrográfica como Unidade de Planejamento. Em 27 de dezembro de 1994 foi promulgada a Lei Estadual número 9.034, instituindo o Plano Estadual de Recursos hídricos, dividindo o Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI (SÃO PAULO, 1994) (Figura 2). Neste trabalho foram coletadas amostras das seguintes UGRHIs: Mogi-Guaçu (UGRHI 9), Turvo e Grande (UGRHI 15), Tietê e Batalha (UGRHI 16), Médio Paranapanema (UGRHI 17), São José dos Dourados (UGRHI 18), Baixo Tietê (UGRHI 19), Aguapei (UGRHI 20), Peixe (UGRHI 21) e Pontal do Paranapanema (UGRHI 22), em 55 municípios, totalizando

56 pontos de coleta, pois no município de Pompéia foram realizadas coletas em dois poços. Os pontos de coleta estão descritos nas Tabelas de 3 a 11.



Figura 2: Mapa das Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos - UGRHs do Estado de São Paulo. Em destaque (circulados em preto) as UGRHs de onde foram coletadas amostras no presente trabalho.

UGRHI 9 – Mogi-Guaçu

Com 38 municípios que captam água para abastecimento público dos aquíferos Bauru, pré Cambriano, Guarani e Serra Geral. Ocupa uma área de 15.004 Km², é classificada como uma região em industrialização. As principais atividades industriais são sucroalcooleira, papel e celulose, óleos frigoríficos e bebidas e os principais produtos de setor primário são cana-de-açúcar, laranja, pastagem, reflorestamento, milho e café. As populações urbana e rural são estimadas em 1.355.358 e 108.586 habitantes respectivamente, apresentando um grau de urbanização de aproximadamente 92,6% (CETESB, 2007)

Tabela 3: Municípios da UGRHI 9 – Mogi-Guaçu aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Fernando Prestes	P3-SABESP* – Agulhas
Monte Alto	P1 – SABESP – Distrito de Ibitirama, ao lado da captação

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

UGRHI 15 - Turvo e Grande

Ocupa uma área de 15.925 Km², com 64 municípios, classificada como uma região agropecuária, sendo que os principais produtos do setor primário são laranja, cana-de-açúcar, milho, café, fruticultura e pastagem e as principais atividades industriais são sucroalcooleira, metalurgia, bebidas, confecção, moveleira, laticínios, frigoríficos e curtumes. Na UGRHI 15 a água para abastecimento público nos municípios é captada dos aquíferos Bauru e Guarani. O grau de urbanização da bacia é de aproximadamente 93,6%, com população urbana estimada em 1.104.130 e população rural em 75.295 habitantes (CETESB, 2007).

Tabela 4: Municípios da UGRHI 15 – Turvo e Grande aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Cajobi	P1-SABESP* – Monte Verde
Cândido Rodrigues	P4-SABESP, Serrinha, saída para Taquaritinga
Catiguá	P3-SABESP – Avenida José Zancaner, nº 104
Indiaporã	P1-SABESP, Vila Tupinambá
Macedônia	P3-SABESP, zona rural, Chácara Santa Rita (Senhor Serafini)
Nova Granada	P1 – Mangaratu
Palmares Paulista	P3-SABESP, próximo ao reservatório-SABESP
Pedranópolis	P1-SABESP
São José do Rio Preto	P219-DAEE**-Prefeitura – Sede DAEE, Avenida Otávio Pinto César, nº 1400
Uchoa	P2-COHAB – COHAB

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

** DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

UGRHI 16 – Tietê e Batalha

Com 33 municípios que captam água para abastecimento público dos aquíferos Bauru e Guarani. Ocupa uma área de 13.149 Km², é classificada como uma região agropecuária. As principais atividades industriais são sucroalcooleira, mecânica e alimentícia e os principais produtos de setor primário são laranja e pastagem. As populações urbana e rural são estimadas em 496.247 e 52.847 habitantes respectivamente, apresentando um grau de urbanização de aproximadamente 90,4% (CETESB, 2007)

Tabela 5: Municípios da UGRHI 16 – Tietê e Batalha aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Avaí	poço P1-SABESP*, Distrito Bairro Nogueira, no terreno da prefeitura municipal
Presidente Alves	poço P1-SABESP, Distrito São Luiz do Guaricanga
Potirendaba	P10-FAEP-Prefeitura, próximo ao ginásio de esportes

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

UGRHI 17 - Médio Paranapanema

Com 42 municípios que captam água dos aquíferos Bauru e Guarani, ocupam uma área de 16.749 Km², é uma região agropecuária com uma população urbana estimada em 594.237 habitantes e população rural estimada em 58.976 habitantes, com grau de urbanização de 84,1%. As principais atividades industriais são sucroalcooleira, curtumes e frigoríficos e as principais produtos do setor primário a cana-de-açúcar, soja e milho (CETESB, 2007).

Tabela 6: Municípios da UGRHI 17 – Médio Paranapanema aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Quatá	Quatá-SABESP* - Açucareira Part. Açucareira Quatá ao lado do reservatório
Rancharia	Balneário-DAEE** - Prefeitura, balneário municipal de Rancharia, próximo à caixa d'água

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

** DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

UGRHI 18 - São José dos Dourados

Classificada como uma região agropecuária, a UGRHI 18 – São José dos Dourados tem como principais produtos do setor primário a produção de laranja, café, fruticultura e pastagem e como principais atividades industriais a sucroalcooleira, curtumes e frigoríficos. A população urbana é estimada em 206.218 e rural em 28.203 habitantes, sendo o grau de urbanização de 88,0% distribuídos em 25 municípios, numa área de 6.783 Km² (CETESB, 2007).

Tabela 7: Municípios da UGRHI 18 – São José dos Dourados aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Aparecida D'Oeste	P3-SABESP*, zona rural
Dirce Reis	P2-SABESP
Floreal	P3-SABESP, zona rural
General Salgado	P13-SABESP
Guzolândia	P3-SABESP, zona rural
Jales	P3
São João das Duas Pontes	P1-SABESP, Rodovia para General Salgado, lado direito, sentido General Salgado
Três Fronteiras	P1- SOCIMBRA- SOCIMBRA

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

UGRHI 19 - Baixo Tietê

A UGRHI 19 – Baixo Tietê, com 42 municípios, ocupa uma área de 15.558Km² é classificada como uma região agropecuária cujos principais produtos do setor primário são cana-de-açúcar, algodão, fruticultura e pastagem e as principais atividades industriais são curtumes, frigoríficos e bebidas. As populações urbana e rural são estimadas em 654.308 e 47.015 habitantes respectivamente e o grau de urbanização é de aproximadamente 93,3% (CETESB, 2007).

Tabela 8: Municípios da UGRHI 19 – Baixo Tietê aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Andradina	P26-DAEE*, Rua Rio Grande do Sul – Jardim das Águas
Bilac	poço P7-DAEE-Prefeitura – Trevo de acesso a Bilac, junto ao reservatório
Guaraçai	P9-DAEE-Prefeitura – Centro Comunitário Roberto Muriyama, Rua Lauro Faash, 741
Murutinga do Sul	P5-DAEE-Prefeitura – Rua General Glicério, 26, almoxarifado da prefeitura
Nova Luzitânia	poço P6-SABESP** – margem esquina do Ribeirão Guarirobas
Sud Menucci	poço P2-SABESP, próximo do reservatório elevado e do Laticínio Lalis

*DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

**Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

UGRHI 20 - Aguapei

Com 32 municípios ocupando uma área de 13.196 Km², é classificada como uma região agropecuária. As principais atividades industriais são mineração, curtumes e frigoríficos e os principais produtos de setor primário são feijão, amendoim, pastagem, algodão, milho e café. As populações urbana e rural são estimadas em 383.883 e 54.399 habitantes respectivamente, apresentando um grau de urbanização de aproximadamente 90,4% (CETESB, 2007)

Tabela 9: Municípios da UGRHI 20 – Aguapei aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Clementina	poço P4-DAEE* – Travessa Mato Grosso, ao lado do Estádio Municipal
Dracena	P16-DAEE - Prefeitura, em frente ao Hospital Santa Casa
Irapuru	P13 – Prefeitura Municipal, Rua Maestro Juvêncio Aquilis Dinis, terreno da prefeitura
Monte Castelo	Prefeitura, Rua Francisco Belo da Silva, próximo ao reservatório metálico do DAEE
Nova Independência	P26-DAEE-Prefeitura, bairro Lagoa do Sapo
Panorama	DAEE, Avenida K, junto à Avenida Prestes
Parapuã	P5-SABESP**, Rua Fortaleza, próximo ao estádio
Piacatu	poço P4-SABESP, esquina Rua Alexandre Fleming com Avenida Nações
Pompeia	SAAE*** – poço 1, Rua Eulene Mariano Souza, s/nº - bairro Guimarães
Pompéia	SAAE- poço da caixa d'água
Santa Mercedes	SABESP, Rua Marcelino Dias, esquina com Campos Sales
Tupã	P1-SABESP, Vila Universo
Valparaíso	P24-DAEE – Jardim Flamboyant, próximo Rua Ettore Bertola, fim da travessa 2

*DAEE: Departamento de Águas e Energia Elétrica

**Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

***SAAE: Serviço Autônomo de Água e Esgoto

UGRHI 21 - Peixe

Ocupa uma área de 10.769 Km², com 26 municípios, classificada como uma região agropecuária, sendo que os principais produtos do setor primário são cana-de-açúcar, milho, café, amendoim e pastagem e as principais atividades industriais são frigoríficos, curtumes óleos e gorduras vegetais. Na UGRHI 21 a água para abastecimento público nos municípios é captada dos aquíferos Bauru e Guarani. O grau de urbanização da bacia é de aproximadamente 90,9%, com população urbana estimada em 443.814 e população rural em 44.466 habitantes (CETESB, 2007).

Tabela 10: Municípios da UGRHI 21 – Peixe aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Alfredo Marcondes	poço-P3-SABESP*, Rua José Antônio Afonso, s/nº Chácara Santo Antônio
Flórida Paulista	P17-SABESP, Rua Osvaldo Ferracini, s/nº
Indiana	P4- Prefeitura, zona rural, próximo ao sítio São Bento
Inúbia Paulista	P4-SABESP, Rua Tupinambas, s/nº, próximo à Cooperativa
Mariápolis	P2-SABESP, Avenida Conceição, s/nº, abaixo do ginásio
Presidente Prudente	P2-SABESP, Bairro Montalvão
Sagres	P2-SABESP, Rua Vereador Francisco Rodrigues Alves, ao lado da Cada da Agricultura

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

UGRHI 22 - Pontal do Paranapanema

Classificada como uma região agropecuária, a UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema tem como principais produtos do setor primário a produção de cana-de-açúcar e pastagem e como principais atividades industriais a sucroalcooleira, curtumes e frigoríficos. A população urbana é estimada em 378.826 e rural em 52.429 habitantes, sendo o grau de urbanização de 77,6% distribuídos em 21 municípios em uma área de 12.395 Km² (CETESB, 2007).

Tabela 11: Municípios da UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema aonde foram coletadas as amostras em setembro de 2007 e março de 2008

Município	Descrição do ponto de amostragem
Álvares Machado	P10-SABESP* – em frente ao antigo abatedouro municipal
Estrela do Norte	poço P21-SABESP, embaixo da caixa d'água, Rua Prefeito José Carlos, nº 254
Pirapozinho	poço P6-SABESP, Rua Monteiro Lobato, 100 metros da rodoviária
Presidente Venceslau	Reservatório Vila Sumaré, Prefeitura/DAE, junto ao reservatório elevado da Vila Sumaré
Teodoro Sampaio	poço P5-SABESP, próximo à CESP

*Sabesp: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

3.5 Análise de Metais nas Amostras

As amostras foram analisadas de acordo com o procedimento analítico descrito no item 3.2.2.

Para cada lote de amostra foi construída uma curva de calibração que foi utilizada para o cálculo da concentração de cada metal.

As curvas de calibração foram feitas a partir da solução estoque (SE) de 1,0mg.mL⁻¹ de Bário, Crômio e Chumbo, preparando se uma solução intermediária (SI) e os padrões P1, P2 e P3 conforme tabela abaixo (Tabela 12). As soluções foram preservadas diretamente no balão com HNO₃ concentrado de acordo com o volume da solução para obter uma concentração de 1% de HNO₃.

As soluções intermediárias (SI) foram preparadas com as seguintes concentrações:

Ba (10,0mg.L⁻¹)

Cr (2,0mg.L⁻¹)

Pb (2,0mg.L⁻¹)

A partir das soluções intermediárias foram preparadas as soluções padrão de cada metal para a construção da curva de calibração, conforme Tabela 12.

Tabela 12: Preparação das soluções padrão para curva de calibração

Solução Padrão	Bário (Ba) (mg.L⁻¹)	Crômio (Cr) (mg.L⁻¹)	Chumbo (Pb) (mg.L⁻¹)
P1	0,250	0,050	0,050
P2	0,500	0,100	0,100
P3	1,00	0,200	0,200

RESULTADOS

4 RESULTADOS

4.1 Validação das Análises

4.1.1 Limites de Detecção e Quantificação do bário, chumbo e crômio

As Tabelas 13 e 14 evidenciam os limites de detecção e de quantificação do Bário, Crômio e Chumbo.

Tabela 13: Intensidade luminosa obtida para cada branco dos elementos Ba, Pb e Cr (água deionizada preservada com ácido nítrico a 1%) bem como a média, desvio padrão e %rsd (desvio padrão relativo).

Branco	Intensidade		
	Ba	Cr	Pb
1	743	132	3,98
2	856	140	1,90
3	902	122	2,84
4	855	137	0,84
5	813	123	2,88
6	759	127	3,65
7	849	131	1,96
8	867	138	3,59
9	773	142	2,87
10	923	128	3,45
Média	834,0	132	2,80
Desvio padrão	60,4	7,1	0,97
%rsd	7,2%	5,3%	34,8%

Tabela 14: Resultado dos Cálculos dos Limites de Detecção (LDM) e Quantificação (LQM) do Bário, Crômio e Chumbo

Metais	λ (nm)	I_{SR}	I_{BCO}	SBR	C_{SR}	BEC	% rsd	LDM	LQM
Ba	455,403	68500	834,0	81	0,1000	0,00123	7,2	0,0003	0,001
Cr	267,716	795	132,0	5,02	0,0200	0,00398	5,3	0,0006	0,002
Pb	220,353	53.1	2,8	17,99	0,0200	0,00111	34,8	0,001	0,004

Legenda:

- λ : comprimento de ondas, em nanômetros (nm);
- I_{SR} : intensidade do primeiro ponto da curva de calibração;
- I_{BCO} : média da intensidade do branco;
- SBR (*Signal to Background Ratio*): razão do sinal do branco;
- C_{SR} : concentração do primeiro ponto da curva de calibração;
- BEC (*Background Equivalent Concentration*): concentração equivalente da linha de fundo
- % rsd (*Percentage Relative Standard Deviation*): porcentagem relativa da razão do desvio de padrão da intensidade dos brancos pela média da intensidade dos brancos
- LDM: limite de detecção do método, expresso em mg.L⁻¹;
- LQM: limite de quantificação do método, expresso em mg.L⁻¹;

4.2 Linearidade

O estudo da linearidade para o Bário, Crômio e Chumbo estão demonstradas nas tabelas 15, 16 e 17 respectivamente.

As concentrações dos pontos para estudo da linearidade são obtidas preparando se uma curva de calibração conforme tabela 1.

Tabela 15: Resultado das análises das soluções de Bário em diferentes concentrações utilizado na linearidade do método e coeficiente de correlação linear

Leitura	x (concentração mg.L ⁻¹)	Y (intensidade)
Branco	-0,003	122
1	0,096	82820
2	0,193	164040
3	0,378	318620
4	0,468	394200
5	0,651	547000
6	0,832	699222
7	0,919	771200

O coeficiente angular (b), o coeficiente linear (a) e o coeficiente de correlação linear foram calculados, como mostrado abaixo.

$$b = \frac{n, \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n, \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = 836930,29$$

$$a = \frac{\sum y_i}{n} - \frac{b, (\sum x_i)}{n} = 2520,65$$

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i y_i}{\{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2], [\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]\}^{1/2}} = 1,0000$$

Tabela 16: Resultado das análises das soluções de Crômio em diferentes concentrações utilizado na linearidade do método e coeficiente de correlação linear

Leitura	x (concentração mg.L ⁻¹)	y (intensidade)
Branco	0,000	56,04
1	0,018	745,2
2	0,037	1460
3	0,073	2764
4	0,091	3460
5	0,128	4822
6	0,164	6140
7	0,181	6790

O coeficiente angular (b), o coeficiente linear (a) e o coeficiente de correlação linear foram calculados, como mostrado abaixo.

$$b = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - (\sum x_i) \cdot (\sum y_i)}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = 37099,48$$

$$a = \frac{\sum y_i}{n} - \frac{b \cdot (\sum x_i)}{n} = 70,55$$

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i y_i}{\{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \cdot [\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]\}^{1/2}} = 1,0000$$

Tabela 17: Resultado das análises das soluções de Chumbo em diferentes concentrações utilizado na linearidade do método e coeficiente de correlação linear

Leitura	x (concentração mg.L ⁻¹)	y (intensidade)
Branco	0,000	6,63
1	0,020	44,2
2	0,040	86,08
3	0,072	163,2
4	0,092	203,4
5	0,130	284,4
6	0,170	363,4
7	0,186	400,2

O coeficiente angular (b), o coeficiente linear (a) e o coeficiente de correlação linear foram calculados, como mostrado abaixo.

$$b = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - (\sum x_i) \cdot (\sum y_i)}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = 2127,70$$

$$a = \frac{\sum y_i}{n} - \frac{b \cdot (\sum x_i)}{n} = 5,11$$

$$R = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i y_i}{\{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2], [\sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]\}^{1/2}} = 0,9997$$

4.3 Repetitividade

O cálculo da repetitividade do método para determinação de Bário, Crômio e Chumbo por espectrometria de emissão atômica por plasma está evidenciado na tabela abaixo.

Tabela 18: Resultado do cálculo para determinação da repetitividade do Bário, Crômio e Chumbo

Leitura	Ba (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.L ⁻¹)	Pb (mg.L ⁻¹)
1	0,497	0,102	0,10
2	0,499	0,101	0,10
3	0,498	0,098	0,10
4	0,500	0,104	0,10
5	0,503	0,101	0,10
6	0,481	0,099	0,10
7	0,495	0,101	0,10
8	0,495	0,100	0,10
9	0,499	0,100	0,10
10	0,501	0,100	0,09
Média	0,497	0,101	0,10
Desvio padrão	0,0061	0,0016	0,0032
Limite de Repetitividade	2,0%	0,5%	1,0%

4.4 Reprodutibilidade

O cálculo da reprodutibilidade do método para determinação de Bário, Crômio e Chumbo por espectrometria de emissão atômica por plasma está evidenciado nas Tabelas 19, 20 e 21 respectivamente.

Tabela 19: Resultado do cálculo para determinação da reprodutibilidade do Bário, realizado em dez dias, duas vezes ao dia

Data	Resultado	Média	Data	Resultado	Média
09.08.2007 Manhã	0,510	0,514	17.08.2007 Tarde	0,508	0,511
	0,514			0,510	
	0,520			0,516	
10.08.2007 Manhã	0,516	0,514	18.08.2007 Manhã	0,510	0,513
	0,504			0,517	
	0,521			0,512	
10.08.2007 Tarde	0,508	0,511	18.08.2007 Tarde	0,510	0,510
	0,516			0,513	
	0,509			0,506	
11.08.2007 Manhã	0,511	0,512	19.08.2007 Manhã	0,527	0,528
	0,513			0,530	
	0,512			0,527	
11.08.2007 Tarde	0,506	0,505	19.08.2007 Tarde	0,518	0,512
	0,504			0,511	
	0,506			0,506	
15.08.2007 Manhã	0,512	0,518	20.08.2007 Manhã	0,518	0,516
	0,521			0,515	
	0,521			0,514	
15.08.2007 Tarde	0,523	0,527	20.08.2007 Tarde	0,531	0,529
	0,530			0,529	
	0,530			0,527	
16/08/2007 – Manhã	0,525	0,525	21.08.2007 – Manhã	0,525	0,530
	0,524			0,534	
	0,526			0,531	
16.08.2007 Tarde	0,521	0,530	21.08.2007 Tarde	0,529	0,524
	0,536			0,519	
	0,533			0,526	
17.08.2007 Manhã	0,510	0,511	22.08.2007 Manhã	0,567	0,564
	0,504			0,519	
	0,518			0,526	

Os resultados obtidos para o cálculo da reprodutibilidade do método para determinação do Bário foram:

- Média (m): 0,521
- Desvio Padrão (S): 0,013
- Variância (S²): 1,6.10⁻⁴
- Limite de Reprodutibilidade (R): 3,6%

Tabela 20: Resultado do cálculo para determinação da reprodutibilidade do Crômio, realizado em dez dias, duas vezes ao dia.

Data	Resultado	Média	Data	Resultado	Média
09.08.2007 Manhã	0,104	0,105	17.08.2007 Tarde	0,105	0,107
	0,106			0,106	
	0,105			0,109	
10.08.2007 Manhã	0,103	0,103	18.08.2007 Manhã	0,104	0,103
	0,102			0,102	
	0,104			0,102	
10.08.2007 Tarde	0,104	0,105	18.08.2007 Tarde	0,107	0,105
	0,106			0,105	
	0,106			0,102	
11.08.2007 Manhã	0,105	0,105	19.08.2007 Manhã	0,108	0,107
	0,104			0,109	
	0,105			0,105	
11.08.2007 Tarde	0,106	0,103	19.08.2007 Tarde	0,105	0,105
	0,102			0,106	
	0,102			0,103	
15.08.2007 Manhã	0,107	0,107	20.08.2007 Manhã	0,108	0,106
	0,107			0,104	
	0,108			0,105	
15.08.2007 Tarde	0,105	0,106	20.08.2007 Tarde	0,106	0,106
	0,107			0,108	
	0,106			0,105	
16/08/2007 – Manhã	0,108	0,108	21.08.2007 – Manhã	0,107	0,107
	0,107			0,107	
	0,108			0,108	
16.08.2007 Tarde	0,107	0,107	21.08.2007 Tarde	0,106	0,106
	0,108			0,105	
	0,107			0,107	
17.08.2007 Manhã	0,104	0,102	22.08.2007 Manhã	0,096	0,098
	0,101			0,099	
	0,102			0,098	

Os resultados obtidos para o cálculo da reprodutibilidade do método para determinação do Crômio foram:

- Média (m): 0,105
- Desvio Padrão (S): 0,0024
- Variância (S²): 5,6.10⁻⁶
- Limite de Reprodutibilidade (R): 0,6%

Tabela 21: Resultado do cálculo para determinação da reprodutibilidade do Chumbo, realizado em dez dias, duas vezes ao dia

Data	Resultado	Média	Data	Resultado	Média
09.08.2007 Manhã	0,10	0,10	17.08.2007 Tarde	0,11	0,11
	0,11			0,11	
	0,10			0,11	
10.08.2007 Manhã	0,11	0,11	18.08.2007 Manhã	0,10	0,10
	0,11			0,10	
	0,11			0,10	
10.08.2007 Tarde	0,10	0,10	18.08.2007 Tarde	0,10	0,10
	0,10			0,10	
	0,10			0,10	
11.08.2007 Manhã	0,11	0,10	19.08.2007 Manhã	0,11	0,11
	0,10			0,11	
	0,10			0,10	
11.08.2007 Tarde	0,11	0,10	19.08.2007 Tarde	0,10	0,10
	0,10			0,10	
	0,10			0,10	
15.08.2007 Manhã	0,11	0,11	20.08.2007 Manhã	0,11	0,10
	0,11			0,10	
	0,11			0,10	
15.08.2007 Tarde	0,10	0,10	20.08.2007 Tarde	0,11	0,11
	0,11			0,11	
	0,10			0,11	
16/08/2007 – Manhã	0,11	0,11	21.08.2007 – Manhã	0,11	0,11
	0,11			0,11	
	0,11			0,11	
16.08.2007 Tarde	0,10	0,10	21.08.2007 Tarde	0,10	0,10
	0,11			0,10	
	0,10			0,10	
17.08.2007 Manhã	0,11	0,10	22.08.2007 Manhã	0,11	0,11
	0,10			0,11	
	0,10			0,11	

Os resultados obtidos para o cálculo da reprodutibilidade do método para determinação do Chumbo foram:

- Média (m): 0,10
- Desvio Padrão (S): 0,0051
- Variância (S²): 2,6.10⁻⁵
- Limite de Reprodutibilidade (R): 1,4%

4.5 Ensaios de Proficiência

Os resultados para amostras que foram preparadas com faixa de concentração similares a uma amostra de água de abastecimento foram:

Bário:

- média dos resultados (x): 0,236mg. L⁻¹Ba
- resultado do laboratório (x_i): 0,286mg.L⁻¹Ba
- desvio padrão (S): 0,061
- Z-score (Z): -0,82

Crômio:

- média dos resultados (x): 0,065mg.L⁻¹Cr
- resultado do laboratório (x_i): 0,059mg.L⁻¹Cr
- desvio padrão (S): 0,014
- Z-score (Z): -0,40

Chumbo:

- média dos resultados (x): 0,021mg.L⁻¹Pb
- resultado do laboratório (x_i): 0,02mg.L⁻¹Pb
- desvio padrão (S): 0,005
- Z-score (Z): -0,20

Os ensaios de proficiência para Bário, Crômio e Chumbo apresentaram desempenho satisfatório, pois os resultados do Z-score foram menores do que dois.

4.6 Cartas de Controle

Os resultados das cartas de controle do padrão, da duplicata e de recuperação para os elementos Bário, Crômio e Chumbo estão mostrados nas tabelas de 22 a 24, respectivamente, bem como ilustrados nas Figuras 3 a 5.

Tabela 22: Resultado da carta de controle do padrão de 0,500mg.L⁻¹Ba, da carta de controle da duplicata e da carta de controle de recuperação para determinação de Bário.

Conc.	Replic. 1	Replic. 2	Br+Spike	Am.+ Spike	Result.	Duplicata	% Recup.
0.489	0.146	0.152	0.089	0.214	98	4	73
0.488	0.006	0.006	0.091	0.086	98	0	88
0.492	0.069	0.063	0.096	0.148	98	9	85
0.500	0.201	0.188	0.092	0.267	100	7	79
0.485	0.255	0.258	0.095	0.331	97	1	78
0.497	0.096	0.094	0.091	0.167	99	2	79
0.475	0.467	0.473	0.093	0.543	95	1	78
0.473	0.044	0.044	0.092	0.124	95	0	88
0.477	0.120	0.118	0.095	0.199	95	2	84
0.474	0.319	0.319	0.097	0.399	95	0	82
0.478	0.176	0.181	0.097	0.262	96	3	86
0.465	0.258	0.263	0.098	0.331	93	2	72
0.475	0.276	0.279	0.096	0.355	95	1	81

Legenda:

conc.: concentração, em mg.L⁻¹, do padrão analisado;

repl 1: análise, em mg.L⁻¹, da primeira replicata da amostra;

repl 2: análise, em mg.L⁻¹, da segunda replicata da amostra;

br + sp: análise, em mg.L⁻¹, da solução do branco adicionado do padrão spike;

result: resultado, em %, da recuperação do padrão em relação ao seu valor nominal;

duplic.: resultado do cálculo da porcentagem das análises das amostras em duplicata;

% recup.: resultado do cálculo da porcentagem do padrão adicionado à amostra.

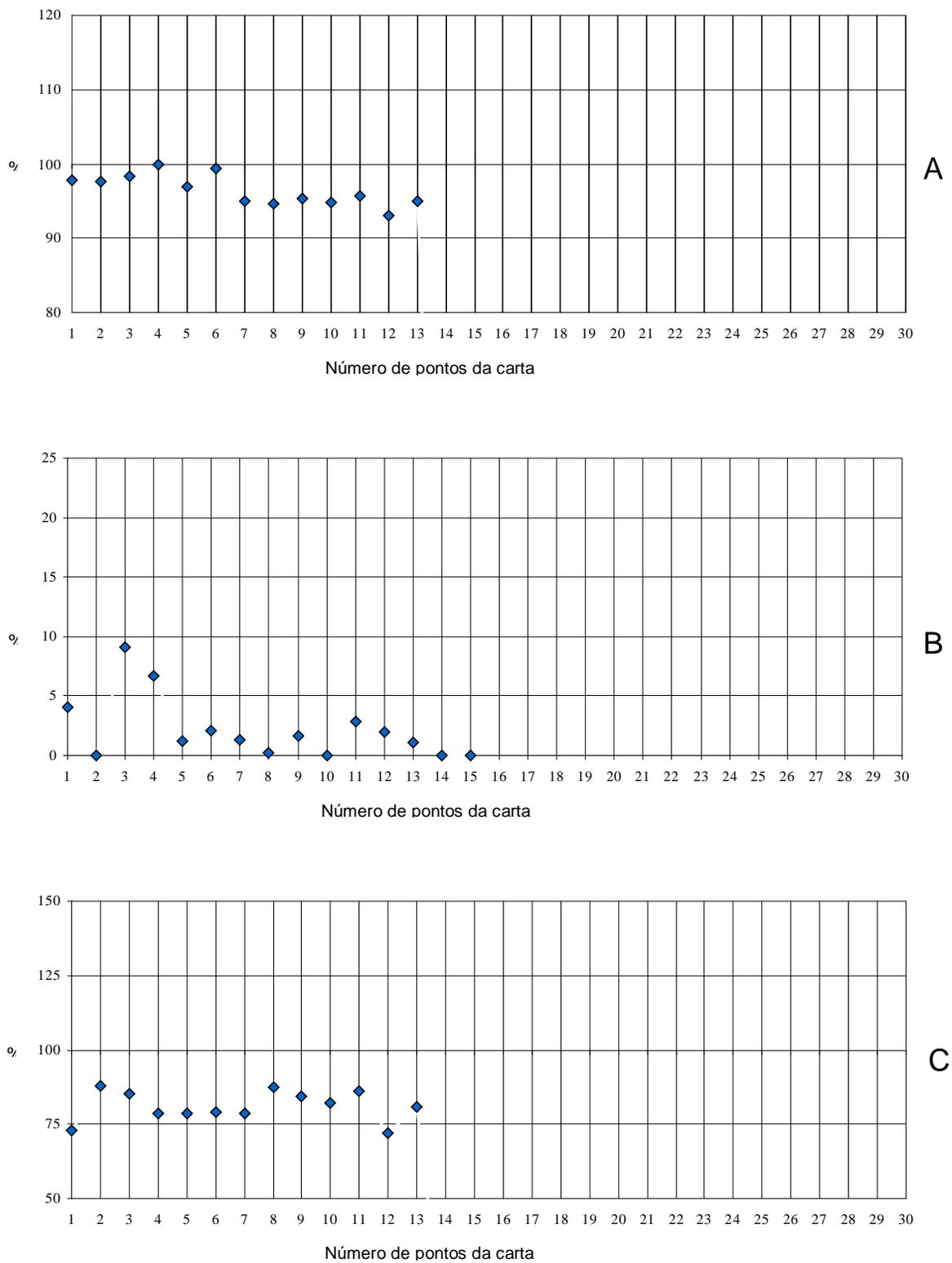


Figura 3: Carta controle de Ba: (A) padrão, (B) duplicata e (C) recuperação de padrão

Tabela 23: Resultado da carta de controle do padrão de 0,100mg.L⁻¹Cr, da carta de controle da duplicata e da carta de controle de recuperação para determinação de Crômio.

Ca Contr.	Replic. 1	Replic. 2	Br+Spike	Am.+ Spike	Result.	Duplicata	% Recup.
0.095	0.023	0.024	0.018	0.038	95	4	81
0.095	0.075	0.081	0.019	0.093	95	8	79
0.096	0.044	0.039	0.019	0.058	96	12	87
0.097	0.030	0.027	0.018	0.044	97	11	86
0.092	0.026	0.027	0.018	0.044	92	4	97
0.097	*	*	*	*	*	*	*
0.096	0.005	0.006	0.017	0.026	96	18	121
0.089	0.024	0.026	0.017	0.043	89	8	106
0.089	0.054	0.059	0.018	0.076	89	9	108
0.090	0.003	0.003	0.018	0.019	90	0	89
0.090	0.004	0.004	0.018	0.020	90	0	89
0.088	0.012	0.012	0.018	0.027	88	0	83
0.090	0.006	0.006	0.018	0.022	90	0	89

Legenda:

conc.: concentração, em mg.L⁻¹, do padrão analisado;

repl 1: análise, em mg.L⁻¹, da primeira replicata da amostra;

repl 2: análise, em mg.L⁻¹, da segunda replicata da amostra;

br + sp: análise, em mg.L⁻¹, da solução do branco adicionado do padrão spike;

result: resultado, em %, da recuperação do padrão em relação ao seu valor nominal;

duplic.: resultado do cálculo da porcentagem das análises das amostras em duplicata;

% recup.: resultado do cálculo da porcentagem do padrão adicionado à amostra.

* Os valores das replicatas, br + sp, am + sp, e os resultados da dupl. e da % recup não foram calculados porque o valor da concentração de crômio para a amostra foi menor que o limite de quantificação do método (LDM)

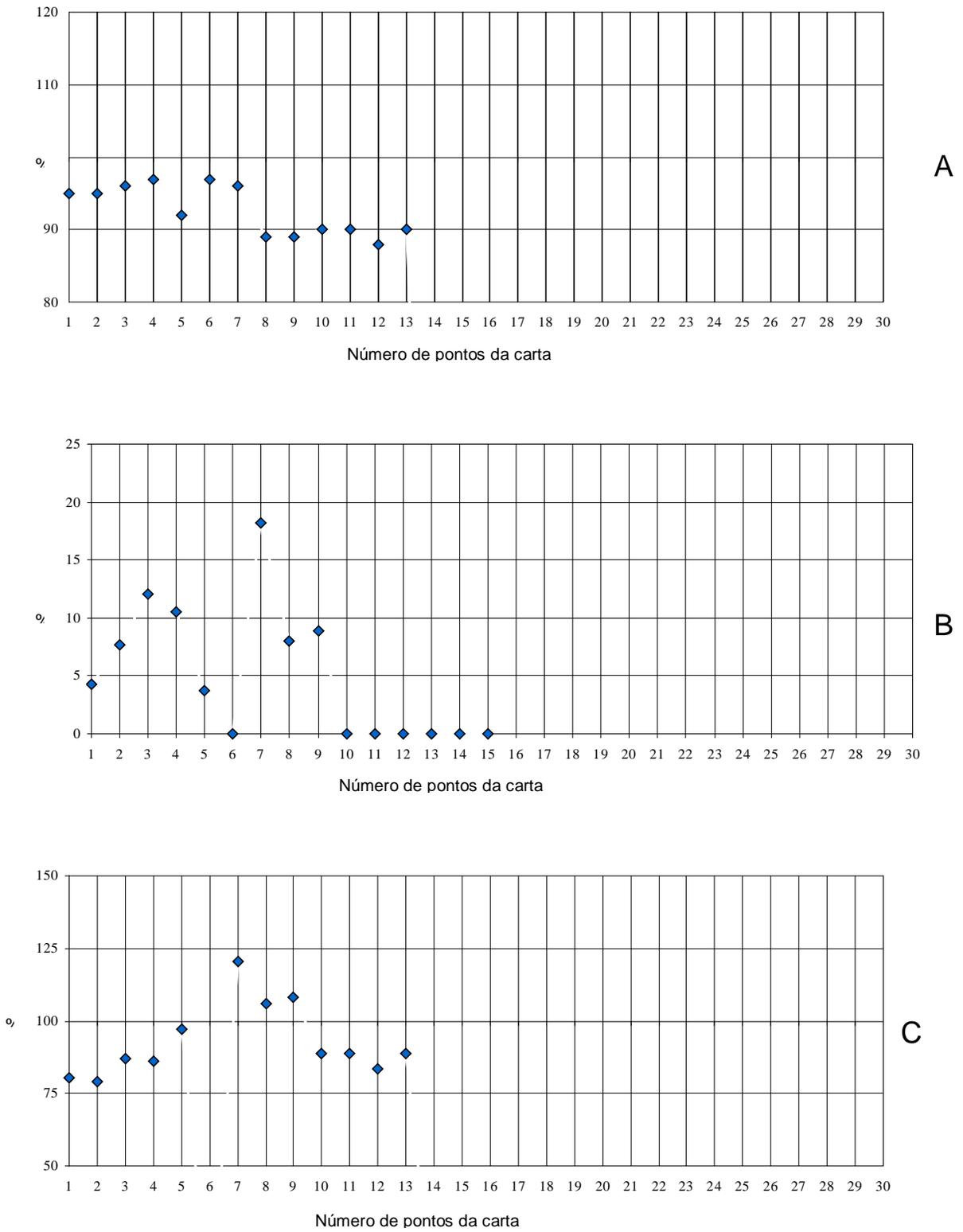


Figura 4: Carta controle de Cr: (A) padrão, (B) duplicata e (C) recuperação de padrão

Tabela 24: Resultado da carta de controle do padrão de 0,100mg.L⁻¹Pb, da carta de controle da duplicata e da carta de controle de recuperação para determinação de Chumbo.

Ca Contr.	Replic. 1	Replic. 2	Br+Spike	Am.+ Spike	Result.	Duplicata	% Recup.
0.110	*	*	*	*	110	*	*
0.114	*	*	*	*	114	*	*
0.114	*	*	*	*	114	*	*
0.114	*	*	*	*	114	*	*
0.108	0.006	0.006	0.019	0.022	108	0	84
0.110	*	*	*	*	110	*	*
0.093	0.006	0.007	0.022	0.024	93	15	80
0.092	*	*	*	*	92	*	*
0.094	*	*	*	*	94	*	*
0.092	*	*	*	*	92	*	*
0.093	*	*	*	*	93	*	*
0.091	*	*	*	*	91	*	*
0.092	*	*	*	*	92	*	*

Legenda:

conc.: concentração, em mg.L⁻¹, do padrão analisado;

repl 1: análise, em mg.L⁻¹, da primeira replicata da amostra;

repl 2: análise, em mg.L⁻¹, da segunda replicata da amostra;

br + sp: análise, em mg.L⁻¹, da solução do branco adicionado do padrão spike;

result: resultado, em %, da recuperação do padrão em relação ao seu valor nominal;

duplic.: resultado do cálculo da porcentagem das análises das amostras em duplicata;

% recup.: resultado do cálculo da porcentagem do padrão adicionado à amostra.

* Os valores das replicatas, br + sp, am + sp, e os resultados da dupl. e da % recup não foram calculados porque o valores das concentrações de chumbo para as amostras foram menor que o limite de quantificação do método (LDM)

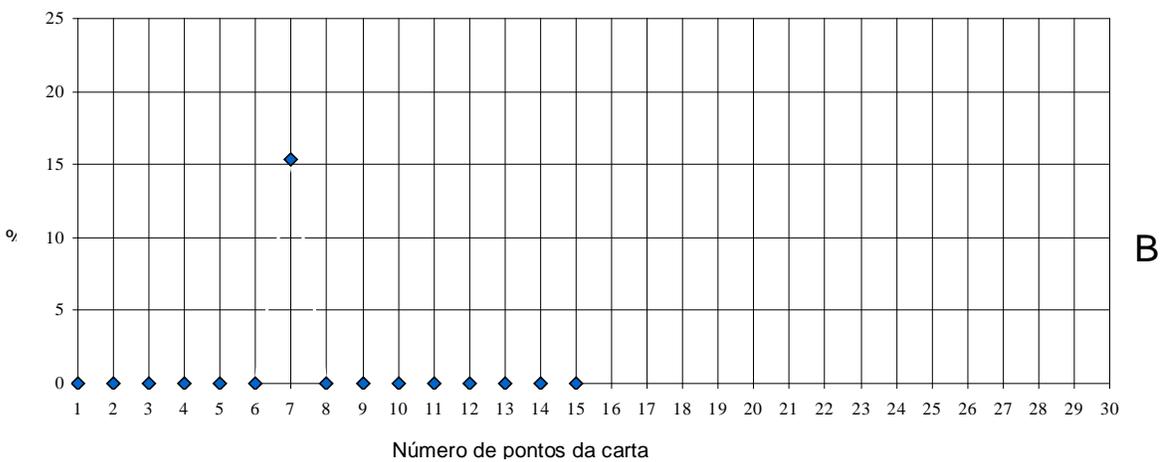
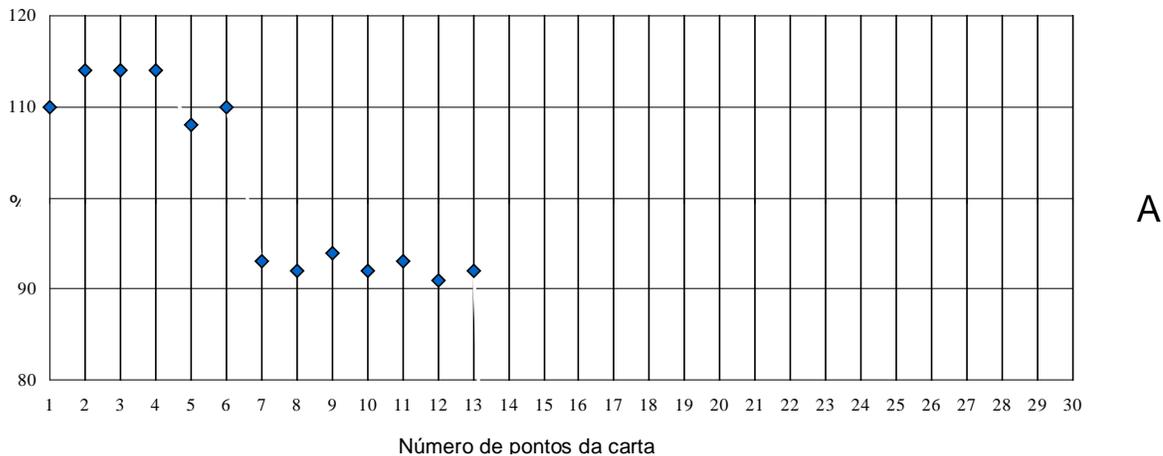


Figura 5: Carta controle de Pb: (A) padrão, (B) duplicata e (C) recuperação de padrão. Os valores nas cartas de controle de duplicata e de recuperação padrão não foram reportados nos pontos devido ao resultado das análises serem menor que o limite de quantificação do método.

4.7 Resultados das Análises das Amostras de Água

Os resultados das análises das amostras coletadas no mês de setembro de 2007 e março de 2008, dos cinquenta e seis pontos do aquífero Bauru estão relacionados nas tabelas 25 à 33.

Tabela 25: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 9 – Mogi-Guaçu.

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Fernando Prestes	0,093	0,106	0,017	0,027	<0,004	<0,004
Monte Alto	0,116	0,104	0,028	0,024	0,005	<0,004

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

Tabela 26: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 15 – Turvo e Grande.

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Cajobi	0,166	0,111	0,027	0,028	<0,004	<0,004
Cândido Rodrigues	0,082	0,083	0,019	0,031	0,004	0,004
Catiguá	0,068	0,067	0,029	0,026	<0,004	<0,004
Indiaporã	0,032	0,040	0,032	0,024	<0,004	<0,004
Macedônia	0,220	0,201	0,019	0,016	<0,004	<0,004
Nova Granada	0,198	0,184	0,042	0,036	<0,004	<0,004
Palmares Paulista	0,037	0,091	0,025	0,022	<0,004	<0,004
Pedranópolis	0,203	0,207	0,024	0,019	0,008	0,008
São José do Rio Preto	0,255	0,260	0,026	0,025	0,006	0,006
Uchoa	0,134	0,121	0,026	0,026	<0,004	<0,004

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

Tabela 27: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 16 – Tietê e Batalha

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Avaí	0,328	0,317	0,003	0,002	<0,004	<0,004
Presidente Alves	0,222	0,183	0,010	0,008	<0,004	<0,004
Potirendaba	0,071	*	0,072	*	<0,004	*

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

* A coleta no mês de março de 2008 no município de Potirendaba não foi realizada devido ao poço de monitoramento estar em manutenção, fora de funcionamento.

Tabela 28: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 17 – Médio Paranapanema

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Quatá	0,305	0,173	0,005	<0,002	<0,004	<0,004
Rancharia	0,121	0,106	0,004	<0,002	<0,004	<0,004

0,002 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Crômio

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

Tabela 29: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 18 – São José dos Dourados

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Aparecida D'Oeste	0,042	*	0,049	*	0,007	*
Dirce Reis	0,181	0,174	0,072	0,060	<0,004	<0,004
Floreal	0,206	0,159	0,028	0,031	<0,004	<0,004
General Salgado	0,013	0,049	0,108	0,015	0,005	0,005
Guzolândia	0,072	0,117	0,080	0,054	<0,004	<0,004
Jales	0,250	0,243	0,011	0,008	<0,004	<0,004
São João das Duas Pontes	0,063	0,126	0,068	0,050	<0,004	<0,004
Três Fronteiras	0,201	0,189	0,030	0,025	<0,004	<0,004

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

* A coleta no mês de março de 2008 no município de Aparecida D' Oeste não foi realizada devido ao poço de monitoramento estar em manutenção, fora de funcionamento.

Tabela 30: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 19 – Baixo Tietê

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Andradina	0,443	0,578	0,020	0,025	<0,004	<0,004
Bilac	0,146	0,141	0,023	0,020	<0,004	<0,004
Guaraçai	0,136	0,192	0,031	0,032	<0,004	<0,004
Murutinga do Sul	0,311	0,616	0,019	0,004	<0,004	<0,004
Nova Luzitânia	0,053	0,056	0,007	0,007	<0,004	<0,004
Sud Menucci	0,146	0,177	0,062	0,047	<0,004	<0,004

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

Tabela 31: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 20 – Aguapei

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Clementina	0,198	0,183	0,013	0,012	<0,004	<0,004
Dracena	0,246	0,395	0,018	0,012	<0,004	<0,004
Irapuru	0,433	0,406	0,028	0,023	<0,004	<0,004
Monte Castelo	0,184	0,170	0,023	0,018	<0,004	<0,004
Nova Independência	0,243	0,247	0,011	0,013	<0,004	<0,004
Panorama	0,225	0,273	0,009	0,006	<0,004	<0,004
Parapuã	0,498	0,466	0,010	0,006	<0,004	<0,004
Piacatu	0,126	0,108	0,021	0,018	<0,004	<0,004
Pompéia	0,768	0,876	0,004	<0,002	<0,004	<0,004
Pompeia	0,492	0,437	<0,002	<0,002	<0,004	<0,004
Santa Mercedes	0,483	0,404	0,018	0,014	<0,004	<0,004
Tupã	0,401	0,444	0,008	0,007	<0,004	<0,004
Valparaíso	0,274	0,378	0,050	0,056	<0,004	<0,004

0,002 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Crômio
0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

Tabela 32: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 21 – Peixe

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Alfredo Marcondes	0,006	0,012	0,075	0,070	<0,004	<0,004
Flórida Paulista	0,234	0,528	0,073	0,026	<0,004	<0,004
Indiana	0,113	0,125	0,010	0,005	<0,004	<0,004
Inúbia Paulista	0,498	0,471	0,010	0,009	<0,004	<0,004
Mariápolis	0,069	0,052	0,044	0,035	<0,004	<0,004
Presidente Prudente	0,014	0,020	0,025	0,020	<0,004	<0,004
Sagres	0,156	0,144	0,016	0,013	<0,004	<0,004

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

Tabela 33: Resultados das análises das amostras coletadas nas duas campanhas na UGRHI 22 – Pontal do Paranapanema

Município	Bário (mg.L ⁻¹)		Crômio (mg.L ⁻¹)		Chumbo (mg.L ⁻¹)	
	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008	Setembro 2007	Março 2008
Álvares Machado	0,007	0,019	0,075	0,064	<0,004	<0,004
Estrela do Norte	0,055	0,060	0,007	0,006	<0,004	<0,004
Pirapozinho	0,136	0,138	0,040	0,033	<0,004	<0,004
Presidente Venceslau	0,279	0,255	0,014	0,012	<0,004	<0,004
Teodoro Sampaio	0,096	0,089	<0,002	<0,002	<0,004	<0,004

0,002 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Crômio

0,004 mg.L⁻¹ = Limite de Quantificação do Método para o Chumbo

DISCUSSÃO

5 DISCUSSÃO

Conforme explicitado no item Introdução do presente trabalho o monitoramento da qualidade de águas subterrâneas é de extrema importância, tendo em vista que este recurso é intensamente utilizado para o consumo humano no estado de São Paulo.

A fim de subsidiar importantes decisões e ações de controle de poluição e de gestão, é importante a obtenção de resultados confiáveis. Para tanto a validação criteriosa do método é de suma importância, conforme discutido a seguir.

Os resultados das análises foram expressos a partir do Limite de Quantificação do Método (LQM), que foi de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Bário, $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Crômio e $0,004 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Chumbo. Esses valores permitem a detecção de traços de metais em água e a análise de tendência de aumento gradativo da concentração, no caso de aporte antrópico através do solo, mesmo antes de se confirmar uma contaminação, caracterizada pela ultrapassagem dos valores de intervenção (CETESB, 2007).

A linearidade das curvas de calibração para determinação do Bário, Crômio e Chumbo foram maiores de 99,5% ($r^2 > 0,995$), demonstrando que o método analítico produz resultados diretamente proporcionais às concentrações dos analitos nas amostras, na faixa de concentração proposta.

Quanto à repetitividade e à reprodutibilidade do método, também apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, a diferença entre as análises duplicatas de uma amostra não apresentam resultados significantes, mesmo em diferentes condições

A eficácia e desempenho do laboratório, para as análises para determinação de Bário, Crômio e Chumbo, avaliados nos ensaios de proficiência realizados em dezembro de 2007, apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, todos com z-score menor do que dois.

Neste trabalho foi avaliada a qualidade da água subterrânea bruta obtida no aquífero Bauru, sendo que as coletas das amostras foram efetuadas nas saídas de poços de abastecimento, não levando em consideração, se há ou não tratamento pós captação, sendo que o controle da potabilidade da água de abastecimento é atribuição das Vigilâncias Sanitárias Municipais. Entretanto, ressalta-se a importância da realização, pelos usuários privados (como usinas, fazendas, entre outros) de água subterrânea, de um monitoramento periódico da qualidade da água

captada, visando evitar ingestão de substâncias acima das concentrações consideradas seguras no atual estágio do conhecimento.

As análises efetuadas nos cinquenta e seis pontos de coleta do Aquífero Bauru nas duas campanhas de coleta (setembro de 2007 e março de 2008) apresentaram concentrações abaixo do limite estabelecido como padrão mais restritivo na Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008) para o chumbo. Os resultados encontrados foram menor que o Limite de Quantificação do Método ($<0,004 \text{ mg.L}^{-1}\text{Pb}$), exceto nos municípios de General Salgado e Cândido Rodrigues, Pedranópolis, São José do Rio Preto e Monte Alto que apresentaram valores entre 0,004 e 0,008 $\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$. em pelo menos uma das campanhas.

De acordo com a Resolução CONAMA nº. 396 define-se Limite de Quantificação Praticável – LQP a menor concentração de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão pelo método utilizado, que para o chumbo é de 0,01 $\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$ (BRASIL, 2008). Conforme já citado, o estabelecimento de valores de referência de qualidade para as águas subterrâneas compete aos estados. No Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, publicado pela CETESB em 2007, estabelece-se para o chumbo, no Aquífero Bauru, o Valor de Referência de Qualidade – VRQ – a concentração de 0,002 $\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$ (CETESB, 2007).

Utilizando se a técnica de espectrometria de emissão atômica neste trabalho foram determinados para o chumbo um limite de detecção do método – LDM – e um limite de quantificação do método – LQM – respectivamente de 0,001 e 0,004 $\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$. Como os resultados das análises de chumbo das amostras são expressos à partir do LQM, os resultados obtidos podem ser comparados com o LQP do CONAMA 396, mas não com o VRQ do aquífero Bauru.

As concentrações de chumbo determinadas nas duas campanhas, setembro de 2007 e março de 2008, apresentaram praticamente o mesmo resultado em cinquenta e um dos cinquenta e seis pontos coletados. Aparentemente a concentração de chumbo encontrada no aquífero Bauru não é preocupante, pois estão abaixo do limite de quantificação do método. Para classificação das águas subterrâneas do aquífero Bauru de acordo com a Resolução CONAMA nº. 396, para o elemento chumbo, poderíamos enquadrar o aquífero como Classe 1, pois os valores encontrados não indicam alteração da sua qualidade causadas por atividades antrópicas, são menores que o Limite de Quantificação Praticável – LQP -

0,01mg.L⁻¹ Pb e não exige tratamento prévio para o uso mais restritivo, o consumo humano. Um outro ponto a ser observado é que como as concentrações são praticamente constantes em todos os pontos de coleta do aquífero, pode-se inferir que um único Valor de Referência de Qualidade – VRQ – poderia ser atribuído para o chumbo em todo o aquífero.

O VRQ estabelecido para o Aquífero Bauru no Relatório de Qualidade de Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, publicado pela CETESB em 2007 para o Bário, é de 0,25 mg.L⁻¹Ba. Foram encontrados valores acima desse limite em pelo menos uma das campanhas nos seguintes municípios: São José do Rio Preto, na UGRHI 15; Avaí, na UGRHI 16; Quatá, na UGRHI 17; Andradina e Muritinga do Sul, na UGRHI 19; Dracena, Irapuru, Nova Independência, Panorama, Parapuã, Pompéia, Santa Mercedes, Tupã e Valparaíso, na UGRHI 20; Flórida Paulista e Inúbia Paulista, na UGRHI 21 e Presidente Venceslau, na UGRHI 22, o que não indica contaminação, uma vez que no estabelecimento do valor de referência de qualidade, adotou-se o 3º quartil dos resultados obtidos, ou seja, 25% dos resultados obtidos no monitoramento da CETESB estavam acima do VRQ. Para os demais municípios os valores encontrados foram abaixo de 0,25 mg.L⁻¹Ba.

Para o Bário, no município de Pompéia na UGRHI 20 - Aguapei foram detectados concentrações acima do limite estabelecido pela Resolução Conama 396 para consumo humano (BRASIL, 2008) nas coletas dos meses de setembro de 2007 e março de 2008, respectivamente de 0,768 mg.L⁻¹Ba e 0,876 mg.L⁻¹Ba.

Para este metal não houve uma diferença significativa nos resultados obtidos para a maioria dos pontos de coleta das campanhas de setembro de 2007 e março de 2008, exceto nos municípios de Palmares Paulista, Quatá, General Salgado e Muritinga do Sul. Avaliando os resultados de Bário obtidos nas duas campanhas, para algumas UGRHIs há diferenças significativas nas concentrações encontradas em diferentes pontos de coleta, como por exemplo, na UGRHI 21 nos municípios de Alfredo Marcondes e Inúbia Paulista, bem como ao analisarmos os resultados dos 56 pontos de coleta, a menor e a maior concentração encontradas são de 0,006 e 0,876mg.L⁻¹Ba, respectivamente.

A presença de Bário no aquífero Bauru pode ser proveniente de fontes naturais, rochas ricas em minerais ou devido à presença de fontes de poluição instaladas na região, aplicação no solo de resíduos e efluentes. Para o entendimento do comportamento do bário no meio ambiente e a origem desse elemento na água

coletada no poço localizado em Pompéia, sugere-se que sejam realizados estudos específicos com essa finalidade.

Para o Crômio o Valor Máximo Permitido – VMP – estabelecido na Resolução CONAMA nº. 396, para consumo humano é de $0,05\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$ (BRASIL, 2008) e o Valor de Referência de Qualidade – VRQ – estabelecido pela CETESB para o Aquífero Bauru é de $0,04\text{ mg.L}^{-1}\text{Cr}$ (CETESB, 2007).

O crômio apresentou valores acima no estabelecido na Resolução CONAMA nº. 396, para consumo humano em pelo menos uma das campanhas realizadas nos meses de setembro de 2007 e março de 2008 nos seguintes municípios: Potirendaba, na UGRHI 16; Dirce Reis, General Salgado, Guzolândia e São João das Duas Pontes, na UGRHI 18; Sud Menucci, na UGRHI 19; Valparaíso, na UGRHI 20; Alfredo Marcondes e Flórida Paulista, na UGRHI 21; e Álvares Machado, na UGRHI 22. Concentrações de crômio entre $0,040$ e $0,050\text{ mg.L}^{-1}\text{Cr}$ foram encontrados em três municípios, sendo eles: Nova Granada, na UGRHI 15; Aparecida d'Oeste, na UGRHI 18; Mariápolis, na UGRHI 21.

Quanto ao Crômio, também não houve diferenças significativas para os resultados obtidos num mesmo ponto de coleta nas duas campanhas, exceto nos municípios de General Salgado e Muritinga do Sul. Observa-se também que há diferenças significativas nos resultados encontrados para o Crômio numa mesma UGRHI, como por exemplo, na UGRHI 20, como também para os 56 pontos de coleta a menor e a maior concentração encontradas são de $<0,002$ e $0,108\text{mg.L}^{-1}\text{Cr}$, respectivamente.

Devido à grande diferença nas concentrações de Bário e Crômio encontradas nos pontos monitorados neste trabalho e levando-se em consideração a Resolução CONAMA nº. 396 para esses elementos, apesar de já existirem trabalhos publicados demonstrando que na UGRHI 18 a origem do crômio é natural (BOUROTTE et al., 2009), sugere-se realizar uma avaliação nas outras UGRHIs quanto as suas origens:

- Se é natural devido às características do solo, que por processo de lixiviação pode atingir o aquífero ou por contribuição de rochas que estão em contato direto com água subterrânea;
- Ou se as origens são antrópicas.

A partir da avaliação da origem dos elementos, pode-se classificar o aquífero de acordo com a referida Resolução, pois há uma grande variação nos resultados

encontrados para o Bário e Crômio, acima e abaixo do Valor Máximo Permitido – VMP.

Uma segunda sugestão é que devido à grande variação nos resultados encontrados, não se deve atribuir um único Valor de Referência de Qualidade – VRQ – para todo o aquífero para esses elementos. O VRQ pode ser atribuído a porções do aquífero ou até mesmo em alguns casos por UGRHI, como por exemplo, a UGRHI 15 onde a média da concentração de Crômio dos poços é de $0,026\text{mg.L}^{-1}$ e o terceiro quartil calculado a partir dos resultados encontrados nas campanhas de setembro de 2007 e março de 2008 é de $0,028\text{mg.L}^{-1}$.

A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos recursos hídricos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser bioacumulados e biomagnificados via cadeia alimentar (JIMENEZ et al.,2004).

A região do aquífero Bauru é intensamente povoada e com aterros sanitários legalmente existentes, sendo alguns classificados como inadequados de acordo com o Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares de 2007, publicado em 2008 (CETESB, 2008). Sendo assim, é provável que ocorra a infiltração no solo de chorume contaminado com diversos compostos tóxicos contidos no lixo depositado. Este fato leva não só à contaminação do solo, mas também de água subterrânea por meio de percolação e/ou lixiviação.

Além da deposição inadequada de resíduos contendo metais, esses compostos podem ser aportados ao solo e água subterrânea por meio da utilização de insumos agrícolas. Atualmente, o Brasil é o 4º maior consumidor mundial de fertilizantes e um dos maiores importadores. Neste sentido, há uma crescente preocupação com o uso de insumos na agricultura, tanto calcários como fertilizantes, já que muitos insumos podem conter elementos tóxicos, dependendo da natureza dos minerais dos quais estes se originam, constituindo-se numa ameaça ao meio ambiente e ao homem. Essa preocupação com a contaminação de solos e águas subterrâneas levou alguns países, de forma ainda incipiente, a estabelecer limites toleráveis para certos elementos contidos nos insumos agrícolas (CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY, 1997). Os limites para alguns elementos considerados deletérios à saúde humana têm sido discutidos no Brasil com o objetivo de se estabelecer uma legislação que regule o uso de diferentes materiais na agricultura. Dentro deste

contexto, pode ocorrer a contaminação do solo por cromo, tendo em vista que os fertilizantes contêm níveis apreciáveis deste metal, como os nitrogenados, os fosfatados e os superfosfatados (CETESB, 2007).

Assim, consideramos que o chumbo não é um elemento preocupante no aquífero Bauru, mas a presença de Bário e Crômio deve ser investigada.

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

- O método empregado é válido para o monitoramento de águas subterrâneas em relação à presença de Bário, Crômio e Chumbo, permitindo análises de tendências de contaminação.
- Aparentemente o chumbo não é um contaminante preocupante no aquífero Bauru.
- A presença de Bário no aquífero Bauru deve ser avaliada de forma mais criteriosa, analisando se existe tendência de aumento da concentração.
- As concentrações de Crômio encontradas são relevantes no aquífero Bauru e sua presença deve ser monitorada. Esse fato já é de conhecimento das concessionárias, autarquias de abastecimento de água para consumo humano e dos centros de Vigilância Sanitária da Secretaria de Estado da Saúde.
- Apesar de já existir trabalhos científicos publicados demonstrando que na região do Município de Urânia 9 (UGRHI 18) a presença do crômio é de origem natural, outras investigações são necessárias para avaliar a origem deste elemento nas águas subterrâneas do Aquífero Bauru das UGRHIs 16, 19, 20, 21 e 22 visando proposição de ações de controle e gestão de recursos hídricos a fim de proteger a saúde humana.
- O Crômio na água pode inviabilizar o seu uso para consumo humano, de acordo com a Resolução CONAMA nº. 396 e a Portaria 518 (MS), sem um tratamento adequado para remoção desse metal, o que é oneroso e inviável para algumas prefeituras.
- A classificação e enquadramento das águas subterrâneas dependem do seu monitoramento a fim de subsidiar a determinação dos Valores de Referência de Qualidade – VRQ, assim como definir as porções do aquífero que possuem a mesma hidrogeoquímica e, portanto podem ter o mesmo Valor de Referência de Qualidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.,A., ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in a Sedimentary Aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 81, p. 1-16, 2009.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 1020 Quality Assurance, 21ª Edição, 2005. Disponível em <<http://www.standardmethods.org/applications/UserCenter/DownloadFile.cfm?ProductID=119>>. Acesso em 05 de maio de 2007.

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

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

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

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

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